

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

[7p-P08-1~25] 12.1 作製・構造制御

[7p-P08-1]

異なる半径を有する円柱状メサ構造上におけるペンタセン核密度の蒸着速度依存性

○(M1)高井 康平¹、松原 亮介¹、久保野 敦史¹ (1.静岡大院総合)

[7p-P08-2]

真空蒸着法により作製したスクアリリウム誘導体薄膜における凝集構造の基板温度依存性

○(M2)竹内 直矢¹、松原 亮介¹、久保野 敦史¹ (1.静岡大院総合)

[7p-P08-3]

前駆体法で製膜したベンゾポルフィリン薄膜における結晶多形の制御

○高田 征一郎¹、塩谷 暢貴¹、岡 昂徹¹、上野 創¹、山内 光陽¹、山田 容子¹、長谷川 健¹ (1.京大化研)

[7p-P08-4]

In-Situ フォトルミネッセンス測定によるペロブスカイト製膜品質の評価

○(M1C)間片 謙臣¹、山下 兼一¹、岡田 大地¹、奥山 椋太¹、上園 晃平¹ (1.京都工芸繊維大工)

[7p-P08-5]

気相法による水素終端化Si(111)表面へのSAM作製

○(M1)神尾 省吾¹、宇都宮 徹¹、一井 崇¹ (1.京大院工)

[7p-P08-6]

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/酸化タングステン混晶膜の作製と高感度pHセンサー応用

○山本 青依¹、楯 凱貴¹、広藤 裕一¹、小池 一步¹、廣芝 伸哉¹ (1.大阪工大ナノ材研)

[7p-P08-7]

CH₃基およびカルボキシ基を有するホスホン酸SAMの特性評価○海野 陸斗¹、山本 伸一¹、大竹 忠¹ (1.龍谷大学先端理工)

[7p-P08-8]

微細なラメラ構造を形成できるブロックポリマーの開発

○阿部 諒太¹、溝部 祐司¹ (1.三井化学株)

[7p-P08-9]

P(VDF-TrFE-CFE)薄膜コンデンサーの誘電率変調メカニズム

○沖田 裕介¹、河野 真也¹、日高 芳樹¹、合志 憲一¹、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)

[7p-P08-10]

T字型アクセプター分子の合成と理論計算による自発分極・電子状態評価

○田口 駿登¹、横倉 聖也^{1,2}、和泉 廣樹^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院総合化学、2.北大院工)

[7p-P08-11]

液中3D-AFMによる固液界面構造に対する孤立化学構造の影響評価

○谷本 悠希¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

[7p-P08-12]

新規有機半導体結晶の発光・電荷輸送特性

○根岸 大夢¹、横倉 聖也^{1,2}、和泉 廣樹^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院総合化学、2.北大院工)

[7p-P08-13]

有機強誘電体と半導体性SWCNT積層キャパシタのインピーダンス特性

○塩田 恭平¹、河野 真也¹、日高 芳樹¹、桑原 有紀²、斎藤 毅²、合志 憲一¹、石田 謙司¹ (1.九大院工、2.産総研材基)

[7p-P08-14]

真空蒸着法により蒸着した直鎖アルカン薄膜における分子配向の基板温度依存性

○(M2)加藤 大起¹、松原 亮介¹、久保野 敦史¹ (1.静岡大院総合)

[7p-P08-15]

ペプチドの結晶化過程観察にむけたペプチド水溶液における濃度依存ラマンスペクトル

○(B)池田 七世¹、西山 弓恵¹、早水 裕平¹ (1.東京科学大)

[7p-P08-16]

PEDOT:PSSを用いたEGFET型グルコースセンサーの研究

○森 健吾¹、山本 青依¹、広藤 裕一¹、小池 一步¹、山本 俊介²、廣芝 伸哉¹ (1.大阪工大ナノ材研、2.京大)

[7p-P08-17]

含CF₃極性分子における分子末端構造が自発配向分極に及ぼす効果

○(M1)宮本 珠羽¹、田中 正樹¹、一川 尚広¹ (1.農工大院工)

[7p-P08-18]

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 (II)

○(M1)小島 莉奈¹、田中 正樹¹、森山 美優²、深川 弘彦^{3,4}、石井 久夫^{2,3,4}、一川 尚広¹ (1.農工大院工、2.千葉大融合理工、3.千葉大先進、4.千葉大MCRC)

[7p-P08-19]

非対称な分極率設計による自発配向分極の制御

○(M1)杉本 鈴奈¹、田中 正樹¹、中村 暢文¹ (1.農工大院工)

[7p-P08-20]

温度可変in-situ測定で解明するペリレンジイミド誘導体の相転移挙動

○中島 颯斗¹、塩谷 暢貴¹、岡 昂徹¹、丸山 伸伍²、長谷川 健¹ (1.京大化研、2.東北大院工)

[7p-P08-21]

電圧印加によるリエントラント液晶の基板-液晶界面粘弾性変化

○(M1)金井 準¹、松原 亮介¹、久保野 敦史¹ (1.静岡大院総合)

[7p-P08-22]

配向ポリマー複合系を用いた厚い液晶素子における高精細なプレチルトパターンニング手法

○大林 玄虎¹、井上 曜¹、森武 洋¹ (1.防衛大)

[7p-P08-23]

新規有機配位子H₄TBACPAを含むZn-MOFの吸着特性評価

○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)

[7p-P08-24]

ヨウ化ドデシルアンモニウム薄膜のエージングによる構造変化

○(D)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)

[7p-P08-25]

酵素分解可能なDNA薄膜における作製条件の最適化

○(M1)後藤 明¹、ティティ レイ¹、森田 勇人¹、阪田 知巳¹ (1.城西大理)

異なる半径を有する円柱状メサ構造上における ペンタセン核密度の蒸着速度依存性

Deposition rate dependence of pentacene nucleation density
on cylindrical mesa structures of different radii

静岡大院総合¹, °高井康平¹, 松原亮介¹, 久保野敦史¹

Shizuoka Univ.¹, Kohei Takai¹, Ryosuke Matsubara¹, Atsushi Kubono¹

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

【緒言】真空蒸着法における薄膜形成初期過程の中で、基板上での分子の表面拡散は核形成に重要な役割を果たす。一般に核形成が起こるためには拡散距離と同程度以上の広さを有する平面が必要であり、十分な拡散距離を確保できない狭いステップやテラス上では核形成が起こらない。我々は SiO₂ 表面に半径の異なる円柱状メサ構造を作製し、その表面上に成膜したペンタセンの核密度が半径に依存することから拡散距離を評価し、拡散距離の基板温度依存性を報告した(2025 年春季応物)。しかしながら、核形成が起こるためには表面拡散する分子同士の衝突が必要であり、基板上での拡散する吸着分子の単位面積あたりの数密度もまた核形成に重要な役割を果たす。本研究では、蒸着速度を変化させた結果から、円柱状メサ構造表面上の核密度に及ぼす拡散分子の面密度の影響について検討する。

【実験方法】300 nm の熱酸化膜付き Si 基板に、ドライエッチングによって高さ 30 nm の異なる半径 r の円柱状メサ構造を作製した基板を用意した。基板洗浄は、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/O₃ 処理を行った。ペンタセンの蒸着は 5.0×10^{-5} Pa 以下の真空中で行い、基板温度を 40°C に設定し、蒸着レートを 0.1~0.4 nm/min 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 ML = 1.54 nm) で被覆率 0.2 ML 成膜し、原子間力顕微鏡(AFM)により各半径のメサ構造表面上の核密度を求めた。

【結果と考察】AFM 高さ像から、円柱状メサ構造表面上に形成されたアイランドが垂直配向単分子層であることを確認した。Fig. 1 に基板温度 40°C での各蒸着速度における核密度の r 依存性を示す。点線は未加工の SiO₂ 表面 ($r = \infty$) における核密度を示す。各蒸着速度において、 r が大きくなるほど核密度が大きくなり、未加工の SiO₂ 表面における核密度に漸近する傾向が示された。また、蒸着速度が速いほど、核密度が大きくなり、 r が小さいメサ構造表面上でも核が形成されることが確認された。このことから蒸着速度が速くなることでメサ構造表面上の拡散分子の面密度が大きくなり、吸着分子が十分に拡散するよりも分子同士の衝突が頻繁に起こり、より小さな表面積で核形成が起きたものと考えられる。講演では、これらの結果について、詳細に議論する。

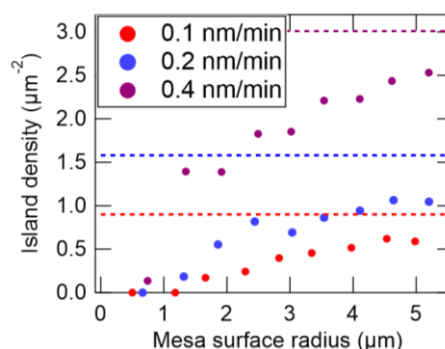


Fig. 1 Nucleation density on mesa-structured surfaces (The dotted lines show the nucleation density on bare substrates.)

真空蒸着法により作製したスクアリリウム誘導体薄膜における 凝集構造の基板温度依存性

Substrate temperature dependence of aggregation structure of squarylium derivative thin films grown by vapor deposition

静岡大院総合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】色素分子は会合体の形成により電子状態が変化するため、薄膜の光学特性の制御には凝集構造の制御が必要である^[1]。色素分子の薄膜を作製する際、一般的にはスピンコート法などの湿式法が用いられるが凝集構造の詳細な制御が困難である。一方で、真空蒸着法では基板温度により凝集構造の制御が可能であることが知られている。本研究では、スクアリリウム分子を異なる基板温度で蒸着した薄膜について、凝集構造の基板温度依存性を評価した。

【実験方法】原料としてスクアリリウム分子を加熱蒸発させることにより、石英ガラス基板上に成膜した。基板洗浄はアセトン中にて超音波洗浄後、UV/O₃ 処理を行った。真空蒸着では基板温度を -10, 40, 70°C、 1.0×10^{-4} Pa 以下の真空度で、蒸着速度を 0.5 nm/min に制御して成膜した。

【結果と考察】Fig.1 に原料溶液、および作製した薄膜の UV-vis スペクトルの測定結果を示す。すべてのスペクトルは最大吸光度で規格化されている。原料溶液では 763 nm で吸光度が最大となり、薄膜では基板温度が高くなるにつれて溶液の最大吸光波長よりも短波長成分のピーク強度が増加することを確認した。これは、基板温度が高くなるにつれて、形成される会合体のうち長波長成分よりも短波長成分の割合が増加するためと考えられる。Fig.2 に基板温度-10,70°Cで作製した薄膜の 2D-GIXD の測定結果を示す。基板温度 70°Cでは、基板垂直方向の回折ピークにおける半値幅が減少し、平行方向に新たな回折が出現することが確認された。このことから、高い基板温度では分子のパッキングが向上し、結晶化が進行していると考えられる。講演では、凝集構造モデルを用いて吸収スペクトルとの関係を検討する。

References

[1] R.Cranston, et. al., *RSC Adv.*, **11**, 21716-21737, (2021).

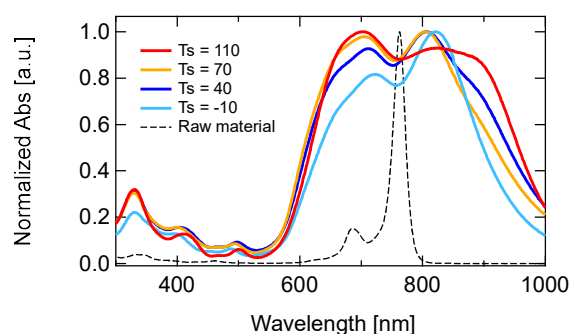


Fig.1 UV-vis normalized absorption spectra of squarylium, of thin films at the substrate temperature of 110, 70, 40, -10°C, and raw material (black dash line)

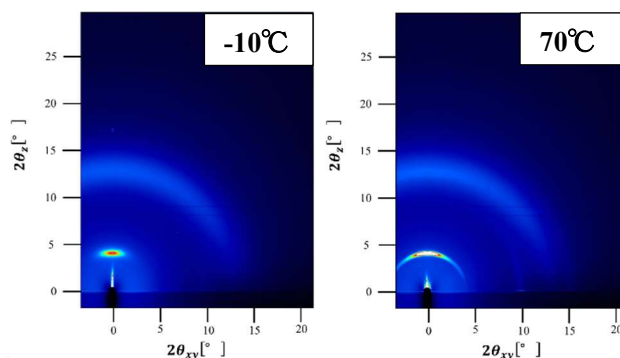


Fig.2 2D-GIXD of squarylium thin films at the substrate temperature of -10,70°C

前駆体法で製膜したベンゾポルフィリン薄膜における結晶多形の制御

Control of Polymorphs in Benzoporphyrin Thin Films Prepared by a Precursor Approach

京大化研¹ °高田 征一郎¹, 塩谷 暢貴¹, 岡 昂徹¹, 上野 創¹, 山内 光陽¹, 山田 容子¹,
長谷川 健¹ICR., Kyoto Univ.¹ °Seiichiro Takada¹, Nobutaka Shioya¹, Takayuki Oka¹, So Ueno¹, Mitsuaki
Yamauchi¹, Hiroko Yamada¹, Takeshi Hasegawa¹

E-mail: takada.seiichiro.43n@st.kyoto-u.ac.jp

実用的な有機エレクトロニクスデバイスを開発するためには、大面積への製膜が可能な溶液プロセスの利用が実質的に必須である。しかし、実用的な半導体材料の中には有機溶媒に対して難溶性を示すものも少なくなく、スピコート法などの一般的な塗布法の利用が制限される。このような材料の製膜手法としては、薄膜中での溶解性前駆体の転化反応を利用する前駆体法が有効である¹。例えば、ベンゾポルフィリン (BP) 前駆体であるビスクロポルフィリン (CP) を塗布し、熱アニール処理を施すことで、BP 薄膜を溶液プロセスで得ることができる (Fig. 1)²。このようにして得られる BP 薄膜は、先行研究によって結晶多形の存在が示唆されているが、その詳細は不明である³。有機半導体を活性層に用いた薄膜デバイスの電荷輸送特性は、分子のパッキングに大きく依存しているため、結晶多形の制御はデバイス応用において重要である。

本研究では、BP 薄膜の結晶多形を制御する目的で、スピコート法で製膜した CP 薄膜の熱転化条件を検討した。得られた BP 薄膜の結晶多形を X 線回折測定から解析される面間隔に基づいて識別した。その結果、熱転化の温度条件に依存して、異なる結晶構造が形成されることを明らかにした。これらの結晶構造を特徴付けるために、赤外分光法を用いてポルフィリン主骨格とアルキル側鎖の凝集構造をそれぞれ議論した。これらの解析を通じて、各結晶相の分子パッキング構造を官能基単位で明らかにした。

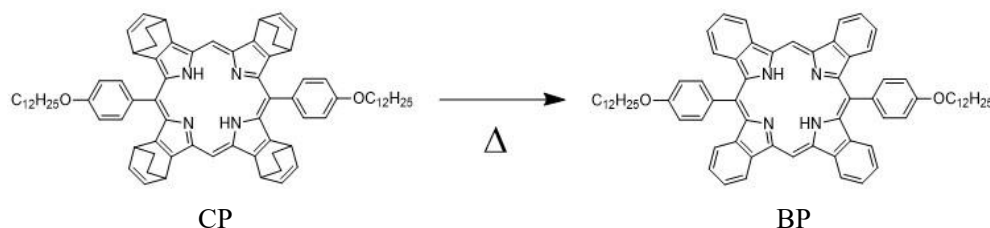


Fig. 1 Retro-Diels–Alder reaction from CP to BP.

References

- [1] Yamada, H., et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93 (10), 1234.
 [2] Uno, H., et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 87-95.
 [3] Ueno, S., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202425188.

In-Situ フォトルミネッセンス測定によるペロブスカイト製膜品質の評価

Evaluation of perovskite film quality by in-situ photoluminescence measurement

京都工芸繊維大学 [○]間片謙臣、奥山椋太、上園晃平、岡田大地、山下兼一Kyoto Institute of Technology, [○]Kenshin Magata, Ryota Okuyama, Kohei Uezono, Daichi Okada, Kenichi YamashitaE-mail: m25621040@edu.kit.ac.jp

【はじめに】ペロブスカイト太陽電池の高効率化は商業化に不可欠であり、近年は結晶粒径の拡大を目的としたパッシベーション技術などが盛んに研究されている。一方で、パッシベーションは製造工程やコストの増加を伴い、商業化の障害となる可能性もあるため、様々な製膜条件をより詳細に理解し、包括的な条件最適化へとつなげることが依然として不可欠である。そこで本研究では、スピスコート回転速度による結晶成長制御に着目する。その評価手段として、スピスコート後の熱アニール中に In-Situ フォトルミネッセンス (PL) 測定を行い、薄膜形成過程を解析した。

【実験・結果】1段階目として PbI_2 前駆体溶液、2段階目として FAI と MACl の混合前駆体溶液を、2段階のスピスコティング法（以下、2Step 法）で順に基板上に塗布し、 $\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.3}\text{PbI}_3$ 薄膜を作製した。2段階目の基板回転速度を 1800rpm、3600rpm、4500rpm と変化させて、薄膜形成に与える影響を評価した。

スピスコート後の熱アニール過程（150℃）において、405nm cw レーザーを用いた PL スペクトルの時間経過測定を行った。その結果、Fig. 1(a)~(c)に示す通り、アニール直後に一時的な発光強度の増加と、その後の再上昇が全サンプルで確認され、成膜条件によって PL スペクトルに明確な違いが見られた。この結果は、2段階目の回転速度が膜厚や表面状態、結晶化プロセスに影響を及ぼしていることを示唆している。Fig. 2 には各条件の光学顕微鏡像を示しており、回転速度が高い条件では溶媒揮発速度の増加により結晶核形成の促進と過度な結晶成長が制御されることで均一性が向上し、ピンホールの形成が著しく抑制されていた。以上より、2Step 法における第2段階のスピスコート条件が薄膜の均一性と結晶成長に大きな影響を与えることが示された。

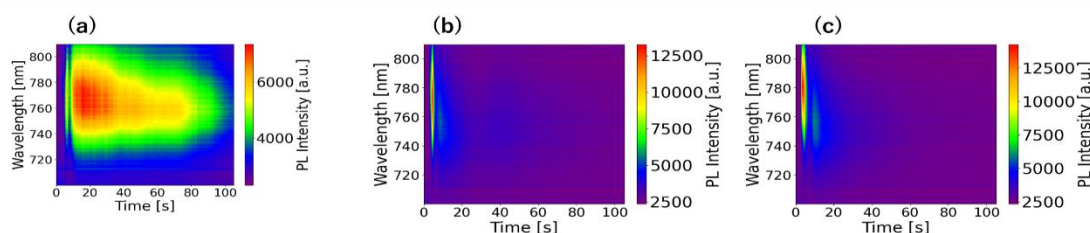


Fig. 1 In-Situ PL測定における時間分解フォトルミネッセンス (a) 1800rpm (b) 3600rpm (c) 4500rpm

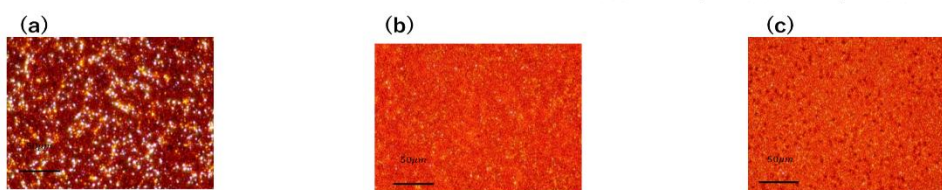


Fig. 2 光学顕微鏡による薄膜の状態 (a)1800rpm (b)3600rpm (c)4500rpm

気相法による水素終端化 Si (111) 表面への SAM 作製

SAM Formation on a Hydrogen-terminated Si(111) Surface by a Gas-phase Method

京大院工 ○(M1) 神尾 省吾, 宇都宮 徹, 一井 崇

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

°Shogo Kamio, Toru Utsunomiya, and Takashi Ichii

E-mail: kamio.shogo.54v@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 の応用例として、基板に選択的に SAM を形成してマスクとして用いる領域選択原子層堆積 (AS-ALD) が挙げられる¹⁾。様々な材料の組み合わせでの AS-ALD を実現するためには、SAM を選択的に形成する必要がある。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。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 形成を行い、有機シラン分子の吸着阻害特性を評価した。

水素終端化した n 型 Si (111) 基板と 500 μ L の EDD を入れたビーカーをともに PFA 容器に封入し、120 $^{\circ}$ C に加熱して 2 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たことや、C の原子分率が増加していることから、EDD 分子が吸着してメチル終端表面が形成されたことが示唆された。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。EDD SAM 形成プロセスでの加熱温度最適化と SAM によるアミノシラン分子の吸着阻害性評価を進めており、当日報告する予定である。

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	83.8	6.7	18.11	75.1
EDD	105.1	20.16	34.27	45.17

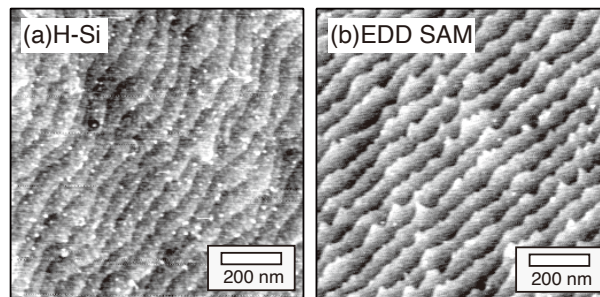


Fig. 1 AFM images of (a) H-terminated Si (H-Si) and (b) EDD SAM on Si.

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).

**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/酸化タングステン混晶膜の作製と高感度 pH センサー応用**
**Fabrication of vanadium oxide/tungsten oxide mixed thin films by a chemical solution
deposition method and its applications for pH sensor toward biosensor application**

大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター

○山本青依¹, 楯凱貴¹, 広藤裕一¹, 小池一步¹, 廣芝伸哉¹

¹NMRC, Osaka Inst. of Tech.

○Aoi Yamamoto¹, Yoshiki Tate¹, Yuichi Hirofujii¹, Kazuto Koike¹, Nobuya Hiroshiba¹,

E-mail: m1m24343@st.oit.ac.jp

はじめに

我々は、pH センサーの電極材料に酸化バナジウム(VO_x)を用いることで、酸性～中性領域において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]. 一方で、塩基性領域での pH 測定では VO_x 膜の溶解が確認され、安定した pH 測定を行うことができていなかった. そこで我々は、塩基性領域もカバーしたうえで、安定した pH 測定を実現する方法として、Guidelli らの報告に着目した[2]. Guidelli らは五酸化バナジウム(V_2O_5)と酸化タングステン(WO_3)の混晶膜を作製することで、酸性～塩基性領域の広い範囲で高い pH センサー感度を実現している. 本発表では、溶液塗布熱分解法による VO_x/WO_3 混晶薄膜の作製を行ったため、構造評価および塩基性領域での pH 測定結果について報告する.

実験方法と結果

ガラス基板上に厚さ 300 nm の Ti 薄膜をスパッタ成膜し、超音波洗浄後、UV/ O_3 処理を行った. Ti 薄膜上にメタバナジン酸アンモニウム(AMV)およびメタタングステン酸アンモニウム(AMT)を、アンモニア水(NH_3aq)に対してモル濃度が 170 mM となるよう混合した溶液 AMVaq および AMTaq を作製し、AMVaq : AMTaq = 12 : 1 の割合で混合した. 混合した前駆体溶液を、150 μL 滴下して 6000 rpm・30 秒の条件で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/WO_3 混晶薄膜を得た. 作製した試料は原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面形状を観察した. また、X 線回析装

置(XRD)を用いて VO_x/WO_3 薄膜の構造解析を行った. 最後に、薄膜の下地にある Ti 膜と n-MOSFET のゲート端子を接続して拡張ゲートとし、電圧フォロア回路を構成した. 作製した拡張ゲート電極と Ag/AgCl 参照電極を pH 7.0, 100 mM の被検液に浸しベースラインを安定させ、拡張ゲートを異なる pH の溶液に入れ替えることで、塩基性領域での pH 応答を測定した.

Fig. 1 に AFM による観察結果を示す. 今回作製した VO_x/WO_3 薄膜とこれまでに報告してきた VO_x 薄膜を比較すると、表面形状に大きな違いは見られなかった. 作製した VO_x/WO_3 薄膜を用いた pH 測定では、塩基性領域で安定した pH 応答を示した. 本報告では、表面形状、結晶性、塩基性領域での pH 応答について詳細に報告する.

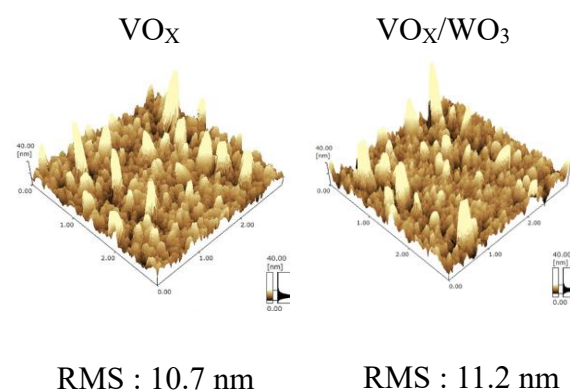


Fig. 1 Surface observation of VO_x and VO_x/WO_3

【参考文献】

- [1] Y. Tate, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 11SP13(2024)
- [2] E. J. Guidelli, et al., ECS J. Solid State Sci. Technol. Vol. 1, No. 3, N39-N44 (2012)

CH₃基およびカルボキシ基を有するホスホン酸 SAM の特性評価

Evaluation of CH₃- and COOH-Terminated Phosphonic Acid SAMs

龍谷大先端理工 海野 陸斗, 大竹 忠, 山本 伸一

Ryukoku Univ., R. Unno, T. Otake, S.-I. Yamamoto

E-mail: shin@rins.ryukoku.ac.jp

はじめに

自己組織化単分子膜 (SAMs) は、溶液中の分子が基板上に自己形成する厚さ 1~2 nm の超薄膜である。成膜が簡便で、高い配向性と安定性を持ち、末端官能基により表面物性の制御が可能である。医療材料やセンサー、電子材料として広く応用されている。本研究では、カルボキシ基およびメチル基末端のホスホン酸 SAMs を水滴接触角と FTIR-RAS により評価した。

実験方法

本実験では、ホスホン酸化合物として炭素数がそれぞれ 2, 6, 10, 14, 18 を持つ (E(C₀₂)PA, H(C₀₆)PA, D(C₁₀)PA, TD(C₁₄)PA, OD(C₁₈)PA) (それぞれの末端が CH₃基) の 5 種類のホスホン酸と、末端がカルボキシ基のカルボキシフェニルホスホン酸 (CPA)、カルボキシエチルホスホン酸 (CEA) を溶質とした。アニソール (C₇H₈O) を溶媒として用い吸着溶液を調製した。SiO₂/Si 基板上に抵抗加熱蒸着を行い、Al₂O₃ 薄膜または ZnO 薄膜を形成した。SAM 成膜後、超純水を 3 μL 滴下して水滴接触角測定を行い、また FTIR-RAS にて MCT 検出器、偏光光入射角 85°、積算回数 200 回、分解能 2 cm⁻¹ にて測定を行った。

実験結果

Fig.1 は、水滴接触角測定結果である。アルキル系は E(C₂)PA を除いて、浸漬時間 6h 以上で 100~110°で一定となった。カルボキシ

基末端の CPA および CEA は 40~50°で一定となった。Fig.2 は、FTIR-RAS 測定結果である。2,920cm⁻¹ 付近に、ν_{as}CH₂ シグナルが確認されたのは、アルキル系ホスホン酸 SAMs のみだった。また、1,250cm⁻¹ に C-O シグナルが確認されたのは、末端カルボキシ基のホスホン酸 SAMs のみだった。また、CEA に関しては Al₂O₃ 薄膜よりも ZnO 薄膜上の方が形成され易いことが確認できた。さらに、Al₂O₃ 薄膜については CEA よりも CPA の方が形成され易いことが確認できた。

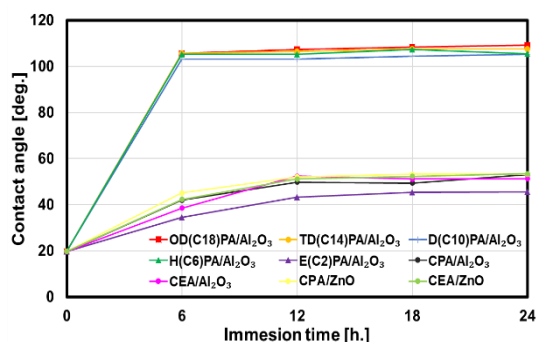


Fig. 1 Contact angles of each deposited SAMs surface

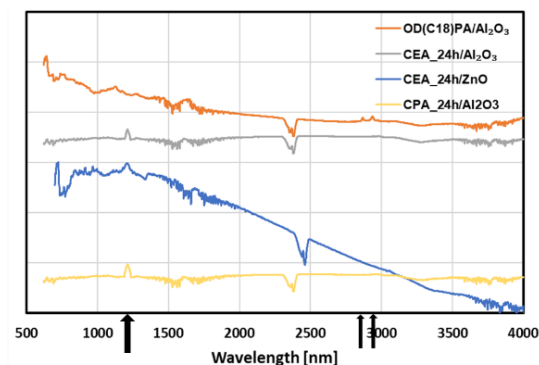


Fig. 2 FTIR-RAS measurement results of CEA-SAM and CPA-SAM

微細なラメラ構造を形成できるブロックポリマーの開発

Development of block polymers that form fine lamellar structures

三井化学株式会社 °阿部 諒太, 溝部 祐司

Mitsui Chemicals, Inc. °Ryota Abe, Yuji Mizobe

E-mail: Ryota.Abe@mitsuichemicals.com

【背景】 半導体デバイスの高機能化においてパターンの微細化技術は極めて重要であるが、従来のフォトリソグラフィ技術では、短波長化によるハーフピッチの縮小に限界を迎えてきている¹⁾。この課題に対する解決策として、ブロック共重合体の自己組織化を制御する誘導自己組織化(DSA, Directed Self-Assembly)が注目を集めている。例えば、現在主流となっている材料の一つである PS-*b*-PMMA では、DSA によりハーフピッチ 12 nm を達成している²⁾。

【合成・測定方法】 ハーフピッチを更に縮小させるために、ブロック共重合体におけるブロック間の χ 値を大きくすることが考えられる。そこで本研究では χ 値が大きく、ハーフピッチ縮小が期待されるポリオレフィン(PO)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)からなる PO-*b*-PMMA に着目し、三井化学独自の技術を用いて合成した。具体的には、末端に水酸基を有する PO からマクロ開始剤を合成した後、MMA をラジカル重合することで PO-*b*-PMMA を得た。次に、薄膜を作製し、TEM 測定を試みた。

【結果・考察】 TEM 測定の結果より、広い範囲でラメラ構造を形成していることが分かった (Figure 1)。さらに、得られた TEM 像をもとにハーフピッチを調べた。その結果、ハーフピッチは 6.5 nm だった。以上のことから今回合成した PO-*b*-PMMA を用いることで、既報の PS-*b*-PMMA より 40%程度ハーフピッチを小さくできることが分かった。本発表では、ポリマーの分子構造と DSA 形成能の関係について考察する。

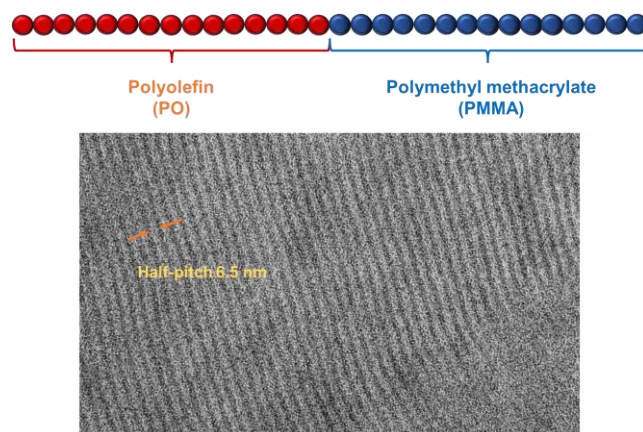


Figure 1

【参考文献】

- 1) ITRS The International Technology Roadmap for Semiconductors 2009, Lithography, 14.
- 2) Wan, L.; Ruiz, R.; Gao, H.; Patel, K. C.; Albrecht, T. R.; Yin, J.; Kim, J.; Cao, Y.; Lin, G. *ACS Nano* **2015**, 9 (7), 7506–7514.

P(VDF-TrFE-CFE)薄膜コンデンサーの誘電率変調メカニズム

Mechanism for dielectric modulation of P(VDF-TrFE-CFE) Film Capacitor

九大院工.¹, (株)デンソー² ○沖田裕介¹, 河野真也¹, 日高芳樹¹, 合志憲一¹

木口拓也², 疋田育之², 石田謙司¹

Kyushu Univ.¹, DENSO CORP.² ○Y. Okita¹, S. Kawano¹, Y. Hidaka¹, K. Goushi¹

T. Kiguchi², Y. Hikita², K. Ishida¹

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

【1. 緒言】

可変容量コンデンサーは制御電圧により容量値（誘電率）を変調できる電子素子であり、スマートフォンなど共振周波数調整に用いられる。近年では非接触充電などエネルギー分野をはじめ多様な分野への活用が広がっている。次世代に向けた要求仕様として、その変調率に加えて軽量性、耐圧性、耐振動性、固体素子化等が求められている。これら背景を鑑み、我々は有機誘電体に注目し、中でも幅広い周波数域で比較的大きな誘電率を示すフッ化ビニリデン・三フッ化エチレン・クロロフルオロエチレン 3 元共重合体 P(VDF-TrFE-CFE) に関して研究を行い、その誘電率変調を実験的に確認してきた。本研究では、制御電圧印加による誘電率変調の挙動、電流電圧特性と周波数依存性について詳細調査し、誘電率変調のメカニズムについて考察した結果について報告する。

【2. 実験と考察】

P(VDF-TrFE-CFE)は、有機強誘電体 P(VDF-TrFE)の基本骨格に Cl 原子を含む CFE 基 (CH_2CFCl) が部分導入された化学構造をもつ。石英基板上に下部 Al 電極を形成後、スピンコート法にて P(VDF-TrFE-CFE)薄膜を作製し、上部 Al 電極を成膜することで誘電体キャパシタを形成した。インピーダンス測定前には溶媒除去及び結晶化促進のため、熱アニール処理 (130°C) を行った。

Fig. 1 には、P(VDF-TrFE-CFE)薄膜に三角波電界を印加した際に観測された電流密度(J)-電界(E)グラフを示す。第 1 象限にて正の電流ピークが観測された後、第 4 象限において正電圧にも関わらず負の電流ピークが観測された。第 3→第 2 象限においても同様な電流ピーク挙動が観測された。これら現象は有機強誘電体 P(VDF/TrFE)の JE 挙動とは明らかに異なる。

次に、比誘電率の制御電圧依存性を Fig.2 に示す。測定用交流電圧 V_{rms} は 0.1V、制御用直流電圧 V_{dc} (0~100V) を重畳して薄膜キャパシタ素子に電圧印加した。P(VDF-TrFE-CFE) 薄膜の誘電率は、 V_{dc} 増加に伴い減少し、 $V_{\text{dc}}=30\sim50\text{V}$ の電圧範囲において大きく減衰することが分かった。これは、Fig.1 にて観測された第 1 象限-電流ピークを形成する電圧範囲と一致する。第 1 象限のみならず第 4 象限にて観測される負の電流ピークの存在から誘電率変調のメカニズムを以下の様に考察した。P(VDF-TrFE-CFE)分子のダイポールは、制御電圧 V_{dc} に対して配向分極するものの自由体積の大きな Cl 基の存在により不揮発的には保持されず、制御電圧の低下に対してダイポール配列は緩和されバラバラとなる。総じて、制御電圧 V_{dc} によって生じる配向分極の秩序 $\longleftrightarrow$ 無秩序化により誘電率は大きく変調すると考察した。

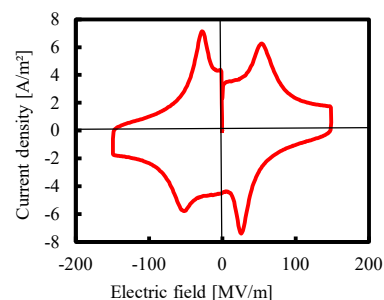


Fig.1 J-E characteristics of the P(VDF-TrFE-CFE) thin films

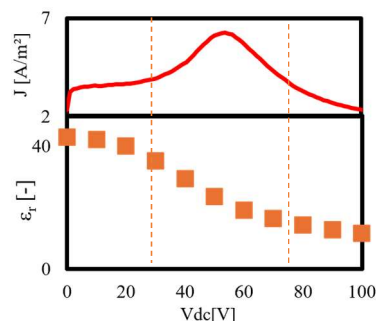


Fig.2 Voltage dependence of the dielectric constant of the P(VDF-TrFE-CFE) thin film capacitor.

T 字型アクセプター分子の合成と理論計算による自発分極・電子状態評価

Synthesis and theoretical calculation of spontaneous polarization and electronic state of a T-shaped acceptor molecule

北大院総合化学¹・北大院工² ○田口駿登¹・横倉聖也^{1,2}・和泉廣樹^{1,2}・島田敏宏^{1,2}

Grad. School Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.¹, Fac. Eng., Hokkaido Univ.², °Hayato Taguchi¹, Seiya Yokokura^{1,2}, Hiroki Waizumi^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: taguchi.hayato.b1@elms.hokudai.ac.jp

【緒言】空間反転対称性の破れた結晶への光照射により起電力が生じることが 1950 年代から報告されてきた^[1,2]。近年、この現象の起源はシフト電流と呼ばれる量子的な電流であることが明らかになった^[3]。シフト電流は光照射により電子雲がシフトすることによって生じる。分子設計により電子分極を制御可能な点、移動度に依存しない発生機構といった観点から有機材料との親和性が高い。しかしシフト電流を示す例は少なく、材料開拓が必要不可欠である。本研究では極性を持つ T 字型アクセプター分子(DCPPN、Fig.1)を合成し、結晶化した。また結晶構造をもとにした理論計算の結果について報告する。

【研究方法】DCPPN を合成し、物理気相輸送法を用いて有機単結晶を作製した。単結晶 X 線構造解析により結晶構造を決定した。理論計算により DCPPN 孤立分子の分子軌道と双極子モーメント、再配向エネルギー、結晶構造をもとに分子間の移動積分、自発分極を計算した。これらを用いてホッピングモデルに基づき理論移動度を計算した。

【結果】DCPPN 単結晶の結晶構造を Fig.2 に示す。この結晶の空間群は空間反転対称性の破れた *P1* であり、シフト電流を示す候補材料となりうる。結晶中で DCPPN の 11.60 D の大きな双極子モーメントが配向し、結晶全体で分極を持つ。自発分極の大きさは例えば[001]方向で 8.44 $\mu\text{C cm}^{-2}$ と算出された。この値はポリマー強誘電体である PVDF に匹敵する。また、[100]方向に 1 次元 π スタックカラム構造を形成する。LUMO 準位は -3.73 eV と算出され、n 型半導体として動作すると考えられる。 π スタックカラム方向での LUMO 間の移動積分は 57.60 meV、理論電子移動度は 0.50 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ と見積もられた。また、この方向の自発分極の大きさは 2.76 $\mu\text{C cm}^{-2}$ と算出された。TD-DFT 計算により、HOMO-LUMO 間の遷移が 2.44 eV と見積もられ、可視光を吸収することが示唆された。この遷移双極子モーメントは分子長軸方向に 4.68 D であることから、光励起による電子分極変調が大きいと予想される。DCPPN 結晶は半導体特性と大きな自発分極が共存する興味深い系であることがわかった。

参考文献

- [1] W. T. H. Koch *et al.*, *Ferroelectrics* **13**, 305 (1976). [2] M. Nakamura, *et al.*, *Nat Commun* **8**, 281 (2017). [3] S. M. Young and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 116601 (2012).

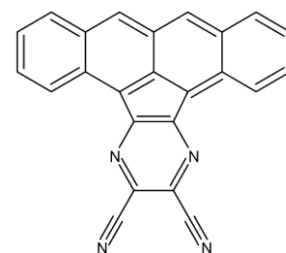


Fig. 1 Molecular structure of DCPPN

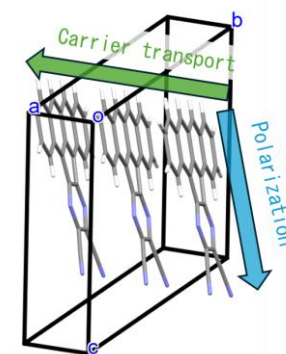


Fig.2 Crystal structure of DCPPN

液中 3D-AFM による固液界面構造に対する孤立化学構造の影響評価 Effect of isolated chemical structures on interfacial structures investigated by 3D-AFM

金沢大 ○谷本悠希, 浅川雅

Kanazawa Univ., ○Yuki Tanimoto, Hitoshi Asakawa

E-mail: hauru72305@stu.kanazawa-u.ac.jp, hi_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

固液界面に存在する溶媒和や揺動構造などの界面構造は、吸着・脱離や結晶成長などの界面現象を理解するための重要な情報である。分光学的手法で得られる界面構造情報は、空間的に平均化された情報であることが多く、局所的に存在する化学構造の影響を受けた不均一な界面構造を理解することは困難である。我々は液中原子分解能を有する原子間力顕微鏡 (AFM) を拡張した 3 次元走査型 AFM (3D-AFM) を開発し、固液界面に存在する溶媒和構造や揺動構造のサブナノスケール空間分布を可視化できることを報告してきた。一方で、従来の 3D-AFM 計測の先行研究の多くが、理想的な平坦性と規則構造を持つ結晶構造を対象としてため、孤立して架橋・吸着した化学構造が周辺の溶媒和などの界面構造に与える影響の理解は十分に進展していない。

そこで本研究では、高配向性熱分解グラファイトにさまざまなモデル孤立化学構造を固定化し、液中 3D-AFM によって固液界面構造にモデル孤立化学構造がどのような影響を与えるか調べた (Fig. 1a)。Fig. 1b は、モデル構造の 1 つとして孤立フェニルカルボン酸が存在するナノ界面空間で得られた 3D-AFM 像を示している。探針先端に生じる相互作用力の検出法である周波数変調 (FM) モードでは、相互作用力をカンチレバー振動の周波数シフトとして検出する。斥力が大きくなると、周波数シフトは正に大きく変化する。フェニルカルボン酸の位置では、孤立構造に由来する垂直方向の斥力分布が可視化された。一方で、水平方向には斥力が周辺よりも弱くなる領域があることが分かった。これは孤立化学構造の影響を受けて HOPG 表面に存在する疎水性水和構造が崩壊し、水分子の密度が低下したことが原因であると考えられる。これらの成果は、1 nm 以下の孤立化学構造であっても周辺の数 nm の長距離に渡って溶媒和構造を破壊することを示しており、さまざまな界面現象に対して孤立構造が影響を与えている直接証拠となった。孤立化学構造が界面構造に与える影響の微視的理解は、結晶成長や固体触媒反応の理解や高度な制御に繋がると期待される。

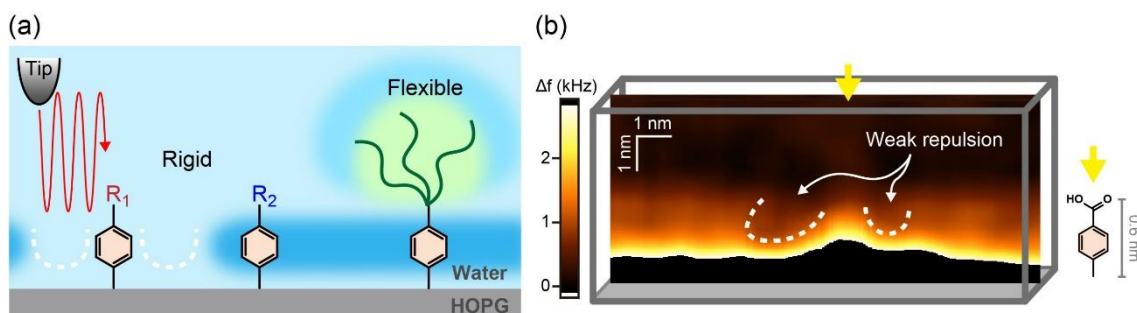


Figure 1. 3D-AFM imaging of isolated chemical structures and interfacial structures.

新規有機半導体結晶の発光・電荷輸送特性

Emission and Charge transport Properties of Novel Organic Semiconductor Crystals

北大院総化¹, 北大院工² (M1) 根岸 大夢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.,

°Hiromu Negishi¹, Seiya Yokokura^{1,2}, Hiroki Waizumi^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: negishi.hiromu.m7@elms.hokudai.ac.jp

【緒言】有機半導体は軽量で柔軟性に富み、また溶液処理によって塗布可能であることから、次世代エレクトロニクス材料として期待されている。本研究では、新規 π 共役系分子 TPCPC (Fig. 1(a)) を合成したのち、結晶化を行った。TPCPC は類似構造分子の合成報告¹⁾はあるが、結晶構造は未知である。本研究では、 π 共役分子に対して溶解性の高いナフタレンを溶剤とする結晶化法である「ナフタレンフラックス法」²⁾を用いて単結晶化を行い、理論計算及び単結晶トランジスタによる特性評価および発光スペクトル測定を行うことで、TPCPC 結晶の発光・トランジスタ物性を探索した。

【実験】既報³⁾を参考に TPCPC を合成し、多結晶試料について発光スペクトル測定を行った。ナフタレンフラックス法を用いて単結晶を作製した。単結晶 X 線構造解析によって結晶構造を明らかにした。また、この結晶構造に対して Gaussian16 を用いた理論計算により TPCPC の分子軌道、再配向エネルギー、そして分子間の移動積分を計算した(B3LYP/6-31G(d,p))。ホッピングモデルに基づき理論移動度を計算した。単結晶トランジスタを以下の手順で作製し特性を評価した。TPCPC 結晶上に直接カーボンペーストでソースドレイン電極を取付け、CVD (化学気相蒸着法) でパリレンを成膜し絶縁層としたのち、金ペーストでゲート電極を作製し、トランジスタ構造を得た。

【結果と考察】TPCPC の結晶構造 (Fig. 1(b)) はヘリングボーン構造と呼ばれる、2 次元的な電荷輸送が起こりやすい構造であった。理論計算の結果、隣接分子の HOMO 間の移動積分は 1 次元であるが、LUMO 間の移動積分は小さいながらも 2 次元であることがわかった。ホール及び電子の理論移動度はそれぞれ 0.06, 0.01 cm²/Vs と見積もられた。一

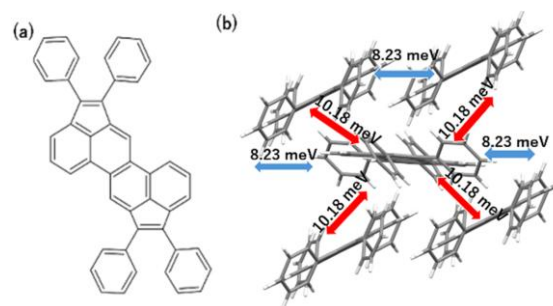


Fig. 1(a) Molecular structure of TPCPC (b)

方で、作製したトランジスタは n 型でのみ動作した。Crystal structure and transfer integral (n-type) of TPCPC

これは、カーボン電極が電子注入に適しているためだと考えられる。また、TPCPC は発光スペクトル測定により、固体状態で蛍光を示すことが確認された。

【参考文献】

- 1) E.C. Liu *et al.*, *Chem.–Eur. J.*, 2015, 21, 12, 4755-4761., 2) T. Yanase *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2021, 21, 8, 4683-4689., 3) L. Eversloh, C *et al.*, *Chem.–Eur. J.*, 2011, 17, 45, 12756-12762

有機強誘電体と半導体性 SWCNT 積層キャパシタのインピーダンス特性

Impedance characteristics of organic ferroelectric and semiconducting SWCNT multilayer capacitors

九大院工¹, 産総研材基² °塩田恭平¹, 河野真也¹, 日高芳樹¹, 桑原有紀², 斎藤毅², 合志憲一¹, 石田謙司¹
Kyushu Univ.¹, AIST.² °Kyohei Shiota¹, Shinya Kawano¹, Yoshiki Hidaka¹, Yuki Kuwahara², Takeshi Saito²,

Kenichi Goushi¹, Kenji Ishida¹

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

【緒言】

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、グラフェンシート1層を同心円筒状に丸めた1次元ナノ材料である。化学的・熱的に安定でありつつ、軽量性、電流密度耐性、高熱伝導性を示し、グラフェンシートの巻き方によって金属性、半導体性を示す次世代ナノ素材の1つとして注目される。半導体性 SWCNT は大気中の酸素により p 型特性を示すが、光電子デバイス応用に向けては p 型 / n 型の両特性発現が要求される。我々は、p 型 / n 型の可逆的制御に強誘電体の分極制御に注目している。本研究では、半導体性 SWCNT と有機強誘電体 P(VDF-TrFE)との積層構造を形成し、その界面構造および電気特性評価としてインピーダンス周波数解析を行った結果を報告する。

【実験と考察】

e-DIPS 法にて作製した半金混合 SWCNT を、電界誘起層形成法にて半導体性と金属性に分離採取し、半導体性 SWCNT(s-SWCNT)のみを水性インク化した。Ni 電極を蒸着した石英基板上に、s-SWCNT インクをインクジェット装置にて吐出し、任意エリアに任意の積層回数にて s-SWCNT 薄膜を成膜した。インクジェット成膜した s-SWCNT 薄膜にはインク化の際に微小添加した界面活性剤が残存しているため、真空中熱処理による除去を行った後、s-SWCNT 薄膜上に有機強誘電体 P(VDF-TrFE)をスピコート成膜し、Al 上部電極を真空蒸着することで積層キャパシタ型構造とした(Fig. 1)。下部 Ni 電極および上部 Al 電極間に三角波電圧を印加して P(VDF-TrFE)の分極処理を施した後に、積層キャパシタのインピーダンス測定を行った。

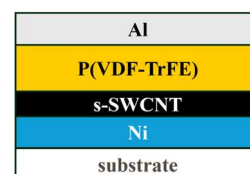


Fig. 1 Device configuration of the stacked s-SWCNT / P(VDF-TrFE) device.

Fig. 2 には、(a) P(VDF-TrFE)薄膜のみ、(b) s-SWCNT10 層+ P(VDF-TrFE)、(c) s-SWCNT50 層+ P(VDF-TrFE) の各サンプルに対して、印加交流電圧 $V_{rms}0.1V$ にて測定したインピーダンス特性から取得した誘電率周波数依存性を示す。P(VDF-TrFE)薄膜の誘電率は測定周波数領域にてほぼ一定値を示し、その値は既報値とほぼ一致する。一方、s-SWCNT10 層+ P(VDF-TrFE)素子では約 100Hz 近傍で誘電率は減少し、高周波側で P(VDF-TrFE)薄膜のそれと一致した。また s-SWCNT50 層+ P(VDF-TrFE)素子では、低周波側で大きな誘電率を示しつつ、数 Hz と 100kHz 近傍の 2 箇所誘電率が減少する 2 段階変化を示した。これら結果を等価回路分析した結果、s-SWCNT との積層により、P(VDF-TrFE)層の抵抗成分が減少、容量成分が増加する傾向を示した。また s-SWCNT 積層数の増加により s-SWCNT の抵抗成分・容量成分が共に増加した。これらの結果は s-SWCNT が積層デバイスにおける下部電極面積を増加させると共に、P(VDF-TrFE)溶液が s-SWCNT 内部に浸透して s-SWCNT / P(VDF-TrFE)混合層が形成されることを示唆していると考察した。s-SWCNT 薄膜の内部では、網目状に存在する s-SWCNT と P(VDF-TrFE)とが隣接界面を形成していることが示唆された。

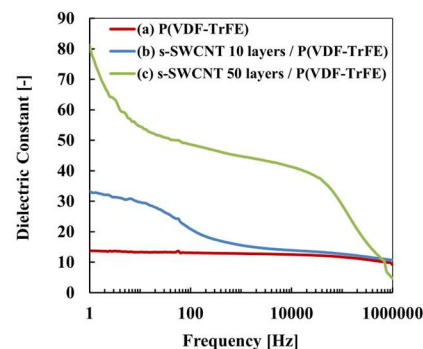


Fig. 2 Frequency dependence of the dielectric constant in the stacked s-SWCNT / P(VDF-TrFE) devices.

真空蒸着法により蒸着した直鎖アルカン薄膜における分子配向の 基板温度依存性

Substrate Temperature Dependence of Molecular Orientation in n-Alkanes Thin Films Deposited by Vacuum Evaporation

静岡大院総合¹ ○加藤大起¹, 松原亮介¹, 久保野敦史¹

Shizuoka Univ.¹, ○Daiki Kato¹, Ryosuke Matsubara¹, Atsushi Kubono¹

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

【緒言】有機薄膜デバイスの性能向上には、薄膜の構造制御が重要である。特に、薄膜中の分子配向は、デバイス機能に大きな影響を与える重要な因子の1つである。有機薄膜は、成膜時の基板温度によって分子の配列や高次構造が変化することが知られているが、基板温度が分子配向に与える影響については、系統的に整理された研究が少ない。我々は長鎖分子であるパラフィンについて、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法により吸着・脱離過程をリアルタイムに観察してきた。しかし、QCM 法では分子配向を含む高次構造の情報を得ることは原理的に不可能である。そこで本研究では、直鎖パラフィンを用い、分子配向の基板温度依存性を微小角入射 2 次元 X 線回折 (2D-Grazing Incidence X-ray Diffraction, 2D-GIXD) により明らかにすることを目的とした。

【実験方法】鎖長の異なる直鎖アルカンである dotriacontane ($C_{32}H_{66}$) および hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$) を蒸着試料として用いた。基板には金蒸着ガラス基板を用い、アセトン中で超音波洗浄を2回実施した後、15分間のUV/O₃処理を行った。真空蒸着は、到達真空度 3.0×10^{-4} Pa の条件下で行い、基板温度を -5°C から 45°C まで 10°C 刻みで、垂直配向換算で15分子層に相当する膜厚を蒸着した。分子配向の評価には2D-GIXDを用いた。

【結果と考察】Fig.1 に平行配向に由来する(110)面および垂直配向に由来する(001)の回折ピーク強度から算出した強度分率 $R_1 = I_{(001)} / (I_{(110)} + I_{(001)})$ の基板温度依存性を示す。 R_1 の増加は垂直配向分子の割合の増加を意味する。 $C_{32}H_{66}$ は $T_s = -5^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲において R_1 に有意な変化は認められなかったが、 $C_{36}H_{74}$ では $T_s = -5^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲で基板温度の上昇に伴い R_1 が増加し、垂直配向する分子が増加した。また、(001)回折ピークのピーク解析から単斜晶および直方晶の割合を算出したところ(Fig.2)、 $C_{32}H_{66}$ では基板温度の上昇に伴い単斜晶の割合が減少したが、 $C_{36}H_{74}$ では基板温度によらず単斜晶の割合が一定であり、結晶系の変化が見られなかった。

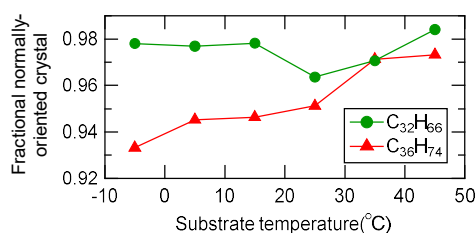


Fig. 1 Substrate temperature dependence of $R_1(I_{(001)}/[I_{(110)} + I_{(001)}])$ determined from 2D-GIXD.

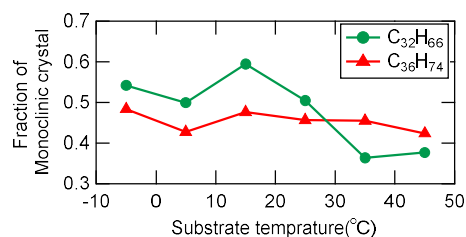


Fig. 2 Substrate temperature dependence of fraction of Monoclinic crystal determined from 2D-GIXD.

ペプチドの結晶化過程観察にむけた ペプチド水溶液における濃度依存ラマンスペクトル Concentration-Dependent Raman Analysis of Short Peptides

Toward Understanding Crystallization Processes

東京科学大学, °(B) 池田 七世, (M2) 西山 弓恵, 早水 裕平

Science Tokyo, °Nanase Ikeda, Yumie Nishiyama, Yuhei Hayamizu

E-mail: ikeda.n.36f8@m.isct.ac.jp

【研究背景】ペプチド結晶は単純な構造と優れた自己組織化構造から、光学異方性や圧電性などの様々な物性を示すことが知られている。その中でも、2つのフェニルアラニンが結合したジペプチドの結晶は、緻密なナノチューブやナノワイヤを形成し、デバイスへの応用が期待されている[1]。また、フェニルアラニンを骨格構造としたテトラペプチドの結晶構造は、優れた水素結合ネットワークを形成することが示された[2]。しかし、類似したペプチド結晶の結晶化過程における自己組織化の動的変化に関する研究はなされていない。本研究は、フェニルアラニンを骨格とするペプチド水溶液におけるラマンスペクトルの濃度依存性を詳細に解析することで、結晶化過程における自己組織化の初期過程や中間状態を光学的に観察する手法の基盤を確立することを目的とする。特に、ラマンスペクトルの変化を通じて、分子間相互作用や構造秩序の進展を捉える手法の確立を目指す。

【実験方法】本研究は、親水性のアミノ酸であるアスパラギン酸(D)と、先行研究[1][2]と同じくフェニルアラニン(F)からなるジペプチドのアスパルテムを用いた。ペプチド粉末から飽和水溶液を調整、2倍ずつ希釈することで4サンプルを得た。液滴のラマンスペクトルを観察し、濃度による違いを評価した。

【実験結果】各濃度のペプチド水溶液のラマンスペクトルはFig.1 のようになった。濃度が高くなるほどアミド I の振動ピークが鋭くなることが分かった。水の振動に由来する 1600 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1} のブロードなピークの中から、アミドに由来する 1610 cm^{-1} 付近に鋭いピークが見られたため、水溶液中にペプチドの自己組織化構造が形成されたと考えられる。また、 1610 cm^{-1} 付近のピーク強度は濃度に対して線形の検量線が引けることが分かった(Fig.2)。これらは、ペプチドの結晶化過程における自己組織化の動的変化の濃度依存性をラマン分光法により評価できることを示唆している。

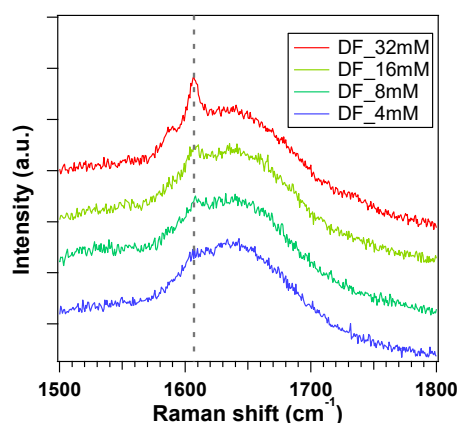


Fig. 1. Raman spectra of DF

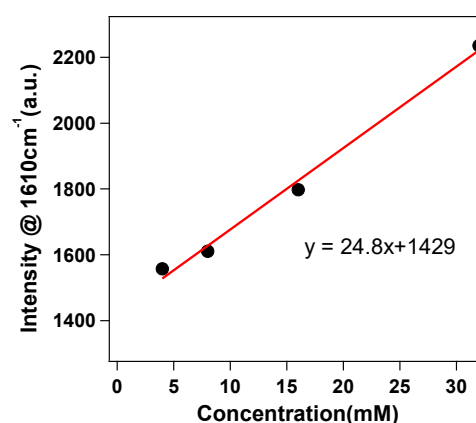


Fig. 2. Intensity @ 1610 cm^{-1} vs Concentration

【参考文献】

- [1] Meital Reches, Ehud Gazit, Science, 25 Apr 2003, Vol 300, Issue 5619
- [2] Motai, Hayamizu, et al, Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6, 4556–4561

PEDOT:PSS を用いた EGFET 型グルコースセンサーの研究

Research an EGFET type glucose sensor using PEDOT : PSS

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, ²京都大院工

○森健吾¹, 山本青依¹, 広藤裕一¹, 小池一步¹, 山本俊介², 廣芝伸哉¹

¹NMRC, Osaka Inst. of Tech., ²Kyoto Univ.,

○Kengo Mori¹, Aoi Yamamoto¹, Yuichi Hirofujii¹, Shunsuke Yamamoto²,

Nobuya Hiroshiba¹

E-mail: e1622111@st.oit.ac.jp

はじめに

我々はこれまでに、有機材料であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT:PSS) に添加物を混合した混合伝導体膜を作製し⁽¹⁾, その上にグルコースオキシダーゼ (GOD) を固定化することで、グルコースの検出に成功した⁽²⁾.

本発表では、固定化させる GOD の濃度を変化させることで、グルコースに対する電圧応答の変化が確認されたため、詳細について報告する。

実験と結果

ガラス基板に非加熱でスパッタ成膜した Ti 薄膜を大気中で熱酸化処理を施し、下地の基板となる TiO₂/Ti 電極を形成した。超音波洗浄, UV/O₃ 処理を行い, PEDOT:PSS 水分散液にエチレングリコールなどの添加剤を混合した溶液を作製し, 滴下・スピコート成膜した。その後, アニール処理を行い超純水で1晩浸漬させることで PEDOT:PSS 膜を得た。この混合伝導体膜上に GOD をリン酸緩衝液(PBS)に分散させた溶液を滴下・乾燥させた。最後にグルタルアルデヒド(GA)で架橋固定させ, PBS で振盪させることで酵素膜を作製した。作製した PEDOT:PSS 膜は原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面形状を観察した。

次に、下地の基板部分である Ti 膜と n-MOSFET のゲート端子を接続して拡張ゲートとし、電圧フォロア回路を構成した。作製した酵素拡張ゲート電極と Ag/AgCl 参照電極を pH 6.0, 100 mM の PBS に浸しベースラインを安定させた。次に 0.003~0.1 mg/mL の異なるグルコース範囲での溶液に電極を入れ替え連続的なグルコース応答を測定した。その結果、いずれのグルコース濃度において

も明瞭な応答を示し、汗や涙などの緩衝液に含まれる非常に低い濃度のグルコースでの検知が可能であることが分かった。また、GOD の濃度を減少させることで応答量の低下が確認され、グルコース応答が GOD の含有量に起因している事が示唆された。

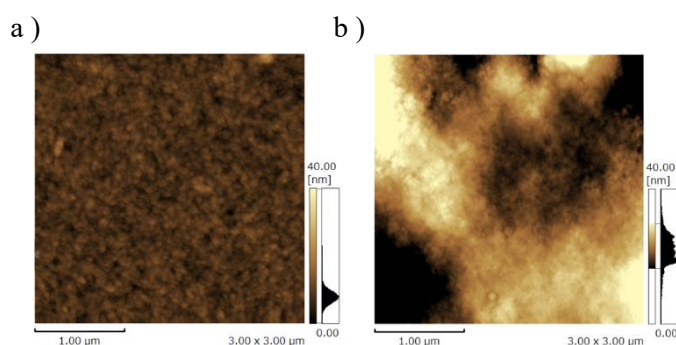


Fig. 1 Structural characterization by AFM

a.) PEDOT:PSS b.) GOD/PEDOT:PSS

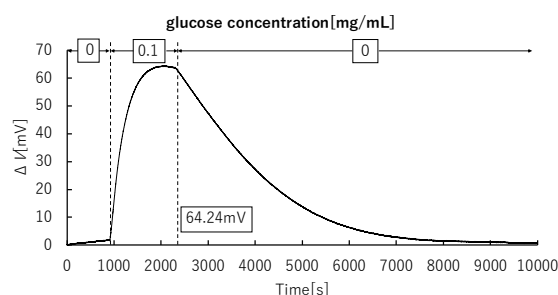


Fig. 2 Variations of differential output voltage and glucose value change

【参考文献】

- [1] 山本俊介ほか: M&BE 新分野開拓研究会 (M&BE, Vol.34, No.3 (2023))
- [2] 楯凱貴ほか: 第 72 回応用物理学会春季学術講演会講演会, 16p-P04-19

含 CF₃極性分子における分子末端構造が自発配向分極に及ぼす効果

The effects of the end-group structures of CF₃-containing polar molecules on their spontaneous orientation polarization

農工大院工^{1, ○}(M1) 宮本珠羽¹, 田中正樹¹, 一川尚広¹

Tokyo Univ. Agri. Tech.^{1, ○}Suzuha Miyamoto¹, Masaki Tanaka¹, Takahiro Ichikawa¹

E-mail: s254229q@st.go.tuat.ac.jp

自発的な配向分極の極性や大きさは、有機半導体デバイスの性能に影響するため、蒸着薄膜の分極特性制御に資する分子設計の確立が必要である。我々のグループでは、真空蒸着過程において永久双極子モーメント (PDM) を自発的に膜厚方向に配向する含 CF₃極性分子を開発してきた [1]。これまでに、含 CF₃極性分子において分子末端の極性官能基の修飾位置が巨大表面電位 (GSP) 極性に影響することや [2]、分子末端の分極率が分子配向度に関わる重要な因子であることを明らかにしているが[3]、更なる分極特性制御のためには分子間のファンデルワールス (vdW) 相互作用や双極子相互作用などを総合的に考慮して極性分子を設計する必要がある。しかし、具体的にどのような官能基が各種相互作用の調整に効果的であるかは未検討であった。そこで本研究では、低分極率の CF₃骨格 (6FDI) に対して、高分極率の N 原子を含む骨格を末端構造とした 3 種類の極性分子 (6FDI-2Pyr、6FDI-2pBN、6FDI-2PN) の自発配向分極特性を比較し、末端官能基の種類が与える影響を検討した (Fig. 1)。

各極性分子の真空蒸着薄膜の表面電位をケルビンプローブにより測定した結果、それぞれの蒸着薄膜は膜厚に比例して増大する正の GSP を示した (Fig. 2)。これは CF₃基側が正に分極した分子が、成膜過程で CF₃基を平均的に真空側に向けて配向し、分極薄膜を形成したことを示している。Table 1 に量子化学計算で見積もった PDM の大きさと、膜厚に対する GSP の成長率 (GSP slope) を示す。原理的に、GSP slope の大きさは PDM の大きさに比例するが、今回評価した中では PDM が大きい分子ほど GSP slope は低下する傾向であり (Table 1)、薄膜中の PDM 配向度が末端官能基の種類に強く依存することがわかった。当日は極性分子の末端構造が双極子相互作用や vdW 相互作用に及ぼす影響について議論する。

[謝辞] 本研究の一部は、JSPS 科研費 25K01842、JST 創発的研究支援事業 JPMJFR223S、旭硝子財団、花王芸術・科学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] 宮本等、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 16p-P05-8 (2024).

[3] M. Tanaka et al., *Commun Mater.* **6**, 92 (2025).

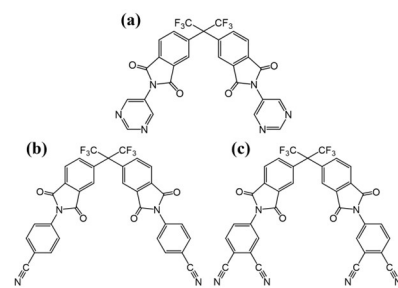


Fig. 1. The chemical structures of (a) 6FDI-2Pyr, (b) 6FDI-2pBN, and (c) 6FDI-2PN.

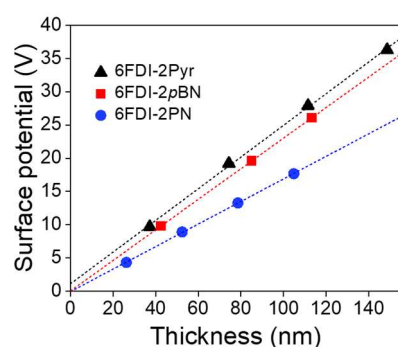


Fig. 2. Thickness dependence of the surface potentials of the vacuum-deposited films.

Table 1. PDM of the molecules and GSP of vacuum-deposited films.

	PDM (Debye)	GSP slope (mV/nm)
6FDI-2Pyr	3.2	238
6FDI-2pBN	5.9	230
6FDI-2PN	9.6	169

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 (II)

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

農工大院工¹, 千葉大融合理工², 千葉大先進³, 千葉大 MCRC⁴,○(M1)小島 莉奈¹, 田中 正樹¹, (M1)森山 美優², 深川 弘彦^{3,4}, 石井 久夫^{2,3,4}, 一川 尚広¹Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, GSSE², CFS³, MCRC⁴, Chiba Univ., ○ Rina Kojima¹, Masaki Tanaka¹,Miyu Moriyama², Hirohiko Fukagawa^{3,4}, Hisao Ishii^{2,3,4}, Takahiro Ichikawa¹

E-mail: s259225t@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】一部の極性分子は、真空蒸着過程で永久双極子モーメント (PDM) が平均的に向きを揃えて配向 (自発的な配向分極: SOP) し、巨大な表面電位 (GSP) を示す分極薄膜を形成することが報告されている^[1]。分子配向は蒸着過程最表面で形成されるため、SOP 特性が蒸着速度や基板温度^[2]などに依存することが報告されてきたが、基板の表面特性の効果については未解明な部分が多い。これまでに我々は、自己組織化単分子膜 (SAM) で修飾した基板上に成膜した極性分子の SOP 特性を評価し、数十 nm 以上の膜厚における SOP 特性は基板の表面特性にほとんど依存しないことを報告してきた^[3]。本研究では、基板近傍の膜厚領域に着目し、成膜初期段階の配向分極特性に対する基板表面特性の影響について検討した。

【実験】SAM 前駆体分子として 2-(heptadecafluorooctyl)ethylphosphonic acid (FDPA) を用い、FDPA-SAM の形成により ITO 基板の表面自由エネルギー (γ_s) を調整した (Fig. 1(a))。各基板上的の接触角測定により、未修飾の ITO 基板、FDPA-SAM の γ_s をそれぞれ 81.1、12.9 mJ/m² と見積もった。

大きな SOP を示す極性分子 FDI-2bTFB (a)

(Fig. 1(b)) の蒸着と、ケルビンプローブによる表面電位測定を約 1 nm ごとに真空一貫で交互に繰り返し、15 nm 以下の膜厚範囲での表面電位変化を評価した。

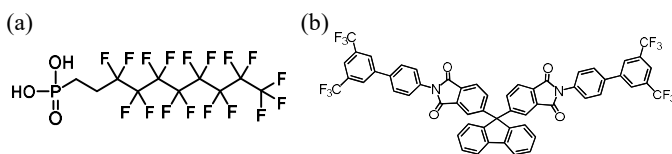


Fig. 1. The chemical structures of (a) FDPA, (b) FDI-2bTFB.

【結果と考察】ITO 基板上的の薄膜は、膜厚に比例する負の表面電位を示し、GSP の傾き (GSP slope) は測定した膜厚範囲内で一定であった (Fig. 2)。一方で、ITO に比べて γ_s が低い FDPA-SAM 上では、成膜初期段階の GSP slope が、約 6–7 nm 以降の膜厚領域と比較して 56% 程度の値を示した (Fig. 3)。この結果は、初期段階では基板上に吸着した FDI-2bTFB と SAM 表面との相互作用が弱く、過度な表面拡散によって SOP の形成が抑制されたが、分子を数層積層した後は、低 γ_s 基板由来の効果が遮蔽され、PDM 配向の程度が向上したことを示唆している。当日は他の SAM を用いた結果も合わせて報告し、基板表面特性が SOP に及ぼす影響について総合的に議論する。

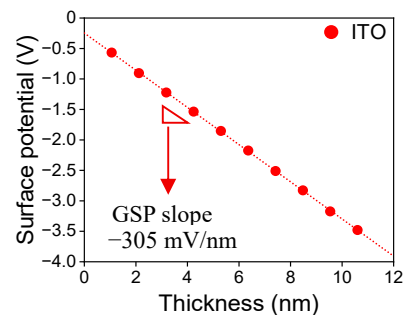


Fig. 2. Thickness dependence of surface potentials of vacuum-deposited FDI-2bTFB films on the ITO-coated substrate.

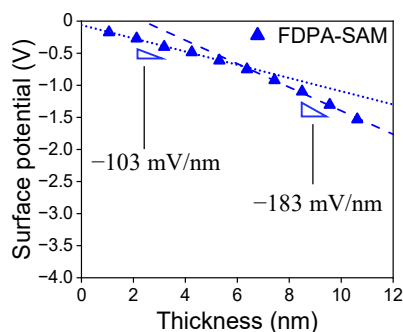


Fig. 3. Surface potentials of vacuum-deposited FDI-2bTFB films on the FDPA-SAM-treated substrate.

【謝辞】

本研究の一部は、JSPS 科研費 25K01842、JST 創発的研究支援事業 JPMJFR223S およびマツダ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] A. Cakaj *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 54721-54731 (2023).
- [3] 小島等、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、16p-P05-9 (2024).

非対称な分極率設計による自発配向分極の制御

Controlling spontaneous orientation polarization by asymmetric polarizability design

農工大院工¹, ○杉本 鈴奈¹, 田中 正樹¹, 中村 暢文¹Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, ○Rena Sugimoto¹, Masaki Tanaka¹, Nobuhumi Nakamura¹

E-mail: s252464t@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】我々は、極性骨格としてフタルイミド (PI) を含む屈曲型分子の自発配向分極 (SOP) の評価について報告してきた。スルホニル (SO) 基と三級ブチル (tBu) 基を組み合わせた SO-2PItBu (Fig. 1 (d)) の蒸着薄膜は 300 mV/nm 超の表面電位成長率を示すことを明らかにし^[1]、高い SOP は官能基と基板側の相互作用に由来すると推測したが、詳細は未検討であった。

本研究では官能基の分極率と SOP 特性の相関を調べ、高 SOP 分子の設計指針を考察した。

【実験】薄膜の表面電位はケルビンプローブで測定し、PDM は DFT 計算 (Gaussian16 (B3LYP/6-31G(d)))、薄膜密度は X 線反射率測定から取得して PDM 配向度を算出した。各原子の分極率は B3LYP/6-311G(3d, 3p) および AIMAll により計算した。一般に分極率は S、O > C > F 原子、また、芳香族基 > 脂肪族基の傾向があり、分子間相互作用の大きさは分極率に概ね比例する。

【結果・考察】各分子は膜厚に比例して増大する巨大表面電位 (GSP) を示した (Fig. 2(a))。6F-2PI は負の GSP を示し、薄膜内で 6F 基が表面側に優先的に配向 (Fig. 2 (c)) した。一方、tBu 基を導入した 6F-2PItBu では GSP 極性が反転し、tBu 基が表面側に配向した (Fig. 2 (b)) と推測できる。このとき GSP 成長率の絶対値は大きく低下し低配向度を示した。SO-2PI は SO 基が基板側を向くが配向度は低く、tBu 基の導入で GSP 成長率と配向度は大きく向上した。DFT 計算より官能基の分極率は SO > 6F、PI > PItBu であり、屈曲部と末端部の分極率差が小さい分子は GSP 成長率と配向度が低い傾向を確認した。実際に両部位の分極率の差と配向度は良好な相関関係があり、SOP 形成には「分子末端の非対称な分極率」の設計が有効だと考えられる^[2]。

【謝辞】本研究の一部は、JST 創発的研究支援事業 (JPMJFR223S)、JSPS 科研費 (23K13716、25K01842)、稲森財団、マツダ財団、旭硝子財団の助成により行われた。

【参考文献】[1] 杉本ら、応用物理学会第 86 回秋季学術講演会、16p-P05-7 (2024)。

[2] M. Tanaka, R. Sugimoto, N. Nakamura, *Commun. Mater.*, **6**, 92 (2025)。

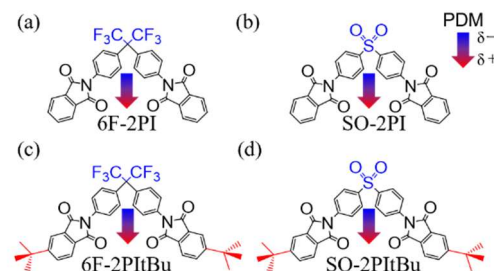


Fig. 1. Chemical structures of (a) 6F-2PI, (b) SO-2PI, (c) 6F-2PItBu, and (d) SO-2PItBu.

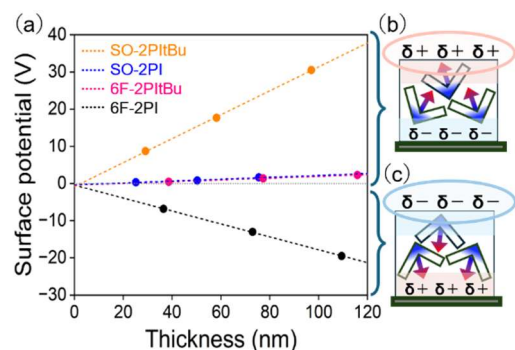


Fig. 2. (a) Surface potential of vacuum-deposited films of each molecule as a function of thickness. (b) and (c) Upward and downward PDM orientations in films.

温度可変 in-situ 測定で解明するペリレンジイミド誘導体の相転移挙動

Phase Transition Behavior in PTCDI- C_n

Revealed by In-situ Temperature-dependent Measurements

京大化研¹, 東北大院工² °中島 颯斗¹, 塩谷 暢貴¹, 岡 昂徹¹, 丸山 伸伍², 長谷川 健¹Kyoto Univ.¹, Tohoku Univ.²°Hayato Nakajima¹, Nobutaka Shioya¹, Takayuki Oka¹, Shingo Maruyama², Takeshi Hasegawa¹E-mail: nakajima.hayato.63z@st.kyoto-u.ac.jp

有機半導体材料は、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。溶液プロセスを用いる場合、有機分子の溶解性を上げるためにアルキル側鎖を導入することが多い。一般的に、アルキル側鎖の影響により結晶相に加えて液晶相を発現することが知られており、その相転移挙動はアルキル鎖長に大きく依存する[1]。例えば、本研究で着目する 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) にアルキル側鎖がついた誘導体である PTCDI- C_n (Fig. (a)) は、示差走査熱量 (DSC) 測定により液晶相を有することが報告されている[2]。しかし、液晶相での分子凝集構造は未解明である。

本研究では、PTCDI- C_n ($n = 8, 13, 18$) の相転移挙動を分子凝集構造に基づいて明らかにするために、赤外分光 (IR) と X 線回折 (XRD) による温度可変 in-situ 測定を行った。PTCDI- C_{13} 粉末試料の XRD による測定結果から、120, 170, 200°C 付近で回折パターンに明確な変化が観測された。この回折パターンの変化は、既報の DSC の測定結果に基づいて、複数の異なる結晶相 (Cr1, Cr2) および液晶相 (LC1, LC2) に関連する相転移に帰属される。また、IR スペクトルの測定結果から、加熱に伴うアルキル側鎖の CH_2 対称伸縮振動 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) および逆対称伸縮振動 ($\nu_a(\text{CH}_2)$) バンドの高波数シフトが観測された (Fig. (b))。これはアルキル鎖が加熱により無秩序な構造へと溶融することを意味しており、高温領域で液晶相を形成していることの分光学的証拠の一つである[1]。発表では、アルキル鎖長の異なる PTCDI 試料を比較検討することで、アルキル鎖が相転移に与える影響について議論する。

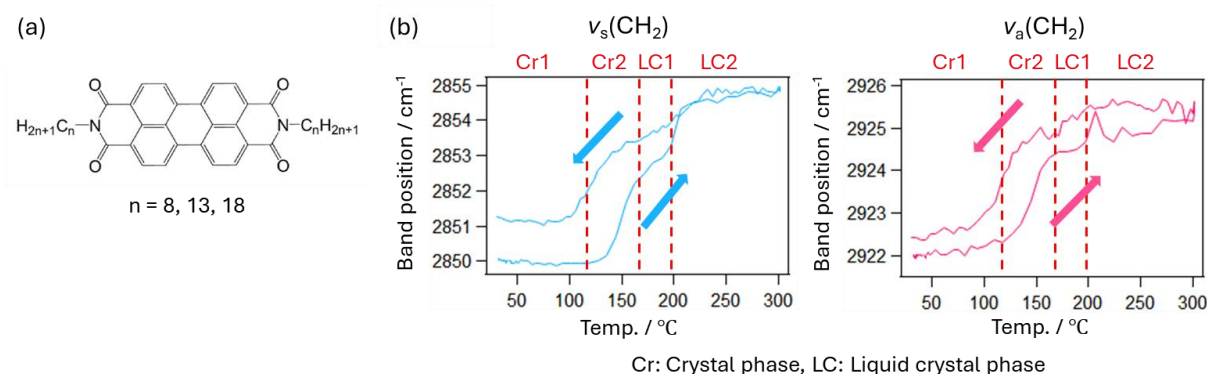


Fig. (a) Chemical structure of PTCDI- C_n . (b) Temperature-dependent shifts of the $\nu_a(\text{CH}_2)$ and $\nu_s(\text{CH}_2)$ bands in PTCDI- C_{13} measured by IR attenuated total reflection spectroscopy.

References

- 1) T. Oka, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **129**, 4806 (2025)
- 2) K. Vasseur, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **129**, 7824 (2007)

電圧印加によるリエントラント液晶の基板-液晶界面粘弾性変化

Voltage-Induced Interfacial Viscoelasticity Changes in Reentrant Liquid Crystals

静岡大院総合¹, °金井準¹, 松原亮介¹, 久保野敦史¹

Shizuoka Univ.¹, °Jun Kanai¹, Ryosuke Matsubara¹, Atsushi Kubono¹

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

【緒言】リエントラント液晶は温度降下に伴って、等方(I)相→ネマチック(N)相→スメクチック(Sm)相→ネマチック相→結晶(Cr)相という特徴的な相転移挙動を示す。Sm相よりも低温側のN相はリエントラントネマチック(RN)相と呼ばれており、例えば4-Cyano-4'-n-octyloxybiphenyl (8OCB)と4-Cyano-4'-hexyloxybiphenyl (6OCB)を特定の濃度比で混合すると発現することが知られている。この混合液晶に電圧を印加した際の粘弾性挙動について、バルクではレオメーターを用いた結果が報告されている⁽¹⁾が、基板-液晶界面の配向状態がバルク中の物性に影響を与えることを考慮すると、界面近傍の粘弾性についても検討する必要がある。本研究では、電圧印加による界面近傍における粘弾性変化について、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いた測定結果から検討した。

【実験方法】RN相を示す液晶試料として8OCBと6OCBの混合液晶(質量濃度比75:25)を用い、QCM法により共振周波数 f と共振抵抗 R を測定した。ここで、片方の基板として水晶振動子に配向膜を成膜し水晶振動子のずり振動方向と平行にラビング処理を施したものを用いた。この基板と同様に配向処理したITO付きスライドガラスを対向基板として用い、カプトンフィルム(12.5 μm 厚)をスペーサに用いてサンドイッチセルを作成した。液晶を等方相で注入したのち、70°C(N相)、45°C(Sm相)、25°C(RN相)で1 kHz, 3 Vの矩形波の電圧を印加した際の f と R の変化を測定した。

【結果と考察】Fig. 1-(a), (b)に、N相、Sm相、RN相で3 Vの電圧を印加した際の f と R の変化を示す。なお、電圧印加前の値を0としており、 f は弾性体の質量増加と流体の粘性(抵抗)増加に伴い減少するため、 R と変化の方向が揃うように $-\Delta f$ としている。

水晶振動子のずり振動方向に平行な分子が電圧印加により立ち上がるため、Miesovicz粘性係数を考えればどの温度についても ΔR は増加するが、Sm相で変化量が小さいのは層的顺序により分子が動きづらく、配向変化が小さいためだと考えられる。また、 $-\Delta f$ は電圧印加直後に一度増加したのち減少する傾向がみられるが、 ΔR の増加にもかかわらず $-\Delta f$ が減少するのは、界面近傍の弾性体の減少を示唆している可能性が考えられる。講演では、さらに印加する電圧や液晶の配向を変化させた場合の結果も加え、各相における粘弾性の変化について議論を行う。

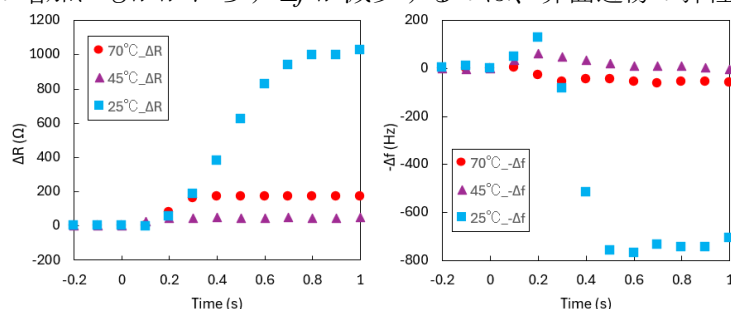


Fig. 1 (a) resonant resistance changes and (b) resonant frequency changes induced by 3 V voltage application at 70°C, 45°C, and 25°C

References

- (1) J. Ananthaiah, M. Rajeswari, V. S. S. Sastry, R. Dabrowski, and Surajit Dhara, *Phys. Rev. E.*, **41**, 011710 (2012).

配向ポリマー複合系を用いた厚い液晶素子における 高精細なプレチルトパターンニング手法

High-precision pre-tilt patterning using aligned polymer composite system in a thick liquid crystal device

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、液晶を用いた波面制御型ビームステアリングや焦点可変レンズ等の動的な光学デバイスの研究が注目を集めている。これらは液晶素子内に屈折率分布(チルト角配向パターン)を形成することで作製可能であるが、光の偏向量や集光性能を得るために素子を厚くする必要がある。しかしながら、これまで報告されてきたプレチルトパターンニング手法は、ほとんどが基板界面からの配向規制力を利用したものであり、厚い素子への応用が困難である。そこで、本研究では液晶バルク中に配向規制力を与えるポリマー構造を埋め込み、厚い素子において高精細にプレチルトパターンニングする手法を提案する。

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 50 μm)に注入した。マスクレス露光装置 (NEOARK, DDB-701-DL4-10L2-NDAJ)を用いて、異なる電界を印加しながら紫外線パターン照射を 50 回に分けて行うことで、図 1 に示すようなプレチルト角がパターンニングされた液晶素子を作製した。パターン露光した約 1.5 mm $\times$ 1.8 mm の長方形の領域では、透過色が徐々に変化する部分と黄土色の縞模様の部分が観察された。次に、ラビング方向に平行な偏光を持つレーザー光(632.8 nm)をパターンニングされた領域に垂直に入射させた。液晶セルを通過したレーザー光の遠視野像をセルの後方に設置したカメラで撮影した。図 2 にセル設置時の遠視野像とセルを設置せずに直進したレーザー光の遠視野像を示す。この像の位置の差から偏向角 $\theta = 0.44^\circ$ でレーザー光が偏向したことが確認された。これは 0.15 mm $^{-1}$ の屈折率勾配が形成されていることを示しており、厚い液晶素子において所望のプレチルトパターンニングが実現できた。

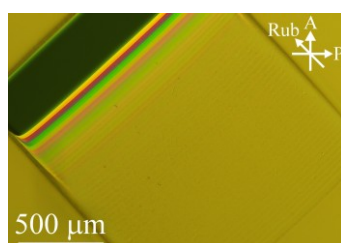


Fig.1 Polarization optical micrograph of the LC device under crossed polarizers.

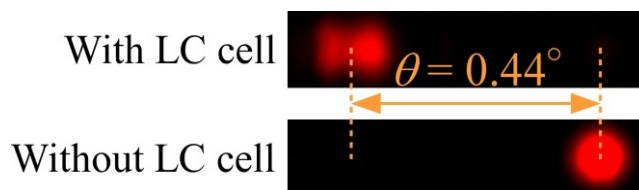


Fig.2 Far-field pattern of the laser spot with and without LC cell.

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。

新規有機配位子 H₄TBACPA を含む Zn-MOF の吸着特性評価

Adsorption Characteristics of Zn-MOF Based on the novel ligand H₄TBACPA

北大院総化¹, 北大院工² ○(M2) 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 (MOFs)とは金属イオンと有機配位子の錯体から成る多孔質材料である。本研究では狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ有機配位子を利用して、広い光学吸収域を有する MOF の構築を目指している。我々は有機半導体材料分子である TPCPA [1]にカルボキシル基を付加した新規の有機配位子 H₄TBACPA と、種々の金属イオンを用いて MOF を合成し、Bi-, Ni-, Zn-MOF の三種類の MOF 単結晶を作製し、第 85 回応物秋季学術講演会ではそれらの結晶構造とバンドギャップエネルギーについて報告した。本発表では、MOF や H₄TBACPA に対する理論計算や Zn-MOF の吸着測定を行った結果から、これらの基礎物性について報告する。

【実験方法】 Bi-, Ni-, Zn-MOF を以前の報告同様、水熱合成により合成した。Zn-MOF は右図に示すように、[101]方向に沿った、大きさ約 0.7 nm のチャンネル (図 1 (a)) と、c 軸に沿った、大きさ約 1.0 nm のチャンネル (図 1 (b)) を持つ。いずれも結晶溶媒として内部に DMF または H₂O を含んでいる。この Zn-MOF に対して、吸着等温線を測定し、表面積と細孔径分布を計算した。Zn-MOF をエタノールに浸し、細孔中の結晶溶媒を除いた後、室温で一晩真空引きを行った。BELSORP-max を用い、温度 77 K で N₂ の吸着を測定した。この結果を図 2 に示す。吸着等温線にはヒステリシスループが見られ、結晶構造の部分的崩壊を示唆している。表面積は 213.5 m² g⁻¹ で、細孔径分布は大きさ 1.20 nm にピークを示した (図 3)。表面積は既報の MOF と比べると小さいが、この細孔の大きさは H₂S や NO などの有害物質を入れるのに適している [2]。発表ではこれらの実験に加え、得られた MOF や副生成物として得られた配位子の塩について DFT 計算により検討した結果を報告する。

【参考文献】

[1] Tanoguchi, H. *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2023**, 5 (11), 6266–6274.

[2] Safdar Ali, R. *et al.*, *Molecules* **2022**, 27, 100.

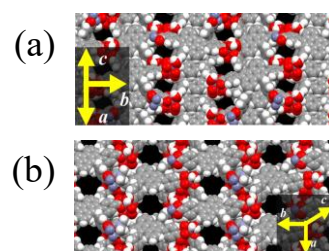


図 1 Zn-MOF の細孔 (a) [101]方向に沿ったもの (b) c 軸に沿ったもの

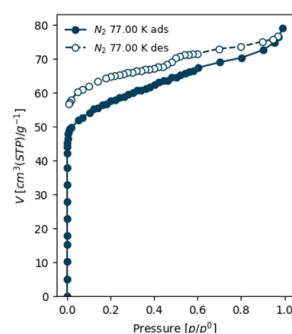


図 2 Zn-MOF の吸着等温線

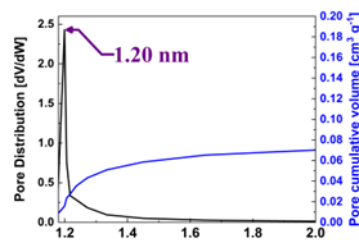


図 3 Zn-MOF の細孔径分布

ヨウ化ドデシルアンモニウム薄膜のエージングによる構造変化

Structural Change of DDAI Thin Films by Aging

東北大院工¹ ○(D)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、ペロブスカイト太陽電池では高い大気安定性を示す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合成と薄膜化を報告してきたが^[2]、DDAI そのものに関する研究は限られており^[3]、特に薄膜化については昨年度の当学会での我々の報告が初めてであった^[4]。一方で、我々は、蒸着後の DDAI 薄膜を大気中で保管すると層間距離が異なる別の相へと変化するエージング効果を確認しているが、その詳細な起源やメカニズムについては未解明である。そこで、本研究では、真空蒸着法により作製した DDAI 薄膜のエージングによる構造変化に及ぼす保管雰囲気の影響について調査した。

【実験】両面研磨 Si(100)基板上に室温蒸着した DDAI 薄膜試料に対して、大気、真空、N₂、O₂、CO₂ および H₂O 雰囲気中にそれぞれ室温で一晩静置するエージング処理を行った。処理後の試料は速やかに室温・大気中での X 線回折 (XRD) 測定によりその構造変化を評価した。

【結果と考察】Fig. 1(a)に、DDAI 薄膜試料の作製直後と大気中でのエージング処理後の XRD パターンを示す。作製直後では、2.91 nm の層間隔に対応する 00_l 回折ピークが観測された (以下、as-depo 相)。一方、エージング後では、as-depo 相が消失し、2.51 nm の層間隔に対応する 00_l 回折ピークが出現した (以下、エージング相)。この試料を窒素中で 50°C 加熱した後に、室温まで冷却したところ、層間隔 (2.94 nm) が as-depo 相に近い構造へと変化した (Fig. 1(b))。この結果は、エージングによる構造変化が可逆的なプロセスであることを示唆している。一方、真空、N₂、O₂、CO₂ 雰囲気下でエージング処理した DDAI 薄膜試料では変化が確認されなかったのに対して、H₂O 雰囲気下ではエージング相が出現した (Fig. 2)。この結果は、エージングによる構造変化の主な要因が大気中の水分であることを示唆している。当日は、エージング相の構造と形成過程についても詳細に議論する。

【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] 阿部ほか, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-P05-24 (2024).

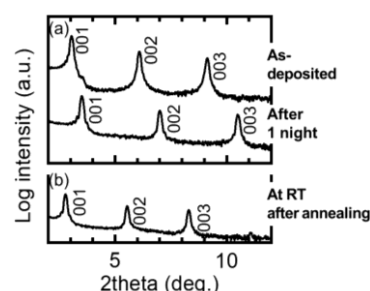


Fig. 1. XRD patterns of DDAI thin films measured at room temperature: (a) as-deposited and aged samples, and (b) the aged sample after 50°C annealing.

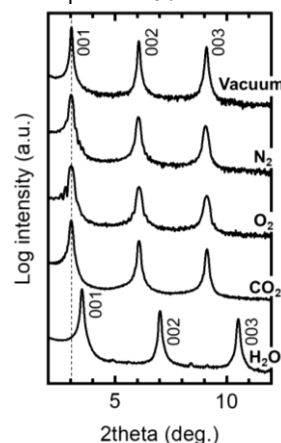


Fig. 2. XRD patterns of DDAI thin films stored for one night under different environments: vacuum, N₂, O₂, CO₂, and H₂O atmospheres, respectively.

酵素分解可能な DNA 薄膜における作製条件の最適化

Optimization of fabrication conditions for enzymatically degradable DNA thin films

城西大理 ○(M1)後藤 明, ティティ レイ, 森田 勇人, 阪田 知巳

Josai Univ. °Akira Goto, 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で環境中(海域)に長期滞留し, これを水生生物が摂取し, 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⁽¹⁾, その作製について検討を行っている。本報告では, 前回報告したサケ精液由来の DNA ペーストを用い, バイオプラスチックの作製条件の最適化を検討したのでその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 を加えることで DNA/グルタルアルデヒド水溶液を調製した。上記溶液を 80℃で 5 h. 加熱することで, DNA ペーストを得た。次に, スライドガラスを基板としてスピコート法(最大回転数 2000 rpm ; 50 sec.) による成膜を行い, 70℃で所定時間バークすることにより DNA 薄膜を得ることとした。このとき, バーク時間の最適化を図るため, この薄膜を約 5 mm 角に切断し, 10 mL PBS(pH=8.0)溶液(以下, リンス液)の中に 2 分間浸漬し, 浸漬後の吸光度@267 nm(DNA 薄膜を溶かした際得られる吸収スペクトルのピーク)を測定した。その結果, 21 h. バーク処理した DNA 薄膜において吸光度がほぼ零, つまり DNA 薄膜からの溶出がほとんど

なかったことからバーク時間は 21 h. が最適であることが分かった(Fig. 1)。バーク後の DNA 薄膜をリンス液の中に所定時間浸漬し, 水洗・乾燥することにより, 最終的な DNA 薄膜を得ることとした。このリンス時間の最適化を図るため, 20, 21, 22 h. バークを行った DNA 薄膜を先ほどと同様, 約 5 mm 角に切断し, 10 mL リンス液に所定時間浸漬した。その後, 上澄み液を採取し, 吸光度@267 nm を測定した。その結果, バーク時間に依らず 6 h. 以降は一定の値をとった。よって, リンス時間は 6 h. 以上を要することが分かった(Fig. 2)。

【参考文献】(1) *Scientific Reports.*, 2022, **12**, 7423.

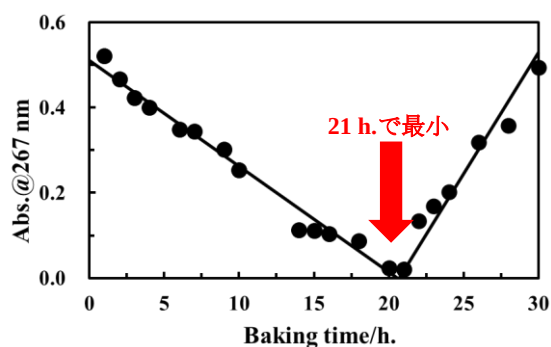


Fig. 1 Relationship between bake time and absorbance of DNA thin film.

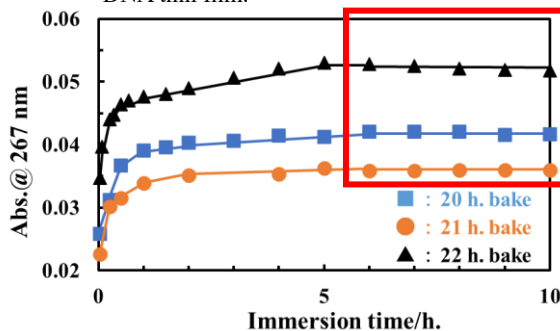


Fig. 2 Relationship between rinsing time and absorbance of DNA thin film.

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

[8a-N307-1~9] 12.1 作製・構造制御

[8a-N307-1]

自作液中AFMを用いた種々の有機溶媒中における原子分解能計測の実現

○越後 奈津子¹、正木 南萌¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

[8a-N307-2]

有機単分子膜を粘着層に用いた金薄膜の結晶構造評価

○服部 吉晃¹、張 益仁¹、北村 雅季¹ (1.神戸大院工)

[8a-N307-3]

Influence of O₂ on the Fabrication of Ultra-High-Barrier SiN_x Films via Solution Processing○Luyang Song¹, He Sun¹, Yoshiyuki Suzuri¹ (1.Yamagata Univ.)

[8a-N307-4]

液晶性C₈-BTBT-NHCOC₁₄H₂₉薄膜の異なる液晶相における先行膜成長挙動の観察○(M1)祖父江 駿也¹、三部 宏平¹、相澤 啓太¹、庄司 衛太¹、武田 貴志²、出倉 駿^{1,3}、佐藤 鉄^{1,3}、芥川 智行^{1,3}、丸山 伸伍¹、神永 健一¹、松本 祐司¹ (1.東北大院工、2.信州大院総合理工、3.東北大多元研)

[8a-N307-5]

核形成誘起層を利用したC8-BTBT 薄膜の液晶層からの結晶成長制御

○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)

[8a-N307-6]

紫外線リソグラフィを用いたPDMSナノ薄膜の基板上パターン形成

○岡本 創¹、高橋 陸^{1,2}、大嶋 梓^{1,2}、佐々木 智¹ (1.NTT物性基礎研、2.NTT BMC)

[8a-N307-7]

正孔輸送層にTi₃C₂T_x MXeneを用いた有機フォトダイオードの開発○(D)佐々木 光生¹、石井 良美²、大井 寛崇²、横田 知之¹ (1.東大院、2.日本材料技研)

[8a-N307-8]

BaTiO₃/ポリフッ化ビニリデン複合体における材料組織の定量評価手法の検討○(M1)上田 智輝¹、高木 優香¹ (1.東理大)

[8a-N307-9]

極薄なフッ素樹脂とポリイミドの間に電子トラップ層を挿入することによる水滴発電デバイスの高出力化

○応 葦寧¹、伊東 栄次¹ (1.信州大)

自作液中 AFM を用いた種々の有機溶媒中における原子分解能計測の実現

Atomic-resolution AFM imaging in various organic solvents using laboratory-built AFM

金沢大[○]越後 奈津子, 正木 南萌, 浅川 雅

Kanazawa Univ., [○]Natsuko Echigo, Minamo Masaki, Hitoshi Asakawa

E-mail: natsuko.145@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、無機材料・有機分子集合体から生体分子までさまざまなサブナノメートル分解能計測が報告されてきた。しかし、液中サブナノ分解能 AFM といながらも報告例の多くが水中環境での AFM 計測である。機能性材料やデバイス開発に貢献するためには、観察液体の制限を打破し、さまざまな特徴を持った液体中での高分解能観察を達成することが望まれる。特に有機溶媒は材料合成・化学反応で広く用いられており、原子・分子分解能での計測が期待されるが、その報告例はわずかである。この要因は、これまでの原子分解能 AFM セルが水中計測を前提として設計されており、機械部品や接着材料が有機溶媒との接触による膨潤・溶出や、観察溶液の蒸発を考慮していないからである。そこで、自作液中 AFM 装置の有機溶媒中への溶出・膨潤や溶媒蒸発の問題を解決する新しい設計指針に基づく AFM セルを開発した。

まず光学窓とカンチレバーホルダを担う機械部品群を単一ガラス材料となるように設計変更した。このガラスホルダへ Si 製カンチレバーを固定化するために、広範な有機溶媒に耐性を有する低融点金属(金属合金)を選択した。本来、ガラスと Si は低融点金属の難接着材料であるが、超音波はんだごてを用いた表面処理で実用的な接着強度を達成できた。次に有機溶媒の蒸発を抑制する方法として、これまで密閉空間を形成する方法を検討してきたが、完全な蒸発抑制を実現するには複雑なセル設計が必要であった。そこで本研究では、蒸発量を補うように外部から有機溶媒をシリンジポンプで連続供給する単純な機構による AFM セルを開発した。これらの新規設計コンセプトの有用性を実証するために、開発した AFM セルを用いて汎用有機溶媒である N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中での原子分解能 AFM 計測を行った。モデル表面として用いたマイカのハニカム状結晶構造がサブナノメートル分解能で可視化できており、有機溶媒中における安定した原子分解能 AFM 計測を実現できることを実証した。

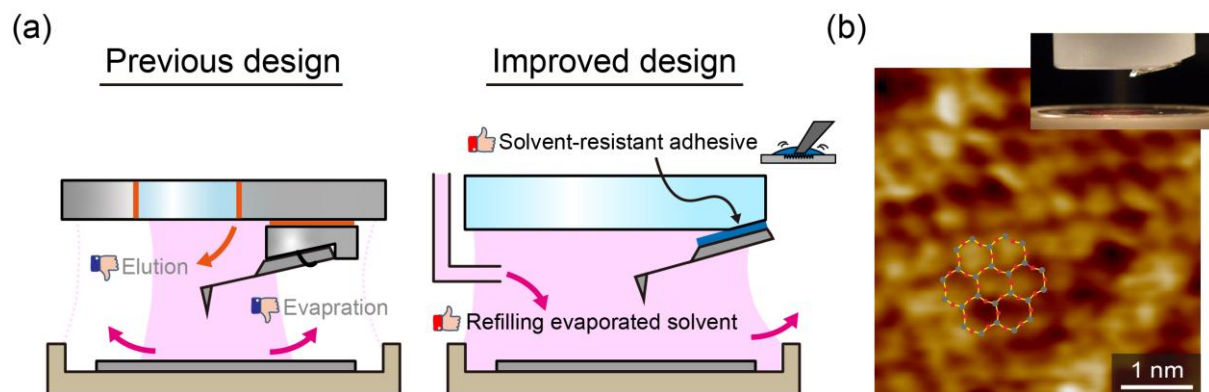


Figure 1. (a) Design of atomic-resolution AFM system for imaging in organic solvents. (b) An AFM image of mica in pure DMF solvent.

有機単分子膜を粘着層に用いた金薄膜の結晶構造評価

Crystallinity of thin gold films formed using an organic monolayer as an adhesion layer.

神戸大院工 °服部 吉晃, 張 益仁, 北村 雅季

Kobe Univ. °Yoshiaki Hattori, Yih-Ren Chang, Masatoshi Kitamura

E-mail: hattori@ceedept.kobe-u.ac.jp

金(Au)は、化学的に安定かつ導電性を有することから、重要な電子材料として広く用いられている。近年では、金の極薄膜の光学特性を利用した応用が注目されており、透明電極、メタマテリアル、プラズモニックデバイスなどの分野で研究が進んでいる。著者らはこれまでに、熱酸化シリコン基板上に約 10 nm の金を蒸着した無反射多層構造基板を用いることで、膜厚が 1 nm 以下の単層 hBN や有機単分子膜を簡便に光学顕微鏡でイメージングする手法を提案してきた[1–3]。しかし、SiO₂上に安定かつ平坦な金極薄膜を形成するのは容易ではなく、一般的に用いられる Cr 粘着層を用いても、150℃程度の加熱で光学特性が変化してしまう耐熱性の課題があった。この課題に対して、著者らは 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(MPTMS, 図 1 上部)による有機単分子膜を粘着層として用いることで、金薄膜の耐熱性を 250℃程度まで向上できることを前回報告した。本研究では MPTMS 上に蒸着された金極薄膜の表面構造と結晶性について検討した。

図 1 下段に、本研究で作製した基板構造の模式図を示す。この構造は、510 nm において反射率が数%となるよう光学設計された無反射多層基板である。113 nm の SiO₂膜を有する熱酸化シリコン基板に、MPTMS を用いて有機単分子膜を形成し、その上に真空蒸着法で 18 nm の Au 薄膜を成膜した。Au は MPTMS のチオール基と化学結合し、接着力が向上する。図 2(a, b)に 250℃で 10 分間アニールした前後の Au 表面の FE-SEM 像をそれぞれ示す。表面構造は加熱により大きく変化したことが観察された。そこで X 線回折(XRD)を用いて結晶性を評価した。図 3(a)は室温での XRD パターンであり、38° に Au の 111 の回折ピークが確認される(*印は Si 基板由来のピーク)。さらに、50℃から 50℃刻みで 350℃まで加熱を行い測定した。図 3(b, c)に 38° および 82° 付近の結果を示す。Au の 111 および 222 の回折ピークの強度がアニール温度の上昇とともに増加し、結晶性が向上することが分かった。特に 150℃付近での変化が顕著であり、これは図 2 で観察された表面構造変化に対応すると考えられる。また、作製した無反射多層基板の耐熱性の上限を調査したところ、反射率としては 350℃まで加熱しても変化はなかったが、300℃以上で加熱した基板表面には光学顕微鏡で観察可能な穴が形成されていた(図 4(a))。これらを AFM で観察した結果、多くが 120° や 240° の内角を有する多角形であった(図 4(b))。この特徴的な形状は、アニールにより結晶性が高まった Au(111)面の三回対称性に起因すると考えられる。

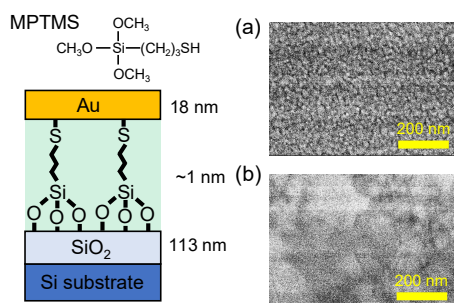


Fig. 1 Schematic diagram of organic adhesive layer.

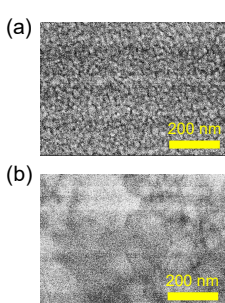


Fig. 2 FE-SEM images before (a) and after (b) annealing at 250 °C.

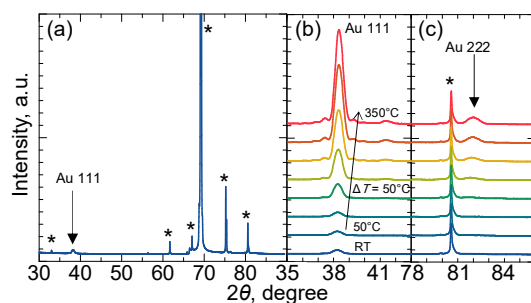


Fig. 3 (a) XRD pattern at room temperature. (b, c) Enlarged views around 38° and 82°.

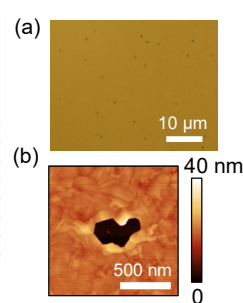


Fig. 4 (a) Optical microscopy image. (b) AFM height image.

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 (21K04195, 24K07606, 24K01585)およびユニコムルタ科学技術振興財団の助成を受けて遂行された。

【参考文献】[1] Y. Hattori, *et al.*, *Nanotechnology*, **33**, 065702 (2022). [2] D. Murata, *et al.*, *JJAP*, **63**, 125502 (2024). [3] Y. Hattori, *et al.*, *Thin Solid Films*, **764**, 139631 (2023).

Influence of O₂ on the Fabrication of Ultra-High-Barrier SiN_x Films via Solution Processing

INOEL, Yamagata Univ., ○Luyang Song, He Sun*, Yoshiyuki Suzuri*

E-mail: songlvyang88@yz.yamagata-u.ac.jp, suzuri@yz.yamagata-u.ac.jp

In recent years, scalable fabrication of ultra-high-barrier films has become increasingly important for flexible electronics like OLEDs and OPVs, which require water vapor transmission rate (WVTR) below 10^{-4} g/m²/day. While vacuum-based techniques (e.g., CVD) offer excellent performance, they suffer from high costs and limited scalability. In contrast, solution-based methods are simpler and more scalable but often yield low-density films due to solvent evaporation. To address this, we developed a photochemical wet process to fabricate PHPS(Perhydro-polysilazane)-based SiN_x films, achieving a WVTR of 1.6×10^{-5} g/m²/day, the best among solution-processed barriers. The process also reduced deposition time to 10 s per layer while maintaining a WVTR of 3.8×10^{-5} g/m²/day.^[1-2] Nevertheless, this process required a pure nitrogen atmosphere, potentially restricting its practicality for mass production. Thus, in this study, we systematically investigate the impact of oxygen on the formation of high-performance SiN_x barrier films via solution processing. Our goal is to elucidate and optimize the underlying reaction mechanisms and to determine the oxygen allowance that still yield ultra-low WVTRs suitable for large-scale fabrication.

To clarify the influence of oxygen in the photochemical reaction of PHPS films, we irradiated samples under varying O₂ concentrations (0–20%) using 172 nm VUV light and analyzed their chemical structure and barrier performance. FTIR spectra (Fig. 1) shows progressive decrease of Si-H and Si-N peaks with increasing O₂ contents, while Si-O related peak is increasing, suggesting heavier oxidation of PHPS under higher O₂ concentrations. WVTR measurements reveal excellent barrier properties maintained up to a certain O₂ concentration but significantly degrade at higher levels. Building on our previous finding that higher VUV intensity enhances film performance,^[2] we further conducted experiments at an elevated VUV intensity, systematically studying the effect of oxygen on WVTR. This work has clarified the importance of balancing atmosphere and VUV irradiation conditions for scalable high-performance barrier films.

[1] Tatsuki Sasaki, et al., Adv. Mater. Interfaces, 2201517 (2022).

[2] L. Song, H. Sun, Y. Suzuri, Adv. Sci. 12, 2415721 (2025).

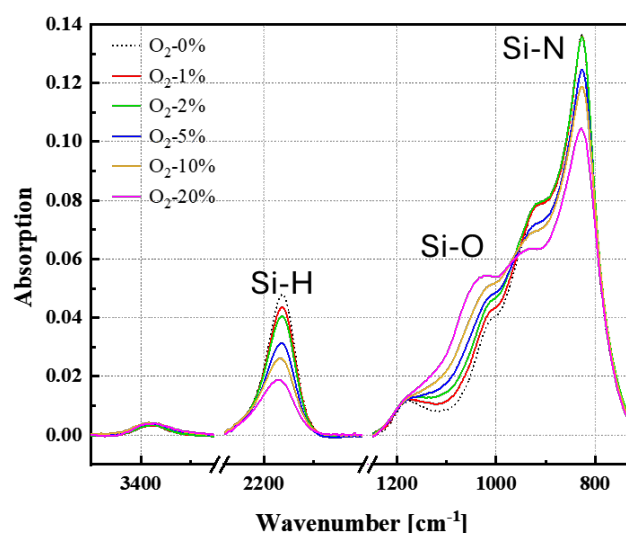


Fig 1. FTIR spectra of PHPS films irradiated with VUV light under varying O₂ concentrations.

液晶性 C₈-BTBT-NHCOC₁₄H₂₉ 薄膜の異なる液晶相における 先行膜成長挙動の観察

¹東北大院工, ²信州大院総合理工, ³東北大多元研

○祖父江 駿也¹, 三部 宏平¹, 相澤 啓太¹, 庄司 衛太¹, 武田 貴志²,
出倉 駿^{1,3}, 佐藤 鉄^{1,3}, 芥川 智行^{1,3}, 丸山 伸伍¹, 神永 健一¹, 松本 祐司¹

Observation of Precursor Film Growth Behavior of Liquid Crystal C₈-BTBT-NHCOC₁₄H₂₉ in Different Liquid Crystal Phases

○Shunya Sobue¹, Kohei Sambe¹, Keita Aizawa¹, Eita Shoji¹, Takashi Takeda², Shun Dekura^{1,3},
Tetsu Sato^{1,3}, Tomoyuki Akutagawa^{1,3}, Shingo Maruyama¹, Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹

¹Graduate School of Engineering, Tohoku University,

²Graduate School of Science and Technology, Shinshu University,

³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

【緒言】液滴が固体基板上で濡れ広がる時、それに伴って、液滴の接触線から先行膜と呼ばれる分子レベルの厚さを有する膜が成長することが知られている^[1]。先行膜の動的挙動について、これまで様々な液体に対して実験が行われてきたが、液晶材料に関する報告は僅少である^[2,3]。そこで本研究では、温度により二つの異なるスメクチック液晶相(SmE 相, SmC 相)を示す有機半導体材料 C₈-BTBT-NHCOC₁₄H₂₉ (Fig. 1, 以下, BTBT 誘導体と称する)の異なる液晶相における先行膜の成長挙動の温度依存性を調査した。

【実験】赤外レーザー蒸着法により、膜厚 80 nm の BTBT 誘導体薄膜を、メタルマスクを介して SiO₂/Si 基板の一部に室温で堆積した。作製した試料について、異なる保持温度における先行膜の成長挙動を、位相シフトイメージングエリプソメトリ(PSIE)^[4]および偏光顕微鏡(POM)を用いてその場観察した。

【結果と考察】Fig. 2 に、BTBT 誘導体薄膜の SmC 相(170°C)における、PSIE 観察結果を示す。2 次元高さマップおよびラインプロファイルから、約 5 nm の一定の厚さを有する先行膜が蒸着領域から生じ、成長する様子が観察された。BTBT 誘導体薄膜の SmE 相においても、同程度の膜厚を有する先行膜の成長が確認された。また、いずれの温度帯においても、先行膜長さ L [μm] は経過時間 t [s] の平方根に比例する関係 $L(t) = \sqrt{Dt}$ (D : 先行膜の見かけの拡散係数[μm²/s])が成立することが明らかになった。さらに、拡散係数 D の値を保持温度 T [°C] に対してプロット(Fig. 3)したところ、両者の間にはどちらの液晶相においてもほぼ線形関係が見出されたが、その傾きは SmE 相のほうが SmC 相に比べ顕著に大きいことが分かった。この違いは、これらの液晶相の間で構造の秩序の度合いが異なることに由来している可能性がある。

【参考文献】[1] M. N. Popescu *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.*, **24**, 243102 (2012). [2] R. Barberi *et al.*, *Europhys. Lett.*, **34**, 349 (1996). [3] 辻田ほか, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C106-4, 2022 年 9 月 20 日. [4] E. Shoji *et al.*, *Langmuir*, **40**, 50, 26509 (2024).

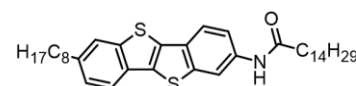


Fig. 1 Molecular structure of C₈-BTBT-NHCOC₁₄H₂₉.

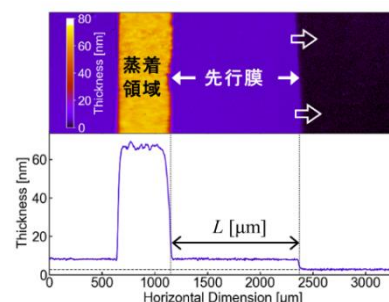


Fig. 2 PSIE height map of precursor film and line profile at 170°C.

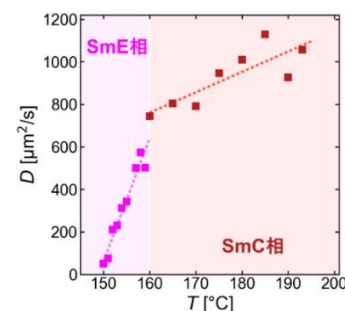


Fig. 3 Temperature dependence of diffusion coefficient of precursor film from POM observation.

核形成誘起層を利用した C8-BTBT 薄膜の液晶層からの結晶成長制御

Crystallization behavior of C8-BTBT thin films

from the liquid crystal state controlled by using nucleation-inducing layer

東北大院工[○](M2) 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に成長させるプロセスの開発が求められている。我々のグループではこれまで、SiO₂/Si 基板上的 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) 薄膜において、ポストアニール時の液晶相からの冷却過程で、基板温度の勾配^[1]や膜厚差^[2]により核発生とその後の結晶成長を制御することで、mm スケールのドメインからなる単結晶性薄膜の作製が可能であることを報告してきた。しかし、実用性の観点から、温度勾配法では特殊な基板ステージが必要であり、膜厚差法では材料の消費量が多く核形成開始までの時間が長いといった課題があった。そこで、本研究では、C8-BTBT の核形成を促進する誘起層を導入し、液晶相からの核形成と結晶化挙動を制御することを目的とした。

【実験方法】Fig. 1 に試料の模式図を示す。今回の実験では、誘起層としてペンタセン薄膜を用いた。熱酸化膜付き Si(100)基板上に赤外レーザー蒸着法を用いて、ペンタセン (1.5 nm, 1 ML 相当) および C8-BTBT (200 nm) を室温、真空下で順次堆積した。その際、蒸着領域を規定するためにメタルマスクを用いた。製膜後、真空チャンバー内に窒素 200 Torr を封入し、この試料を 115℃まで昇温して膜全体を液晶状態にした。その後、107℃まで降温して結晶核形成後、ただちに 109℃まで昇温して結晶成長させた。この結晶化過程を偏光顕微鏡によりその場観察した。

【結果と考察】Fig. 2a-c に 109℃で保持した結晶成長領域におけるその場偏光顕微鏡観察の結果を示す。ペンタセン核形成誘起層領域では、107℃への冷却直後に結晶核が発生し、その後 109℃において 19.9 μm/s の速度で面内方向 (図左方向) に結晶化が進行した。Fig. 2d に示す結晶成長後の偏光顕微鏡観察から、結晶成長領域には直線状のクラックが平行に配列している様子が観察された。このクラックから面内配向を評価^[1]したところ、結晶成長領域全体で面内配向の揃った mm スケールの単一ドメインが形成されていることを確認した。発表当日は、核形成誘起層の構造と C8-BTBT の核形成挙動の関係についても議論する。

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

[2] 中野 他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-D63-7, 2024 年 9 月 18 日。

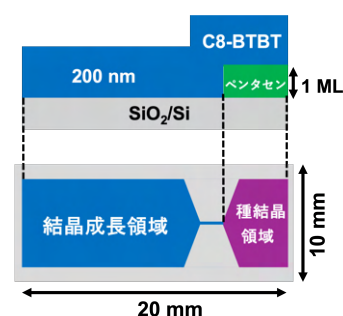


Fig. 1 Schematic illustration of the sample in this study.

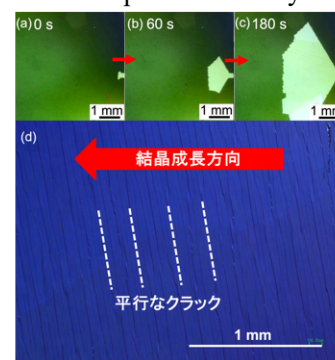


Fig. 2 (a)-(c) In situ POM images of a part of the crystal growth area (near the nucleation area). (d) POM image of a representative part of the crystal growth area.

紫外線リソグラフィを用いた PDMS ナノ薄膜の基板上パターン形成

Patterning of PDMS nanofilms on substrates by UV lithography

NTT 物性基礎研¹, NTT BMC² °岡本 創¹, 高橋 陸^{1,2}, 大嶋 梓^{1,2}, 佐々木 智¹

NTT BRL¹, NTT BMC² °Hajime Okamoto¹, Riku Takahashi^{1,2}, Azusa Oshima^{1,2}, and Satoshi Sasaki¹

E-mail: hajime.okamoto@ntt.com

シロキサン結合 (-Si-O-Si-) により構成される PDMS (polydimethylsiloxane) ポリマーは、柔軟性・安定性・絶縁性・透明性・生体適合性などの優れた特性を備えることから、マイクロ流体デバイス・バイオセンサ・ソフトエレクトロニクス・アクチュエータなど様々な分野において広く利用されている[1]。PDMS は加工性に優れ、スピコート法やドロップキャスト法などにより数 μm ～数百 μm 厚の薄膜形成が可能であるが、近年では、表面修飾性や選択的フィルタ特性などの高い機能応用性を背景に、更に薄い PDMS ナノ薄膜へのニーズが高まっている。しかしながら、薄膜形成のプロセスにおいては粘度の高い前駆体溶液を用いることから、従来技術では 100 nm 未満の PDMS ナノ薄膜を形成することは極めて困難である[2]。このような背景の下、我々は光硬化型 PDMS に対して高分解能マスクレス露光描画装置を用いた紫外線リソグラフィを行うことにより、数 nm ～数十 nm 厚の PDMS 超薄膜を基板上にパターン形成することに成功したので報告する。

本研究のプロセス (Fig. 1) では市販の紫外線硬化型 PDMS (信越シリコン社製 KER-4690-A/B) を用いた。初めにこの高粘度な 2 液混合型前駆体溶液を Si 基板上にスピンドット (7,000 rpm, 50 sec) することにより、4 μm 程の厚さの PDMS を基板上に展開する。次に、LED 光源 (365 nm 波長) を備えた高分解能マスクレス露光描画装置 (NanoSystem Solutions 社製 DL-1000i) を用いてパターン描画を行う。その後、描画した基板をキシレン溶剤に浸すことにより、露光されていない PDMS が溶け、光照射により硬化した PDMS パターンが現像される。ここでポイントとなるのは、描画した PDMS パターン領域の膜厚が露光量に依存する点である。光硬化型 PDMS は硬化に必要な総露光量に閾値を有するため、閾値近傍で露光量を適切に調節することが出来れば、厚さ方向も含めた 3 次元的なパターン制御が可能となる。我々は、焦点深度が極めて浅く ($\sim 0.4 \mu\text{m}$)、高い分解能 ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) を有するマスクレス露光描画装置を用いることにより、厚さ方向の露光量に勾配を設け、これにより、描画した領域における大半の PDMS を硬化させずに現像液で溶解し、数 nm ～数十 nm 厚の硬化した PDMS パターンのみを基板上に残すことに成功した (Fig. 1, inset)。本技術はエッチングなどの加工プロセスが不要な PDMS ナノ薄膜パターンの形成技術であり、今後幅広い用途へ向けた利用が期待される。*本研究は JSPS 科研費 JP25H00747 の助成を一部受けたものです。

[1] I. Miranda *et al.*, J. Funct. Biomater. **13**, 2 (2022), [2] H. Le-The *et al.*, Nanoscale **10**, 7711 (2018).

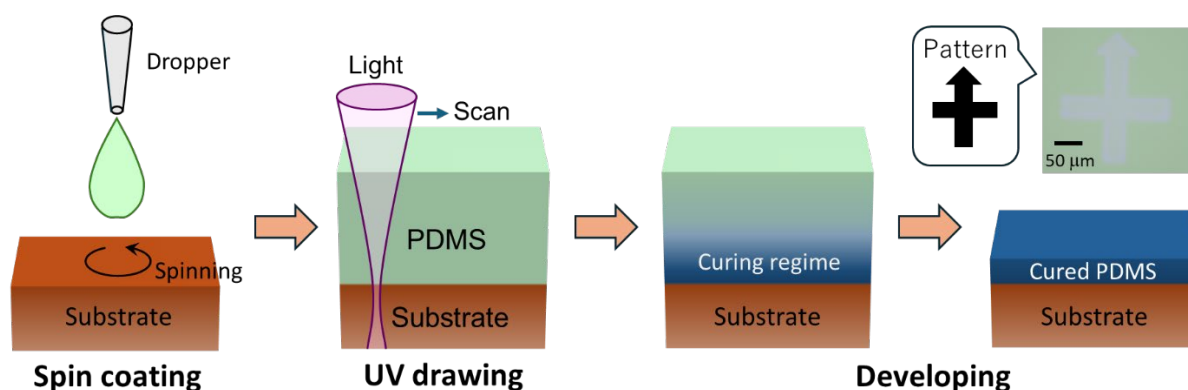


Fig. 1. Conceptual illustration of PDMS nano-thin film formation by UV lithography and (inset) optical micrograph of a patterned PDMS nano-thin film on a Si substrate.

正孔輸送層に $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene を用いた 有機フォトダイオードの開発

Development of organic photodiode

with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene hole transport layer

東大工¹, 日本材料技研², [○]佐々木 光生¹, 石井 良美², 大井 寛崇², 横田 知之¹

Univ. of Tokyo¹, Japan Material Technologies Corporation²

[○]Kosei Sasaki¹, Yoshimi Ishii², Hirotaka Ooi², Tomoyuki Yokota¹,

E-mail: sasaki@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】有機フォトダイオード (OPD) は、軽量かつ柔軟であり、さらに低温溶液プロセスにより大面積成膜が可能であることから、フレキシブルなパルスオキシメータなど次世代ヘルスケアデバイスへの応用が期待されている^[1]。しかし、従来の OPD で正孔輸送層に用いられる PEDOT:PSS は、その材料特性としての酸性および高い吸湿性により、デバイスの長期安定性を損なうという課題があった^[2]。そこで本研究では、PEDOT:PSS に代わる新たな正孔輸送層材料として、表面修飾した $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 分散液の適用を検討し、その特性を評価した。

【実験手法】図 1a に作製した逆型構造の OPD のデバイス構造を示す。まず、ITO 電極上に電子輸送層として ZnO ナノ粒子溶液をスピコート法で成膜した。次に、活性層として PMDPP3T と PC₆₁BM を混合した溶液をスピコート法で成膜することで、バルクヘテロ構造を形成した。その後、正孔輸送層として $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 分散液をスピコートで成膜し、上部電極として銀を真空蒸着で成膜した。

【結果】図 1(b)(c)に作製した OPD の電気特性を示す。作製した OPD は、-2 V の駆動電圧の際に暗電流密度が $3.1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ という低い値を示しており、この値は、正孔輸送層を導入しなかったデバイス ($2.7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) と比較して、約 1/9 に低減された。さらに 850 nm の光を照射した際に、 $7.7 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ の高い光電流を示すことを確認した。さらに、850 nm における外部量子効率を評価したところ、約 0.63 という外部量子効率を示し、正孔輸送層を導入しなかった従来デバイス (約 0.65) と同等の性能を示した。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP23H00173 の助成を受けたものです。

【参考文献】[1] T. Yokota, *Advanced Materials*, 33, 2004416 (2021). [2] K. Kawano, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 20 (2006).

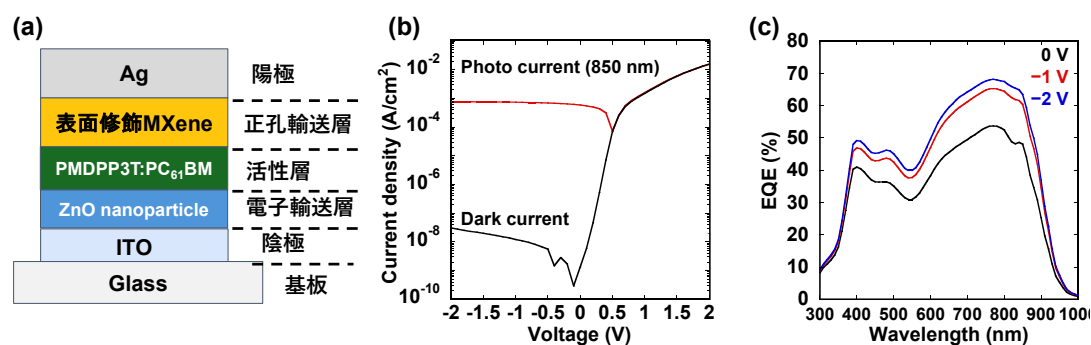


図 1 (a) Device structure (b) J - V characteristics (c) EQE

BaTiO₃/ポリフッ化ビニリデン複合体における 材料組織の定量評価手法の検討

Examination of a Quantitative Evaluation for Materials Organization Morphology in BaTiO₃/Polyvinylidene Fluoride Composites

東理大創域理工¹, °(M1)上田 智輝¹, 高木 優香¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, °Tomoki Ueda¹, and Yuka Takagi¹

E-mail: y-takagi@rs.tus.ac.jp

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は機械的強度、熱的耐性に優れたポリマーである。このような特性を持つ PVDF と高い誘電率を持つチタン酸バリウム(BaTiO₃, BT)などの無機材料を組み合わせることで高い誘電率を得られることが報告されている¹⁾。また、BT フィラー粒子の凝集や粒子群の分散といった材料組織形態が複合体の誘電特性に寄与することが報告されている²⁾。しかし、材料組織形態の定量的な評価に対する報告は未だされていない。他方マルチフラクタル解析はパターン形態、構造、分散などの形態的特徴を評価できる手法として知られている。本研究では BT/PVDF 複合体の SEM 画像に対してマルチフラクタル解析を適用し、材料組織形態を定量的に評価した。また、材料特性との相関について検討した。

粒子径 100 nm, 300 nm, 700 nm (BT-01, BT-03, BT-07) を用いて BT フィラーを作製し PVDF(Kynar741)と 220℃の条件下で 10 rpm, 30 分混練し複合体を作製した。BT フィラーの体積分率は、1~20 vol.%とした。厚膜の作製として、圧力を加える角度を試料の法線方向から 0°, 30°, 60°とし、厚膜を作製した。図 1 は BT-07 15 vol.% /PVDF プレス角 : 0° における SEM 画像である。PVDF 中に点線で囲んだように BT 粒子群の形成が観察された。図 2 に BT-07 5vol.% における $\tau_q - q$ プロットを示した。 $q > 0$ 及び $q < 0$ におけるグラフの傾きから、それぞれ局所的及び大域的凝集エネルギーを算出すること可能である。また、BT-07 5vol.% /PVDF の $F(\alpha) - \alpha$ プロットを図 2 のインセットに示した。いずれのプレス角においても上に凸であることから、プレス角によらずマルチフラクタル性が得られることが分かった。当日はこれらの材料組織形態の評価について詳細な解析結果も含めて発表する。

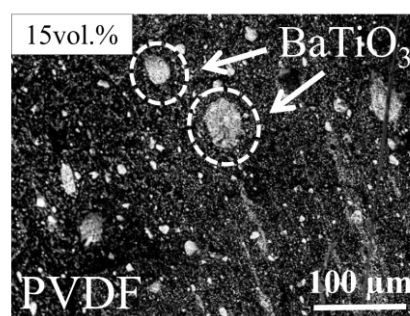


Fig.1 SEM image of BT-07/PVDF.

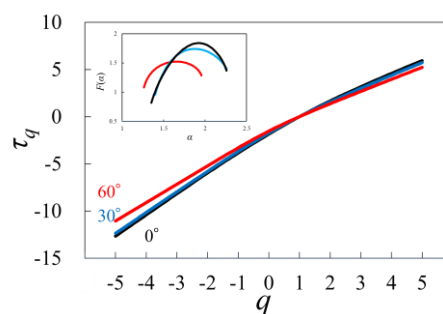


Fig.2 Multifractal $Dq - q$ plot of BT-07 (5 vol.%) dispersed in PVDF matrix.

- 1) P. Barber, et al, *Materials*, **2**, 1697 (2009).
- 2) H.Yamazaki, et al, *J.Jpn.Soc. PowderPowderMetall.*, **69**(2022) 195.

極薄なフッ素樹脂とポリイミドの間に電子トラップ層を挿入することによる水滴発電デバイスの高出力化

Improving the performance of water droplet electricity generator by inserting an electron trapping layer into an ultra-thin fluoropolymer and polyimide film

信州大¹ ○オウ イネイ、伊東栄次

Shinshu Univ.¹ ○Weining Ying, Eiji Itoh

E-mail : 24w2004e@shinshu-u.ac.jp

【はじめに】近年、水滴と誘電材料の間に生じる静電気と摩擦電気を利用した発電（水滴発電）に関する研究が注目されている。従来の水滴発電に関する研究では、高い出力電圧を得るために厚さ 30 μm 以上のフッ素樹脂（PTFE や CYTOP など）が使用されている。しかし、フッ素樹脂を大量に使用することで、PFAS の問題や材料コストが増加し、実用化の弊害となっている。

そこで、本研究では、非フッ素系樹脂を絶縁層としてその上に電子トラップ層と極薄のフッ素樹脂を重ねた（総厚さ 0.5~5 μm ）三層構造の水滴発電デバイス（下部電極 ITO、脂肪族ポリイミド SE812（0.5~5 μm ）、電子トラップ層 WO_3 （10 nm）、フッ素樹脂 CYTOP（数 10nm））を考案し、表面電位および水滴発電の性能（ピーク電圧、電力、エネルギー）と、水滴の滴下回数・体積・高さ・負荷抵抗の関係を調べた。

【実験方法】まず、脂肪族ポリイミド（PI、SE812（日産化学））を、ITO 付きガラス基板（17 mm $\times$ 50 mm）の上にメネスカコート法により 17 mm $\times$ 35 mm の面積となるように塗布した。250 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間のイミド化後、 WO_3 層を真空蒸着法により製膜し、その上に希釈したフッ素樹脂（CYTOP（AGC））溶液を用いて、数 10 nm 厚の CYTOP 膜をメネスカコート法で製膜した。

試料は 45 $^{\circ}$ に傾けた土台に設置し、Fig. 1 に示すように、水滴（10~100 μL ）を 0~80 mm の高さから滴下した。表面電位は、Kelvin プローブ法を用い、ITO 電極を基準として測定した。電圧波形は、Pt 線（直径 0.1mm）を上部電極として、負荷抵抗（ R_L ）に接続し、PC 接続型オシロスコープで測定した。

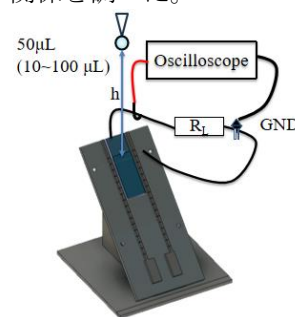


Fig. 1 Schematic illustration of voltage waveform measurement.

【結果と考察】Fig. 2 は、1 μm 厚の PI 単層の試料および 3 種類の積層した試料に対して、20 mm の高さから超純水（50 μL ）を滴下した際の水滴数と表面電位の関係を示す。すべての試料が負に帯電したが、極薄な CYTOP の積層により負電荷が増加することが分かった。さらに、PI 層と CYTOP 層の間に WO_3 を挿入した試料では、表面電位が約 4 倍に増加し、表面電荷密度は約 $-1\text{mC}/\text{m}^2$ と見積られた。これは電子トラップ層 WO_3 が CYTOP から電子を効率的に捕まえて蓄えと考えられる。

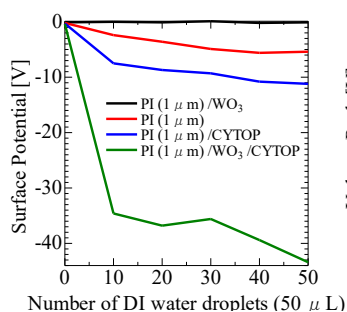


Fig. 2 Effect of the structure of DEG on surface potential.

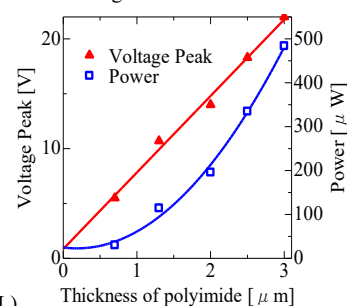


Fig. 3 Thickness dependence of voltage peak and power.

Fig. 3 のように、50 μL の水道水を 40mm の高さから滴下すると（ $R_L=1\text{M}\Omega$ ）、電圧は PI 膜厚に比例し、電力は PI 膜の厚さの二乗に比例して増加し、厚さを数 μm オーダーとすることで 1 滴毎に 10V オーダーの電圧と数 100 μW の電力により LED の点灯を確認した。詳細は当日報告する。

【謝辞】本研究は科研費 No.24K21608 により遂行された。

【参考文献】

- 1) K. Wang, W. Xu, J. Li, H. Zheng, S. Sun, W. Song, Y. Song, Z. Ding, R. Zhang, Y. Sun, H. Zhang, J. Li, Z. Wang, Nano Energy, **111** (2023) 108388.
- 2) H. Wang, Y. Kurokawa, K. Gotoh, S. Kato, S. Yamada, T. Itoh, N. Usami, Jpn. J. Appl. Phys. **62** (2023) SC1032.
- 3) Z. Li, D. Yang, Z. Zhang, S. Lin, B. Cao, L. Wang, Z. Wang, F. Yin, Nano Energy, **100** (2022) 107443.
- 4) H. Zhang, G.Z. Dai, Y.G. Luo, T.X. Xionsong, Y.Y. Liu, M. Gao, P.H. Wang, K. Yin, J.L. Yang, Nano Letters, **25** (2025), 11, 4424-4432

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

[8p-N307-1~15] 12.1 作製・構造制御

[8p-N307-1]

[第13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] 分子を並べる・繋げる・動かす

○久保野 敦史¹ (1.静岡大工)

[8p-N307-2]

AFM-IRによる偏光測定で解明する熱転化型ベンゾポルフィリン薄膜の局所分子配列

○(DC)岡 昂徹¹、塩谷 暢貴¹、上野 創¹、山内 光陽¹、山田 容子¹、長谷川 健¹ (1.京大化研)

[8p-N307-3]

液中3D-AFMを用いた含水有機溶媒/固体界面における溶媒和構造の理解

○正木 南萌¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

[8p-N307-4]

分子振動の赤外共鳴励起による結晶多形の選択的制御

○(M2)奥崎 紗矢^{1,2}、シャルマ アビナブ¹、田中 拓男^{1,2}、矢野 隆章^{1,2} (1.徳島大pLED、2.理研)

[8p-N307-5]

低温プラズマによるマンニトールの結晶多形変化

○渡邊 良輔¹、服部 良一²、原口 祐哉¹、久米田 博之³、早瀬 元⁴、香取 浩子¹、村岡 貴博¹、佐藤 伸一⁵、齋尾 智英²、吉野 大輔¹ (1.農工大、2.徳島大、3.北海道大、4.NIMS、5.東北大)

[8p-N307-6]

塗布／乾燥プロセス分離によるD-A型π共役高分子の配向メカニズムの検討

○(M1)岩井 誠至¹、小山 政俊¹、前元 利彦¹、藤井 彰彦¹ (1.大阪工大)

[8p-N307-7]

Tc近傍における有機強誘電体薄膜の特異な電気特性の発現メカニズム

○前田 悠介¹、河野 真也¹、日高 芳樹¹、合志 憲一¹、石田 謙司¹ (1.九大院工)

[8p-N307-8]

電気化学反応を用いたプルシアンブルー薄膜表面上へのPdナノ粒子生成と粒径・密度制御

○(M2)森井 亮丞¹、中谷 真人¹、山本 宗昭¹、吉田 朋子¹、尾上 順¹ (1.名大院工)

[8p-N307-9]

亜鉛フタロシアニンナノワイヤの一軸配向制御とドーピングによる物性への影響

○(M2)千代延 祐希¹、小柴 康子^{1,2}、秋山 吾篤^{1,2}、堀家 匠平^{1,2,3}、石田 謙司^{1,4}、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)

[8p-N307-10]

C₆₀(MoO₃)_x複合薄膜の熱電特性に対する電子線照射効果○(M2)阪野 太斗¹、中谷 真人¹、尾上 順¹ (1.名大院工)

[8p-N307-11]

分子薄膜成長において配列ポリテトラフルオロエチレン基板表面が示す一軸配向誘起力とJ会合誘起力の相関

○田中 利彦^{1,2}、青山 哲也¹、余 健^{1,3}、村中 厚哉¹、石飛 昌光⁴、松本 真哉³、山形 豊¹ (1.理研,RAPセンター、2.福島高専、3.横浜国大、4.セントラル硝子)

[8p-N307-12]

H字型 π 共役分子の合成と結晶構造，電子物性の探索

○横倉 聖也^{1,2}、Jeon Suo¹、山本 勇³、水津 理恵³、和泉 廣樹^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院総化、2.北大院工、3.佐賀大シンクロ)

[8p-N307-13]

微細空間領域における円盤状液晶分子の配向と秩序の評価

○(D)鈴木 一世¹、飯野 裕明¹ (1.東京科学大未来研)

[8p-N307-14]

分子混合を用いた立体障害緩和によるキラル有機半導体の層状構造制御

○(M1)多田 有輝¹、二階堂 圭¹、井上 悟²、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.山形大INOEL)

[8p-N307-15]

PtTe₂原子層表面上へのC₆₀のエピタキシャル成長

○中山 泰生¹、関内 峻平¹、村上 凱洋²、服部 寛之¹、クマーラ ロシャンタ³、小金澤 智之³、鶴田 諒平²、山田 洋一²、林 孟凱⁴ (1.東理大創域理工、2.筑波大、3.JASRI、4.台湾国立中央大)

分子を並べる・繋げる・動かす

Aligning, Connecting, and Driving Molecules

静岡大工 ○久保野 敦史

Shizuoka Univ., Atsushi Kubono

Email: kubono.atsushi@shizuoka.ac.jp

有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 (M&BE) は、私にとって研究者としての基盤を築けた場であり、その分科会から業績賞という栄えある賞を賜ったことは、誠に光栄の至りである。一方で、歴代受賞者の業績を考えると、自身の受賞には戸惑いを禁じ得ない。いただいた栄誉に恥じぬよう、今後も初心を忘れず研鑽に努めていく所存である。ここで、分科会への貢献という観点からこれまでの歩みを振り返ると、研究、管理運営、そして後進の育成という三つの側面を意識しながら取り組んできたと言える。本講演では、本分野の先達諸氏ならびに日頃よりご支援を賜っている皆様への感謝と敬意を込めて、これまで携わってきた活動の概要を紹介する。

まず研究面では、分子を並べ、繋げ、動かすこと、すなわち有機薄膜および液晶の高次構造制御に関する研究に取り組み、特に成膜温度や外場（偏光紫外光、電場など）による高次構造の制御・変調に挑戦してきた。また、薄膜形成過程の解析と理論的検討を行い、基板温度や表面状態などの蒸着条件による分子配向の変化を、分子間および界面との異方的相互作用の観点から明らかにしてきた。なかでも、水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いた層状成長の観察や平均滞在時間の算出は、自身にとっても印象深い研究である。さらに、八瀬清志先生のもと、同世代の研究者とともに『分子の薄膜化技術』（コロナ社, 2020）を上梓できたことは、とりわけ喜ばしい出来事であった。加えて、QCM を液晶研究へ応用する中で、界面における液晶の固体的挙動を見出すこともできた。これらの成果は、ひとえに学生諸氏の尽力、ならびに諸先輩方や研究仲間からの助言の賜物であり、ここに深甚なる謝意を表したい。

不得手な管理運営においては、M&BE 分科会の一般幹事・常任幹事、さらには幹事長を拝命し、M&BE 国際会議などの企画・運営にも携わる機会を頂いたが、どれも若手研究者の方々の支えなしでは決して成り立たなかったことを強調したい。この場を借りて心より感謝申し上げる。

後進の育成に関しては、「分子工学若手夏の学校」およびその発展形である「有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会」に、創設者である八瀬先生のもと、学生、若手、そして“雇われ校長”として 30 年以上にわたり関わってきた。本企画が学生・若手とベテランとを繋ぐ貴重な場として機能し、輩出してきた多数の優れた人材が産官学において活躍していることは特筆に値する。この取り組みこそが、自分にとって最も誇るべき業績なのかもしれない。

こうしてあらためて自身の歩みを振り返ることで、多くの方々に支えられてきたことを再認識するに至った。そのご恩に報いるために、本分野のさらなる発展に貢献するべく、分子だけではなく研究者自身も、並んだり、繋がったり、動きたくなったりできるような環境づくりに、微力ながら尽力していきたい。今後とも、変わらぬご指導とご鞭撻を賜れば幸いである。

AFM-IR による偏光測定で解明する 熱転化型ベンゾポルフィリン薄膜の局所分子配列

Nanoscale Molecular Arrangement in Thermally Converted Benzoporphyrin Thin Films Revealed by Polarized Spectroscopy Using AFM-IR

京大化研¹ ○岡 昂徹¹, 塩谷 暢貴¹, 上野 創¹, 山内 光陽¹, 山田 容子¹, 長谷川 健¹
ICR., Kyoto Univ.¹ ○(DC)Takayuki Oka¹, Nobutaka Shioya¹, So Ueno¹, Mitsuaki Yamauchi¹,
Hiroko Yamada¹, Takeshi Hasegawa¹

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

薄膜中での前駆体の転化反応を利用する前駆体法は、有機溶媒に対して難溶性を示す材料を塗布製膜する際に有用である¹。例えば、塗布製膜されたビスクロポルフィリン (CP) を熱アニールすることで、溶解性の低いベンゾポルフィリン (BP) の薄膜を得ることができる (Fig. 1a)²。この手法を実用化させるためには、薄膜中での反応メカニズムの解明が求められる。この反応は複数の中間体を経由することが計算化学や熱分析によって示唆されているが、薄膜中での中間体と BP の構造分布を調べた研究例はない。これまでの研究で我々は薄膜中で中間体と BP が局所的なドメインを形成することを発見し、その構造分布をナノメートルオーダーで初めて解明した。原子間力顕微鏡 (AFM) 画像中でナノスケール領域の赤外 (IR) スペクトルを測定する AFM-IR を用いることで、BP がプレート状のドメインを形成する様子を捉えた。ただし、このプレート状ドメイン中での分子配列は未解明であった。

本研究では、金基板上に作製した BP のプレート状ドメインに対して、AFM-IR を用いた局所偏光 IR スペクトル測定を行った。その結果、p 偏光ではベンゾポルフィリン骨格の CH 面外変角振動 ($\gamma(\text{CH})$) バンドが NH 面内変角振動 ($\delta(\text{NH})$) バンドに対して非常に強く観測され、s 偏光ではその挙動が逆転した (Fig. 1b, c)。s 偏光が基板面内方向、p 偏光が基板面直方向の振動モードを励起することを考慮すると³、この結果はベンゾポルフィリンの π 共役平面が基板に対して水平に配向していることを示唆する。このように、本研究では中間体と BP の分布マッピングにとどまらず、BP の特徴的なプレート状ドメイン中での局所的な分子配向を初めて解明した。

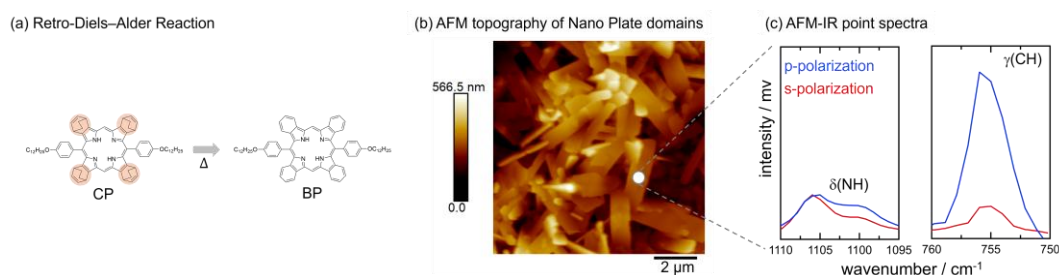


Fig. 1 (a) Retro-Diels-Alder Reaction from CP to BP, (b) AFM topography and (c) AFM-IR point spectra of a BP film.

Reference

[1] Yamada, H., et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93 (10), 1234. [2] Ueno, S. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202425188. [3] Hinrichs, K. et al., *Appl. Spectrosc.* **2018**, 72 (6), 817.

液中 3D-AFM を用いた含水有機溶媒/固体界面における溶媒和構造の理解

Solvation structure at water-containing solvent/solid interfaces investigated by 3D-AFM

金沢大 °正木 南萌, 浅川 雅

Kanazawa Univ., °Minamo Masaki, Hitoshi Asakawa

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

液中で原子分解能を有する原子間力顕微鏡 (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を実空間分布で可視化できる。液中 3D-AFM の多くの報告例が水中計測であるが、有機溶媒やその混合液と固体との界面における溶媒和構造の理解は、広範な機能性材料の設計・合成やデバイスの開発に貢献することが期待される。近年、我々は自作 3D-AFM 装置の新たな設計により化学薬品耐性の大幅な向上を実現し、有機溶媒中であっても安定した原子分解能 AFM 計測が可能であることを報告してきた。一方、複数の成分からなる混合液と固体との界面でどのような溶媒和構造が形成されるのか、十分に検討されたことはなかった。

そこで本研究では、水を混合した有機溶媒と固体の界面で形成される溶媒和構造を液中 3D-AFM で可視化し、水/有機溶媒混合系の含水率が溶媒和構造に与える影響を理解することを目指した。汎用溶媒である N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) をモデル有機溶媒として選択し、溶媒和構造を可視化した結果、含水率によって溶媒和構造の 3 次元分布が変化することが分かった。例えば、含水率 30 wt% DMF とマイカとの界面では、超純水中で可視化される層状構造の溶媒和に加えて、局所的に層状構造が乱れた不均一な界面構造が存在することが分かった (Fig. 1b)。これは高密度に負電荷を有するマイカと水分子の相互作用が強いため、含水率 30 wt% であっても水中と同様な層状の溶媒和が形成されるが、水-DMF 分子間にも形成される水素結合によって一部乱れた構造が存在する可能性が高い。今後、含水有機溶媒に限らず様々な混合液と固体との界面における溶媒和構造の理解が進めば、結晶成長制御や固体表面反応など固液界面現象の理解が大幅に進展し、新規の機能性材料やデバイス開発に貢献できる。

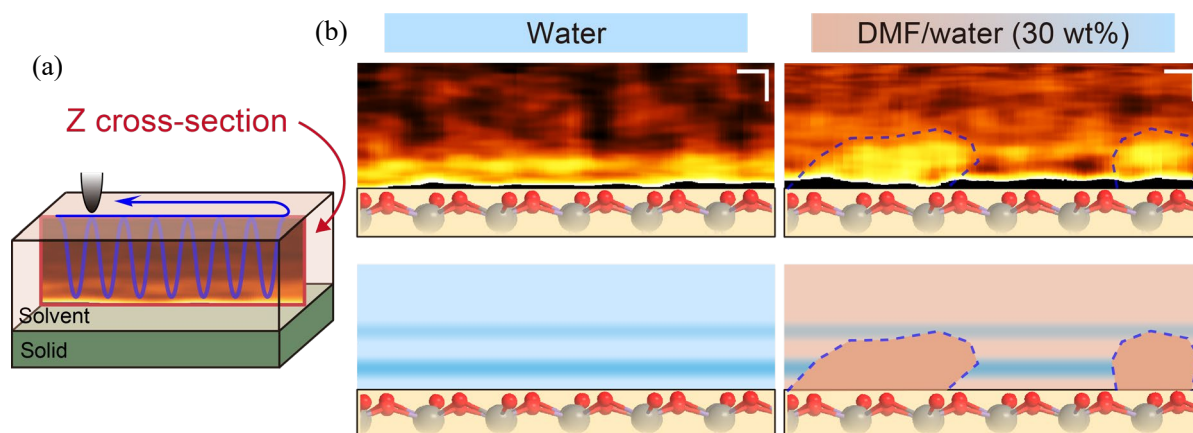


Fig. 1. (a) 3D-AFM imaging at solid/liquid interfaces. (b) Z cross-sections of 3D-AFM images taken at mica-water and mica-DMF/water (30wt%) interfaces. Size of scale bars is 0.2 nm.

分子振動の赤外共鳴励起による結晶多形の選択的制御

Control of Crystal Polymorphism via Infrared Resonant Excitation of Molecular Vibrations

徳島大 pLED¹, 理研² ○(M2) 奥崎 紗矢^{1,2}, Abhinav Sharma¹, 田中 拓男^{1,2}, 矢野 隆章^{1,2}

Tokushima Univ.¹, RIKEN², °Saya Okuzaki^{1,2}, Abhinav Sharma¹, Takuo Tanaka^{1,2}, Taka-aki Yano^{1,2}

E-mail: yano.takaaki@tokushima-u.ac.jp

結晶多形の制御は、結晶形態に伴う溶解性や安定性の差異が薬効に直接影響を及ぼすため、特に医薬品開発において極めて重要な課題である。一般に多形結晶は、溶液の冷却晶析、溶媒蒸発、溶媒置換法などの多様な晶析手法を用いて得られるが、これらの従来手法では特定の多形を選択的に制御することが困難である。本研究では、分子内の特定官能基の振動モードを中赤外光で選択的に励起することによって、結晶多形制御を実現した。特に、振動励起によって分子間水素結合ネットワークやコンフォメーションのエネルギー準位を変調することにより、熱平衡とは異なる構造選択性を誘導した。

本実験には、抗 HIV 薬に用いられているリトナビル(Fig. 1a)を試料として用いた。Fig. 1b は粉末状リトナビルの赤外吸収スペクトルを示しており、N-H 変角モード(1492 cm^{-1})および C=O 伸縮モード(1660 cm^{-1})の波数の赤外光を選択的に照射した。Fig. 1c に示すように、反射型顕微鏡用対物レンズ(倍率: 15 倍、NA: 0.3)を用いて、線幅 1 cm^{-1} 以下の中赤外量子カスケードレーザー(Quantum cascade laser: QCL)をリトナビル溶液(濃度 15 mg/ml 、溶媒: エタノール)に集光照射し、基板上への結晶析出を試みた。その結果、Fig.1d に示すように、赤外光を照射した領域付近に結晶の析出が確認された。また、析出した結晶を顕微ラマン分光法を用いて分析したところ、選択励起する分子振動モードに依存して析出する結晶多形が異なることがわかった。これらの結果および波長選択による結晶多形制御の詳細については、当日の発表で議論する。

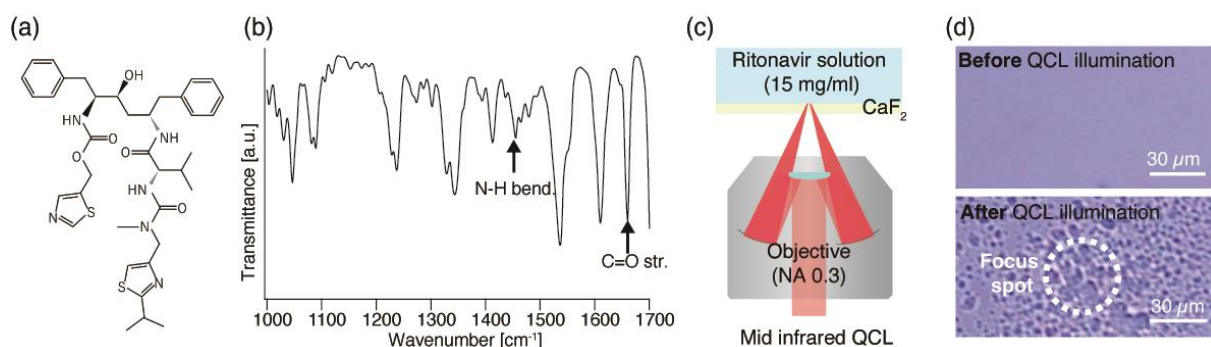


Figure 1 (a) Molecular structure of ritonavir. (b) FTIR spectrum of powdered ritonavir. (c) Schematic of local infrared excitation using a mid-infrared QCL focused through a reflective objective lens onto a ritonavir solution. (d) Optical microscope images before and after infrared irradiation, showing selective crystallization at the irradiated region.

低温プラズマによるマンニトールの結晶多形変化

Crystal polymorphic changes in mannitol induced by low-temperature plasma

農工大¹, 徳島大², 北大³, NIMS⁴, 東北大⁵ °渡邊 良輔¹, 服部 良一², 原口 祐哉¹,
久米田 博之³, 早瀬 元⁴, 香取 浩子¹, 村岡 貴博¹, 佐藤 伸一⁵, 齋尾 智英², 吉野 大輔¹
TUAT¹, Tokushima Univ.², Hokkaido Univ.³, NIMS⁴, Tohoku Univ.⁵, °Ryosuke Watanabe¹,
Yoshikazu Hattori², Yuya Haraguchi¹, Hiroyuki Kumeta³, Gen Hayase⁴, Aruga Katori¹, Takahiro
Muraoka¹, Shinichi Sato⁵, Tomohide Saio², Daisuke Yoshino¹

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

プラズマは物質の第4の状態と呼ばれ、電子、イオン、中性ガスの3種類からなる高エネルギー状態を指す。中でも低温プラズマは電子のみが高温で、雰囲気全体は低温 (<300°C) な非平衡状態を指す。低温プラズマは医学・農業・材料などの分野で、対象物質の物理化学的性質を改変する手法として広く利用されている。本研究では、多形性を有する糖アルコールにプラズマ処理を施し、その結晶特性および分子構造を解析することで、新たな結晶制御技術としてのプラズマの可能性を探った。

マンニトール (MAN) は、安定な α 型・ β 型と準安定な δ 型の三つの結晶多形を持つ糖アルコールである。本研究では、181 mg/mL のMAN水溶液に対し、10 kHz・10.5 kVの交流パルス電圧で生成した低温プラズマを作用させ、結晶構造の変化を検討した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察では、未処理MANは針状結晶を示すのに対し、プラズマ処理後は薄板状構造が集合した形態を示した (Fig. 1(a))。X線粉末回折 (XRPD) パターンは、処理前後で明確に異なるものを示した (Fig. 1(b))。この積分強度比から各多形の組成を算出すると、未処理MANは全て α 型であるのに対し、プラズマ処理MANは95%以上が δ 型を占めていた (Fig. 1(c))。さらに、質量分析スペ

クトルでは、プラズマ処理サンプル中にMAN分子の脱水素化二量体様種 X が検出された (Fig. 1(d))。先行研究によれば、二量体の存在はモノマーの分子パッキングを阻害すると報告されている[1]。本研究では、二量体様種 X がMANの分子パッキングを阻害することで、 δ 型の優先的形成を誘導したと考えられる。

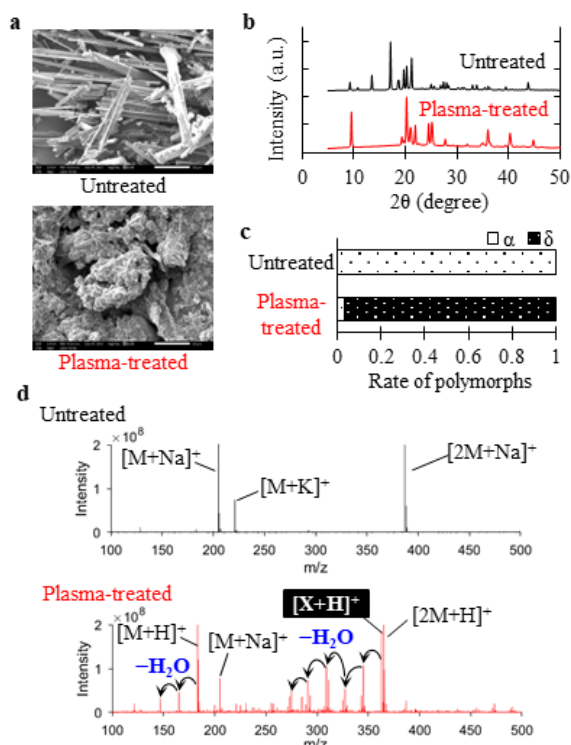


Fig. 1 Structural changes of mannitol before and after plasma treatment. (a) SEM images. (b) XRPD patterns. (c) Rate of each polymorph. (d) Mass spectra.

[1] J. Anwar & P.K. Boateng, JACS 120, 9600-9604 (1998).

塗布／乾燥プロセス分離による

D-A 型 π 共役高分子の配向メカニズムの検討Study on D-A π -conjugated polymer alignment mechanism
by separating coating and drying processes大阪工大, $^{\circ}$ (M1) 岩井 誠至, 小山 政俊, 前元 利彦, 藤井 彰彦OIT $^{\circ}$ Seiji Iwai, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, Akihiko Fujii

E-mail: akihiko.fujii@oit.ac.jp

【緒言】 π 共役系高分子の分子配向状態は電子デバイス特性を左右する重要な要素である。ドナー・アクセプター型 π 共役系高分子 poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-*alt*-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno[3,2-*b*] thiophene)] (PDPP-DTT) は、強い分子間相互作用により製膜過程で凝集化し、特異的な高配向状態を示す^[1]。溶液中の凝集状態は配向特性に影響する^[2]が、分子配向メカニズムについては未だ不明な点が多い。そこで本研究では、溶液の塗布過程と乾燥過程を分離した手法により PDPP-DTT の配向メカニズムの解明を試みた。

【実験】*o*-ジクロロベンゼンを溶媒とした PDPP-DTT 溶液を調製し、バーコード製膜を行った後に一軸掃引加熱機構^[3]にて乾燥を行った(図 1)。薄膜の光学的性質を偏光顕微鏡観察、偏光吸収測定により調べた。また、製膜方向に平行、垂直な直線偏光に対する吸光度 ($Abs_{||}$, $Abs_{\perp}$) から 2D オーダーパラメータ S を求め配向度を評価した。

【結果と考察】濃度 10 g/L の溶液を用い、コーティングバー掃引速度 20 mm/s で作製した薄膜の偏光顕微鏡像と偏光吸収スペクトルを図 2 に示す。 S 値は 0.70 であった。濃度の増加に伴い膜厚は増加したが、配向度は単調に減少した。一方、濃度を固定し、掃引速度を 10–80 mm/s の間で変化させると、配向度は保持されたまま膜厚が増加することがわかった(図 3)。また、乾燥過程の温度やカバープレート掃引速度を変更したが、配向度に変化が見られなかった。以上の結果から、PDPP-DTT の分子配向状態は溶液乾燥過程ではなく溶液塗布過程の時点で発現していることが示唆され、PDPP-DTT の凝集状態と溶液流の方向が配向に寄与すると考えられる。結果の詳細に関しては当日発表する。

【謝辞】本研究の一部は、大阪大学尾崎雅則教授の協力及び科学研究費補助金 (23H01446)、能村膜構造技術振興財団の援助の下に行われた。

[1] Y. Yabuuchi *et al.*, *Adv. Electron. Mater.*, **7**, 2100313 (2021). [2] Y. Minowa *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 50112 (2022). [3] T. Saito *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 050904 (2023).

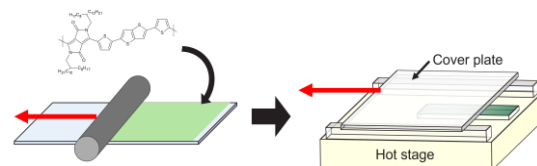


Fig. 1 Schematic illustration of film fabrication process.

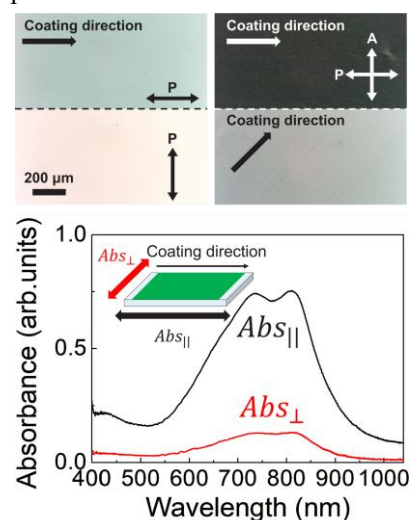


Fig. 2 Polarized microscopic images and polarized absorption spectra of a typical PDPP-DTT film.

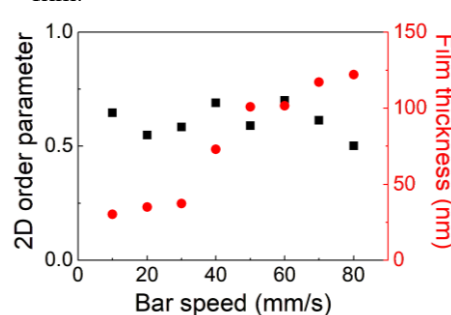


Fig. 3 Coating speed dependences of 2D-order parameter S and film thickness of the PDPP-DTT films.

T_c 近傍における有機強誘電体薄膜の特異な電気特性の発現メカニズム

Anomalous electrical properties of P(VDF-TrFE) films annealed near the Curie Temperature

九大院工, [○]前田悠介, 河野真也, 日高芳樹, 合志憲一, 石田謙司

Kyushu Univ., [○]Yusuke Maeda, Shinya Kawano, Yoshiki Hidaka, Kenichi Goushi, Kenji Ishida

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

【1.緒言】

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)]は、分子を構成するフッ素と水素の電気陰性度の差に起因して自発分極を有し、分極制御により優れた強誘電性/焦電性/圧電性を示す。この強誘電物性は自発分極の秩序構造に由来し、P(VDF-TrFE)では、温度に伴う相転移現象つまり昇温に伴う強誘電相から常誘電相、さらに融解相へと構造転移することが知られている。近年、我々はこれら相転移近傍での分極秩序の制御に注目し、加熱時電場印加により特異な電気特性が観測されることを報告してきた。本研究では、強誘電-常誘電相転移を起こすキュリー点(T_c)近傍の温度領域において、加熱中の電場印加によって誘起される新たな配向分極に着目して詳細な実験的研究を行い、その特異な電気特性の発現メカニズムについて考察したので報告する。

【2.実験方法及び結果と考察】

P(VDF-TrFE)(VDF/TrFE=75/25)薄膜は MEK 溶媒にてスピコート成膜した。PEN フィルム上に下部電極として Al、上部電極として NiCr を積層し、P(VDF-TrFE)薄膜を挟んだキャパシタ構造を形成した。ヒーター内蔵のプローバーステージ上に試料を固定し、任意の電圧値および周波数の三角波電圧を印加して電流密度(J)-電界(E)特性を取得した。測定中の温度は室温から約 120℃の範囲で制御した。

Fig.1 には、測定温度 28℃と 115℃にて観測した P(VDF-TrFE)薄膜の J-E 特性を示す。室温領域で観測される典型的な分極反転挙動とは異なり、第 2 象限および第 4 象限において新たな電流密度ピークが観測された。この現象の詳細を解析するため、正電場領域に限定して J-E 特性を観測した結果を Fig.2 に示す。Fig.2(a)は、第 4 象限ピークのみが観測される電界範囲(0~67MV/m)、(b)には第 1, 4 象限ピークが両方観測される電界範囲(0~200MV/m)で電圧掃引したデータである。Fig.2(a)では電流密度ピークは確認されず、Fig.2(b)では第 1 象限および第 4 象限に明瞭なピークが観測された。これらの結果から、T_c 近傍にて熱的励起された分極乱れが、第 1 象限での高電圧印加により配向分極的に配列制御されるが、電圧低下により 25MV/m 前後で分極秩序が解放され、誘電キャパシタに蓄積された電荷が解放される、すなわち配向分極の生成および消失に対応する電場応答であると考察した。

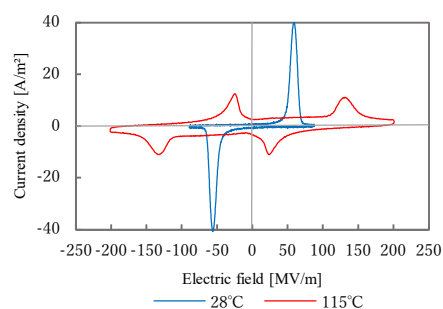


Fig.1 J-E curves of P(VDF-TrFE) films measured at both 28℃ and 115℃.

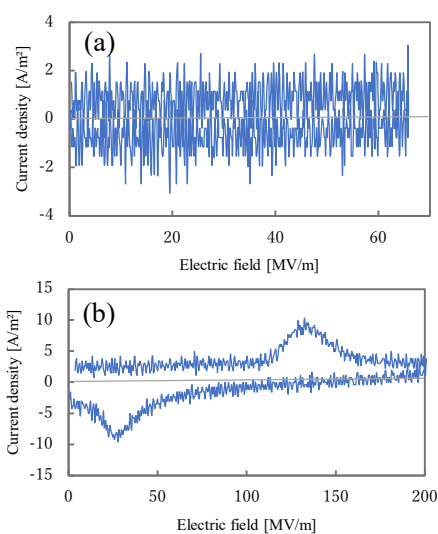


Fig.2 J-E curves P(VDF-TrFE) films measured in the positive electric field region (a)67MV/m and (b)200MV/m near the T_c.

電気化学反応を用いたプルシアンブルー薄膜表面上への Pd ナノ粒子生成と粒径・密度制御

Control of the size and density of Pd nanoparticles formed on PB film surface using electrochemical reaction

名大院工, °(M2)森井亮丞, 中谷真人, 山本宗昭, 吉田朋子, 尾上 順

Nagoya Univ., °R. Morii, M. Nakaya, M. Yamamoto, T. Yoshida, J. Onoe

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

【緒言】白金族元素(PGMs)は医療・電子工学・排ガス処理の諸分野で必要不可欠な金属であるものの, 国内供給を輸入に依存しているため, 高レベル放射性廃液や都市鉱山に含まれる廃棄物由来の PGMs を高効率回収し工業製品として再利用するスキームの確立が必須である. これまで我々は, プルシアンブルー(PB)膜の電気化学反応を利用して 4 成分(Mo, Ru, Rh, Pd)の金属イオン溶液から Pd のみを高選択(98%以上)に表面電析させることで高速回収する技術を開発してきた^[1]. 本研究では, 回収した Pd の触媒応用に向けて, 粒径および密度を制御した Pd ナノ粒子を PB 薄膜表面上に電析させる方法を検討したので報告する.

【実験方法】ITO 基板上に PB コロイド溶液をスピコートすることで膜厚約 200 nm の PB 薄膜を作製し作用極として用いた. PB 作用極, Pt 対極および Ag/AgCl 参照極が配置されたセル内部へ硝酸パラジウム(4 mM/20 mM)が溶解した KCl 水溶液を満たし, ポテンシオスタットによって作用極電位(E_w)をステップ制御することで, Pd ナノ粒子を電析させた. 走査電子顕微鏡(SEM)によって Pd ナノ粒子の面密度および粒径を評価した.

【実験結果】 Fig. 1a に PB 作用極の E_w [V vs AgCl/Ag@3M-KCl] に対する Pd ナノ粒子の粒径(青)および密度(赤)を示す. 4 mM の浸漬液中では(Fig. 1a の□および△), E_w が 0~0.2 V の条件で, 粒子サイズは約 1 μm から 100 nm 以下まで急激に減少し, 面密度は増加した. これは, PB の電気化学的還元による Pd イオンの置換吸着の促進, および, 固液界面における Pd イオンの還元反応が同時進行するため, PB 膜表面における Pd の過飽和度が急激に増加することで, Pd の核形成が急速に進行し, Pd ナノ粒子の密度増加および小径化が起きたと考えられる. また, $E_w < 0$ V の領域では, 電位低下とともに粒子密度はさらに増加し, 4mM の浸漬液中では $E_w = -0.4$ V で飽和するものの(Fig. 1a 赤△), 高濃度(20 mM)の浸漬液中では, 電位低下により粒子密度がさらに 54 個/ μm^2 まで向上した(Fig. 1a 赤○). したがって, 浸漬液の濃度と PB 膜の電位を制御因子としてさらなる高密度化が期待できる. これに対して, 粒径は, 低電位領域においても浸漬液の濃度(4 mM: 青△, 20 mM: 青○)および E_w に対してほとんど変化しないものの, 電位制御時間(ステップ幅)を短縮することでさらに小径化し(Fig. 1b), ステップ幅 1 s の条件では, 粒径約 50 nm のナノ粒子が高密度に形成された(Fig. 1c). このことから, 電位制御を幅 1 s でパルス制御することで Pd ナノ粒子のさらなる小径化が期待できる. 当日は, 形成した Pd ナノ粒子の触媒活性についても議論する予定である.

[1] 尾上 順, 中谷真人, 杉山 崇:特願 2024-128192.

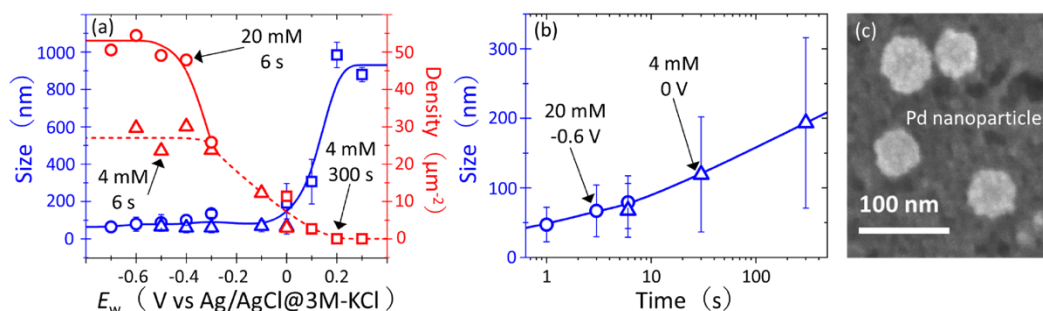


Fig. 1. Plot of the size and density of Pd nanoparticles as a function of (a) E_w and (b) time duration of potential control, and (c) SEM image of Pd nanoparticles formed at E_w of -0.6 V for 1 s.

亜鉛フタロシアニンナノワイヤの一軸配向制御とドーピングによる物性への影響

Effects on physical properties by uniaxial orientation control and doping of 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

○(M2) 千代延祐希¹, 小柴康子^{1,2}, 秋山吾篤^{1,2}, 堀家匠平^{1,2,3}, 石田謙司^{1,4}, 舟橋正浩^{1,2}

Kobe Univ.^{1,2,3}, Kyushu Univ.⁴

○Y. Chiyonobu¹, Y. Koshiba^{1,2}, A. Akiyama^{1,2}, S. Horike^{1,2,3}, K. Ishida⁴, M. Funahashi^{1,2}

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

1. 緒言

有機半導体である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)は優れた光電変換特性を有し、薄膜化による光検出器への応用が期待される。ZnPc 薄膜を用いたデバイスの性能向上を志向する上で、薄膜中の分子配向制御やドーピングによる電気特性の制御が重要である。我々は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の摩擦転写膜を配向誘起層に用いて ZnPc ナノワイヤの面内一軸配向膜を作製し、薄膜構造・物性の異方性を報告してきた¹⁾。本講演では、ZnPc ナノワイヤー軸配向膜の電気特性の異方性を検証した結果に加え、正孔注入材料である三酸化モリブデン(MoO₃)を用いた ZnPc ナノワイヤー薄膜のドーピングについて検証した結果を報告する。

2. 実験と結果

石英、Si、熱酸化膜付き Si 基板上に掃引速度 60 mm/min、基板温度 150 °C、加重圧力 4.9×10^5 Pa の条件で PTFE 摩擦転写膜を作製した。PTFE 摩擦転写膜上に基板温度 120 °C で ZnPc を真空蒸着し、一軸配向ナノワイヤー薄膜(水晶振動子膜厚 20 nm)を作製した。

ZnPc 一軸配向ナノワイヤー薄膜上に、MoO₃(膜厚 3 nm)、次いで金(膜厚 80 nm)を電極として真空蒸着し、ナノワイヤの長軸、短軸の各方向における電流-電圧測定を行った。作製した薄膜の SEM 像と印加した電界に対する電流特性を Fig. 1(a)に示す。この結果から算出した導電率は、ナノワイヤの長軸方向(5.68×10^{-5} S cm⁻¹)および短軸方向(1.48×10^{-5} S cm⁻¹)で約 3.8 倍の差を示し、導電性の異方性が確認された¹⁾。

ZnPc 一軸配向ナノワイヤー薄膜上に、基板温度室温で、MoO₃(膜厚 4 nm)を真空蒸着しドーピングを試みた。ドーピング前後の UV-vis スペクトルを Fig. 1(b)に示す。550–800 nm 付近に観測された π - π^* 遷移に由来する Q バンドのピークは、ドーピング後ではドーピング前よりわずかに長波長シフトしており、バンドギャップの縮小が示唆された。大気中光電子分光法によりドーピング前後のイオン化ポテンシャルを比較した結果を Fig. 1(c)に示す。閾値エネルギーから HOMO 準位を求め、UV-vis スペクトルの吸収端から求めたバンドギャップを用いて LUMO 準位を算出した。ドーピング前後の薄膜のエネルギーダイアグラムを Fig. 1(d)に示す。ドーピング後ではドーピング前より HOMO、LUMO 共に深い準位をとり、ZnPc の HOMO からの電子の引き抜きが示唆された。講演では、このような MoO₃ ドーピングによる電子構造の変化など物性への影響とそのメカニズムについて議論する。

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。大気中光電子分光測定は神戸大学大学院工学研究科北村雅季教授のご厚意のもと実施された。

参考文献 1) Chiyonobu *et al.*, *Discov. Polym.*, **2**, 8 (2025)

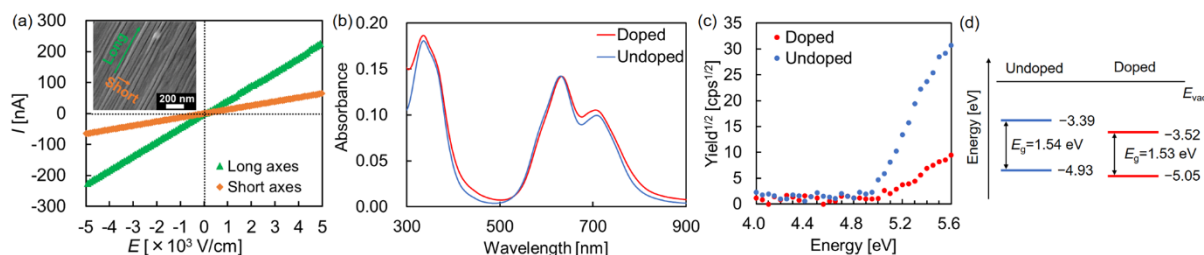


Fig. 1. (a) Current (I) as a function of the electric field (E) along the long and short axes of uniaxially oriented ZnPc nanowires in the thin film. The inset shows the SEM image of the ZnPc thin film. (b) UV-vis absorption spectra, (c) photoemission yields spectra, and (d) energy diagrams of uniaxially oriented ZnPc nanowire thin films before and after doping by MoO₃.

$C_{60}(\text{MoO}_3)_x$ 複合薄膜の熱電特性に対する電子線照射効果

Effects of electron-beam irradiation on thermoelectric properties of $C_{60}(\text{MoO}_3)_x$ films

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】 柔軟かつ高性能な熱電素子の実現に向けて, 高い出力因子 ($PF = \sigma\alpha^2$, σ : 導電率, α : ゼーベック係数) を示す N 型 ($\alpha < 0$) 及び P 型 ($\alpha > 0$) 有機熱電材料の開発が進められており, 特に有機材料用の電子ドープメントの候補が少ないことから, 高性能 N 型材料の開発が課題となっている. フラーレン薄膜 (C_{60}) は非常に大きな $|\alpha|$ を示す N 型熱電材料であるが, 極めて低い σ のため, C_{60} 膜の $PF (2.4 \times 10^{-6} \text{ W/K}^2\text{m})$ は実用化に必要な値 ($1.3 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$) より約 3 桁低い. 一方, 我々は C_{60} 薄膜への電子線 (EB) 照射によって C_{60} 分子同士を一軸方向へ融合 (EB 誘起重合) させると C_{60} 薄膜の σ が 5 桁以上増加することを報告してきた^[1]. また, C_{60} と三酸化モリブデンナノクラスター $[(\text{MoO}_3)_n]$ から複合膜を形成すると, $(\text{MoO}_3)_n$ が正孔ドープメントとして機能することにより P 型特性が発現するとともに PF が 2 桁以上向上することを発見した^[2]. さらに, $C_{60}(\text{MoO}_3)_x$ 膜中の $(\text{MoO}_3)_n$ を熱的に還元すると N 型特性が発現することも見出している^[3, 4]. 本研究では, 高い PF を示す C_{60} 系 N 型材料の実現を目指して, $C_{60}(\text{MoO}_3)_x$ 膜への EB 照射効果について調べたので報告する.

【実験方法】 試料の作製および熱電特性 (σ と α) の評価を真空一貫 (10^{-7} Pa) で行った. 雲母基板上に C_{60} と MoO_3 を共蒸着することで $C_{60}(\text{MoO}_3)_{0.034}$ 薄膜を作製した後に EB (5 keV) を照射し, σ および α へ与える影響を調べた. σ と α は 10 か所以上のマイクロスケール領域 ($100 \mu\text{m}$) において測定し, 統計的に評価した.

【実験結果】 Fig. 1(a) に $C_{60}(x = 0)$ および $C_{60}(\text{MoO}_3)_{0.034}$ 膜の EB 照射時間に対する σ の変化を示す. C_{60} 薄膜では照射時間に対して σ が単調増加し続け照射前に比べて約 5 桁以上増加した. これは EB 誘起重合反応に起因する^[1]. これに対して, $C_{60}(\text{MoO}_3)_{0.034}$ 膜では, σ が照射初期 (0~80 min) に約 1/10 倍まで減少するものの, その後, 増加に転じることで EB 照射前よりも約 2 桁 σ が増加した. EB 照射によって $C_{60}(\text{MoO}_3)_{0.034}$ および C_{60} 膜の σ はほぼ同じ値に収束していく傾向を示すことから, $C_{60}(\text{MoO}_3)_{0.034}$ 膜中でも C_{60} 分子間に EB 誘起重合が誘起されることで σ が増加したと考えられる. また, Fig. 1(b) に示すように $C_{60}(\text{MoO}_3)_{0.034}$ 膜の α の変化を調べたところ, EB 照射時間とともに N 型の値 ($\alpha < 0$) が計測される頻度が増加した. これは, EB 照射によって $(\text{MoO}_3)_n$ ドープメントの化学状態が変化することで電子ドナーとしての機能が発現しつつあることを示している. さらに, N 型特性が発現する照射条件 (50~370 h) では, $C_{60}(\text{MoO}_3)_{0.034}$ 膜の σ が同条件で EB 照射した C_{60} 膜に比べて最大約 23 倍大きな値を示した. これは, EB 誘起重合に加えて, 電子ドープによるキャリア密度が増加したためと考えられる. 当日は, EB 照射による $(\text{MoO}_3)_n$ の化学状態の変化に関しても詳しく議論する.

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

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

[3] 山本 他: 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-C32-9

[4] M. Nakaya *et al.*, *Carbon* **241**, 1203374 (2025).

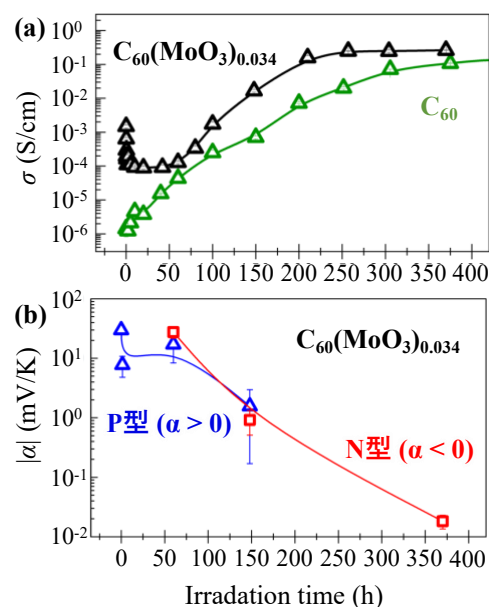


Fig. 1. EB irradiation-time dependence of (a) σ and (b) α for C_{60} and $C_{60}(\text{MoO}_3)_{0.034}$ films

分子薄膜成長において配列ポリテトラフルオロエチレン基板表面 が示す一軸配向誘起力と J 会合体誘起力の相関

Correlation between Uniaxial Orientation and J-Aggregate Inducing Abilities of Aligned Polytetrafluoroethylene Substrate Surface for Molecular Film Growth

理研¹, 福島高専², 横浜国大³, セントラル硝子⁴

○田中利彦^{1,2}, 青山哲也¹, 余 健^{1,3}, 村中厚哉¹, 石飛昌光⁴, 松本真哉³, 山形豊¹

/ Riken RAP¹, NIT Fukushima Coll.², Yokohama Nat.U.³, Cent. Glass Co.,Ltd.⁴

T. Tanaka^{1,2}, T. Aoyama¹, Jian Yu^{1,3}, A. Muranaka¹, M. Ishitobi⁴, S. Matsumoto³, Y. Yamagata¹

○E-mail:3116566701@jcom.home.ne.jp

配列ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 表面上で線形色素分子薄膜を一軸配向成長させる実験では、しばしば部分的に J 会合体が生成する。それら会合体も概ね一軸配向し、レーザーの偏光と強く相互作用する。生成収率を高めれば J の高い非線形光学特性を利用する全く新しい道が拓けるはずだ。収率に影響する因子を検討してきたが、今回は配列 PTFE の欠陥の影響を報告する。

配列 PTFE 表面の様々な欠陥は、ある種の線形分子を真空蒸着で堆積させた場合(Fig1a)の一軸配向秩序度 (S) に悪影響を及ぼす。しかし J 会合体形成は逆に促進するとの結果が線形ビスアゾ色素分子 A (Fig.1b) を用いて得られた。この色素は配列 PTFE 表面上で極めて高い S を示す薄膜を形成するが¹, そのために均一で乱れない配列 PTFE 表面が必要である。このような膜は、1) PTFE の摩擦転写(FT)、又は 2) 蒸着後のラビング(ER)、によって得られるが、たとえば 1) においては温度、転写速度、荷重といった転写条件や表面の洗浄が大きく影響する。さまざまな品質の配列 PTFE 表面上に堆積した色素 A の S と PTFE の分子鎖方向に平行に電場が振動する偏光による吸収スペクトルの吸収極大波長 ($\lambda_{A//max}$) をまとめた (Fig1cd)。測定点は $\lambda_{A//max}$ が 560nm 以上の一群 c と 530nm 以下の一群 d に大別される。前者は膜中に少量部分的に存在する J 会合体

ピークが $\lambda_{A//max}$ となり、後者はこれが小さくサブピーク又は主成分の多結晶に由来するピークの肩となっている。又同じ前者でも S が小さいほど $\lambda_{A//max}$ は大きく J 会合体が成長している。したがって PTFE の品質が良く高い S を示すほど J 会合体が未発達又は少ない。【参考文献】[1] T.Tanaka et al., *Langmuir* 17, 2192, 2001 【謝辞】本研究の一部は科研費 (JSPS: JP21K04813, JP18K04930, JP17K04996, JP23K04885) の助成を受けた。

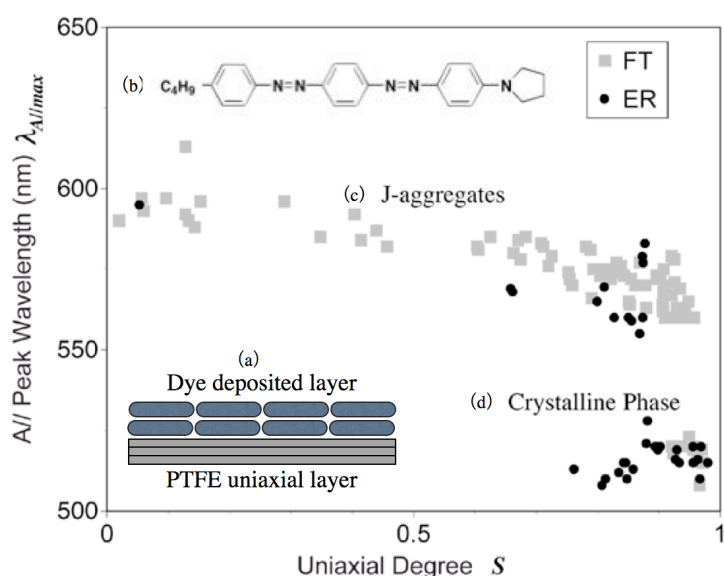


Fig.1 S and $\lambda_{A//max}$: (a) apparatus of an oriented dye film on an aligned PTFE layer ; (b) dye A molecule ; (c) $\lambda_{A//max}$ from J-aggregates and ; (d) that from crystalline domains.

H 字型 π 共役分子の合成と結晶構造, 電子物性の探索

Synthesis of H-shaped π -conjugated molecules and exploration of their crystal structures and electronic properties

応物大工¹, 応物中研², 佐賀大シンクロ³ ○横倉 聖也^{1,2}, (M2) Jeon Suo¹, 山本 勇³,

水津 理恵³, 和泉 廣樹^{1,2}, 島田 敏宏^{1,2}

CSE.¹, and Eng.² Hokkaido Univ., SL Center, Saga Univ.³

°, Seiya Yokokura^{1,2}, Jeon Suo¹, Isamu Yamamoto³, Rie Suizu³, Hiroki Waizumi^{1,2},

Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: seiyayokokura@eng.hokudai.ac.jp

[緒言] 有機半導体はその軽量性、機械的柔軟性といった特徴から注目され、太陽電池、電界効果トランジスタなど幅広いデバイスに応用されている。アルキル鎖などが導入された可溶性の高い分子は必然的に低次元な電子構造を与える。一方で 3 次元的な電子構造も多結晶膜における移動度の確保の観点から重要である。本研究では新規 π 共役系分子である H 字型分子 (H 分子, Fig. 1) を合成した。H 分子は HOMO-LUMO ギャップが狭く、分子末端に広い π 共役を持つため結晶中で電子、ホールの両方で多次元な電荷輸送経路を形成しようと考えた。単結晶 XRD により構造を決定し、その構造をもとに理論計算、トランジスタ特性を評価した。

[実験] H 分子を脱水縮環反応により合成し、真空昇華により精製、結晶化した。単結晶 X 線構造解析により構造を決定し、Gaussian16 を用いた理論計算により分子軌道、再配向エネルギー、そして分子間の移動積分を計算した(B3LYP/6-31G(d,p))。ホッピングモデルに基づき理論移動度を計算した。SiO₂ 基板上に蒸着膜を作製し UPS を計測し、トランジスタ特性を測定した。

[結果と考察] 分子軌道計算の結果、H 分子の HOMO, NHOMO はそれぞれ 5.26eV, 5.53eV でエネルギー差がわずか 0.27 eV と見積もられた。また、LUMO, SLUMO, TLUMO についても、それぞれ 3.04, 2.85, 2.66 eV と見積もられ、エネルギー差が小さかった。また、UPS による価電子帯上端は 5.55 eV であることから、ホール優勢の電荷輸送が示唆される。昇華温度が約 480°C であり、この分子の高い熱安定性が示唆される。結晶構造の空間群は *P*-1 (*Z*=1) であり、分子が平行に配列する。H 分子の凹凸のある構造がかみ合うように層状構造を形成し、それらが π スタックすることで 3 次元的な π スタック構造が形成されている。移動積分は図中①で 46.5 meV (HOMO-HOMO), 63.3 meV (LUMO-LUMO), また②と③で 10 meV 以上、④では 10 meV 以下の値が得られた。真空蒸着膜でトランジスタ特性を評価したところ、*p* 型特性を示した。

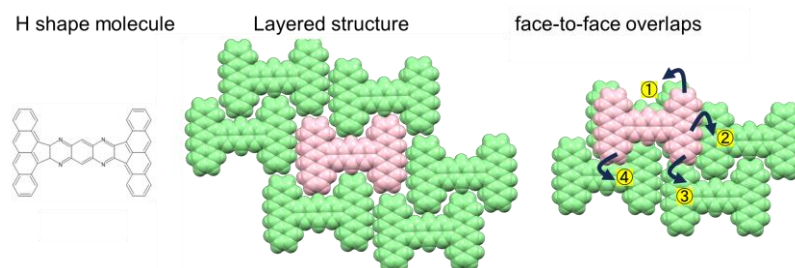


Fig.1 Molecular structure and crystal structure of H-shape molecule.

微細空間領域における円盤状液晶分子の配向と秩序の評価

Evaluation of orientation and ordering of discotic liquid crystalline molecules in microspace

東京科学大未来研 ○(D)鈴木 一世, 飯野 裕明

Science Tokyo, °Issei Suzuki, Hiroaki Iino

E-mail: suzuki.i.ag@m.titech.ac.jp

液晶性有機半導体は、分子配向や結晶粒界の形成方向を制御可能な点で興味深い材料である。カラムナー相を発現する円盤状液晶分子 hexapentyloxytriphenylene (H5T)はこれまで、TOF (time of flight)測定で非分散的な過渡光電流波形と液晶相温度 (100°C) において $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度が報告されている^[1]。本研究では、H5T のマイクロピラー界面における分子配向と電荷輸送特性との関連を、顕微ラマン分光および TOF 法により評価した。

液晶セルは、2 枚の ITO (indium tin oxide) 付ガラス基板の片側にネガ型フォトレジスト SU-8 3005 をパターンニングして作製した。レジストは 5, 10, 20 μm ピッチで形成し、セル厚は約 5 μm だった。その後 H5T を等方相温度である 130 °C で溶融注入し、サンプルを作製した。

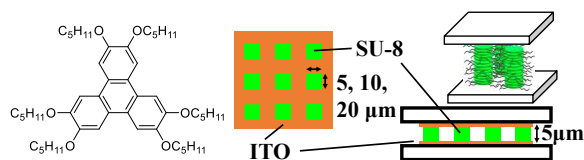


Fig. 1 Chemical structure of H5T and schematic illustration of fabricated liquid crystal cell with photoresist (SU-8) micro pillars.

H5T の結晶薄膜におけるトリフェニレンコア部の面内伸縮に対応する 720cm^{-1} のラマンマッピング測定結果を Fig. 2 (a)に示す。バルクではピーク強度が大きく、通常の液晶セルと同様に分子が基板に対して水平配向したと考えられた。一方、レジスト界面ではピーク強度がバルクと比べて小さい領域があり、これよりレジスト界面で H5T の配向の乱れが示唆された。

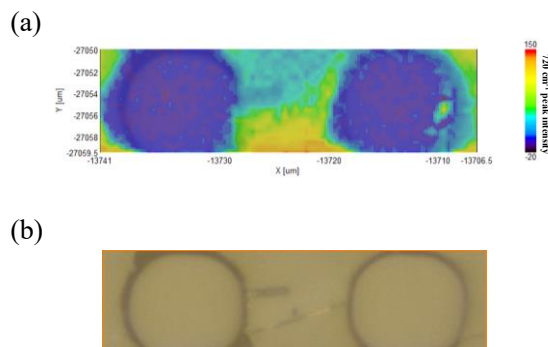


Fig. 2 (a) Mapping of 720 cm^{-1} Raman peak intensity of H5T around the $10 \mu\text{m}$ pitch pillar. (b) Optical microscope image at the same area as (a).

また、H5Tの液晶相における TOF 測定から、ピラーの有無或いはピラー寸法の違いで、シンク点から求められる移動度に大きな違いはなかった。一方、トランジット後のテールの傾きはピラーの寸法が微細になるほど緩やかになった(Fig. 3)。これはレジスト近傍の配向の乱れがトラップとして機能し、一部のキャリアが遅れて対向電極に到達したためと考えられる。ピラー寸法が微細になるほどバルクに対する界面の割合が増えるためこの傾向は顕著となる。

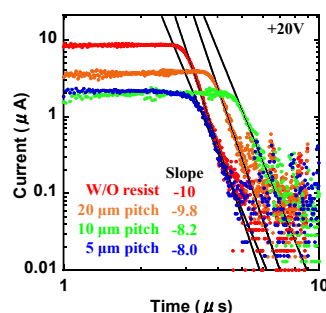


Fig. 3 Transient photo current curves of H5T in the liquid crystal cells with pillar at columnar phase of $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $d = 5 \mu\text{m}$, load resistance was $1 \text{ k}\Omega$, and irradiated light intensity were $0.025\text{-}0.1 \mu\text{J/pulse}$.

[1] H. Iino et al. *Phys. Rev. B* **72**, 193203, 2005.

【謝辞】本研究の一部は、キオクシア株式会社の支援を受けて実施したものです。

分子混合を用いた立体障害緩和によるキラル有機半導体の層状構造制御

Control of Layered Structures of Chiral Organic Semiconductors by Suppressing Steric Hinderance Effect through Heteromolecular Mixing

東大院工¹, 山形大 INOEL² ○(M1) 多田 有輝¹, 二階堂 圭¹, 井上 悟², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, INOEL, Yamagata Univ.²,

○Yuki Tada¹, Kiyoshi Nikaido¹, Satoru Inoue², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: yukitada@g-ecc.u-tokyo.ac.jp

パイ電子骨格にアルキル基を導入した有機半導体分子は、2次元的なキャリア輸送に適した層状結晶構造を発現し易く、高性能な薄膜トランジスタ(TFT)の構築に有利なことが知られる[1]。近年、これら有機半導体に不斉中心を持つ置換基等を導入することで[2]、従来の有機 TFT に円二色性効果[3]や電子スピン自由度の効果[4]を付与した新規物性・デバイス機能を開拓する試みが進められている。その一方、分子にキラリティを与えようとすると、不斉中心を持つ嵩高い分岐アルキル鎖や[2,4]、軸不斉を持つパイ電子骨格[3]に由来した立体障害が生じるため、従来の有機半導体と比べて、層状結晶構造が得られ難くキャリア輸送能が著しく低下する傾向がある。今回われわれは、キラル分子による立体障害を抑制した高移動度なキラル有機半導体結晶の創出を目的とし、分子体積の異なる有機半導体の混合による層状結晶構造の制御を検討したので報告する。

本研究では、代表的なパイ電子骨格である BTBT に対し、不斉中心を持つエチルヘキシル(EH)基とフェニルエチニル(PE)基を骨格両側に非対称に置換した PE-S-EH-BTBT (図 a)を開発した。また EH 基の立体障害による層状結晶構造への影響を緩和する目的で、PE 基と同程度の長さ(~8 Å)を持つヘキシル基(-C₆)を置換基に持つ *mono*-C₆-BTBT (図 b)との混合を検討した。これらの等モル組成混合系について、融解冷却により結晶を作製し、示差走査熱量測定(DSC)および粉末 X 線回折測定を行ったところ、いずれも両単体とは異なる熱挙動と回折パターンを示し、かつ両単体と異なる長周期の積層周期を持つ層状共結晶を形成していることが確認された(図 c, d)。講演ではこれら混合系の構造評価、薄膜作製、および各種物性評価の結果について議論を行う。

[1] H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.* **29**, 1245 (2017). [2] K. Sumitomo *et al.*, *Mater. Horiz.* **9**, 444 (2022). [3] Y. Yang *et al.*, *Nat. Photon.* **7**, 634 (2013). [4] M. Volpi *et al.*, *Adv. Sci.* **15**, 2301914 (2023).

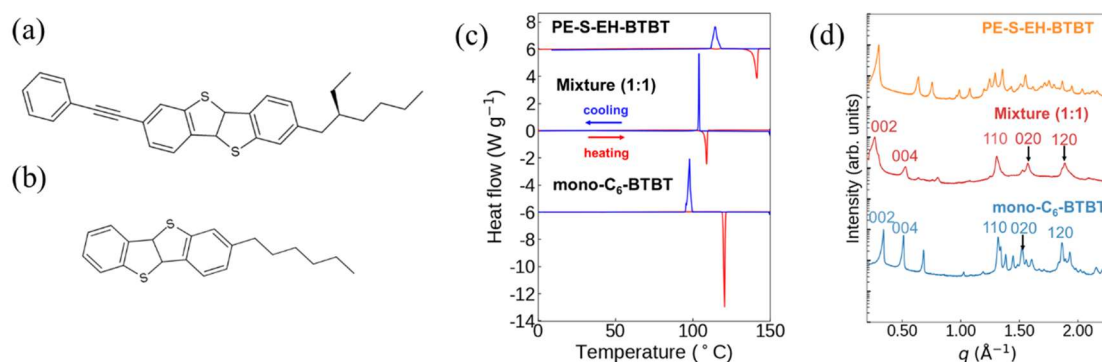


Fig. (a, b) Chemical structure of PE-S-EH-BTBT and *mono*-C₆-BTBT, respectively. (c) DSC thermograms (5 °C min⁻¹) for PE-S-EH-BTBT, *mono*-C₆-BTBT and the equimolar mixture. Upward peaks indicate exothermic transitions. (d) Powder XRD profiles of the same three samples. The data are plotted with vertical offsets for clarity.

PtTe₂ 原子層表面上への C₆₀ のエピタキシャル成長

Epitaxial Growth of C₆₀ on the PtTe₂ Atomic Layer Surfaces

東理大創域理工¹, 筑波大², JASRI³, 台湾国立中央大⁴ ○中山 泰生¹, 関内 峻平¹, 村上 凱洋²,

服部 寛之¹, ロシヤンタ クマーラ³, 小金澤 智之³, 鶴田 諒平², 山田 洋一², 林 孟凱⁴

Tokyo Univ. Sci.¹, Univ. Tsukuba², JASRI³, NCU⁴, °Yasuo Nakayama¹, Shumpei Sekiuchi¹,

Yoshihiro Murakami², Hiroyuki Hattori¹, Rosantha Kumara³, Tomoyuki Koganezawa³,

Ryohei Tsuruta², Yoichi Yamada², Meng-Kai Lin⁴

E-mail: nkym@rs.tus.ac.jp

原子層物質である遷移金属二カルコゲナイド(TMDC)は、元素種や層数によって変容する多彩な低次元物性を示すことから近年特に注目されている材料群である。本研究で対象とする PtTe₂ も層状の結晶構造をとる TMDC の一種であり、Te-Pt-Te の三原子層(TL)を一単位として、これらがファンデルワールス(vdW)結合で積層した結晶構造を有する[1]。バルクでは半金属的な電子構造が 1 TL のみを取り出すと半導体的に変化することが報告されているが[2]、このことは vdW 的な層間相互作用が電子構造を大きく変調する要因となっていることを示唆している。

他方、有機分子の構造・物性探索においては、dangling bond をもたない劈開面を生じる原子層状物質は相互作用の弱い系を与える基板として広く用いられてきた。こうした結晶基板上において分子がバルクの結晶構造を保ちつつ軸配向を基板表面の特定の結晶方位に揃えて成長する現象は「ファンデルワールスエピタキシー」として広く知られている[3]。本研究では、PtTe₂ 原子層表面に C₆₀ 分子を積層した vdW ヘテロ界面の結晶構造を微小角入射 X 線回折(GIXD)により検証した。

グラフェンで被覆した 6H-SiC(0001)基板上に 5 TL の PtTe₂ 原子層を超高真空中にて製膜し、表面保護のため 10 nm の Te 層で被覆した試料を大気中に取り出して移送した[4]。これを超高真空中にて 180°C で加熱することで Te 保護層を除去した後、室温にて C₆₀ を真空蒸着によって積層して試料を作製した。GIXD 測定は SPring-8, BL-19B2 において既報[5]と同様の手法により実施した。

試料面内方位角を回転させて取得した GIXD パターンにおいて、PtTe₂ 101 に等価な 6 つの回折を検出した試料面内方位からそれぞれ時計回りに 23.5 度回転した方位において C₆₀ 220 に等価な回折スポットが 6 回観測されたことより、(111)配向した C₆₀ 結晶薄膜が PtTe₂ に対してエピタキシャル成長することが確認された。両者の格子整合関係は上記の角度差から Fig. 1 のように導かれ、C₆₀ が PtTe₂ 表面格子に対してほぼ commensurate に成長していることが明らかとなった。

[1] W.-S. Kim, *J. Alloys Compounds*, 252 (1997) 166. [2] M.-K. Lin, et al., *Phys. Rev. Lett.* 124 (2020) 036402. [3] A. Koma, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 30 (1995) 129. [4] M.-K. Lin, et al., *ACS Nano*, 16 (2022) 14918. [5] Y. Nakayama, et al., *Materials (Basel)* 15 (2022) 7119.

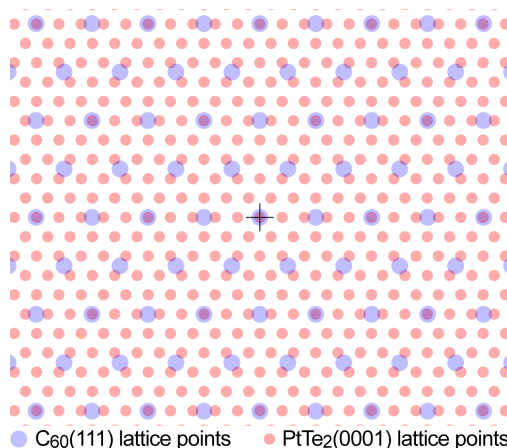


Fig. 1: Inter-lattice relationship of the C₆₀ on PtTe₂ interface.

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

[8a-N306-1~11] 12.2 評価・基礎物性

[8a-N306-1]

Confined Waterにおける和周波発生分光スペクトルの第一原理分子動力学シミュレーション

○大戸 達彦¹、Fujie Tang²、Yongkang Wang³、Xiaoqing Yu³、Kuo-Yang Chiang³、Chun-Chieh Yu³、Yunfei Chen⁴、永田 勇樹³、Mischa Bonn³ (1.名大院工、2.廈門大、3.MPIP、4.東南大)

[8a-N306-2]

密度汎関数理論および機械学習力場による水/空気界面中の自由OH 回転寿命に対する分子動力学シミュレーション

○(M1)加藤 日向¹、大戸 達彦¹、君塚 肇¹ (1.名大院工)

[8a-N306-3]

9元高エントロピー合金における機械学習力場の構築と構造予測への応用

○原 幸佑¹、加藤 日向¹、大戸 達彦¹、君塚 肇¹ (1.名大院工)

[8a-N306-4]

物理リザーバーに向けた金微粒子架橋デバイスの電気測定

○若松 慈久¹、松尾 将矢¹、大山 浩¹、松本 卓也¹ (1.阪大院理)

[8a-N306-5]

Graph Theory Approach Simulation of Brain-like Silver Nanoparticle Network

○(D)Tan Thien Dang¹、Gianluca Milano³、Yuki Usami^{1,2}、Carlo Ricciardi⁴、Hirofumi Tanaka^{1,2} (1.LSSE, Kyutech, 2.Neuromorphic Center, 3.INRiM, 4.PoliTo)

[8a-N306-6]

積層構造の崩れに伴うDNA単一分子の電気伝導性変化

○大倉 陽也¹、西野 智昭¹ (1.科学大理)

[8a-N306-7]

精緻なノイズ及び欠陥測定系による有機光検出器における水導入型欠陥の評価

○多川 友作¹、福澤 亮太¹、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大工)

[8a-N306-8]

有機半導体界面における電子準位接合の包括的解析：電子移動が及ぼす影響の直接観測

○(M1)森山 美優¹、大原 正裕⁵、佐々木 翼⁶、清水 貴央⁶、森井 克行^{8,7}、吉田 弘幸^{1,4}、石井 久夫^{1,2,3,4}、深川 弘彦^{3,4} (1.千葉大融合理工、2.千葉大工、3.千葉大先進、4.千葉大MCRC、5.信州大工、6.NHK技研、7.日本触媒、8.大阪大学)

[8a-N306-9]

分割多項式フィッティングによる正逆光電子分光スペクトル立ち上がりエネルギーの自動検出の開発

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

[8a-N306-10]

ペロブスカイト太陽電池系における暗所下での起電力発生メカニズムの解析

○(M2)石田 諒¹、藤原 隆²、八尋 正幸³、安達 千波矢^{1,3} (1.九大 OPERA、2.GCE Institute、3.ISIT)

[8a-N306-11]

電子線ホログラフィーによる有機半導体単層膜のビルトイン電位分布解析

○(PC)佐々木 祐聖¹、穴田 智史¹、吉本 則之²、山本 和生¹ (1.JFCC、2.岩大理工)

Confined Water における和周波発生分光スペクトルの 第一原理分子動力学シミュレーション

Sum-Frequency Generation Spectroscopy of Confined Water from Ab initio Molecular Dynamics Simulations

名大院工¹, 廈門大², MPIP³, 東南大⁴, °大戸 達彦¹, Fujie Tang², Yongkang Wang³,
Xiaoqing Yu³, Kuo-Yang Chiang³, Chun-Chieh Yu³, Yunfei Chen⁴, 永田 勇樹³, Mischa Bonn³
Nagoya Univ.¹, Xiamen Univ.², MPIP³, Southeast Univ.⁴
°Tatsuhiko Ohto¹, Fujie Tang², Yongkang Wang³, Xiaoqing Yu³, Kuo-Yang Chiang³, Chun-Chieh Yu³,
Yunfei Chen⁴, Yuki Nagata³, and Mischa Bonn³
E-mail: ohto@nagoya-u.jp

ナノスケール領域に閉じ込められた水 (confined water) は、バルクの水とは異なる相転移やイオン輸送特性を示すことが近年指摘されている。その原因としては空間的な制限に起因し、水素結合ネットワークがバルクの水と大きく異なることが挙げられているものの、そのような少数の水分子の配向や水素結合ネットワークを実験的に観測することは困難であった。本研究では、グラフェンシートと CaF_2 の間に挟まれた、ナノスケールからオングストロームスケールまで調整可能な電解質水溶液について検討する。第一原理分子動力学シミュレーションと機械学習力場を用い、界面水および confined water の和周波発生 (SFG) 分光スペクトルを計算した。Confined water の振動スペクトルは、閉じ込めがオングストロームスケール ($< 8 \text{ \AA}$) に減少するまで、 CaF_2 /水および水/グラフェン界面からの個々の信号の和によって定量的に記述できる。界面選択的な振動分光法であるヘテロダイン検出 SFG 分光による測定結果は、計算による観察結果を裏付けている。これらの結果は、オングストロームレベルの閉じ込めに至るまで、閉じ込め効果ではなく界面効果が水の構造を支配していることを示す[1]。

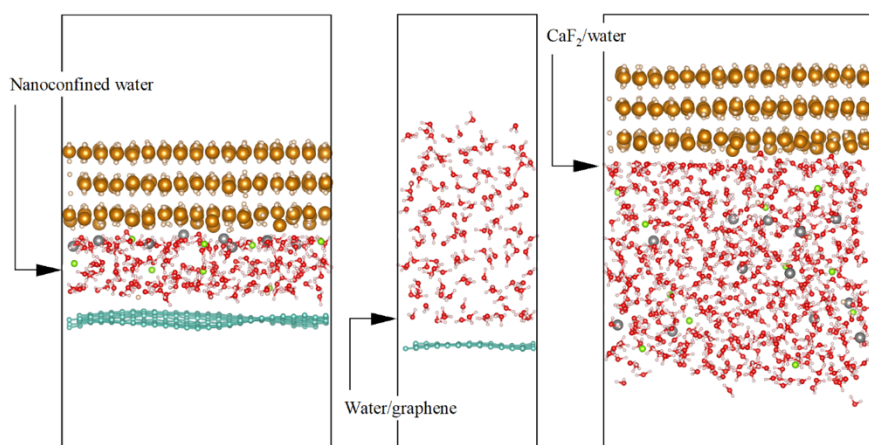


図 分子動力学シミュレーションを行った系のスナップショット。

[1] Y. Wang et al., Interfaces Govern Structure of Angstrom-scale Confined Water, arXiv:2310.10354.

密度汎関数理論および機械学習力場による水/空気界面中の自由 OH 回転寿命に対する分子動力学シミュレーション

Temperature Dependence of Free OH Rotational Lifetime at the Water/Air Interface Studied by Density Functional Theory and Machine Learning Force Field Molecular Dynamics Simulations

名大院工¹, [○](M1)加藤 日向¹, 大戸 達彦¹, 君塚 肇¹

Nagoya Univ.¹, [○]Hyuga Kato¹, Tatsuhiko Ohto¹, Hajime Kimizuka¹

E-mail: katou.hyuga.t7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

水/空気界面は基礎的なモデル界面であり、その構造やダイナミクス分析は、界面で起こる物理化学的プロセスの解析に役立つ。水/空気界面では、水素結合していない OH 基である自由 OH が存在するため、振動エネルギーの緩和経路がバルクのものと異なる[1]。和周波発生(SFG)分光測定[2]により自由 OH の寿命には温度依存性があると報告されているが、その起源は明らかにされていない。この現象を理解するためには分子動力学(MD)シミュレーションによって自由 OH が再配向運動により水素結合するまでの回転寿命と SFG 分光スペクトルを求めることが有効であると考えられる。密度汎関数理論に基づく分子動力学法(DFT-MD)は、界面のような経験的力場の構築が困難となる場合に有効であるが、計算コストが高いことから、複数温度での MD 計算や SFG スペクトルの計算は現実的でない。

本研究では DFT-MD を用いて自由 OH 回転寿命の温度依存性の計算を行った。加えて、DFT 計算の精度を維持しながら計算コストを削減する機械学習力場(MLFF)の構築を試みた。

本研究で対象とする系は $16.63 \times 16.63 \times 44.10 \text{ \AA}^3$ のシミュレーションセル内の重水(D₂O)スラブモデル(分子数 160 個)とした。CP2K パッケージを用いて、DFT-MD 計算を 280, 310, 340 K において行った。また、各温度の DFT-MD から得られた、エネルギーおよび各原子の座標・力を学習させ、n2p2 パッケージにより Behler-Parrinello 型の MLFF を構築した。ここで訓練データは 1000 スナップショットをランダムに選定した。構築した MLFF に基づき、LAMMPS パッケージを用いて、温度をそれぞれ 280, 300, 310, 340 K に制御して MLFF-MD を実行した。最後に、DFT-MD と MLFF-MD のトラジェクトリから自由 OH 回転寿命を計算し、比較することで MLFF の再現性を評価した。

その結果、MLFF-MD では DFT-MD の約 1000 倍の計算速度で、MD トラジェクトリを得ることができた。また、自由 OH 回転寿命の温度依存性をまとめたグラフを Fig. 1 に示す。ここで、310,

340 K の DFT-MD に基づき構築した MLFF をそれぞれ 310K MLFF, 340K MLFF とし、両温度の DFT-MD から 500 スナップショットずつ学習させた MLFF を 310K+340K MLFF と表している。Fig. 1 の DFT-MD の結果からも回転寿命の線形的な温度依存性を確認できる。300~340 K では、いずれの MLFF も DFT-MD の結果との誤差が 0.1 ps 程度で概ねその傾向を再現するものであった。また、MLFF 間での自由 OH 回転寿命の差が小さいことから、訓練データに用いる温度の違いが自由 OH 回転寿命の平均値に与える影響は小さいと考えられる。

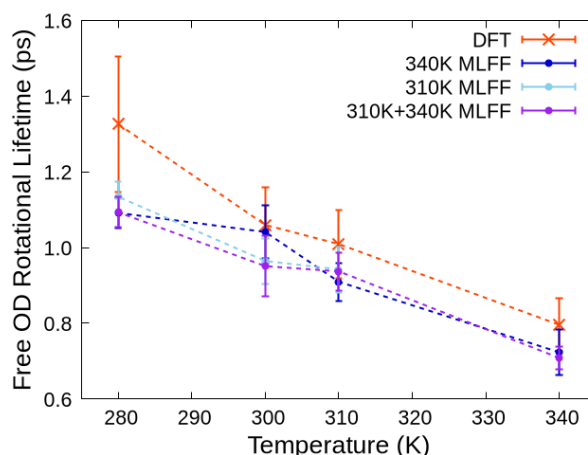


Fig. 1 各手法による自由 OH 回転寿命の温度依存性 (誤差棒は 95%信頼区間)

本研究では、水/空気界面に対して DFT-MD を実行した上で、その結果に基づいて MLFF を構築し、その再現性を評価した。MLFF は、DFT-MD で得られた回転寿命よりもわずかに短い値を与えたが、その傾向を概ね再現しているといえる。これらの MLFF は SFG 分光スペクトルの計算に活用できると考えられる。

【参考文献】

- [1] C. S. Hsieh et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 110, 18780 (2013).
- [2] A. Greco et al., *J. Chem. Phys.* 161, 174706 (2024).

9 元高エントロピー合金における機械学習力場の構築と 構造予測への応用

Construction and Application to Structure Prediction of Machine Learning Force Fields for 9-Element High Entropy Alloys.

名大院工¹, [○](M2)原 幸佑¹, (M1)加藤 日向¹, 大戸 達彦¹, 君塚 肇¹

Nagoya Univ.¹, [○]Kosuke Hara¹, Hyuga Kato¹, Tatsuhiko Ohto¹, Hajime Kimizuka¹

E-mail: hara.kosuke.k7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

近年、複数の元素を同程度に混合した高エントロピー合金 (HEA) は、複合的な相互作用によって特異な物性 (カクテル効果) を生じさせることで注目されている。一方で、多元素の組み合わせは膨大で、実験による評価には多大な時間と資源を要する。そこで、計算科学的アプローチの活用が有効であるが、第一原理計算などの高精度手法は計算コストが高いため、多数の組成系を対象とする HEA の探索には不向きである。こうした背景から、近年では機械学習 (ML) を用いて原子間の相互作用をモデル化する機械学習力場 (MLFF) が注目されている。MLFF は、高い精度を保ちつつ、計算コストを大幅に削減できるため、HEA の構造・物性探索において極めて有効な手段となりうる。一方、多元系における MLFF 構築の先例は少なく、適切な ML モデルが明確にされていないのが現状である。

本研究では、TiZrNbMoCrCoNiMnFe 系の 9 元 HEA を対象に、第一原理計算データ[1]を基に、複数の ML モデルで MLFF を構築し、その性能を比較した。第一原理計算には、各元素 24 原子を含む 9 元構造を適用し、周期境界条件下にある $15\text{\AA} \times 15\text{\AA} \times 15\text{\AA}$ セル中で、温度 3000 K でのアモルファス構造を仮定した。ML モデルは、GAP-SOAP、sGDML (カーネル回帰型)、n2p2、SchNet (ニューラルネットワーク型: NN 型) の 4 種を採用した。カーネル回帰型は、特徴量空間への写像を通じて回帰を行う手法であり、NN 型は人工的な神経回路によりパターンや特徴を学習する手法である。

MLFF の性能評価は、検証用データと MLFF で計算した原子にかかる力の二乗平均平方根誤差 (RMSE) に基づいて行った。最も RMSE が低かったのは GAP-SOAP であり、その値は $0.283\text{ eV/\AA}$ となった。この値は、CoCrFeMnNi 高エントロピー合金に対する NN 型 MFL[2]

よりも、元素数が多いにも関わらず低い値となっている。sGDML は同じカーネル型であるが空間対称性を前提とした手法のため、対称性の低い 9 元系では精度が劣ったと考えられる。

NN 型 MLFF では、SchNet が n2p2 よりも低い RMSE を示した。これは、グラフ構造を利用する SchNet が、過学習を抑えつつ高い汎化性能を持つことに起因する。一方、n2p2 は少ない訓練データでも早期に RMSE が収束した。これは、局所記述型 NN が効率よく局所情報を学習できるためと考えられる。

構築した GAP-SOAP 力場を用いた分子動力学 (MD) 計算により動径分布関数 (RDF) を解析した。9 元構造 (系 1)、系 1 のユニットセルを各辺 2 倍にした構造 (系 8)、および免振立方格子上に各元素 100 原子をランダム配置した CoCrFeMnNi 構造 (5 元 HEA) を対象とした。300 K 保持時の系 1 と系 8 の RDF はよく一致しており、スケールアップした構造への適用性が示された。さらに 5 元 HEA 構造に対しても、文献[3]と一致する RDF が得られたことから、元素種を限定した系への内挿性能も高いと判断できる。

本研究により、9 元 HEA に対する MLFF の構築と評価を通じて、GAP-SOAP が最も高い精度を持つことが示された。さらに、GAP-SOAP は第一原理計算に近い精度を持ちつつ大規模系や元素種の異なる系にも適用可能であり、構造解析などの実用に耐えうる MLFF であることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] A. A. H. Tajuddin et al., *Adv. Mater.*, 35, 2207466 (2023).
- [2] D. Zhang et al., *npj Comput. Mater.*, 10, 94 (2024).
- [3] J. B. Seol et al., *Nat. Commun.*, 13, 6766 (2022).

物理リザーバーに向けた金微粒子架橋デバイスの電気測定 Measurement of Au-Nanoparticle Bridge Array Device for Physical Reservoir

阪大院理¹ ○(M2) 若松 慈久¹, 松尾 将矢¹, 大山 浩¹, 松本 卓也¹

Univ. of Osaka¹, [○]Yoshihisa Wakamatsu¹, Masaya Matsuo¹, Hiroshi Ohyama¹, Takuya Matsumoto¹

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

近年、人工ニューラルネットワークの一つであるリザーバーコンピューティングの計算を、物理システムを用いて行う物理リザーバーという概念が注目を集めている。物理リザーバーには非線形性とメモリ特性を有するネットワーク構造が必要である。分子系によるネットワーク構造を用いることで、その分子の特性が反映されたデバイス特性の発現が期待できる。我々はこれまでに、6-アミノ-1-ヘキサチオール(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、N719 の分子準位を反映した 1 V 付近に明確なしきい値を有する非線形な I-V 特性が得られている[1, 2]。本研究では、この系の非線形 I-V 特性を活かした物理リザーバーの実現を目指してナノギャップ電極を用いた電気測定を行う。

EB リソグラフィ法を用いて作製した格子状に並んだ十字型のナノギャップ金電極(Fig. 1(a))を、6-AHT のエタノール溶液、N719 のエタノール溶液の順で浸漬させることで2層膜を形成した。この電極に、粒径 150 nm、クエン酸被膜 AuNP の水溶液をインクジェット装置で滴下することで試料を作成した。

作製したサンプルに対して、二探針プローバーおよび多探針プローバーで電気測定を行った。測定は高真空中($<10^{-5}$ Pa)で行った。二探針測定では、共鳴トンネル伝導を反映した、明確なしきい値を持ち温度に依存しない I-V 非線形を得た(Fig. 1(b))。

多探針プローバーでは三角波や方形波の電圧インプットに対する時間応答を測定した。この多探針プローバーでは複数の入出力を同時に得るため、二探針では測定できない伝導経路に依存した電気応答が測定可能であり、講演では多入力多出力測定における電気応答についても議論する。

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

[2] Y. Otsuka et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** 24331-24338 (2019)

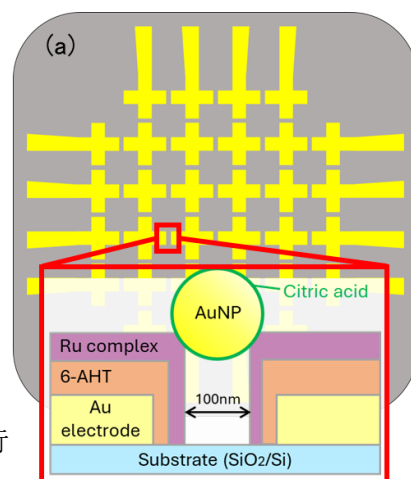
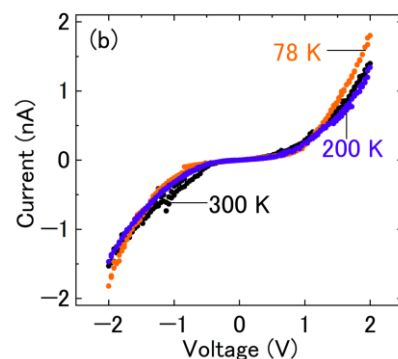


Fig. 1 (a) AuNP bridge array on cross-arranged nanogap electrode



(b) I-V curves of the same shape at 78 K, 200 K and 300 K

Graph Theory Approach Simulation of Brain-like Silver Nanoparticle Network



LSSE, Kyushu Inst. Tech. (Kyutech).¹, Neuromorphic Center, Kyutech.²,

Advanced Materials Metrology and Life Sciences Division, INRiM.³,

Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino.⁴,

°Thien Tan Dang¹, Gianluca Milano³, Yuki Usami^{1,2}, Carlo Ricciardi⁴ and Hirofumi Tanaka^{1,2}

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

Researchers have been investigating material-based networks as an alternative to traditional crossbar architectures for data processing and computing [1]. To understand these networks, it's crucial to map out their elements and connections, thus creating a structural description of the network architecture. These neural network architectures are often described as mathematical objects within the theoretical framework of graph theory linking neuroscience to network science. Therefore, this study focuses on exploring the structural and functional connectivity of self-organized memristive nanoparticle (NP) networks through the application of graph theory.

The study examines how the interconnection topology changes with varying network density distribution using graph metrics. The findings align with percolation theory, demonstrating that the onset of percolation begins in correspondence with the emergence of a giant connected component in the graph (Figure. 1a) induced by a progressive network density increase (Figure. 1b). The analysis of the ratio of nodes in the largest connected component (N_{LC}/N) relative to network density (D) reveals a sharp transition at the critical density $D_c \sim 0.754$, where N_{LC}/N corresponds to $1/2$ (Figure. 1c). According to percolation theory, this indicates a phase transition from a subcritical state with few edges and many small components to a supercritical state with most nodes connected in a large component. Compared to nanowire networks ($D_{c,NW} \sim 5$) [2], it suggests NP networks create more connected paths (junctions), leading to a lower critical percolation density, which is considered as a favorable advantage of using NP networks. Additional characterizations show the network exhibit scale-free and small-world properties which provides important computational benefits. These results allow comparison of key network characteristics for a variety of self-assembled nanoscale networks and provide a basis for detailed investigations of computational performance.

Ref [1] Tanaka, G. et al., Neural Netw. vol. 115, pp. 100-123, (2019).

[2] Milano, G. et al., Neural Netw. vol. 150, pp. 137-148, (2022).

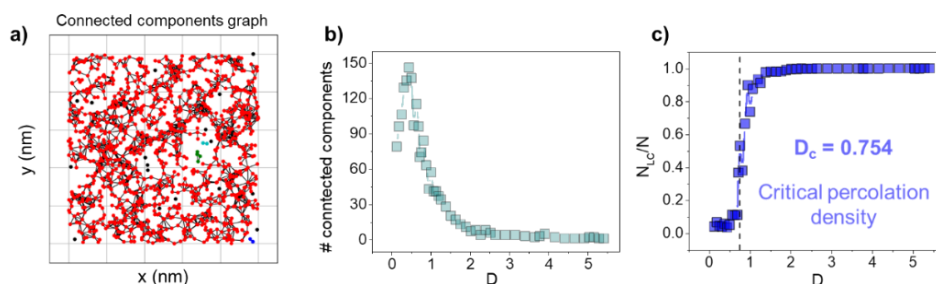


Figure. 1 a) Graph representation of nodes belonging to the largest component (depicted in red). b) Number of connected components vs density. c) Fraction of nodes in the largest connected components vs density.

積層構造の崩れに伴う DNA 単一分子の電気伝導性変化

Electrical Conductance through a Single DNA Molecule

Modulated by Disturbance in DNA Base Stacking

科学大理 ○大倉 陽也, 西野 智昭

Science Tokyo, °Harunari Okura, Tomoaki Nishino

E-mail: okura.h.2abc@m.isct.ac.jp, nishino.t.09b3@m.isct.ac.jp

[緒言] 従来、微小化プロセスによる半導体素子の集積化が進められてきたが、近い将来におけるムーアの法則の破綻が予測されている。新たなアプローチによる素子開発が求められる中、分子素子とその集積化が注目されている。特に二重鎖 DNA は塩基の積層構造を介した優れた電子輸送特性を示すことで知られ、電子素子への応用が期待される¹。一方、積層構造は水素結合を始めとした非共有結合性の相互作用により維持されており、その崩れは電気伝導性の大幅な変化を引き起こす。そこで本研究では、DNA 単一分子の電気伝導計測に立脚し、積層構造の崩れと電気伝導性との関係の解明を目指した。

[実験] 走査型トンネル顕微鏡を用いた接合破断(STM-BJ)法により、室温・緩衝液中における試料 DNA 単一分子の電気伝導計測を行った。試料 DNA(Fig.1)をチオール基を介し吸着させた Au(111)基板を計測試料として用いた。Au(111)基板と Au 探針を作用極、ポリピロール被膜 Pt 線(Pt/Ppy)を参照極、Pt-Ir 線を対極として用いた。

[結果・考察] Fig.2 には、各 DNA について得られた、探針の引き上げ距離に対する電気伝導度変化の 2 次元ヒストグラムを示す($G_0 = 77.5 \mu\text{S}$)。A₂G₆ については二つの明瞭な伝導状態が観測され、伝導度は $10^{-3.6}G_0$ 、 $10^{-4.5}G_0$ (それぞれ H、L 状態)と決定された。H 状態は、その伝導度が同じ鎖長の DNA に関する文献値²に概ね一致していることから、二重鎖 DNA に由来するものと考えられる。一方、L 状態については既報において議論されていない。L 状態は、H 状態の後に連続的に生じる点や、伝導度が一桁程度減少している点から、相補塩基対の解離により積層構造の一部が崩れた準安定構造に由来すると考えられる。L 状態についてより詳細に検討するため、最も解離しやすい末端塩基に脱塩基(AP)サイトを導入した DNA(apA₁G₆, Fig.1)を設計した。apA₁G₆では L 状態($10^{-4.4}G_0$)のみが観測され、L 状態は末端塩基対が解離した構造に由来すると結論づけた。すなわち、完全な積層構造を介した伝導と一部が崩れた積層構造を介した伝導の両方の観測に成功した。以上より、非共有結合性相互作用を含む分子系における準安定構造を観測する上で STM-BJ 法は有用な計測法といえる。本研究の成果は、柔軟な分子の構造変化を伝導度計測により追跡可能であることを示唆する。

[1] K. Wang *J. Funct. Biomater.* **2018**, 9, 8. [2] B. Xu *et al. Nano Lett.* **2004**, 4, 1105.

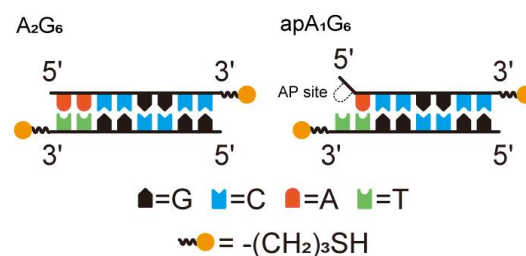


Fig.1 Structures of sample DNAs.

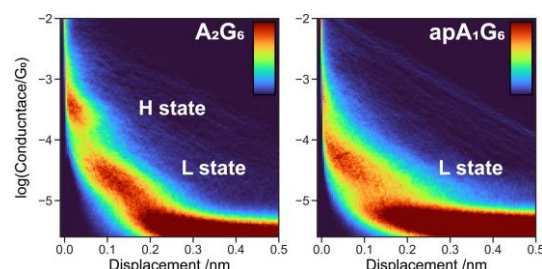


Fig.2 Conductance histograms of sample DNAs.

精緻なノイズ及び欠陥測定系による有機光検出器における水導入型欠陥の評価

The Evaluation of Water-Induced Trap Using Precise Noise and Trap Measurements

東大工¹, [○]多川友作¹, 福澤亮太¹, 染谷隆夫¹, 横田知之¹

The University of Tokyo¹, Yusaku Tagawa¹, Ryota Fukuzawa¹, Takao Someya¹, Tomoyuki Yokota¹

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。とりわけ近赤外光（NIR-）OPD は活性層（主にドナー）の吸収バンドギャップを減少させることで、長波長化を実現してきた。しかし、吸収バンドギャップの減少はドナーの最高被占軌道(HOMO)及びアクセプタの最低空軌道(LUMO)の差である電荷移動エネルギー(E_{CT})の減少をもたらし、熱的キャリア生成や注入障壁減少による暗電流増加が懸念される。特に、水や酸素が及ぼす E_{CT} 内の欠陥準位形成は E_{CT} の減少を促進する。以前の応用物理学会では、電子輸送層を不活性焼成することで、NIR-OPD の暗電流が抑制できることを示した。今回の応用物理学会では新たに精緻なノイズ及び欠陥測定系を用いて、適切なゲイン帯域幅でのノイズスペクトル密度 (S_n) の評価及び、水起因の欠陥形成と暗電流の定量的な相関の解明を目的とする。

典型的な NIR-OPD 構造として、ITO/ZnO/PMDPP3T:PC₆₁BM/MoO_x/Ag 構造を作製した（図 1）。作製手順は以前の報告と同様であり^[1]、ZnO 層の不活性焼成の温度を増加することで、水導入型欠陥を抑制する。ノイズ評価系は電磁シールドボックス内で設計され、環境ノイズを抑制した。また、ノイズ評価系と同様の測定系を用い、直列抵抗成分を除去する処理を施した容量-周波数測定により水起因の欠陥密度を評価した。

OPD の暗電流と欠陥密度の定量的な比較を図 2 に示す。浅い欠陥準位（ ~ 0.37 eV）に存在する欠陥密度の減少率は 49.4%であり、暗電流の減少率（47.1%）とほぼ同等であった。また、 S_n は 7.81 fA Hz^{-1/2} であり、OPD のショットノイズ(6.74 fA Hz^{-1/2})と同等レベルの値を達成した（図 3）。これらの結果は低い暗電流（ $\sim$ nA/cm²）を有する OPD において、厳密な測定系による評価の重要性を示唆している。

【参考文献】 [1] 多川他、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、19a-B6-1、(2024)

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 JP23K13373 及び JP23H00173 の助成を受けた。

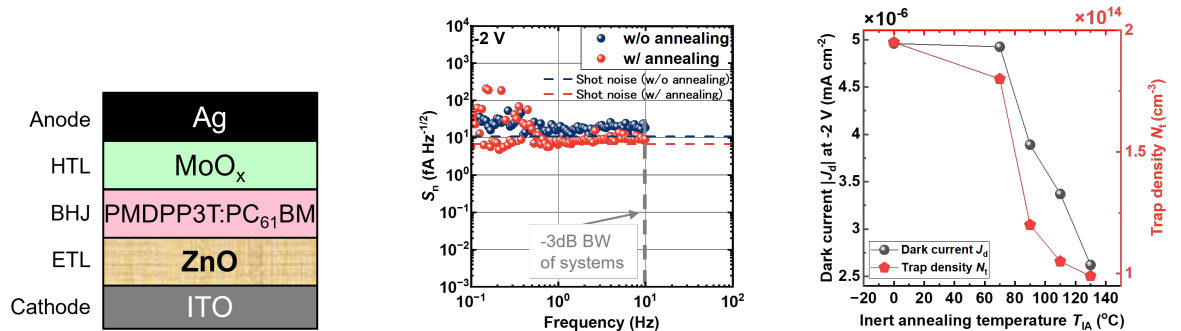


Fig.1 The structure of OPDs.

Fig.2 Dark and trap measurements.

Fig.3 Noise measurements.

有機半導体界面における電子準位接合の包括的解析：電子移動が及ぼす影響の直接観測

Comprehensive Analysis of Energy Level Alignment at Organic Semiconductor Interfaces:

Direct Observation of the Impact of Electron Transfer

千葉大融合理工¹, 千葉大工², 千葉大先進³, 千葉大 MCRM⁴, 信州大工⁵, NHK 技研⁶, 日本触媒⁷, 大阪大学⁸

○(M1) 森山美優¹, 大原正裕⁵, 佐々木翼⁶, 清水貴央⁶, 森井克行^{7,8}, 吉田弘幸^{1,4}, 石井久夫^{1,2,3,4}, 深川弘彦^{3,4}

GSSE¹, F.Eng², CFS³, MCRC⁴, Chiba Univ., F.Eng. Shinshu Univ.⁵, NHK STRL⁶,

Nippon Shokubai Co. Ltd.⁷, Osaka Univ.⁸

○(M1) Miyu Moriyama¹, Masahiro Ohara⁵, Tsubasa Sasaki⁶, Takahisa Shimizu⁶, Katsuyuki Morii^{7,8},

Hiroyuki Yoshida^{1,4}, Hisao Ishii^{1,2,3,4}, Hirohiko Fukagawa^{3,4}

E-mail: 25wm2209@student.gs.chiba-u.jp

【序論】電極／有機半導体界面におけるエネルギー接合は、Schottky/Bardeen 極限に基づくモデルにより理解されてきた。前回の講演では、フェナントロリン(Phen)誘導体の一つである p-Pyrrd-Phen を用いて作製した基板表面の仕事関数(Φ_{sub})が小さい表面上に電子親和力(E_{ea})の異なる有機半導体を成膜することで[1]、 Φ_{sub} が 2.1 eV の電極上でも Schottky/Bardeen 極限に沿った電子準位接合が観測されることを報告した[2](Fig.1 参照)。 $E_{\text{ea}} < \Phi_{\text{sub}}$ の領域では有機層への電子移動に起因する真空準位シフト(ΔVL)が観測されたが、 $E_{\text{ea}} > \Phi_{\text{sub}}$ の領域では ΔVL が極めて小さかった。本研究では、 Φ_{sub} が 2.8, 3.1 eV となる Phen 誘導体を用いて同様の実験を行い、電子準位接合機構のより体系的な理解を目指した。その結果、Bardeen 極限領域において、電子移動に伴う有機半導体の電子状態変化が、電子準位接合に関わっている可能性を見出したので報告する。

【実験】ITO 基板上にアルミニウム (1 nm)と 3 種の Phen 誘導体(p-Pyrrd-Phen, BPhen, BCP)を蒸着し、 Φ_{sub} が異なる 3 種の電極を作製した。この上に E_{ea} が 1~5 eV の約 10 種類の有機半導体を蒸着し、本研究室で開発した回転型 Kelvin Probe (RKP)を用いて ΔVL を成膜しながら測定し、成膜による仕事関数(Φ)変化を求めた。

【結果・考察】 Φ_{sub} の異なる 3 種の電極上に E_{ea} が 4.0 eV の C_{60} を成膜した際の RKP 測定結果を Fig.2 に示す。全ての系で $E_{\text{ea}} > \Phi_{\text{sub}}$ の関係が成り立つため、電極の Fermi 準位(E_{F})から C_{60} の LUMO へ電子移動が生じ、 Φ が増加した。 C_{60} の膜厚が約 10 nm に達するとほぼ電子移動は完了し、LUMO 準位は E_{F} 近傍にピン止めされると考えられる。このとき、 E_{ea} が同一であれば、電子移動後の Φ も一致するのが妥当である。しかし、Fig.2 に示すように、 Φ_{sub} が小さいほど C_{60} 蒸着後の Φ も小さくなるという結果が得られた。

この Φ の変化を数値シミュレーションにより解析したところ[3]、 Φ_{sub} が小さい系においては、 C_{60} の E_{ea} を小さく設定することで、回転 KP による Φ の変化を再現できることが分かった。このことから、 Φ_{sub} が小さく、界面付近への電子移動量が多い場合には、実効的な E_{ea} が変化している可能性などが考えられる。同様の挙動は他の有機材料でも観測され、電子移動を伴う系に共通する現象であると推測される。このような E_{ea} の変化は、LUMO 準位のピン止め位置を実質的に変動させ、電子準位接合の制御に影響を及ぼす重要な因子となり得る。したがって本現象は、Bardeen 極限における電子準位接合に対し、従来考慮されてこなかった新たな物理的要因が関与する可能性を示す結果であり、講演において詳細に議論する。[1] H. Fukagawa *et al.*, Nat. Commun., **11**, 3700 (2020). [2] 森山,他,第 72 回応用物理学会春季学術講演会 15a-K494-1 [3] M.Oehzelt *et al.*, Nat Commun, **5**, 4174 (2014).

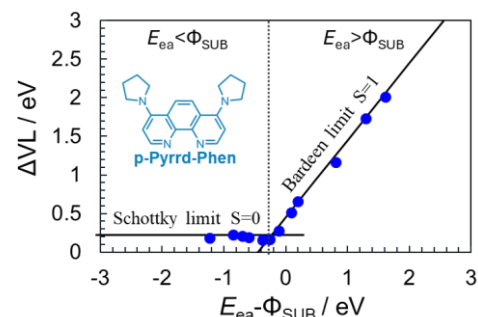


Fig. 1: ΔVL of organic films deposited on low- Φ_{sub} substrate, plotted as a function of $E_{\text{ea}} - \Phi_{\text{sub}}$.

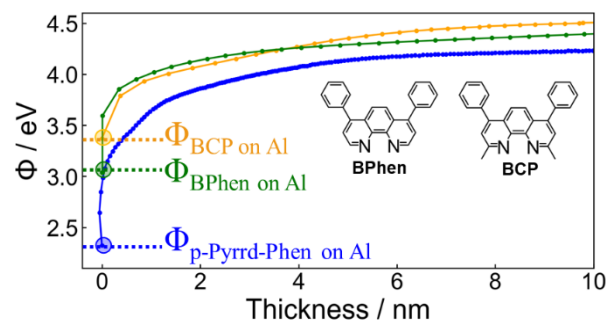


Fig. 2 Result by RKP with C_{60} . Change in Φ as a function of C_{60} thickness

分割多項式フィッティングによる 正逆光電子分光スペクトル立ち上がりエネルギーの自動検出の開発

Automated Detection of Onset Energies in

Photoelectron and Inverse Photoelectron Spectra via Piecewise Polynomial Fitting

千葉大院工¹, 千葉大 MCRC²

○(M2)江上大智¹, 吉田弘幸^{1,2}

Chiba Univ.^{1,2}

○(M2)Daichi Egami¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2}

E-mail: 24wm2207@student.gs.chiba-u.jp

材料の物性評価にはイオン化エネルギー (IE) および電子親和力 (EA) の情報が不可欠であり, これらは分子の電荷移動特性やデバイス性能に直結する重要指標である. IE/EA は UPS (紫外光電子分光法) および LEIPS (低エネルギー逆光電子分光法) によって測定されるが, 現状では手動で値を求めている (Fig.1 紫矢印). しかし, 決定は解析者の熟練度に大きく依存し, 大量のスペクトルを処理する際には多大な時間を要する. 同研究室の草野らは, LEIPS スペクトルの自動解析に機械学習を導入した手法を報告した[1]が, トレーニングデータへの依存度が高く, 解析精度が $\pm 0.2\text{eV}$ と実用化レベル $\pm 0.1\text{eV}$ に達していなかった. そこで本研究では, より高精度で汎用的な立ち上がりエネルギーの自動検出法を提案する.

本研究で提案する手法は, 以下の通りである (Fig.1). まず, 取得したスペクトルに Savitzky-Golay 法でスムージングを行う. 次にスペクトルを一定間隔で分割し (灰破線), 分割したスペクトルそれぞれに対し 3 次多項式をフィッティングする. 各フィット曲線の一次微分の絶対値が最大の傾きを示す点 (オレンジ) と, 絶対値が最小の傾きを示す点 (水色) のそれぞれにおける接線 (青線) を算出する. 最後に, これら 2 本の接線の交点を立ち上がりエネルギーと定義する (緑矢印).

本研究では, Savitzky-Golay 法のスムージング点数 (5~105 点), スペクトルの分割幅 (0.05~0.5eV), 多項式フィッティング次数 (2~5 次) を変えて, 各パラメータが立ち上がり位置に与える影響を評価した. 結果として, スペクトルの S/N 比によってそれぞれ適切なパラメータは異なった. そのため, S/N 比を算出することで適切なパラメータを自動決定することが今後の課題となる.

このようにして求めた最適条件下で, 実測した LEIPS スペクトル 15 種と UPS スペクトル 24 種について, 本手法と熟練者による値を比較し誤差を算出した (Fig.2). 提案法は手動値と高い精度で一致し, すべてのスペクトルについて誤差は $\pm 0.1\text{eV}$ 以内, 平均誤差 $\pm 0.02\text{eV}$ を達成した (Fig.2). 一方, 従来の GB 法では $\pm 0.2\text{eV}$ 程度の精度であり, 本手法は 2 倍以上の精度向上を示す. また UPS 解析においては, $\pm 0.002\text{eV}$ とさらに高い精度を得た. 本手法は, 装置への実装や大規模データベースを対象とした正逆光電子分光法の実用的な標準解析手法としての普及に寄与できる.

参考文献

[1] 草野佑紀 (2024). 機械学習を用いた LEIPS スペクトルの自動解析の開発 千葉大学大学院融合理工学府修士論文

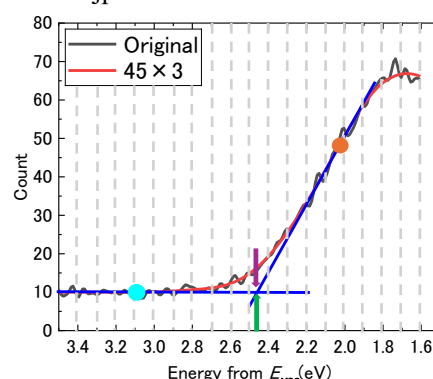


Fig.1 LEIPS Spectrum with Manual Onset (Blue) and Automated Onset (Green)

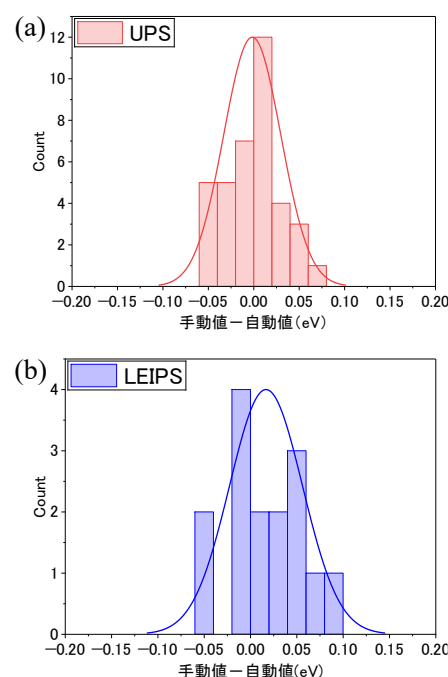


Fig.2 Manual-automatic onset difference for (a)UPS, (b)LEIPS

ペロブスカイト太陽電池系における暗所下での起電力発生メカニズムの解析

Analysis of electromotive force generation in perovskite solar cells under dark conditions

九大 OPERA¹, GCE Institute², ISIT³

°(M1)石田 諒¹, 藤原 隆², 八尋正幸³, 安達 千波矢¹

OPERA, Kyushu Univ.¹, GCE Institute³, ISIT³

°Ryo Ishida¹, Takashi Fujihara², Masayuki Yahiro³, and Chihaya Adachi¹

E-mail: ishida@opera.kyushu-u.ac.jp

【1. 緒言】

近年、ペロブスカイト太陽電池は20%以上の高い光電変換効率と溶液塗布プロセスによる低コスト化の両立を可能とする次世代太陽電池として大きな注目を集めている。我々は有機・無機ハイブリッド型鉛ペロブスカイト太陽電池(PSC)系デバイスにおいて、暗所下での発電特性とその明確な温度依存性を報告した[1]。本研究では、その発電特性をより詳細に解明するため、インピーダンス分光法を用いた電気的特性評価を行った。特に、DC バイアス電圧を印加した時のインピーダンス特性の変化から、デバイス内部の電荷輸送過程とイオン移動の寄与、及びこの暗電流発生機構の詳細について検討した。

【2. 実験方法及び結果・考察】

Fig. 1-a に示す PSC 系デバイス構造(ITO/SnO₂/ペロブスカイト/Spiro-OMeTAD/Au)において、ペロブスカイト組成 Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ をアンチソルベント法により製膜した[1]。インピーダンス測定は、AC 電圧 10 mV、DC バイアス電圧-0.4~1.2 V をサンプルに印加し、1 Hz ~10⁷ Hz の周波数範囲で行った。低バイアス印加時、ボード線図上(**Fig. 1-a**)では純キャパシタンス成分的挙動を示しており、Cole-Cole プロット(**Fig. 1-b**)からもその支配的な応答を確認した。高バイアス印加時にはこの成分が大幅に減少し、変曲点の高周波側への遷移とインピーダンス低下が観測された。これは電圧によって移動するイオン(可動電荷)がキャパシタンスの主因であり、それが除かれた後に観測される応答は、主にバルク領域に由来するためと考えられる。このインピーダンス解析により、ペロブスカイト層内でのイオン移動と電子輸送の相互作用を反映していると考えられ、暗電流発生メカニズムの解明に向けた重要な知見が得られた。

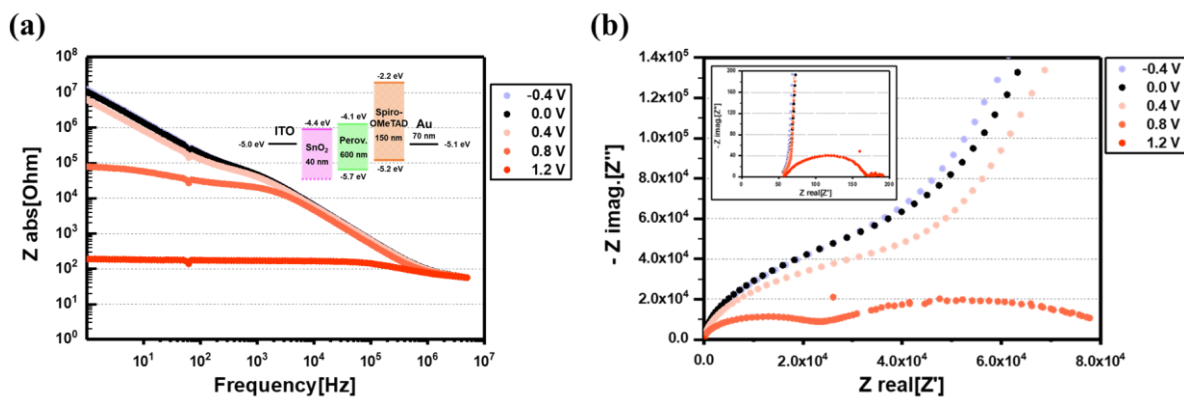


Figure 1(a) PSC device structure and Bode plot under dark condition. (b) Cole-Cole plot.

[1] 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 15a-P02-19, 2025, 3, 15.

電子線ホログラフィーによる 有機半導体単層膜のビルトイン電位分布解析

Analysis of built-in potential distributions in

single-layer organic semiconductor films using electron holography



JFCC¹, 岩大理工² ○(PC) 佐々木 祐聖¹, 穴田 智史¹, 吉本 則之², 山本 和生¹

Japan Fine Ceramics Center¹, Faculty of Science and Engineering, Iwate Univ.²

○Yusei Sasaki¹, Satoshi Anada¹, Noriyuki Yoshimoto², Kazuo Yamamoto¹

E-mail: yusei_sasaki@jfcc.or.jp

【はじめに】有機 EL 素子内部の電位分布を高空間分解能で評価することは、材料物性の理解およびデバイス設計の両面で重要である。これまで我々は、 α -NPD と Alq₃からなる短絡状態の二層型有機 EL 素子において、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた電位計測法である電子線ホログラフィー (EH) によって、Alq₃の分極電場形成を報告してきた [1]。しかし二層構造では、電極間の仕事関数差に起因するビルトイン電位に対する各有機層の寄与を個別に評価することが困難であった。本研究では、 α -NPD および Alq₃からなる単層構造における電位分布を計測し、ビルトイン電位の形成における有機材料依存性を実空間で明らかにすることを目的とした。

【実験】試料構造は ITO/有機層/Al とし、有機層には α -NPD (90 nm) または Alq₃ (80 nm) を用いた。Fig. 1 (a) にこの構造のエネルギー準位図、Fig. 1 (b) に短絡状態におけるビルトイン電位の模式図を示す [2]。集束イオンビーム装置により TEM 観察用試料を作製し、カーボンコーティングにより短絡状態とした。EH 計測は加速電圧 300 kV で行い、各像の露光時間を 25 s とした。

【結果】 Fig. 2 に各有機材料の電位分布像と、それに対応する水平方向の積分プロファイルを示す。Fig. 2 (a) に示す α -NPD 単層試料では、電位が ITO 側から Al 側に向かって減少しており、Fig. 1 (b) に示すビルトイン電位と定性的に一致していた。一方、Fig. 2 (b) に示す Alq₃単層試料では、ビルトイン電位とは逆方向の電位勾配 (電場) が形成されていた。この結果は Alq₃の自発的配向分極によって形成される電場方向と一致しており [1]、分極電場がビルトイン電位形成よりも支配的であったことが示唆された。これらの結果は有機材料によりビルトイン電位が異なることを示すとともに、各材料特性を維持した EH 計測が可能であることを支持している。以上より、ビルトイン電位の形成に対する材料依存性を実空間で明らかにすることができた。

[1] Y. Sasaki *et al.*, *Microscopy*, **72**, 6, 485-493 (2023).

[2] 筒井哲夫 *et al.*, “有機 EL のデバイス物理”, pp. 42, 丸善出版 (2023).

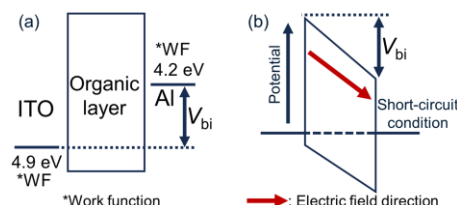


Fig. 1 (a) Energy diagram of ITO/organic layer/Al structure. (b) Schematic illustration of the built-in potential under short-circuit conditions.

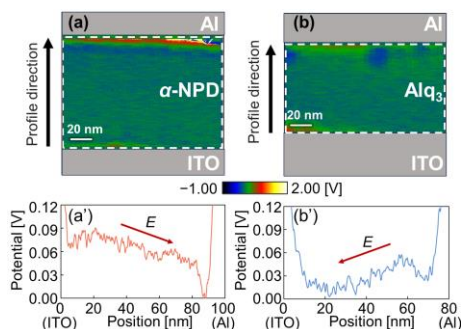


Fig. 2 Electric potential distributions of single-layer (a) α -NPD and (b) Alq₃. (a') and (b') show the line profiles extracted from (a) and (b), respectively.

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

[8p-N306-1~20] 12.2 評価・基礎物性

[8p-N306-1]

オペランド光電子顕微鏡による有機トランジスタの伝導正孔の観測

○吉川 康介^{1,2}、清水 好葉^{1,2}、早川 竜馬¹、Elizaveta Pyatenko³、山田 洋一²、若山 裕¹、福本 恵紀³
(1.物材機構、2.筑波大、3.KEK)

[8p-N306-2]

TEMPO酸化セルロースナノファイバーの熱刺激電流による緩和過程の分離

○吉田 福蔵¹、中谷 仁香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)

[8p-N306-3]

静電レンズ表面処理のためのコロイダルグラファイトの評価

○(M1)横川 岳¹、久保 美潤¹、吉田 弘幸^{1,2} (1.千葉大院工、2.千葉大MCRC)

[8p-N306-4]

静電モノクロメーター搭載電子源の導入による低エネルギー逆光電子分光法の高分解能化

○駿河 太一¹、大西 智子¹、本間 大智¹、甲斐 将也¹、石森 一成¹、François C. Bocquet²、F. Stefan Tautz²、吉田 弘幸^{1,3} (1.千葉大院工、2.Forschungszentrum Jülich、3.千葉大MCRC)

[8p-N306-5]

高分解能角度分解低エネルギー逆光電子分光法による
結晶性ペンタセンの伝導帯バンド構造の測定○(M1)石森 一成¹、吉田 弘幸^{1,2} (1.千葉大院工、2.千葉大MCRC)

[8p-N306-6]

有機・金属界面電子準位接続に無機半導体理論は適用できるか？

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

[8p-N306-7]

有機EL材料の電子親和力と励起子束縛エネルギーの関係

○(M1)長岡 旺汰¹、中野 一輝¹、鳥塚 潔¹、吉田 弘幸^{1,2} (1.千葉大院工、2.千葉大MCRC)

[8p-N306-8]

有機単結晶の過渡構造解析

○(D)塩谷 海斗¹、高田 亜美²、Privault Gaël¹、西郷 将生²、五十幡 康弘³、吉田 龍矢²、宮田 潔志²、木幡 真太郎⁴、大庭 拓也²、大浦 正仁²、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¹、後藤 仁志³、中野谷 一⁸、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.岡大自然科学、6.科学大理、7.名大工、8.北大電子研)

[8p-N306-9]

蛍光色素ナイルブルーの二光子励起測定

○森 悠将¹、中村 優斗¹、小山 剛史¹、岸田 英夫¹ (1.名大院工)

[8p-N306-10]

SrTiO₃上のペンタセン薄膜の分子配向角度の膜厚依存性○(M1C)藤木 柁成¹、前島 尚行¹、滝沢 優¹ (1.立命館大理工)

[8p-N306-11]

銅(II)フタロシアニンの分子配向が金属との界面電子準位接続に与える影響

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

[8p-N306-12]

分子間混合自己組織化膜の安定性に関する分子動力学解析

○(M2)大石 浩平¹、大戸 達彦¹、君塚 肇¹ (1.名大院工)

[8p-N306-13]

安定な開殻状態をもつ単一分子のスピンフィルター効果に対するハバード模型解析

○西出 有毅¹、大戸 達彦¹、君塚 肇¹ (1.名大院工)

[8p-N306-14]

SERSと電子輸送特性の同時計測に立脚したポルフィリン単分子接合の構造変化の解明

○(D)本間 寛治¹、金子 哲²、塚越 一仁³、西野 智昭¹ (1.科学大理、2.科学大物質理工、3.物材研MANA)

[8p-N306-15]

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 II

○青柳 稔¹ (1.日工大)

[8p-N306-16]

金属基板上でのPhC2-BQQDI単分子層の分子配列構造および電子状態

○(M2)村上 凱洋¹、丸橋 逸人¹、甲斐 将也²、鶴田 諒平¹、吉田 弘幸^{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.東科大物)

[8p-N306-17]

量子効果を含む電子移動の寄与を考慮した移動度の電界依存性

○大野 玲¹、新田 武父²、半那 純一³、飯野 裕明³ (1.新居浜工業高等専門学校、2.東京工業高等専門学校、3.東京科学大学)

[8p-N306-18]

分子性モットメモリスタ $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の発振特性解析○大島 勇吾¹、竹延 大志²、守屋 徹郎²、宇佐美 怜²、高石 慎也³ (1.理研、2.名大工、3.東北大理)

[8p-N306-19]

金属有機構造体へのイオン液体浸透における事前脱水処理の効果

○望月 歩夢¹、鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工)

[8p-N306-20]

インピーダンス分光法を用いたイオン液体とMOFの相互作用解明

○(M2)天野 健太郎¹、鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工)

オペランド光電子顕微鏡による有機トランジスタの伝導正孔の観測

Observation of conductive holes in organic transistors using operando photoemission electron microscopy

物材機構¹, 筑波大数理², KEEK³ ○吉川 康介^{1,2}, 清水 好葉^{1,2}, 早川 竜馬¹,

Elizaveta Pyatenko³, 山田 洋一², 若山 裕¹, 福本 恵紀³

NIMS¹, Tsukuba Univ², KEEK³, °Kosuke Yoshikawa^{1,2}, Konoha Shimizu^{1,2}, Ryoma Hayakawa¹,

Elizaveta Pyatenko³, Yoichi Yamada², Yutaka Wakayama¹, Keiki Fukumoto³

E-mail: YOSHIKAWA.Kosuke@nims.go.jp

【はじめに】トランジスタや太陽電池などの半導体デバイスでは、伝導キャリアの挙動がその性能を決定する。これまで当研究室ではオペランド光電子顕微鏡 (PEEM) を利用して、有機トランジスタ内部の伝導電子の挙動や PN 接合界面での空乏層の形成過程を観測してきた^[1]。一方、伝導正孔についても光電子強度の減少量から観測を試みてきたが、その明確な検出には至っていなかった^[2]。伝導正孔は HOMO バンド中に存在するため、HOMO からの光電子強度の微量な減少を高感度に計測する必要がある。また、実空間では伝導正孔は有機薄膜と絶縁膜界面に存在するため、正孔の検出には HOMO からの光電子の脱出深さ以下の極薄膜が必要となる。そこで本研究では、2~3 分子層の極薄 P 型トランジスタを作製し、励起光エネルギーを最適化することで、伝導正孔の観測に成功したので報告する。

【実験及び結果】

本実験では、SiO₂/Si 基板上にボトムゲートとして Au 電極を蒸着した。その後、ゲート絶縁膜として HfO₂ (30 nm) を原子堆積法により成膜し、表面コーティング層として PS (10 nm) をスピンコートした。次にチャネル層として P 型有機半導体材料である C8-BTBT を真空蒸着法により形成した。蒸着速度を最適化することで 2~3 分子層 (5~7.5 nm) の連続膜を形成した。最後に、ソース・ドレイン電極として Au 電極を蒸着し、ボトムゲート型トランジスタを作製した (図(a))。ゲート電圧 (V_G) 及びドレイン電圧 (V_D) 0 V 時の C8-BTBT 薄膜の PEEM 像を図(b) (i), (ii) に示す。5.4 eV の励起エネルギーを用いており、HOMO バンド上端からの光電子強度分布を示している。C8-BTBT 領域の PEEM 像に明瞭なコントラストが観測され、原子間力顕微鏡による表面像との比較から C8-BTBT 薄膜のグレイン構造を反映した光電子強度変化であることが明らかになった。C8-BTBT が 2 分子層の領域では光電強度が弱く、3 分子層になると強度が高まるため、グレインごとに明暗の差として観察できた。次に、 V_G を 0 V から -8 V まで掃引し、C8-BTBT 薄膜の PEEM 強度変化と正孔電流変化 (I_D) を同時計測した結果を図(c) に示す。図(c)の青色プロットがドレイン電流 (I_D) に対応し、緑色プロットが HOMO (-5.4 eV) からの光電子強度に対応する。 V_G の掃引により I_D の変化と一致した光電強度変化が観測された。 V_G が閾値電圧以下では、正孔電流は生じないため HOMO からの光電子強度は一定となる。一方、閾値電圧を超えた V_G では I_D の増加に伴い、HOMO に正孔が注入されるため、光電子強度が減少した。

以上の結果から、オペランド PEEM 観測により有機トランジスタを流れる伝導正孔の直接観測に成功した。本成果は PEEM の新たな可能性を広げると共に、太陽電池など電子と正孔が同時に流れる PN 接合素子への応用が期待できる。

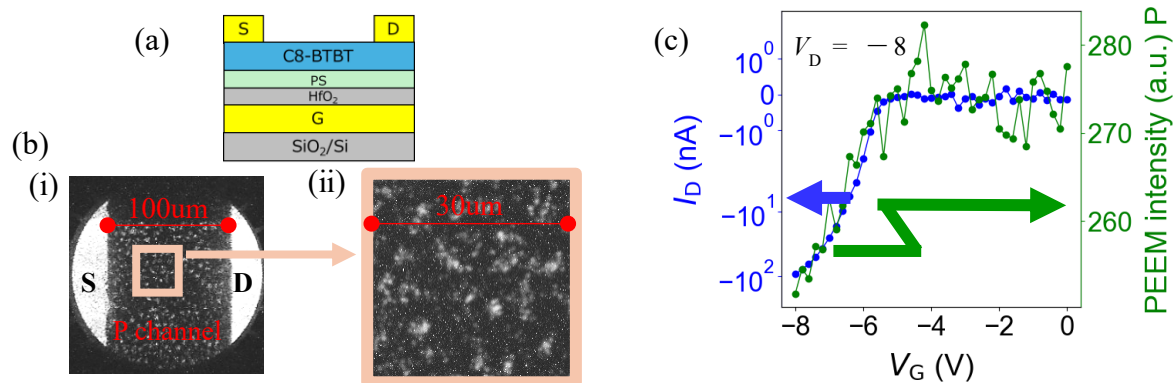


Fig. (a) Device structure of C8-BTBT transistor. (b) (i), (ii) PEEM

images of the C8-BTBT film located between the source and drain electrodes. (c) The V_G dependence of I_D (blue line) and the PEEM intensity obtained from HOMO of C8-BTBT layer (green line).

【参考文献】

- [1] R. Hayakawa *et al.*, Adv. Mater. 34, 2201277 (2022).
- [2] 清水好葉, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 15a-B508-9 (2023).

TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの熱刺激電流による 緩和過程の分離

Separation of Relaxation Processes in TEMPO-oxidized Cellulose nanofibers using Thermally Stimulated Currents

大阪工大教育センター¹, 大阪工大工² ○吉田福蔵¹, 中谷仁香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, Kimika Nakatani², Masahiro Onishi², Takayo Moriuchi-Kawakami²

E-mail: fukuzo.yoshida@oit.ac.jp

低環境負荷の観点から、木材などの植物から得られるセルロースは、その繊維をナノレベルまで微細化し(セルロースナノファイバー:CNF)、新素材として着目されている。特に TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical) 酸化処理した CNF は、繊維幅 3~4nm の均一な CNF が得られる。

そこで本報告では、TEMPO 酸化 CNF の緩和過程を熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current :TSC)法で調べた。TSC はバルク中の分極・脱分極現象を熱刺激による微小変位電流として高感度に検出できる。そのため高分子の分子運動性の違いを調べることも可能である。TSC は室温でバイアス電界(E_b)として 500V/cm, 5min 間印加後、そのまま試料を急冷・100K で電極間を短絡し、その後、短絡回路で昇温速度 3K/min で脱分極電流を約 330K まで測定した。実験に使用した TEMPO 酸化 CNF は、第一工業製薬(株)製の素材をフィルム化した。Fig.1 は TEMPO 酸化 CNF フィルムのグローバル TSC を脱分極方向をプラス方向として示す。信号のピークは低温域から約 210K, 約 250K そして約 290K にあり、特に高温域の信号は反転 TSC として観測された。図中に示す破線の TSC スペクトルは、グローバル TSC を可視化解析により単一緩和に分離した全 TSC スペクトルで復元した信号である。反転 TSC を含め

観測域全域にわたりよいフィッティングを示しているのが確認できる。 Fig.2 は Fig.1 に示すグローバル TSC を 5つの単一緩和 TSC として分離した結果である。分離した TSC スペクトルからは、各緩和に関する活性化エネルギー、電荷量そして離脱周波数因子といった物性評価ができること、更には超低周波領域の誘電緩和の計算ができる。詳細は発表にて行う。

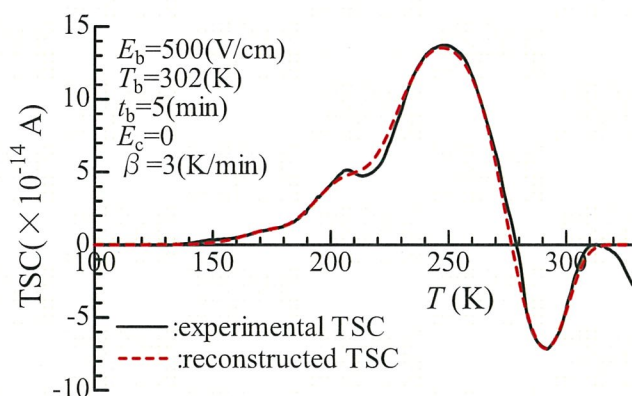


Fig.1 Global TSC and reconstructed TSC in TEMPO oxidized CNF.

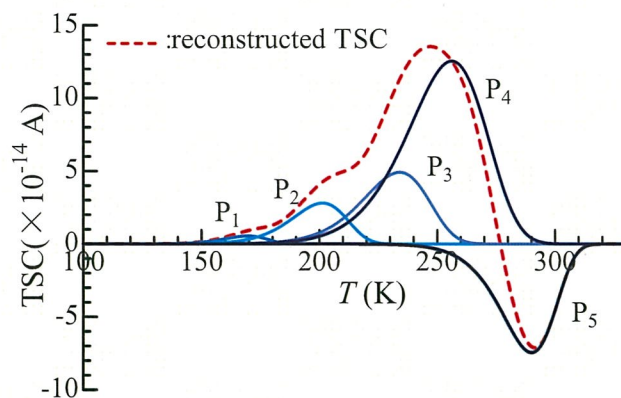


Fig.2 Five signals separated from the global TSC.

静電レンズ表面処理のためのコロイダルグラファイトの評価
Evaluation of Colloidal Graphite Coatings for Surface Treatment of Electrostatic Lens
千葉大院工¹, 千葉大 MCRC², [○](M1)横川岳¹, 久保美潤¹, 吉田弘幸^{1,2}

Chiba Univ.¹, Chiba Univ MCRC.², [○]Gaku Yokogawa¹, Mihiro Kubo¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2}

E-mail: 25wm2245@student.gw.chiba-u.jp

近年、実使用環境で行うオペランド測定が重視されている。そこで我々は、物質の伝導帯を測定する低エネルギー逆光電子分光(LEIPS^[1])を発展させ、準大気圧下(10³Pa)で LEIPS を測定する NAP-LEIPS を開発している。LEIPS では、0-5 eV の低速電子を試料に照射し、その電子が伝導帯へ緩和した際の光を検出する。ここで低速電子を電子源から長さが 30 cm ある差動排気を通して試料に照射するには、電子源や電子レンズ内部の静電場を均一にすることが不可欠である。そのためには、電子レンズ電極表面の仕事関数(WF)を一定にする必要があり、コロイダルグラファイト(CG)を塗布することが一般的である。特に NAP-LEIPS では、ガス導入時でも WF が一定になる CG が必要である。そこで本研究では、CG の評価方法を考案し、比較を行った。

使用した CG は、日新 EM 社速乾性コロイダルグラファイト(以下 EM)、Henkel 社 AERODAG と DAG156(以下 DAG)の 3 種類である。これらの CG には、イソプロパノールなどの溶媒とバインダーが含まれている。これらを電子レンズと同じ材料である無酸素銅(Cu)基板にスプレー法にて製膜した。今回は CG の希釈濃度、真空中でのアニール温度(100 °C)の有無による違いに着目した。評価方法は、紫外光電子分光(UPS)の二次電子カットオフ (SECO)、低エネルギー電子透過分光(LEET)、ケルビンプローブ(KP)にて WF を測定した。

Fig.1 に、各 CG のアニール前後と無酸素銅(Cu)、酸化銅(CuO)の WF を示す。各 CG 間での WF に最大 2.0 eV、最小 0.1 eV の差が生じたのは、バインダーの有無や溶媒の含有量が原因であると考えられる。またアニール前後で WF が変化したのは、残留溶媒や吸着物が加熱で除去されたためと考えられる。このように、アニールによる変化が大きい DAG は表面吸着しやすい状態になっている可能性があり、気体流入下での使用には不向きではないかと考える。

WF の測定で、UPS では正電荷、LEET では負電荷(電子)を注入、KP では電氣的に中性状態で観測する。SECO と LEET の測定値の違いが大きいのは、表面が帯電しているためと考えられる。このようなことから、AERODAG と EM は、アニールによる変化と帯電の影響が小さく、NAP-LEIPS の電子源に最適な CG と結論した。

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

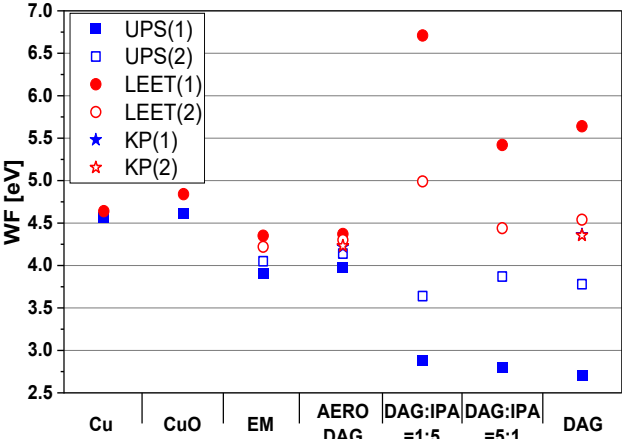


Fig.1 Work Function measurements before annealing(1) and after annealing(2) for different materials using UPS and LEET

静電モノクロメーター搭載電子源の導入による 低エネルギー逆光電子分光法の高分解能化

High-Resolution Low-Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy Enabled by an Electron Source with an Electrostatic Monochromator

千葉大院工¹, Forschungszentrum Julich², 千葉大 MCRC³,

○(M2) 駿河太一¹, 大西智子¹, 本間大智¹, 甲斐将也¹, 石森一成¹,

François C. Bocquet², F. Stefan Tautz², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Forschungszentrum Julich.²,

○Taichi Suruga¹, Tomoko Onishi¹, Daichi Honma¹, Masaya Kai¹, Issei Ishimori¹,

François C. Bocquet², F. Stefan Tautz², Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: 24WM2215@student.g.s.chiba-u.jp

逆光電子分光法(IPES)は、電子線を試料表面に照射し、電子が空準位に緩和する際の発光を検出することで、非占有準位を直接観測する手法である。1970年代にDoseが、ヨウ素を充填したガイガー・ミュラー管の前にCaF₂やSrF₂を設置したバンドパス光検出に用いた装置を開発した¹。IPESのエネルギー分解能は、光検出器のエネルギー分解能と電子源のエネルギー広がりとの畳み込みで決まる。光検出器の分解能は約0.3 eVであり、エネルギー分解能は0.4 eV程度であった。M. Donathらは、アセトンガスを使用したガイガー・ミュラー管とSrF₂を組み合わせた光検出器により0.11 eVの分解能を達成し、電子源にエネルギー分析器を組み合わせることで、エネルギー分解能を0.165 eVまで向上させた²。しかし、この装置では信号対雑音比(S/N比)が、約1と実用的な測定条件とは言えない。

我々は、従来のIPESの課題であった電子線による試料損傷や分解能の低さを解決するため、低エネルギーIPES (LEIPS)を開発した²。LEIPSでは、電子のエネルギーを5 eV以下に抑え、光検出に誘電多層膜バンドパスフィルターを用いることで、光検出の分解能が約0.087(バンドパスフィルター335 nm)eVとなり、分解能0.243 eVを達成した(Figure 1.(b) 赤線)。現在のLEIPSでは、電子源の分解能は、BaOカソードの温度幅2k_BTに起因する約0.25 eVで制限されている。電子源の分解能を改善することでエネルギー分解能を向上させることができる。本研究では、電子源にモノクロメーターを搭載することで、エネルギー分解能を0.1 eV以下にすることを目指した。

電子銃には、LaB₆カソードとモノクロメーター、集束・加速用レンズ系で構成した⁴。モノクロメーターでは、空間電荷効果により、分解能と取り出せる電流にト

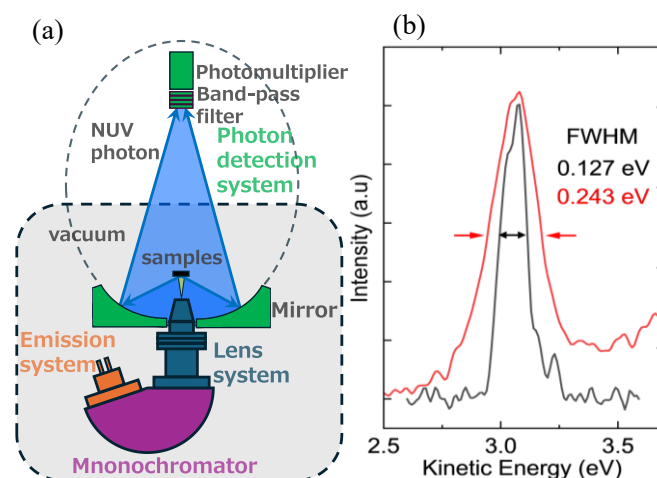


Fig 1. LEIPS setup: electron gun and photon detection system. (a) LEIPS spectrum of HOPG IPS: conventional gun (red), this work (black). (b)

レードオフがある。本電子源では、664nAのときに分解能0.078 eVを達成した。光検出器は、楕円鏡とバンドパスフィルター、光電子増倍管で構成した(Fig.1 b).⁵

エネルギー分解能は、高配向性熱分解グラファイトHOPGの鏡像準位(IPS)の線幅より評価し、0.127 eVを達成した(Figure 1(b) 黒線)。このとき電子銃のエネルギー分解能0.093 eVと見積もられる。また、文献2の測定と同じCuの鏡像準位の信号強度は約10倍、光検出器のバックグラウンドノイズは約1/10であり、実用的な高分解能測定が可能である。

本研究により、空準位を分解能0.1 eVで解析することを可能にした。これにより、今後の電子構造解析や半導体材料開発の高度化に貢献できる。

1. V. Dose, *Surf. Sci. Rep.* **5**, 337 (1985).
2. M. Budke et al., *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 083903 (2007).
3. H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012).
4. H. Ibach et al., *Rev. Sci. Instrum.* **94**, 043908 (2023).
5. Y. Kashimoto et al., *Rev. Sci. Instrum.* **94**, 043908 (2023).

高分解能角度分解低エネルギー逆光電子分光法による 結晶性ペンタセンの伝導帯バンド構造の測定

High-resolution Angle Resolved Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy of Conduction Band Structure of Pentacene Crystal

千葉大院工¹, 千葉大 MCRC², [○](M1)石森一成¹, 吉田弘幸^{1,2}

Chiba Univ.^{1,2}, [○]Issei Ishimori¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2}

E-mail: 25wm2232@student.gs.chiba-u.jp

有機半導体では、電子移動度が正孔移動度より低いことが大きな課題となっている。電子伝導機構に関する最も基本的な情報は伝導帯バンド構造(電子のエネルギーと波数の分散関係)である。我々は、2012年に低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)を開発し[1]、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)[2]によりペンタセン多結晶薄膜を観測し、有機半導体の伝導帯バンド構造の実測に初めて成功した[3]。さらに、Cu(110)上にエピタキシャル成長したペンタセンの単結晶性薄膜の伝導帯バンド構造観測に成功した[4]。

Fig. 1(a)に、波長 257 nm で測定した Γ -X 結晶方向の ARLEIPS スペクトルを示す。ペンタセン結晶には、単位格子に2つの分子があることから、バンドは2つに分裂するはずである。しかし、測定時のエネルギー分解能が約 0.36 eV と低いため、ピーク位置が不明瞭であった。

最近、電子銃に電子エネルギー分析器[5]を導入し、エネルギー分解能がこれまでの 0.24 eV から 0.12 eV に向上した。そこで、本研究では、高分解能 ARLEIPS により Cu(110)上にエピタキシャル成長したペンタセン単結晶性薄膜の伝導帯バンド構造を測定した。

ARLEIPS スペクトルは、信号強度と分解能を考慮し、先行研究と同じく波長 257 nm で測定した。この時のエネルギー分解能は 0.27 eV であった。十分な SN 比を確保するため、各角度で約 5 時間積算した。測定したスペクトルを Fig. 1(b)に示す。電子の入射角 0 deg で得られ

たスペクトルに着目すると、高分解能 ARLEIPS で測定したスペクトルには、1.9 eV の強いピークの他に 1.5 eV 付近に肩構造が明瞭に確認できる。また、角度が増加するにつれて 1.5 eV 付近の肩構造の強度が増大する傾向が見られた。

本研究では、単結晶性ペンタセン薄膜について、高分解能 ARLEIPS 測定を行った。先行研究では不明瞭であった肩構造が観測され、伝導帯バンド構造の精密な測定が可能となった。

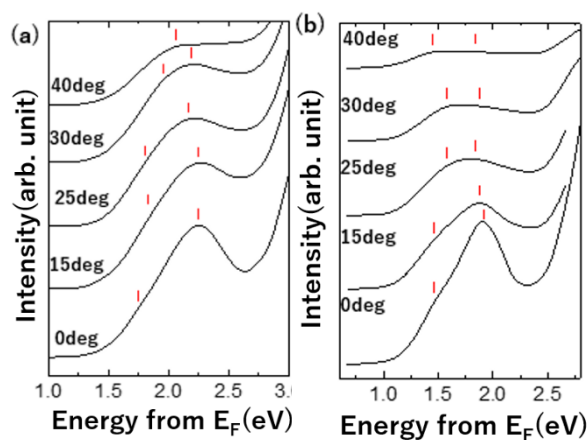


Fig 1. Pentacene LEIPS spectra of crystalline pentacene film. (a) before [4] and (b) after the introduction of the electron energy analyzer

参考文献

- [1] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012)
- [2] Y. Kashimoto, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **94**, 063903 (2023)
- [3] H. Sato, et al., *Nat Mater.* **21**, 910 (2022)
- [4] 佐藤 晴輝, 千葉大学 博士論文 (2023)
- [5] H. Ibach, et. al., *Rev. Sci. Instrum.*, **94**, 043908 (2023)

有機・金属界面電子準位接続に無機半導体理論は適用できるか？

Applicability of the standard semiconductor theory to the energy level alignment at organic/metal interface

千葉大院工¹, 千葉大 MCRC² 古川 侑生¹、○吉田 弘幸^{1,2}

Chiba Univ.^{1,2}, Yuki Furukawa¹, [○]Hiroyuki Yoshida^{1,2}

E-mail: hyoshida@chiba-u.jp

半導体と金属基板の界面電子準位接続は、電荷注入・収集特性を決定づける重要な要素である。図1に示すように、無機半導体ではフェルミ準位の一致を前提としたショットキーモデルが広く用いられている[1]。一方、有機半導体では真空準位を基準として、界面電気二重層を考慮するモデルが適用されてきた[2]。同じ「半導体」であれば同様の理論が適用できるはずである。なぜ違うモデルが使われるのか、明確な説明はなされていない。

これまでに、我々は有機半導体 PTCDA と仕事関数 WF が 3.0~6.0 eV の金属性表面 (Cs₂CO₃, Al, Ag, MoO₃) の界面における電子準位を高真空ケルビンプローブ装置により高精度 (誤差 ±0.01 eV 以下) で調べてきた[3]。100 nm 以下の膜厚でバンドの曲がりが生じ、LUMO 準位付近にフェルミ準位がピン止めされるという結果が得られた。この結果はショットキーモデルを仮定するとキャリア濃度が高すぎ、未ドーピングの有機半導体は真性半導体であるという仮定に反する。

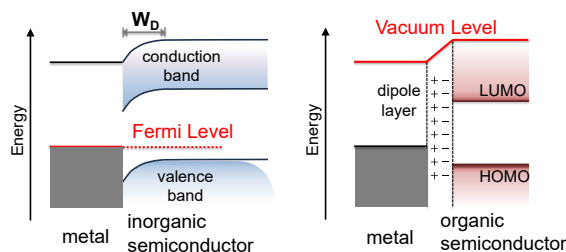


Fig. 1 Energy level alignment at metal/semiconductor interface.

本研究では、膜厚の範囲を 3500 nm にまで広げて観測し、ショットキーモデルの適用可能性を検証した。LUMO は低エネルギー逆光電子分

光法 (LEIPS) で測定した電子親和力 4.11 eV、HOMO は紫外光電子分光法 (UPS) で測定したイオン化エネルギー 6.52 eV を用い、電子親和力とイオン化エネルギーが膜厚に依存しないと仮定した。

膜厚を拡張すると、20 nm で、ほぼ一定になったと思われた WF はゆるやかに変化し続け、約 1500 nm で 5.0 eV に収束した。このときフェルミ準位は HOMO と LUMO の中間に位置し、真性半導体とみなせる。キャリア密度もショットキーモデルからの計算値 ($2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) と電子伝導率・移動度からの見積値が良く一致した。さらに、バンドの曲がりから状態密度 (DOS) を計算することができる[4,5]。その結果、指数関数的な裾をもつことがわかり、UPS と LEIPS で測定した DOS とも良い一致を示した。

このように、有機半導体・金属界面においても、空乏層幅が数 μm の範囲ではショットキーモデルによく従う。一方、ショットキーモデルでも界面近傍の空乏層幅よりも狭い領域では真空準位の一致を仮定する。このことから、100 nm 以下の膜厚領域では、真空準位の一致を仮定したモデルがよく適用できることになる。

- [1] S. M. Sze, et al., “*Physics of Semiconductor Devices*”, 3rd ed. (Wiley-Interscience, 2007).
- [2] H. Ishii, et al., *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- [3] 古川、吉田、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 16p-B6-12 (2024)
- [4] M. Oehzelt, et al., *Nat. Commun.* **5**, 4174 (2014).
- [5] I. Lange, et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 216402 (2011).

有機 EL 材料の電子親和力と励起子束縛エネルギーの関係

Relationship between electron affinity and exciton binding energy for organic light-emitting diode materials studied by low-energy inverse photoelectron spectroscopy

千葉大院工¹, 千葉大 MCRC²○長岡旺汰¹, 中野一輝¹, 鳥塚潔¹, 吉田弘幸^{1,2}Chiba University^{1, 2}○Ota Nagaoka¹, Kazuki Nakano¹, Kiyoshi Torizuka¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2}

E-mail: 25wm2228@student.gs.chiba-u.jp

1. 序論

有機半導体の電子親和力 EA や励起子束縛エネルギー E_{EX} は、その物質の光電物性を理解する上で重要なエネルギーパラメーターである。最近、低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) の発達により、EA が 0.1 eV 以上の精度で測定できるようになった[1]。バンドギャップはイオン化エネルギー IE と EA の差、 E_{EX} はバンドギャップ E_G^{trans} と光学ギャップ E_G^{opt} の差で求めることができる。その結果、有機太陽電池 (OPV) 材料 (図 1 青■) や結晶性有機半導体膜 (水色○) については、 E_{EX} が E_G^{trans} の 1/4 になると提案されている [2]。しかし、有機 EL 材料の EA については信頼できるデータがほとんどない[3] (図 1 のピンク×)。本研究では、有機 EL 材料の EA を LEIPS により測定した。これに基づいて求めた E_{EX} について、 E_G^{trans} との相関やばらつきの要因を検討した。

2. 実験手法

本研究では 12 種のアモルファス性有機 EL 材料を ITO 基板上に蒸着速度 1 nm min^{-1} で真空蒸着することで、膜厚 5 nm、10 nm、15 nm の薄膜を作製した (下の結晶化させた 4 種を抜いた有機 EL 材料は図 1 の赤●)。また、TPBi、TCTA、NPB、spiroTAD は結晶化させた膜も作製した[4] (結晶は図 1 の緑△、アモルファスはオレンジ▲)。電子線励起による強い蛍光が LEIPS 過程による微弱光の検出を阻害することから、光検出には可視域に感度の低い光電子倍增管 (R821) を用いた[5]。バンドパスフィルターには中心波長 257 nm、260 nm、285 nm を用いた。

3. 結果・考察

EA は、LEIPS スペクトルの立ち上がりから求めた。膜厚を変えることで試料帯電、波長を変えることで試料発光の影響はないと判断した。これらの複数の測定結果から統計的に EA の平均値と標準偏差を求めた。さらに、紫外光電子分光法で IE、光吸収・発光分光法で E_G^{opt} を測定し、 E_G^{trans} と E_{EX}

を求めた。図 1 に E_G^{trans} と E_{EX} の相関関係を示した。概ね傾き 1/4 の直線関係で表されるが、OPV 材料に比べると相関が悪い。

これらのばらつきの要因として、まずアモルファス試料の結晶化を検討した。比較すると、 E_G^{opt} は、結晶化により、ほとんど変化せず、EA、IE は最大で 0.2 eV 変化した[4]。 E_G^{trans} と E_{EX} は大きくなるものと小さくなるものが存在した。すると、図 1 に示すように、結晶性試料ではやや 1/4 の関係に近づき、ばらつきは減る。このことから有機 EL 材料のばらつきはアモルファスが要因と言える。

次に、アモルファス性有機 EL 材料は OPV 材料に比べ LEIPS で得られる EA の値の標準偏差が 0.1 eV と大きいことから、自発分極との関係を検討した。自発分極が CBP、m-CP、NPB は 5.3 nV/nm 以下と小さいのに対し、TPBi は 43 nV/nm と大きい[6]。これらの物質の標準偏差と自発分極に相関は明確な相関は見られなかった。

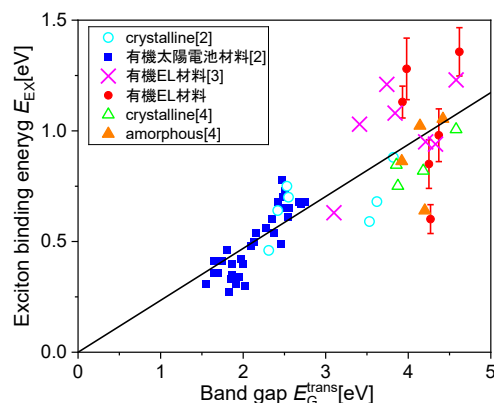


図 1 バンドギャップと励起子束縛エネルギーの相関関係

- [1] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* 539-540, 180-185 (2012).
- [2] A. Sugie, K. Nakano, K. Tajima, I. Osaka, H. Yoshida, *J. Phys. Chem. Lett.* 14, 11412-11420 (2023).
- [3] H. Yoshida, K. Yoshizaki, *Org. Electron.* 20, 24-30 (2015).
- [4] 中野一輝, C.-J. Su, H. Johnson, B. P. Rand, 吉田弘幸, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-K404-9 (2025).
- [5] A. Akatsuka, M. Miura, G. Kapil, S. Hayase, H. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 124, 241603 (2024).
- [6] Y. Noguchi, *J. Appl. Phys.* 58, SF0801 (2019).

有機単結晶の過渡構造解析

Transient structural analysis of organic single crystal

筑波大数理¹, 九大理², 豊橋技科大³, 九大 OPERA⁴, 岡大自然⁵, 科学大理⁶, 名大工⁷, 北大電子研⁸

^{○(D)}塩谷 海斗¹, 高田 亜美², Gaël Privault¹, 西郷 将生², 五十幡 康弘³, 吉田 龍矢², 宮田 潔志²,

木幡 真太郎⁴, 大庭 拓也², 大浦 正仁², 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¹, 後藤 仁志³, 中野谷 一⁸, 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,

Science Tokyo⁶, Nagoya Univ.⁷, Hokkaido Univ.⁸

[○]Kaito En-ya¹, Ami Takada², Gaël Privault¹, Masaki Saigo², Yasuhiro Ikabata³, Tatsuya Yoshida²,

Kiyoshi Miyata², Shintaro Kohata⁴, Takuya Oba², Masahito Oura², Yuri Saida¹, Hiroo Suzuki⁵,

Tadahiko Ishikawa⁶, Makoto Kuwahara⁷, Yoichi Yamada¹, Yasuhiko Hayashi⁵, Shin-ya Koshihara¹,

Hitoshi Goto³, Hajime Nakanotani⁸, Ken Onda², Chihaya Adachi⁴, Masaki Hada¹

E-mail: s2530088@u.tsukuba.ac.jp

時間分解電子線回折法は、物質に光を照射した時に生じる原子・分子の構造変化を直接観測できる手法であり、様々な結晶材料の構造変化のメカニズム解明に利用されている。特に、結晶中の周期性に対して高い感度を有し、光励起によって原子座標が協調的に変化する系に有効であることから、これまで比較的単純な構造を有する MoTe_2 [1]や BiFeO_3 [2]などの無機材料に対して過渡構造の推定を行ってきた。一方、有機材料、特に、分子性結晶については、分子中の構造変化が複雑で自由度も高いため、時間分解電子線回折法によってその構造変化を明らかにすることは困難だった。そこで本研究では、時間分解電子線回折法のデータから有機結晶の過渡構造を推定するための解析手法について検討した。ここでは、熱活性化遅延蛍光を示す有機発光材料 4CzIPN[3]を試料に用いた。この材料は、時間分解赤外振動分光計測および理論計算の解析から、励起状態でカルバゾールの回転および単結合の伸縮を生じることが示唆された。そこで、カルバゾールの二面角と結合長を回転・伸縮運動の変数パラメータにして構造推定に必要な自由度を最適化するとともに、各パラメータを動かした時の回折パターンに基づいて変数パラメータの範囲を設定することによって分子構造を決定した。最終的に得られた構造変化は量子化学計算の結果と定性的に一致した。このように、分光計測および理論計算を活用してパラメータ選択や変数の最適化を行うことによって、電子線回折像の時間変化から有機結晶の過渡構造を解析することが可能である。

[1] T. Fukuda, K. En-ya, et al., *J. Phys. Chem. C* **127**, 13149–56 (2023).

[2] K. Takubo, K. En-ya, et al., *Commun. Mater.* **5**, 261 (2024).

[3] H. Uoyama, et al., *Nature* **492**, 234–238 (2012).

蛍光色素ナイルブルーの二光子励起測定

Two-photon excitation measurements of the fluorescent dye Nile Blue

名大院工¹, [○](M1) 森 悠将¹, 中村 優斗¹, 小山 剛史¹, 岸田 英夫¹

Nagoya Univ.¹, [○]Yusuke Mori¹, Yuto Nakamura¹, Takeshi Koyama¹, Hideo Kishida¹

E-mail: mori.yusuke.c4@s.mail.nagoya-u.ac.jp

生体内部の観察には蛍光色素を用いた造影法が効果的である。二光子吸収の後に蛍光を発する二光子励起蛍光を用いた観察法は、生体深部観察や励起光照射による光損傷の軽減に有効であり、より高い空間解像度が実現する方法として近年注目されている。しかし、この手法に用いる蛍光色素の励起準位構造の詳細は必ずしも明らかになっていない。本研究では、蛍光観察用色素であるナイルブルー(Fig. 1)の二光子励起スペクトルを測定することによって励起準位構造と二光子吸収に最適な光子エネルギーを明らかにした。

波長可変フェムト秒パルスレーザーシステム (パルス幅 100 fs) を用いて、一光子励起蛍光の蛍光・励起スペクトル、および二光子励起蛍光の蛍光・励起スペクトルを測定した。ナイルブルー水溶液の吸収ピークエネルギーは、1.922 eV、蛍光スペクトルのピークエネルギーは 1.841 eV であった。さらに一光子励起スペクトルのピークは 1.924 eV に見られ、吸収ピークエネルギーと近い値であることが分かる。さらに二光子励起蛍光の実験を行った。一光子励起における蛍光ピークに近いエネルギー位置 1.823 eV における蛍光強度の励起光子エネルギー依存性を測定した。照射したレーザー強度と蛍光強度の関係は、観測した蛍光が二光子励起過程によるものであることを示唆しており、得られた結果を二光子励起スペクトルとして議論した。得られた二光子励起スペクトルは 0.970 eV にピークが見られた。この二倍のエネルギー 1.941 eV は、一光子吸収スペクトルのピークエネルギーに比べ 0.019 eV 高エネルギーであった。有機 π 電子系である共役系高分子の場合、二光子励起スペクトルのピークエネルギーは一光子吸収のピークエネルギーよりも 0.5-0.6 eV 程度高エネルギーであることが報告されている[1]。このエネルギー差は励起状態の束縛効果を反映したものとして議論されている。これに対して有機 π 電子系分子であるナイルブルーのエネルギー差は、非常に小さいことが分かった。講演では π 電子系の形状や対称性からこの違いについて議論する。

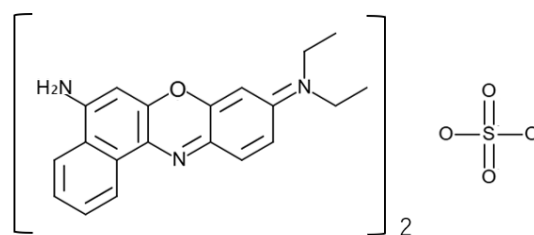


Fig. 1 Chemical structure of Nile Blue

[1] H. Kishida, K. Hirota, H. Okamoto, H. Kokubo, and T. Yamamoto, *Synth. Met.*, **159**, 868 (2009).

SrTiO₃上のペンタセン薄膜の分子配向角度の膜厚依存性

Film Thickness Dependence of Pentacene Thin Film's Molecular Orientation

on SrTiO₃ Substrate.



立命館大理工, ^{○(M1C)} 藤木 征成, 前島 尚行, 滝沢 優

Ritsumeikan Univ., ^{○(M1C)}Masashige Fujiki, Naoyuki Maejima, Masaru Takizawa

E-mail: rp0094re@ed.ritsumei.ac.jp

近年、有機半導体を用いたデバイスは無機半導体と比較して、より分子設計の自由度があることや、軽量かつ柔軟であることから注目を集めている。有機半導体材料の中でも、ペンタセンは高いキャリア移動度をもつことから盛んに研究されてきた。ペンタセンの分子配向角度は導電性基板上では小さく、絶縁性基板上では大きくなる傾向が先行研究で報告されている[1,2]。一方でこの傾向は基板の構造の影響も受けるため、有機分子と基板の相互作用は未解明な点が多い。本研究では超高真空下でSrTiO₃基板上にペンタセンを蒸着レートが一定になるように調節しながら蒸着させ、蒸着時間を10 s(単分子膜)から500 sの間で変化させたときの、薄膜中のペンタセンの分子配向角度をX線吸収微細構造(XAFS)を用いて調べた。

実験は立命館大学SRセンターBL-8で行った。図1、図2に蒸着レートが0.6 Å/minで蒸着時間が10 s(単分子膜)、50 s、100 s、150 s、200 s、500 sの各試料について、光の入射角を0°から60°まで変えて測定したC K-edgeのXAFSスペクトルを示す。図1の結果から、蒸着時間が10 s(単分子膜)~100 sの試料ではC 1s → π* 遷移に対応する285 eV付近のピーク強度が光の入射角が大きくなるにつれて大きくなっており、蒸着時間が長くなるとピーク強度の入射角依存性が小さくなることから、最初水平に近かった分子の配向角度が徐々に大きくなっていくことが分かった。さらに、図2に示した、150 s~500 sの試料では285 eV付近のピーク強度の入射角依存性が徐々に大きくなることから、ペンタセンの配向角度がさらに大きくなり、垂直配向に近づくことが分かった。

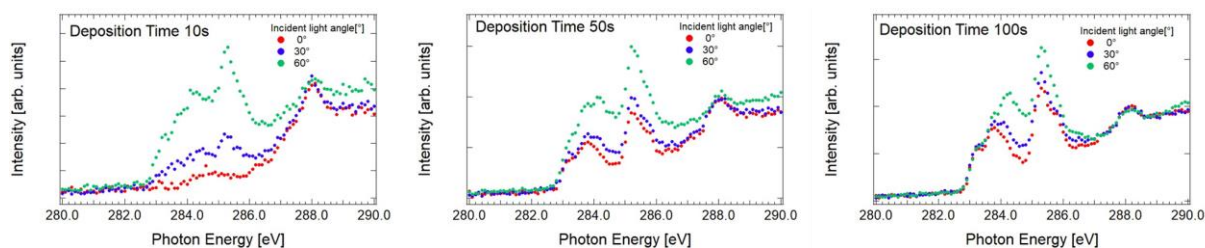


図1 蒸着時間10(単分子膜)~100 sの時のXAFS結果

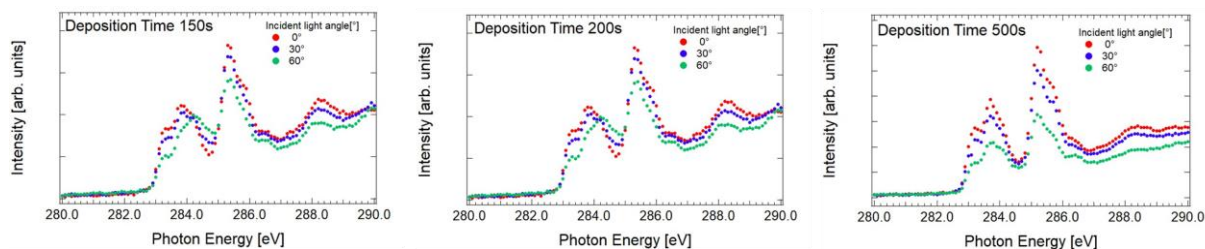


図2 蒸着時間150~500 sの時のXAFS結果

[1] G. Yoshikawa *et al*, *Surf. Sci.*, **600** (2006) 2518.

[2] G. Bavdek *et al*, *Langmuir*, **24** (2008) 767.

銅(II)フタロシアニンの分子配向が金属との界面電子準位接続に与える影響

Effect of Molecular Orientation on Interface Energy Level Alignment between Copper(II) Phthalocyanine and Metal

千葉大院工¹, 千葉大 MCRC² ○(M1)坂 海斗¹, 古川侑生¹, 吉田弘幸^{1,2}Chiba Univ.^{1,2}, ○(M1)Kaito Ban¹, Yuki Furukawa¹, Hiroyuki yoshida^{1,2}

E-mail: 25wm2248@student.gs.chiba-u.jp

金属と有機半導体の界面電子準位接続は、有機デバイスの電極近傍での電荷注入・収集効率に大きな影響を与える。金属-無機半導体の界面ではフェルミ準位の一致を仮定するが[1], 金属-有機半導体の界面では真空準位の一致が仮定されていた[2]。これは有機半導体の電荷密度が低いためと考えられてきた。一方で近年では、フェルミ準位の一致を仮定したモデルが報告されている[3]。そこで、我々は、PTCDA と金属の界面電子準位接続をケルビンプローブ法 (KP) で観測した。PTCDA の膜厚が 1 μ m 以上の範囲について仕事関数を精密に測定し、有機半導体のバンドの曲がりの全体像を観測することに成功し、無機半導体の理論を有機半導体にも適用できることを明らかにした。また、フェルミ準位が HOMO と LUMO の中心近くに収束し、PTCDA では真性半導体の挙動を示した[4]。

本研究では、銅(II)フタロシアニン(CuPc)を試料として用いた。PTCDA では基本的に face-on 配向が優位となるが、CuPc では膜厚によって配向が変化する。CuPc では、分子配向が異なると電子準位も変化することが報告されている[5]。この違いがバンドの曲がりに影響を与えるのではないかと考えた。

仕事関数の異なる MoO₃(仕事関数 6.45 eV), Cs₂CO₃(2.29 eV)の 2 種類の金属性基板を選んだ。これらの基板上に CuPc を蒸着し、試料を大気にさらさずに、KP で約 3000 nm の範囲での仕事関数の膜厚依存を測定した。また、CuPc の配向を調べるために、Cs₂CO₃ 上の CuPc の膜厚 300 nm, 2500nm の試料について X 線回折(XRD)を測定した。

図 1 には、ケルビンプローブ (KP) 測定によって得られた仕事関数から求めた真空準位を示す。また、真空準位を基準とした HOMO 準位 (イオン化エネルギー) および LUMO 準位 (電子親和力) については、図 1 において、edge-on 配向の場合と、face-on 配向の場合の両方を示した。イオン化エネルギー[5]と電子親和力[6]には文献値を用いた。いずれの基板の場合も CuPc の膜厚が 300 nm 付近で仕事関数が極大値をとり、それ以降の膜厚で仕事関数の減少が見られた。このような挙動は PTCDA では観測されなかった。そこで CuPc の膜厚ごとの分子配向を調べるために、膜厚が 300 nm, 2500 nm の時に XRD で結晶構造を測定した。300 nm では edge-on 配向由来の (001)ピーク、2500 nm では face-on 配向由来の (11 $\bar{2}$)ピークが見られた[7]。

XRD から求めた分子配向を考慮すると、300 nm 付近の edge-on 配向の領域ではフェルミ準位が HOMO 準位と LUMO 準位のほぼ中央に位置するような結果となった。

しかし、2500 nm 付近の face-on 配向の領域ではフェルミ準位が LUMO 準位に大きく寄っていた。このように、有機半導体-金属の界面電子準位接続には、CuPc の分子配向の影響がある。

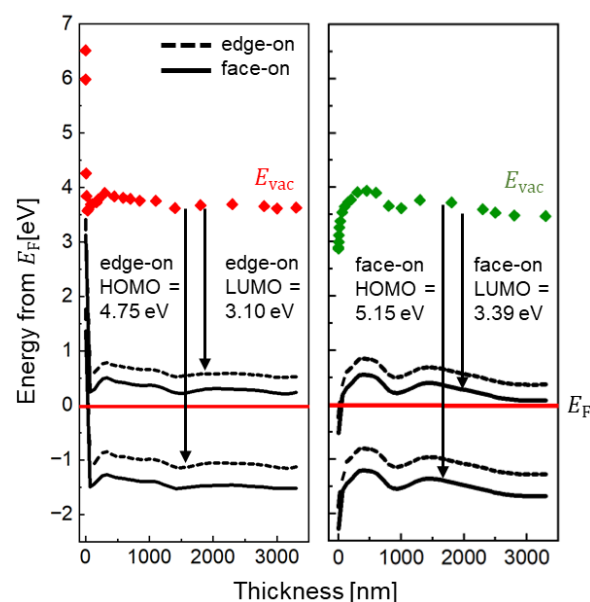


図 1. フェルミ準位基準のエネルギーダイアグラム

[1] S. M. Sze, et al., Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed, (Wiley-Interscience, 2007).

[2] H. Ishii, et al., Adv. Mater. 11, 605 (1999).

[3] M. Oehzelt, et al., Nat. Commun., 5, 4174 (2014).

[4] 古川侑生(2025), 千葉大学修士論文

[5] Wei Chen, et al., Chem. Mater., 20, 7017–7021 (2008).

[6] Ryota Usui and Hiroyuki Yoshida, J. Phys. Chem., 123, 28789 (2019).

[7] Kai Xiao, et al., J. Am. Chem. Soc., 135, 3680 (2013).

分子間混合自己組織化膜の安定性に関する分子動力学解析

Molecular dynamics analysis on the stability of interstitially mixed self-assembled monolayers

名大院工¹ ○(M2)大石 浩平¹, 大戸 達彦¹, 君塚 肇¹

Nagoya Univ.¹, ○Kohei Oishi¹, Tatsuhiko Ohto¹, Hajime Kimizuka¹

E-mail: oishi.kohei.d3@s.mail.nagoya-u.ac.jp

有機分子は安価で設計自由度が高いことから、分子デバイスの基礎研究が近年盛んに行われているが、有機分子は無機物質よりも脆弱で、高電圧に耐えられないという課題がある。

主要分子 SC11 2,2'-bipyridyl-terminated 11-undecanethiol (SC11BIPY)と補強分子 SC8(図1)を組み合わせた分子間混合自己組織化膜(imSAM)を用いると電圧への耐性が向上し、その際の補強分子の長さは SC8 が最適であるとの報告があるが[1]、その明確なメカニズムがわかっていない。本研究では、古典分子動力学(MD)法を活用し、imSAMの安定性に寄与する主要因を明らかにする。

図1に MD シミュレーションのスナップショットと分子の構造式を示す。SC11BIPY と補強分子(SC4, SC8, SC18 のいずれか)の合計を100分子とし、SC11BIPY のモル分率 $X_{SC11BIPY}$ が異なる複数の自己組織化膜(SAM)モデルを

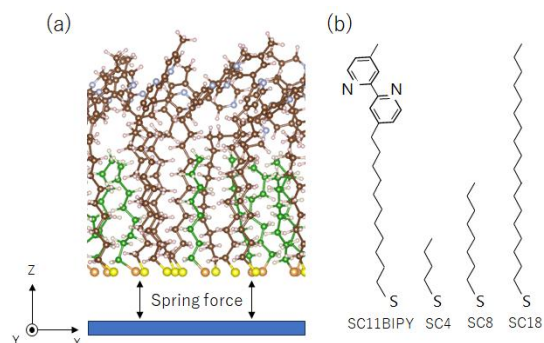


Fig. 1 (a) A snapshot of the imSAM system and (b) the structural formulas of its constituent molecules.

構築した。電極として用いられる金原子そのものは考慮せず、代わりに仮想的な壁を設置した。硫黄原子を壁から 10 Å の位置に極小をもつ調和ポテンシャルで拘束し(ただし XY 方向には拘束力は働かない)、その他の原子には調和型の反発ポテンシャルを設定した。膜の垂直(Z)方向には真空層を設けてセルの長さを固定し、平行(XY)方向は圧力制御する NPL_zT アンサンブルで 10 ns 間シミュレーションを行った。

単分子膜の安定性を調べるために、分子間相互作用エネルギーを求めた。特に BIPY 基同士の相互作用エネルギー $E_{BIPY-BIPY}$ において、SC8 が最大の相互作用を示す傾向が顕著だった(図2)。実験結果に基づく膜の安定性が $E_{BIPY-BIPY}$ と似た傾向を示したことから、電圧印加時の膜の破断は上部電極の電子が移動して BIPY-BIPY 間隙に局在化するなど $E_{BIPY-BIPY}$ の変化が関係する現象を起点として生じると考えられる。

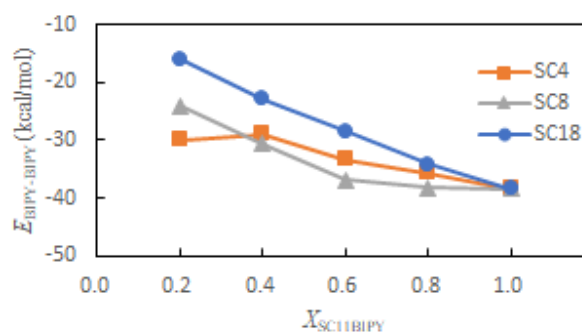


Fig. 2 MD-calculated $E_{BIPY-BIPY}$ as a function of $X_{SC11BIPY}$.

[1] G.D. Kong et al., *Nano Lett.* 2021, 21, 7, 3162–3169.

安定な開殻状態をもつ単一分子のスピンフィルター効果に対するハバード模型解析

Hubbard Model Analysis of the Spin-Filtering Effect in a Single Molecule with a Stable Open-Shell State

名大院工¹, °(M1)西出 有毅¹, 大戸 達彦¹, 君塚 肇¹

Nagoya Univ.¹°Yuki Nishide¹, Tatsuhiko Ohto¹, Hajime Kimizuka¹

E-mail: nishide.yuki.n6@s.mail.nagoya-u.ac.jp

近年の情報化社会の進展に伴って、電子のスピンで情報を記憶して低消費電力のデバイスを作製するスピントロニクス分野が発展しており、その中でも片方のスピンのみを通すスピンフィルターの研究が注目されている。スピンフィルターに適した分子の特徴として、スピン分極が生じる開殻状態が安定であることが挙げられる。

本研究では、最近報告された安定な開殻三重項状態を持つ 6,6'-Biindeno[1,2-b]anthracene (BIA)分子^[1]に対し、ハバード模型に基づいて、スピン依存電気伝導度を予測することで、スピンフィルター効果を解析する。図1に計算に用いた BIA 分子モデルを示す。ハバード模型の構築にあたり、炭素骨格のみを考慮し、以下の式(1)に示すハバードハミルトニアンを構築した。

$$H = \sum_{kls} t_{kl} c_{ks}^\dagger c_{ls} + \sum_k U n_{k\uparrow} n_{k\downarrow} \quad (1)$$

ここで、 t_{kl} はサイト k と l における飛び移り積分、 $c_{ks}^\dagger$ と c_{ks} はサイト k におけるスピン s の生成演算子と消滅演算子、 U はオンサイトのクーロン相互作用、 $n_{ks} = c_{ks}^\dagger c_{ks}$ はスピン s の電子密度である。BIA 分子に対して行われた第一原理計算結果^[1]との比較から、クーロン相互作用 U を 3.0 eV とした。BIA 分子は、互いに 90°回転した2つのアントラセンの間を連結する σ 結合を持つため、直交する π 平面同士の効果より飛び移り積分 t_2 を 0.3 eV、最近接の炭素原子の飛び移り積分 t_{kl} を 3.0 eV、それ以外の飛び移り積分を 0 eV とした。構築したハミルトニアンから、2つの開殻状態で、計算モデルの炭素原子 42 個に対し、2つの電極を架橋した際の透過関数をグリーン関数法により計算した。また、スピンフィルター効果を調べるために、2つのスピンのフェルミエネルギー E_F における透過関数の比が最も大きくなる電極の架橋位置を模索した。

結果として BIA 分子の透過関数には量子干渉が見られた。量子干渉とは、2つの架橋位置までの経路が複数ある時に、伝導する電子の位相差によって生じる干渉のことをいう。特に、 E_F 付近で透過関数が大きく低下する量

子干渉を DQI(destructive quantum interference)と呼ぶ。これが片方のスピンのみで起きれば、電気伝導度の比が大きくなるため、高いスピンフィルター効果が期待できる。 t_2 を跨いで電極を架橋した際には、電気伝導度の比が大きくなる傾向が見られた。また、開殻一重項に比べ開殻三重項では、2つのスピンの電気伝導度の比は大きくなる傾向が見られた。図1に2つのスピンの電気伝導度の比が最も大きくなった架橋位置(黒丸)と、その透過関数 T の計算結果を示す。

●: 不対電子

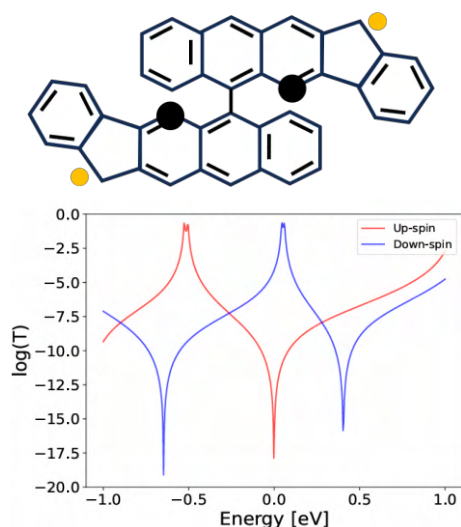


図1 電極の架橋位置とその透過関数

BIA 分子のスピンフィルター効果に対して、ハバード模型を用いて解析した。その結果、 σ 結合を介して対称な構造をもつ安定な開殻三重項分子では、 σ 結合に対して点対称に電極を架橋することで高いスピンフィルター効果を得られることが示唆された。

【参考文献】

- [1] X. Xu et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 3891-3896.

SERS と電子輸送特性の同時計測に立脚した ポルフィリン単分子接合の構造変化の解明

Elucidation of the structure evolution in porphyrin single-molecule junction based on simultaneous measurement of SERS and electric transport properties

科学大理¹, 科学大物質理工², 物材研 MANA³ ○(D)本間 寛治¹, 金子 哲², 塚越 一仁³, 西野 智昭¹

Science Tokyo^{1,2}, NIMS MANA³, °Kanji Homma¹, Satoshi Kaneko², Kazuhito Tsukagoshi³, Tomoaki Nishino¹

[緒言] ポルフィリンは π 共役が大環状構造全体に広がった特異な構造を有する分子であり、分子修飾や中心金属を変えることで分子機能を制御できるため、単分子デバイスの構成要素として有用と期待されている。特に近年では電子輸送計測によってポルフィリン単分子接合の構造状態を決定する試みがなされているが[1]、複数の電気伝導度状態に対応した接続構造は明らかになっていない。ポルフィリン由来の多様な機能を合目的に発現させるにあたり、より詳細な接合構造の解析を行う必要がある。そこで本研究はポルフィリン単分子接合に対して SERS と電流の同時計測を行い、電子輸送計測と振動計測を組み合わせることで、ポルフィリン単分子接合の構造を解明することを目的とした。

[実験] 単分子接合は、Zinc 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphine (ZnTPyP) 分子を溶質とするエタノール溶液 0.1 mM を金電極に滴下・風乾させ、

Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)法により作製した[2]。接合を保持した状態で 785 nm のレーザーを照射し、SERS スペクトルおよび電流-電圧(I - V)特性を室温で同時計測した。

[結果・考察] Fig.1 にポルフィリン単分子接合の電気伝導度に対応した電流-電圧(I - V)特性の計測結果を示す。(a)のように共鳴伝導モデルに従う I - V 曲線が得られる一方で、(b, c)のように、特定の電圧で電気伝導度状態が変化する I - V 曲線が観測され、単分子接合の構造不安定性が確認できた。そこで、対応する電気伝導度状態で SERS 信号及び電流計測の時間経過の計測を行った結果を Fig.2 に示す。ナノ粒子を用いた SERS

計測において複数観測された 1400–1600 cm^{-1} 付近のピークにポルフィリンに特有な振動モードが検出されたことから、ポルフィリン単分子接合が形成されていることが示唆された。また、電気伝導度の上昇に伴い SERS 強度が増強を伴う振動スペクトルの変化を観測した。SERS スペクトル形状の変化は、接合構造の変化に伴う金属-分子間相互作用の変化に由来していると考えられる。以上より、ポルフィリン単分子接合における接続構造変化を検出することに成功した。

[1] P. Zwick, *et al.*, *Nanoscale*, **2021**, 13, 15500–15525. [2] K. Homma, *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6, 8135–8140.

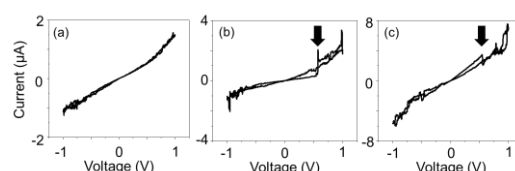


Fig.1 (a–c) Typical examples of I - V curves. The arrow shows threshold voltage triggering conductance increase.

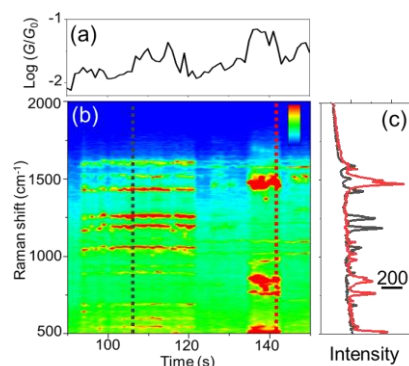


Fig.2 Time course of conductance (a) and SERS signal intensity (b). (c) SERS spectra obtained at 105 s and 141 s.

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 II

Structural observation of filamentous structures constituting calcium alginate hydrogel II

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】

アルギン酸カルシウムハイドロゲルは、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が、二価のカルシウムイオンにより架橋された、エッグボックス構造により構成されていると考えられている。しかし、アルギン酸カルシウムハイドロゲルの構造は確定しておらず、その検証は現在も続いている。実験的検証は、X線回折、小角X線散乱、SEM、TEM 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こと、また、ハイドロゲルであることが解析を難しくしている。近年では、電子顕微鏡などによる構造の観察に関する報告は少なくなっている。

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薄くスライスした試料を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ることを示した。本研究では、ビーズ状の試料を用いて糸状構造体を観察する。それにより、アルギン酸カルシウムハイドロゲルを糸状構造体でモデル化する。

【観察試料の調整】

アルギン酸カルシウムハイドロゲルのスライス試料は、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、水により作製したハイドロゲルを薄くスライスして作製した。ビーズ状の試料は、アルギン酸ナトリウムの水溶液をピペットで取り、硫酸カルシウム水溶液に液滴することで作製した。これらの試料は、カルセイン液中に浸漬することで、蛍光顕微鏡により糸状構造体を観察した。

【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中の糸状構造の蛍光顕微鏡画像を示す。図2に、ビーズ試料中の糸状構造の蛍光顕微鏡画像を示す。糸状構造体は、太さ数マイクロメートルから数十マイクロメートルの、空洞部

分と節を持った竹様構造をしている。カルセイン溶液中に浸漬することで、糸状構造体の観察が容易になる。また、ビーズ試料の糸状構造体は、スライス試料の糸状構造体よりも蛍光顕微鏡で明瞭に観察できるため、ゲル中の糸状構造体の構造を詳しく観察することができた。

発表当日は、これら観察された構造について詳しく示すとともに、これら糸状構造体によるゲルのモデルについて議論する。

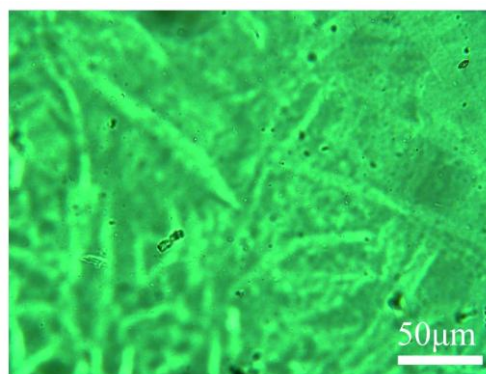


図1 スライスされた試料の糸状構造

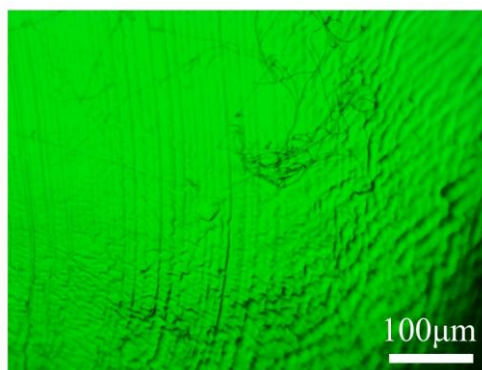


図2 ビーズの糸状構造

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構造観察, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-B6-9, 青柳稔.
2. 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.

金属基板上での PhC₂-BQQDI 単分子層の分子配列構造および電子状態

Structure and electronic states of PhC₂-BQQDI monolayer on metal substrates

筑波大数理¹, 千葉大院融合², 千葉大院工³, 千葉大 MCRC⁴, 東科大物⁵, ○(M2) 村上 凱洋¹,
丸橋 逸人¹, 甲斐 将也², 鶴田 諒平¹, 吉田 弘幸^{3,4}, 熊谷 翔平⁵, 岡本 敏宏⁵, 山田 洋一¹

Univ. Tsukuba¹, Chiba Univ.^{2,4}, Science Tokyo Univ.⁵ ○Yoshihiro Murakami¹, Hayato Marubashi¹, Masaya Kai²,

Ryohei Tsuruta¹, Hiroyuki Yoshida^{3,4}, Shohei Kumagai⁵, Toshihiro Okamoto⁵, Yoichi Yamada¹

E-mail: yamada@bk.tsukuba.ac.jp

[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、キャリア輸送に関わる分子軌道の電子状態を詳細に決定することを目的とした。このため、本研究では Ag(111)や Ag(110)単結晶基板上に PhC₂-BQQDI の単分子層を作製し、その分子配列構造や電子状態を走査トンネル顕微鏡(STM)や走査トンネル分光法(STS)、放射光光電子分光法によって調べた。

[結果・考察] PhC₂-BQQDI(Fig.1(a))の単分子層では、アニール効果が膜質に大きく影響を与えていることがわかった。Ag(111)上に単分子層を蒸着したところ無秩序構造のみ観察されたが、約 140°C で試料をアニール処理することによって、PhC₂-BQQDI の特徴的な形状がはっきりと確認できた(Fig.1.(b))。同様の構造は、Ag(110)上でも観察された。PhC₂-BQQDI 単分子層では分子間における水素結合が強力であるため、異なる方位の表面上でも同様の構造となると考えられる。PhC₂-BQQDI 単分子層の電子状態を紫外光電子分光(UPS)によって計測したところ、フェルミ準位から -0.8 eV にピークが計測された(Fig.2)。この状態において真空準位から測ったエネルギーは -4.9 eV であり、バルクにおける低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)から得られたこの分子の電子親和力(-4.3 eV)に近い。また、Fig.3 に示す STS の結果から、フェルミ準位の近傍に占有(-0.7 eV)および非占有状態(+0.7 eV)が観察され、占有状態については UPS と同様の結果であった。この結果は、基板の電子系と PhC₂-BQQDI の最低非占有軌道(LUMO)の相互作用により LUMO が分裂し、基板からの電子移動により一部が占有されているものであると考えられる。このような基板からの電子移動を伴う顕著な電子状態変調はこの分子の電子アクセプター性の強さに由来する。

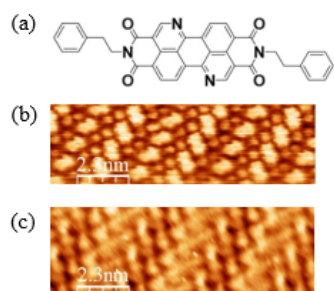


Fig.1. (a) Molecular structure of PhC₂-BQQDI[3]. STM images of PhC₂-BQQDI monolayer on Ag(111) (b) and Ag(110) (c).

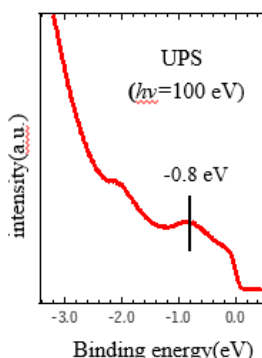


Fig.2. UPS spectra of PhC₂-BQQDI monolayer on Ag(110)

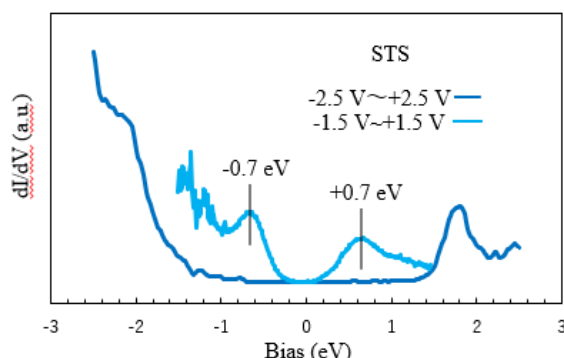


Fig.3. STS spectra of PhC₂-BQQDI monolayer on Ag(111)

[1] T. Okamoto, et al., *Science Advances*, 6, 18(2020). [2] C. P. Yu, et al., *Communications Chemistry*, 4, 155(2021).[3] T. Sawada, et al., *Applied Physics Letters*, 117, 033301(2020).

量子効果を含む電子移動の寄与を考慮した移動度の電界依存性

Field Dependence of Carrier Mobility with Contribution from Electron Transport Including Quantum Effects

新居浜高専¹, 東京高専², 科学大³ ○大野 玲¹, 新田 武父², 半那 純一³, 飯野 裕明³

Akira Ohno, Takenori Nitta, Jun-ichi Hanna, and Hiroaki Iino

NCT Niihama Col.¹, NCT Tokyo Col.², Science Tokyo³

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

【背景】有機半導体はソフトマターとしての柔軟性により、フレキシブルデバイスや大面積ウェットプロセスに適した多様な製膜技術を可能にする。一方で、同一材料でも作製プロセスにより構造秩序性が変化し、電荷輸送特性の制御が困難となる。

我々はこれまで、秩序性と電荷輸送特性の関係を明らかにするため、秩序度の制御が可能な液晶性有機半導体をモデル材料として、Time-of-Flight (ToF) 法により移動度の電界・温度依存性を測定し、得られた結果を Gaussian Disorder Model (GDM) および Correlated Disorder Model (CDM) に基づいて解析し、さらに構造秩序を反映したエネルギー・ランドスケープを構築して Kinetic Monte Carlo (KMC) 法によるシミュレーションを実施した。その結果、構造秩序性を示すオーダーパラメータとエネルギーのディスオーダーとの間に明確な相関が認められた。[1]

【目的】本研究では、従来のミラー・アブラハム式や古典的 Marcus 理論ではなく、非断熱的な電子移動を記述できる量子論的モデルとして、Lin らの核トンネリングに基づく電子移動理論を導入し、従来のディスオーダーモデルの再構築を行った。[2]この理論は、GDM や CDM のエネルギーのディスオーダーを基底状態の自由エネルギー差として自然に組み込むことができる。移動度の電界依存性に着目し、従来モデルとの違いを検討した。

【モデル化・考察】Fig.1 は、液晶性有機半導体の一種である 8-TTP-8 について、Gaussian による DFT 計算に基づき Reimer らの振動準位解析を行い、各振動モードごとの再配置エネルギーを示したものである。この結果を用いて、Lin らが提案する核トンネリングを含む電子移動理論に基づき電子移動速度を算出し、その温度依存性を Fig.2 に示した。さらに、Fig.3 には、電子移動速度に分子間距離を 6 Å と仮定し、その方向における電界強度を変化させた場合の室温における電子移動速度の電界強度依存性を示している。これらの結果から、電子移動が特異な電界強度依存性を有することが明らかとなった。

我々は、得られた電子移動速度を用いて Correlated Disorder Model (CDM) に基づく Kinetic Monte Carlo (KMC) 法を構築し、移動度の電界依存性を解析した。その結果、設定したエネルギー・ディスオーダーより大きな値が見積もられ、これは核トンネリングに起因する電界依存性の強化によると考えられる。なお発表では、8-TTP-8 のほか、Ph-BTBT-4S3 や NDI 誘導体など、他の有機半導体に対しても電子移動速度に基づく CDM 解析を実施し、比較検討する予定である。

[引用文献]

- [1] 応用物理学会春季学術講演会 15a-311-10 (2017); 10a-W810-9 (2019); 13a-A405-2(2020), 11a-N323-5(2021).
[2] 応用物理学会春季学術講演会 23p-1BB-16(2024); 15p-K404-15(2025); 応用物理学会秋季学術講演会 16p-B6-1 (2024).

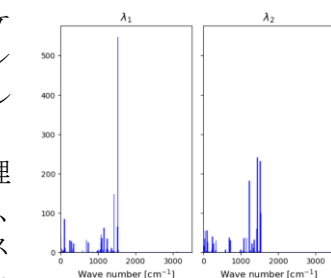


Fig.1 Vibrational spectrum of reorganization energy

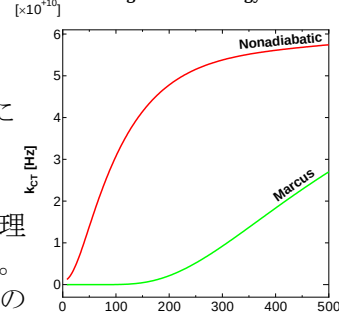


Fig.2 Temperature dependence of electron transfer rate

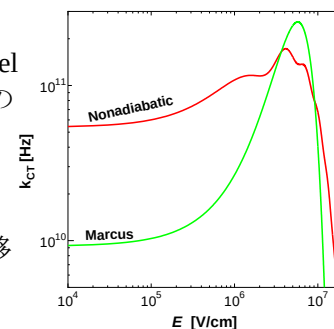


Fig.3 Field dependence of electron transfer rate

分子性モットメモリスタ $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の発振特性解析

Self-Oscillation Analysis of a Molecular Mott Memristor $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$

理研¹, 名大工², 東北大理³ °大島勇吾¹, 竹延大志², (M1) 守屋徹郎², (D3) 宇佐美怜², 高石慎也³

RIKEN¹, Nagoya Univ.², Tohoku Univ.³ °Yugo Oshima¹, Taishi Takenobu², Tetsuro Moriya², Rei Usami², Shinya Takaishi³

E-mail: yugo@riken.jp

L. O. Chua により提唱された受動素子「メモリスタ」[1,2]は、情報の保持に電力を必要とせず、電流の履歴に応じて抵抗が連続的に変化するアナログ的なメモリーとしての利用が可能になるため、次世代の省エネ大容量メモリーやニューロモーフィックデバイス等への活用が期待されている。これまで我々は、分子性モット絶縁体 $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ がメモリスタ特有の Pinched Hysteresis Loop (PHL) を示し、外部コンデンサを並列接続するだけで自励発振（メモリスタ発振）を生じることを明らかにした[3]。また前回の講演会では、異なる分子性モット絶縁体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ においても PHL およびメモリスタ発振が観測されることを報告した[4]。

今回我々は、後者のモットメモリスタ $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ に対してインピーダンス分光測定を行い、得られた動的インダクタンスとメモリスタ発振の周波数の関係を系統的に調べた。図 1 (a) はメモリスタ発振が観測された温度領域におけるインピーダンスの Cole-Cole プロットである。正および負の半円は、それぞれインダクタンス成分とキャパシタンス成分に対応する。解析の結果、キャパシタンスは温度に対してほぼ一定であるのに対し、インダクタンスは温度の低下に伴い増加し、それに応じて発振周波数が低下することが明らかとなった。これにより、PHL に起因する内部インダクタンスがメモリスタ発振の駆動源であることが実証された。講演では、実測された発振周波数から逆算されるインダクタンスの値とも比較を行い、高周波発振を実現するためのメモリスタ設計指針について議論する。

[1] Chua, L. O, *IEEE Trans. Circuit Theory* **18**, 507 (1971). [2] Chua, L. O. and Kang, S. M., *Proc. IEEE* **64**, 209 (1976). [3] Oshima Y. *et al.*, *Adv. Phys. Res.* **2300117** (2024). [4] 大島ほか, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 [23p-1BB-3]

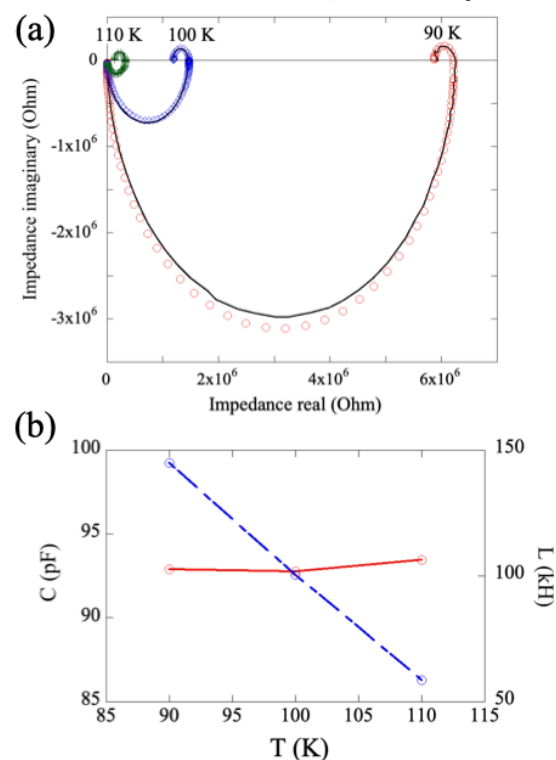


Fig.1 (a) Cole-cole plots of the impedance spectrum for $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ at several selected temperature. Solid lines are the fitting curves (b) Temperature dependence of C and L , obtained from the fitting curves in (a).

金属有機構造体へのイオン液体浸透における事前脱水処理の効果

Effect of Pre-Dehydration Treatment on Ionic Liquid Penetration into Metal-Organic Frameworks

東理大先進工¹, °望月歩夢¹, 鄭雨萌¹, 木下健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, °Ayumu Mochizuki¹, Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

Email: 8425536@ed.tus.ac.jp

【序論】我々はこれまでにイオン液体(IL)の不揮発性を利用し、真空中で、水分の影響を避けながら金属有機構造体(MOF)への IL 浸透挙動を観測してきた。その結果, MOF 細孔径と同等の分子サイズを持つ[C₆mim][Tf₂N] (C6), [C₈mim][Tf₂N] (C8)は室温(RT)において, MOF に浸透しないことを明らかにした^[1]。さらに, 昇温過程において, 120°Cで C8 の浸透が確認され, 昇温とともに浸透速度が大きくなることを確認した^[2]。本研究では, この浸透現象と MOF 内の水分脱着・IL 分子の振動の励起の関係を解明するため, 浸透挙動に対する MOF の事前脱水処理の効果を調べた。

【実験手法】MOF は銅(II)ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸(Cu₃(BTC)₂)単結晶で, IL は[C_nmim][Tf₂N] (Cn)を使用した。Cu₃(BTC)₂の(111)表面に C2, C4, C6, C8 をそれぞれ滴下し, 真横から真空中で 6h 撮影した。この際, (i) MOF の事前脱水処理の有(dried)/無(undried), (ii) 高湿度(=1%RH)/低湿度(<<1%RH), (iii) 観察温度 120°C/RT, を測定のパラメータとした。ここで, 事前脱水処理は MOF 内の水分子の脱着温度である 150°C^[3]を上回る 190°Cにて, 6h 真空加熱した。

【結果及び考察】Fig. 1 (a)に dried/undried での, RTにおける浸透距離(PD)の時間依存性を示す。undried では C6 の浸透が確認されたが, dried では確認されない。これは, undried では Cu₃(BTC)₂の Cu(II)の配位不飽和サイト(OMS)への水吸着で MOF の吸着性能が低下する^[4]ことに起因し, MOF への IL 浸透には dried で OMS に配位した水を除去する必要があると考えられる。Fig. 2 に undried での, 低湿度かつ RT^[1]と高湿度かつ RT 及び 120°Cにおけるそれぞれの PD の時間依存性を示す。低湿度と高湿度の RT における比較では, 高湿度で確認されていた *t*-linear な浸透^[1]が, 低湿度では確認されないことが分かる。高湿度かつ 120°Cでは, C2-8 で *t*-linear な浸透が確認され, その速度が C4 > C6 > C2 > C8 の関係となった。これは, 水の蒸発温度である 100°Cを上回る 120°Cに昇温したことで, MOF 表面への水吸着すなわち MOF の吸着性能の低下^[4]が加熱で抑えられて, 低湿度かつ RT で浸透しない C6, C8^[1]が浸透するようになったと考えられる。また, いずれの環境でも *t*-linear な挙動が確認されることから, 本来の MOF への IL 浸透挙動であると考えられる。以上より, 脱水処理した MOF への IL 浸透挙動は本質的な浸透評価を提供しうる。

【参考文献】[1] 瀬川 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 2025 年, 15a-K404-6 [2] 望月 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 2025 年, 16p-P05-18 [3] Domán, A. *et al. Thermochimica. Acta.* 647, 62–69 (2017). [4] Prestipino, C. *et al. Chem. Mater.* 18, 1337–1346 (2006).

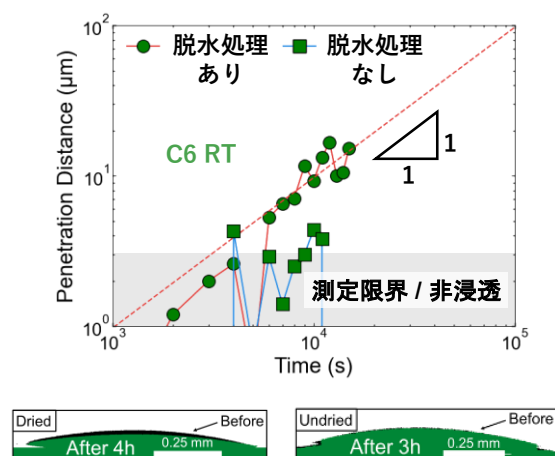


Fig. 1 (a)The time dependences of PD of C6 dropped onto the MOF surface under condition (i). (b)Horizontal images of C6 droplet before and after penetration.

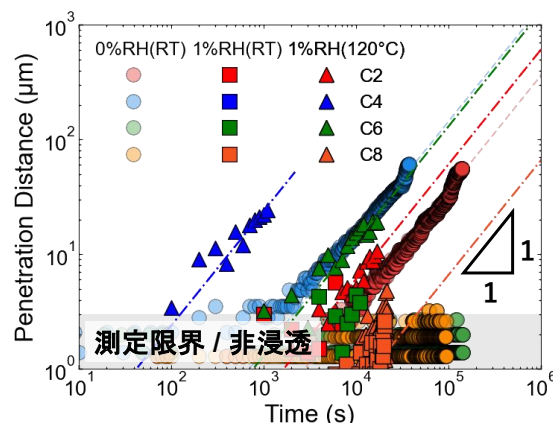


Fig. 2 The time dependences of PD of C2-8 dropped onto the MOF surface at low humidity and RT, high humidity and RT, 120 degrees in undried.

インピーダンス分光法を用いたイオン液体と金属有機構造体の相互作用解明

Investigation of the Interaction between IL and Metal-organic framework by Impedance Spectroscopy

東理大理¹, ^{○(M)}天野健太郎¹, 鄭雨萌¹, 木下健太郎¹Tokyo Univ. of Sci.¹ [○]Kentaro Amano¹, Yumeng Zheng¹, 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 ILMOF 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、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 σ の温度依存性から MOF 細孔中における IL イオンのホッピングに要する活性化エネルギー E_a を求めた。 E_a 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 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 内の配位不飽和サイトとの相互作用が強いことが示唆された^[2]。本研究では $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 細孔内における IL のダイナミクスに関する洞察を深めるため、より広い温度領域に亘りインピーダンス分光測定を実施した。

【実験方法】電極付き SiO_2 基板を $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 前駆体溶液に沈め、ソルボサーマル法により電極転写大型 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ を合成した。その後、イオン液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ に浸漬しながら真空乾燥を行うことで、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{@Cu}_3(\text{BTC})_2$ 単結晶を得た。同試料に対して温度領域 360 K~225 K、周波数範囲 5 MHz~4 Hz、振幅 0.3 V でインピーダンス測定を実施した。

【結果及び考察】Fig. 1 に 300 K におけるインピーダンスの周波数依存性 $Z(\omega)$ を示す。 $Z(\omega)$ は挿入図に示す等価回路によくフィットすることが分かった (Fig. 1 実線)。等価回路中の抵抗成分 R_1 は、 $Z(\omega)$ における高周波側の半円直径に対応し、この値をバルク抵抗として σ を算出した。また、fitting により抽出した回路パラメータを用いてモジュラス M を求め、 M のピーク周波数 ($= 2\pi/\tau$) を算出した。 σ 及び $1/\tau$ のアレニウスプロットを Fig. 2 に示す。 σ は IL イオンが $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の周期細孔をホッピングする際の E_a であり、 0°C 付近を境に低温側の 0.31 eV から高温側の 0.18 eV へと低下することから、ポテンシャル障壁高さの支配要因が 0°C 付近で切り替わることが示唆される。一方、 $1/\tau$ はホッピングの試行頻度と解釈され^[3]、温度領域で単一の $E_a = 0.30$ eV を示した。故に、IL が $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 細孔内を運動する際に感じる周期ポテンシャルの曲率や有効質量といった頻度因子を決定するパラメータと障壁高さを支配するパラメータの相関は小さいと考えられる。

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

[2] 天野健太郎他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (講演番号:231-1BC-1).

[3] S. Joshua, C. Tyler and K. Frie: *Dielectric properties of ionic liquids*, ed. M. Paluch (Advances in Dielectrics, Wwitzerland, 2016) p. 38.

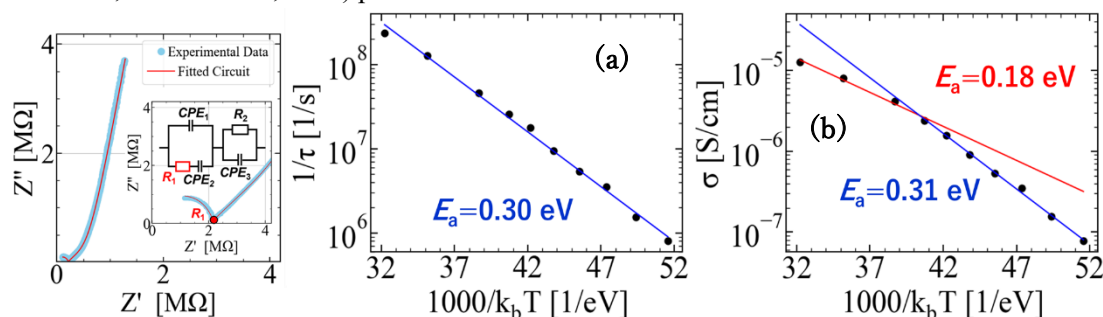


Fig. 1 $Z(\omega)$ of IL@ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Inset: Proposed equivalent circuit.

Fig. 2 Temperature dependence of (a) ionic conductivity and (b) inverse relaxation time.

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

[10a-P02-1~13] 12.2 評価・基礎物性

[10a-P02-1]

生体組織計測に適したパルスフォース原子間力顕微鏡のフィードフォワード制御法の開発

○橋本 大夢¹、小谷 崇博¹、野島 拓樹¹、岡嶋 孝治¹ (1.北大情報科学)

[10a-P02-2]

原子間力顕微鏡測定による腱組織の力学測定とその転写産物発現との関係性

○三國 遥大¹、中道 亮²、石原 健嗣²、北林 ひかる²、岡嶋 孝治¹ (1.北海道大学大学院、2.岡大病院整外)

[10a-P02-3]

デカンチオール自己組織化単分子膜上のC₆₀のSTM観察○村上 真里花¹、三坂 朝基¹、松本 卓也¹ (1.阪大院理)

[10a-P02-4]

ボロン酸型蛍光プローブの蛍光寿命変化と光誘起電子移動の解析

○(M2)佐藤 滉也¹、松岡 悠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)

[10a-P02-5]

絶対PL量子収率測定を用いた医薬品固形製剤の表面状態予測

○藤巻 康人¹、古杉 美幸¹、小野里 磨優²、坂本 知昭^{3,4} (1.都産技研、2.東邦大薬、3.国立衛研、4.静岡大電研)

[10a-P02-6]

フィルム上有機薄膜の歪み下での発光スペクトル測定

○森井 克行^{1,2,3}、宇佐美 亮太²、武田 洋平²、穴戸 厚⁴ (1.日本触媒、2.大阪大、3.千葉大、4.科学大)

[10a-P02-7]

両極性アルキニルボラン化合物蒸着膜の電子構造と発光特性

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

[10a-P02-8]

Alq₃薄膜へのAlの成膜と剥離による表面電位の変化○熊谷 龍¹、神宮 彩人¹、高田 裕司¹、鈴木 孝明¹、田中 有弥¹ (1.群馬大院理工)

[10a-P02-9]

双極子エネルギーによる摩擦発電における発電過程と放電過程の比較

○田口 大¹、野間 大史¹、間中 孝彰¹、岩本 光正¹ (1.Science Tokyo)

[10a-P02-10]

PFOA溶液中Al板への短パルスレーザー照射によるPFOAの分解及びAlF₃の合成○島野 勇輝¹ (1.名工大工)

[10a-P02-11]

アモルファス有機半導体の電荷伝導と局在現象

○内藤 裕義^{1,2,3}、麻田 俊雄^{1,2} (1.大阪公大、2.大阪公大分子エレ研、3.立命館大RISA)

[10a-P02-12]

Time-of-Flight 法を用いた9-(1-Naphthyl)-10-(2-naphthyl)anthraceneのキャリア移動度評価

○(M1)花 拓海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)

[10a-P02-13]

複素インピーダンススペクトルの高速・高精度測定に向けた Dual TSP信号の提案

○岡田 淳之¹、岡本 晃一¹、内藤 裕義^{1,2} (1.大阪公大、2.立命館大学)

生体組織計測に適したパルスフォース原子間力顕微鏡の フィードフォワード制御法の開発

Feedforward control of pulsed-force atomic force microscopy for biological tissues

北大情報科学¹, 橋本大夢¹, 小谷崇博¹, 野島拓樹¹, 岡嶋孝治¹

Info. Sci & Hokkaido Univ.¹, Hiromu Hashimoto¹, Takahiro Kotani¹,

Hiroki Nojima¹, Takaharu Okajima¹

E-mail: hashimoto.hiromu.v9@elms.hokudai.ac.jp

生体組織の力学特性は、その機能と密接に関係している。例えば、脳組織の硬さが、ニューロンおよびグリア細胞の生理機能と密接に関係しており [1]、アルツハイマー病のような疾患の発症や老化のメカニズムの解明には、脳組織のメカニクス測定が重要であると考えられている。近年、原子間力顕微鏡(AFM)のフォースボリューム測定法を用いたマウスやラットの脳組織の力学計測が行われており、組織弾性率の空間分布が明らかになってきた [2, 3]。しかし、フォースボリューム AFM の測定速度限界により、高い空間分解能を保ちつつ短時間で広範囲測定を行うことは難しい。この問題は、非共振周波数の正弦波でマッピングの高速化が可能なパルスフォース AFM を用いることで解決できる可能性がある[4]。しかし、パルスフォース法は正確なフィードバック制御を高速に行うことが原理的にできないため、生体組織のような表面凹凸が大きいサンプルの高速マッピングに適していなかった。そこで、本研究では、高速 AFM イメージング等で利用されている予め次の表面位置を予測して制御を行うフィードフォワード制御法を発展させ、局所的な表面形状の違いに応じた制御が可能な新規フィードフォワード法を開発し、その動作原理を実証した。次に、本手法を広範囲パルスフォース AFM 装置に導入し、脳組織スライスの広範囲メカニクス計測に適用した。そして、ビブラトームを用いて作製した脳組織サンプルの局所的な表面形状への追従能を評価した。当日は、そのフィードフォワード制御法の詳細と、それを用いた脳組織スライスのメカニクス計測について報告する予定である。

【参考文献】

1. C. Hall, E. Moeendarbary, G. Sheridan, Mechanobiology of the brain in ageing and Alzheimer's disease. *EUROPEAN JOURNAL OF NEUROSCIENCE* **53**, 3851-3878 (2021).
2. E. Moeendarbary *et al.*, The soft mechanical signature of glial scars in the central nervous system. *Nature Communications* **8**, (2017).
3. T. Fuhs *et al.*, Combining atomic force microscopy and fluorescence-based techniques to explore mechanical properties of naive and ischemia-affected brain regions in mice. *SCIENTIFIC REPORTS* **13**, (2023).
4. 垣内琢規, 土生飛翔, 岡嶋孝治, パルスフォース原子間力顕微鏡による上皮細胞シートの力学特性の測定、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会(2022)

原子間力顕微鏡測定による腱組織の力学測定とその転写産物発現との関係性

Atomic Force Microscopy-Based Mechanical Characterization of Tendon Tissue and Its Association with Transcriptomic Profiles

北大情報科学¹, 岡大病院整外²○(M2)三國 遥大¹, 中道 亮², 石原健嗣², 北林 ひかる², 岡嶋 孝治¹Grad. Sch. Info. Sci. & Tech., Hokkaido Univ.¹, Orthop. Surg., Okayama Univ. Hospital²,○Haruhiro Mikuni¹, Ryo Nakamichi², Takeshi Ishihara², Hikaru Kitabayashi², Takaharu Okajima¹

E-mail: mikuni.haruhiko.h1@elms.hokudai.ac.jp

四肢形成は、細胞増殖や分化、移動といった生物学的過程が空間的・時間的に統合されたシグナルネットワークによって制御されており、その制御に重要な分子群が特定されつつある。これまで、こうした分子の発現パターンは、形態形成の方向性を決定する主要な因子として広く研究されてきた (1)。一方で近年、発生期における遺伝子発現と力学環境との間には、双方向的な調節関係が存在する可能性が指摘され (2, 3)、発生過程における力学的刺激が遺伝子発現に影響を及ぼすと考えられている。したがって、遺伝子発現と力学特性との関係をマイクロスケールの解像度で理解できれば、遺伝子・力学環境の相互調節に関する知見が得られると期待される。しかし、発生組織において、遺伝子発現と力学特性の空間的関係性に関する研究例はごく限られており (4)、その方法論はまだ確立していない。とくに腱組織のような複雑な発生構造体における定量的な力学測定法は確立していない。

我々は、前回の学会において、組織スライスの力学特性を維持する化学固定法を検討し、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、腱周辺組織スライスが有する本来の弾性率 (見かけのヤング率) を測定した (5)。本研究では、前回手法を改善し、生理的条件下において組織スライスの力学データを取得した。そしてトランスクリプトーム解析による空間発現パターンと力学特性との関係を評価するための方法を構築した。

当日は、本 AFM 解析法の詳細と、その手法を用いた組織部位や胎齢による力学特性とトランスクリプトーム解析との関係について議論する。また、AFM 往復フォースカーブから評価した組織のレオロジー特性とトランスクリプトーム解析との関係についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Zeller, R. et al., *Nature Reviews Genetics*, 10(12): 845–858 (2009)
- [2] Subramanian, A. et al., *Development*, 142(24): 4191–4204 (2015)
- [3] Nakamichi, R. et al., *Communications Biology*, 5: 1068 (2022)
- [4] Zhu, M. et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 117(9): 4781–4791 (2020)
- [5] 熊谷羽留、中道亮、北林ひかる、岡嶋孝治、原子間力顕微鏡による腱組織スライスの力学測定、第 72 回応用物理学会春季学術講演会 (2025 年)

デカンチオール自己組織化単分子膜上の C_{60} の STM 観察

STM measurement of the C_{60} on decanethiol SAM

阪大院理¹, ○(M1) 村上 真里花¹, 三坂 朝基¹, 松本 卓也¹

Osaka Univ.¹, ○Marika Murakami¹, Tomoki misaka¹, Takuya Matsumoto¹

E-mail: murakamim24@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】炭素系材料は種々の原子のドーピングにより電子物性が変化することがよく知られている。特に C_{60} においてはアルカリ金属のドーピングによる超電導の発現や、金属原子をフラーレンに内包することによる様々な物性変化が報告されている。

我々のグループでは C_{60} 誘導体である[6,6]-フェニル- C_{61} -酪酸メチルエステル (PCBM) に Au 原子をドーピングすることで電気伝導度が著しく向上する現象を見出した[1]。量子化学計算により PCBM 中の C_{60} 骨格と Au 原子の結合が示唆され、薄膜の電気伝導度の改善はこの分子軌道がホッピングサイトとして作用することで説明されている。しかしながらナノスケールにおける Au 原子- C_{60} 結合の実験的な証拠はなく、特に空間的な分布や局所的な電子構造は未解明であった。STM はナノスケールでの局所的な電子状態観察に有用な手法であるが、 C_{60} -Au 原子の相互作用を測定するには C_{60} と金属基板の相互作用を少なくすることが必要である。そこで本発表ではアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)を Au (111) 基板に製膜し、金属基板との相互作用を低減した C_{60} 膜 STM 測定の結果について報告する。

【実験】 Au(111)基板は、マイカ表面上に真空蒸着で作製した。次に 1-decanthiol(DT)のエタノール溶液に 24 時間浸漬させた。その後、この基板に C_{60} を真空熱蒸着した。測定は $<10^{-7}$ Pa、77K で行った。

【結果と考察】 STM 測定の結果を Fig. 1 に示す。図中 A

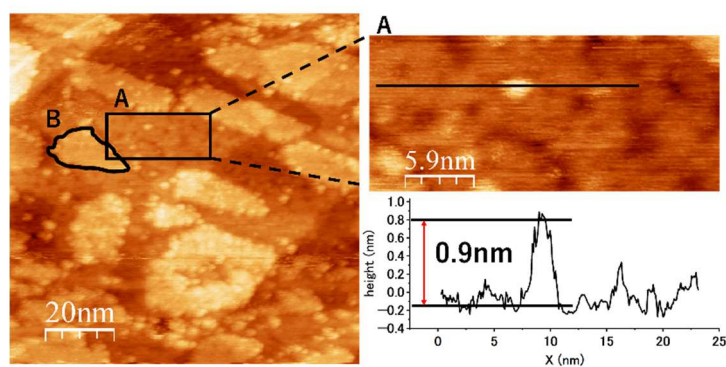


Fig. 1 STM image of C_{60} /DT/Au (111) and cross sectional view

で示す領域にはアルカンチオール SAM で知られている DT の構造からなるピットが観察された。図中の輝点の高さは DT 膜より 0.9 nm 高く、 C_{60} の分子サイズ (0.7 nm) に近いことからこの輝点は C_{60} の単分子と帰属した。図中 B のアイランドの高さは場所によって異なるが 0.6~0.8 nm 程度であるため C_{60} の単層膜上であると考えられる。先行研究ではアルカンチオール SAM に C_{60} がもぐりこみ、超構造を作ることが報告されているが[2]、今回の結果から SAM 上に C_{60} の単分子膜を作成できる条件があることが分かった。

【引用文献】 [1] 中島ら,第 68 回応用物理学会 17p-Z23-16(2021)

[2] Fangsen Li et al., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 17899–17903

ボロン酸型蛍光プローブの蛍光寿命変化と光誘起電子移動の解析

Analysis of fluorescence lifetime changes and Photoinduced Electron Transfer in Boronic Acid-type Fluorescent Probes

上智大理工 (M2) 佐藤滉也, 松岡悠, 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, Haruka Matsuoka, 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である C1-APB は、ピレン部位 (ドナー) とフェニルボロン酸部位 (アクセプター) がアミド結合した構造を有し、光励起後、ドナーからアクセプターへの光誘起電子移動 (Photo-induced Electron Transfer: PET) により蛍光が消光されることが知られている (Fig. 1)。一方で、フェニルボロン酸が糖と結合すると、PET が阻害され、ピレンの蛍光が復活する[1]。これにより、C1-APB は糖認識センサーとして機能する。これまでに我々は、DMSO/水混合溶媒中において、C1-APB の蛍光寿命が水の割合に応じて変化することを確認しており (Fig. 2)、この寿命変化が PET 速度 (k_{PET}) の変化に起因すると考えてきた。

2. 本研究の目的と結果

我々は、蛍光寿命を様々な実験で解析し、PET のダイナミクスを議論してきた[2]。そして、 k_{PET} の変化は分子構造の変化と水分子の配向によるものと考察してきた。そこで、その仮説を検証するために、Gaussian16W を用いた量子化学計算を行い、構造最適化、軌道解析、HOMO および LUMO の電子分布などから PET の起こりやすさを評価している。しかし、水分子が存在しない真空中でも、電子移動が起こる傾向が見られ、計算と実験の間に乖離が生じている。今後は溶媒効果を導入した計算を行うことで、PET の抑制・促進のメカニズムをより実験事実 に即して明らかにする予定である。詳細な結果については当日発表する。

[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;佐藤他, 2024 年応用物理学会秋季学術講演会 18p-P04-11

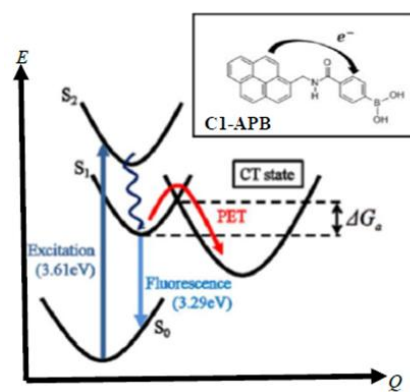


Fig.1 Energy diagram of PET process

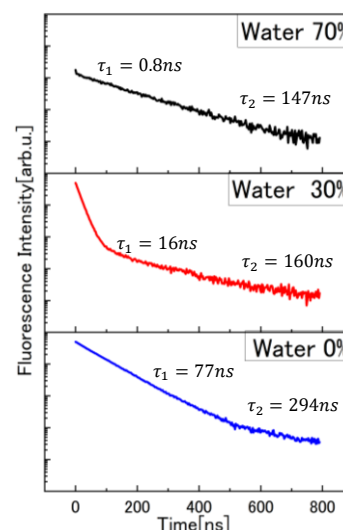


Fig. 2 Water concentration dependence of fluorescence intensity at 20°C

絶対 PL 量子収率測定を用いた医薬品固形製剤の表面状態予測

Prediction of Surface Condition of Pharmaceutical Solid Preparation

using absolute PL Quantum Yield Measurement

都産技研¹, 東邦大薬², 国立衛研³, 静岡大電工研⁴

○藤巻 康人¹, 古杉 美幸¹, 小野里 磨優², 坂本 知昭^{3,4}

TIRI¹, Toho Univ.², NIHS³, Shizuoka Univ.⁴

○Yasuto Fujimaki¹, Miyuki Kosugi¹, Mayu Onozato², Tomoaki Sakamoto^{3,4}

E-mail: fujimaki.yasuto@iri-tokyo.jp

【緒言】

医薬品固形製剤の溶解性や崩壊性といった重要な品質特性は、錠剤硬度や表面の形状、濡れ性などの物理的パラメータに大きく影響を受ける。特に錠剤硬度は、製造時や流通時には破損しないようにしつつ服用後体内では確実に崩壊する特性となるよう適切に設定されている。しかしながら錠剤硬度は、実際に割れるときの荷重を計測する破壊試験に頼っているのが現状である。一方、絶対 PL 量子収率測定は、物質のフォトルミネッセンス現象に伴う光吸収と発光を精密に計測することで、物質自身の光物性や物理化学的性質などを非破壊で調べることができる。本研究では、粉体を圧縮成形（打錠）する際の打錠圧と錠剤硬度、それに応じて変化する蛍光量子収率との相関関係から、医薬品固形製剤の硬度を非破壊で予測することを試みた。

【実験方法】

医薬品主薬および賦形剤を用いて、混合粉体や圧縮成形した直打錠剤を作製し、絶対 PL 量子収率測定を行った。試料からの拡散反射光を積分球で集光し、得られた蛍光スペクトルから絶対 PL 量子収率 (PLQY) を算出した。錠剤の局所的な硬度は超微小押し込み硬さ測定、マクロな錠剤硬度は錠剤硬度計によって測定した。

【結果】

医薬品主薬の粉体および医薬品主薬と賦形剤を混合した粉体（主薬含量 50%）、混合粉体の直打錠剤の吸光度および蛍光スペクトルから算出した PLQY を Figure 1 に示した。打錠しても吸光度の変化はほとんど見られなかったが、打錠圧を増すにしたがって PLQY は大きく低下していた。打錠による粉体密度の変化が PLQY に影響を与えていると考えられ、PLQY から錠剤の表面状態を予測できると期待できる。

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 JP25K15990 および日本医療研究開発機構 (AMED) の課題番号 25mk0121289h0302 の支援を受けた。

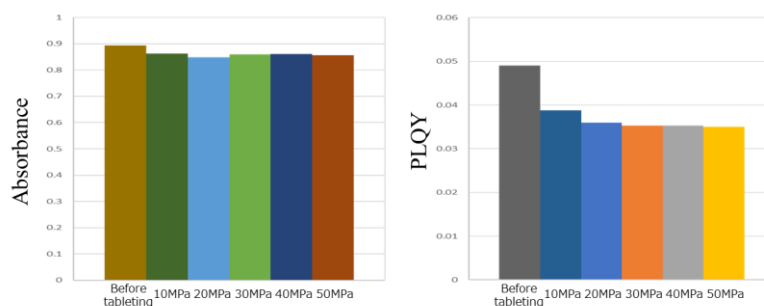


Figure 1 Absorbance and PLQY with changes in tableting pressure.

フィルム上有機薄膜の歪み下での発光スペクトル測定

Photoluminescence measurements of organic thin film under bending stress

株式会社日本触媒¹, 大阪大学², 千葉大学³, 東京科学大学⁴

○森井 克行^{1,2,3}, 宇佐美 亮太², 武田 洋平², 宍戸 厚⁴

Nippon Shokubai Co., Ltd.¹, The University of Osaka², Chiba University³, Institute of Science Tokyo⁴,

○Katsuyuki Morii^{1,2,3}, Ryota Usami², Youhei Takeda², Atsushi Shishido⁴

E-mail: katsuyuki_morii@shokubai.co.jp

スマートフォンの未来としてフレキシブルが語られ折り畳めるスマートフォンが現実となった現在、次の世代として装着感のない極薄膜ウェアラブルデバイスが論文では続々と報告されている。日本触媒においても、“紙より薄いフィルム光源”として極薄フィルム光源の事業化を目指している (Fig.1)。近い将来、“柔軟いデバイス”が社会の一翼を担うことは間違いないと言えよう。その一方で、依然として起こる現象がブラックボックス



Fig.1 極薄フィルム光源

的なところが多く、製造においてもなお困難を極めており、経時変化を含めた物性は不明な点が多い。その根幹は、薄膜下でのマクロな力学が分子スケールでは十分に理解されていないことに起因する。したがって、今後を見据えると、これまで経験的にしか理解されてこなかった「マクロな力がどのように分子スケールの挙動に影響を与え、伝わっていくのか？」という問いに答えていくべきではないかと考える。他方、分子や集合体の僅かな構造変化が発光特性の変化をもたらすといった研究は最近多く報告されており[1]、その積極的な利用も期待されている。

そこで本研究では、柔軟いデバイスが一般的になる近い将来において、マクロな力を積極的に発光特性に反映させることを目指し、その第一歩として、マクロな力として曲げをフィルムに与えることで所望薄膜に歪を生じさせる治具を作製し、その歪み下での発光スペクトルを測定する装置を作製し観察を行った (Fig.2)。



Fig.2 歪み下での測定

当日は、本システムの詳細に加え、本システムにてフレキシブルデバイスによく用いられる PEN 基板上に、構造敏感な発光性有機分子を製膜した薄膜について、フィルムを押し込むことにより曲げを生じさせ上記薄膜に歪を与えた状態での発光スペクトルの結果について紹介する。また、実際のデバイス構成に近い金属薄膜（電極）に挟まれた状態での発光スペクトルについても紹介する予定である。

[1]Y.Takeda, et.al., Chem. Sci., 2017, 8, 2677; M.Kato, et.al., Dalton Trans., 2023, 52, 8864; S.Saito et.al., Nat. commun., 2022, 13, 303

両極性アルキニルボラン化合物蒸着膜の電子構造と発光特性

Electronic Structure and Electroluminescent Properties of

Ambipolar Alkynylborane Thin Films

都産技研¹, 東京科学大未来研², 東京科学大化生研³ ○三柴健太郎^{1,2}, 永田晃基¹,

田中裕也³, 飯野裕明²

TIRI¹, FIRST Science Tokyo², CLS Science Tokyo³ ○Kentaro Mishiba^{1,2}, Kohki Nagata¹,

Yuya Tanaka³, Hiroaki Iino²

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

π 共役系に 3 配位ホウ素原子を含む有機化合物は特異な発光性や電子受容性を示す。そのため、この特性を活かした有機電子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アルキニルボラン($R_2B-C\equiv C-$)とアントラセンを組み合わせた独自の有機ホウ素化合物に注目し、機能性材料への応用に取り組んできた。¹⁾ 特に、アントラセンの 9 位にジメシチルボリルエチニル基、10 位にフェニル基(Ph)を導入した **1A10Ph** は、その非晶質バルク膜が大気中で優れた両極性の電荷輸送特性を発揮することが最近示された。²⁾ 本研究では、この **1A10Ph** を真空蒸着して得た非晶質薄膜について、電子構造および電圧印加時の発光挙動を評価した(Fig 1.)。

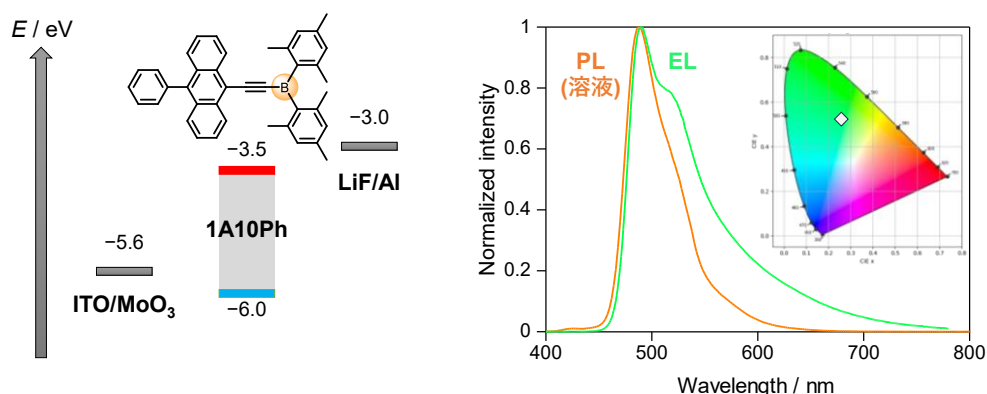


Fig 1. **1A10Ph**蒸着膜のHOMO/LUMO準位と薄膜デバイスのELスペクトル

真空蒸着膜は真空度 8×10^{-4} Pa において室温の ITO 基板もしくは石英ガラス基板上に **1A10Ph** を 0.06 nm/s の蒸着レートで 50~100 nm 堆積させて作製した。得られた蒸着膜の電子状態は大気中光電子分光および紫外可視吸収スペクトルで評価した。その結果、蒸着膜の HOMO/LUMO 準位は電気化学測定で求めた溶液中の値²⁾より 0.4~0.5 eV 深くなり、それぞれ -6.0/-3.5 eV となった。蒸着膜を用いた薄膜デバイス: ITO/MoO₃ (0.7 nm)/**1A10Ph** (75 nm)/LiF (0.6 nm)/Al を作製し、電流電圧特性を評価した。薄膜デバイスは電圧印加に伴い電流値が増加し、4 V 付近を閾値に青緑色の発光を生じた。EL スペクトルのピーク波長は溶液の PL スペクトルのそれとほぼ一致した。このことは、観測された発光が両極性に起因する **1A10Ph** 蒸着膜への電子/正孔注入により生じたことを示唆している。当日の発表では、より詳細な評価結果について議論を行う。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP22K05074、25K08783 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) K. Mishiba, et al., *ACS Mater. Lett.* **2025**, 7, 2199

Alq₃ 薄膜への Al の成膜と剥離による表面電位の変化

Surface potential change induced by Al deposition and removal on Alq₃ thin films

群馬大院理工¹, ○(M1)熊谷 龍¹, 神宮彩人¹, 高田裕司¹, 鈴木孝明¹, 田中有弥¹

Gunma Univ.¹, °Ryu Kumagai¹, Ayato Jingu¹, Yuji Takata¹, Takaaki Suzuki¹, Yuya Tanaka¹

E-mail: t251f027@gunma-u.ac.jp

Tris(8-hydroxyquinonato)aluminum (Alq₃)は真空蒸着によって成膜することで、薄膜内部で永久双極子が基板垂直方向に自発的に配向する[1,2]. これは自発的配向分極現象 (SOP) と呼ばれており, SOP により膜の表面と裏面には正負の分極電荷が現れる. また薄膜の表面電位 (V_{sp}) は膜厚に比例して増加し, 100 nm で数ボルトもの巨大な V_{sp} が現れるため, これを利用した振動発電素子も実現されている[3]. この実用化にむけては V_{sp} の高い安定性が不可欠となるが, 発生した V_{sp} は白色光の照射により減衰してしまう[2]. これは光吸収によってできた電子とホールが, 薄膜内部の分極電荷を補償するためと考えられている. そのため Alq₃ 薄膜に適切な遮光膜を導入することで, 光に対する V_{sp} の安定性を向上できる可能性がある. Al は代表的な遮光膜であるが, 我々は真空蒸着によって Al を Alq₃ 薄膜上に成膜すると, サンプルの V_{sp} が消失するということを報告している[4]. これが Alq₃ の配向のランダム化, もしくは補償電荷の発生のどちらに起因するのか不明であった. 本研究では成膜した Al を剥離したところ表面電位が再度発現したので報告する.

本実験では, Figs.1(a), 1(b)に示すように, p⁺-Si/SiO₂ 基板上に膜厚 200, 400, 800 nm の Alq₃ を蒸着し, その上に 150 nm の Al を部分的に成膜したサンプルを作製した. V_{sp} は窒素雰囲気下の暗状態でケルビンプローブ (UHVKP020, KP Technology)を用いて測定した. 測定部は Fig. 1(a)の測定部①で示す Alq₃ 薄膜上と, Al 上の測定部②である. 測定後 Al 薄膜をポリイミドテープにより剥離し, 剥がした部分 (Fig. 1(b)の (測定部③)) の V_{sp} も測定した.

Fig. 1(c)に V_{sp} の膜厚依存性を示す. 測定部①では膜厚に比例した V_{sp} が観測された. その傾きは 40 mV/nm であり先行研究とほぼ一致することから[2], この V_{sp} は SOP により発生していることがわかる. その上に Al を成膜すると, 測定部②に示すように, 先行研究同様に V_{sp} が 2.2 V 程度にまで劇的に減少した[4]. その後 Al を剥離して測定を行うと (測定部③), 非常に興味深いことに, 測定部①と同等の V_{sp} が発生していることがわかった. この結果は, Al 成膜による V_{sp} の減衰は, Alq₃ の配向のランダム化ではなく, 補償電荷の発生によって生じていることを示唆している.

本研究の一部は, JSPS 科研費 (25K01283, 24K01565), 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] Y. Noguchi et al., Synth. Met. 288, 117101 (2022). [2] E. Ito et al., J. Appl. Phys. 92, 7306-7310 (2002). [3] Y. Tanaka et al., Sci. Rep. 10, 6648 (2020). [4] 栢口ら, 第 82 回応用物理学会周期学術講演会 12a-N302-6, (2021).

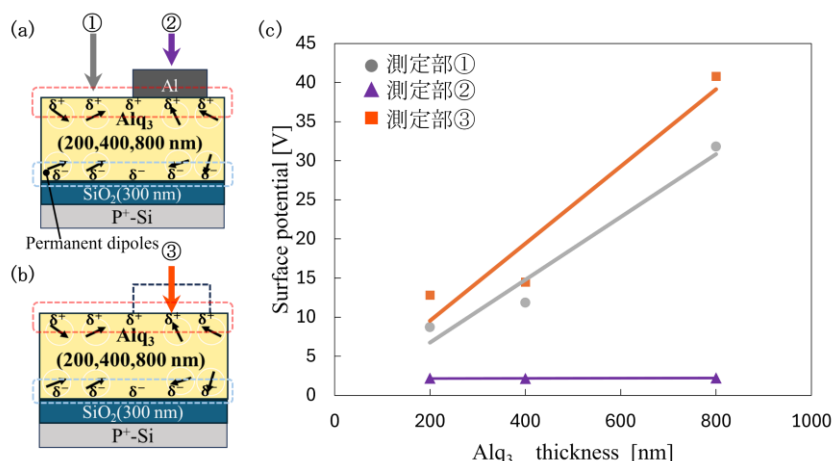


Fig. 1 Device structure of after (a) Al film deposition, (b) Al Stripping, (c) Thickness dependence of V_{sp}

双極子エネルギーによる摩擦発電における発電過程と放電過程の比較

Power transmission process in triboelectric generators using dipolar energy in contrast to electrostatic discharging process

Science Tokyo °田口 大, 野間 大史, 間中 孝彰, 岩本 光正

Science Tokyo, °Dai Taguchi, Taishi Noma, Takaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto

E-mail: taguchi.d.0d59@m.isct.ac.jp

はじめに エレクトレット発電や摩擦発電などの、材料の電気分極を利用した発電の研究が活発化している。このうち摩擦発電では、摩擦により主に変位電流を生じて負荷に電氣的仕事をする。静電気と電極変位により変位電流を生じる過程が広く利用されている。一方で、液晶配向技術のラビングのように、摩擦は分子を配向させる働きがある。我々は、摩擦による分子配向秩序がエントロピーの低い状態となり自由エネルギーを蓄えることに着目して発電過程をモデル化した[1,2]。一方で、発電と放電は脱分極を伴う現象である点は似ており、その違いが明確とはいえない。本報告では、発電過程とコンデンサ放電過程の違いについて検討した結果を発表する。

発電過程と放電過程の比較 Fig.1 に発電の物理モデルを示す。初期状態では摩擦による双極子分極 $P = P_0$ があり、これを電極電荷 $Q = Q_0 (= P_0)$ が打ち消して電界がゼロとする。この状態から分極と電極電荷が式 (1) (2) に従い脱分極してゆく過程で負荷抵抗 R に電氣的仕事をする。

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{V}{R} \quad (1) \quad \frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} + \frac{(C_s - C_\infty)V}{\tau} \quad (2)$$

ただし、 $V = \frac{Q-P}{C_\infty}$ は電極間の電圧、 C_s は静電容量、 C_∞ は高周波での容量、 τ は双極子分極の緩和時間である。同じ式は電圧 V を外部から接続して充電したコンデンサの放電過程を表すためにも用いられる[3]。ただし、その解は初期値を $Q = C_s V$ 、 $P = (C_s - C_\infty)V$ としたものである。この初期値の違いが発電と放電の違いとなって現れる。実際に、発電過程の初期値を式 (1) (2) に用いると $t = 0$ において $\frac{dQ}{dt} = 0$ 、 $\frac{dP}{dt} = -\frac{P_0}{\tau}$ であり、はじめ脱分極が開始して、後から電極電荷が変化する過程である。一方、放電過程は $t = 0$ で $\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q_0}{C_s R}$ 、 $\frac{dP}{dt} = 0$ であり、電圧 V によりまず放電が開始し、それに追従して分極が減衰していく過程である。時間発展を表す式 (1) (2) は同じであり、初期値で決まる2つの特別な場合の脱分極過程に対応していることがわかる。

まとめ 摩擦発電の双極子脱分極を電力源として利用する発電過程のモデルに基づき、発電と放電の違いを検討した。分極と電極電荷の初期値の違いが、発電とコンデンサの放電の違いとなって現れることを明確化した。

- [1] 田口, 間中, 岩本, 第 85 回 応用物理学会秋季学術講演会 18p-P04-8, 2024.
- [2] D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, J. Appl. Phys. 135, 245001 (2024).
- [3] 岡, 中田「固体誘電体論」岩波書店, 1960.

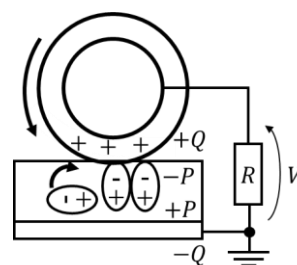


Fig. 1 Model of power generation process in triboelectric generators using dipolar energy as energy sources

PFOA 溶液中 Al 板への短パルスレーザー照射による PFOA の分解及び AlF_3 の合成

Degradation of PFAS and synthesis of AlF_3 by irradiating a short-pulse laser on an
aluminum plate in PFAS-containing liquid

名古屋工業大学

○(M2)島野 勇輝, 太田 響喜, 小野 晋吾, 柴田 哲男

Nagoya Institute of Technology.

○Yuki Shimano, Hibiki Ota, Shingo Ono, Tetsuo Shibata,

E-mail: y.shimano.737@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

有機フッ素化合物である PFAS は化学的安定性と優れた化学的性質を有しており、様々な製品に用いられている。しかし近年、環境や生物への高い蓄積性が明らかとなり、蓄積による人体への毒性が懸念されている。そうした中、現在 PFAS を分解するための手法の開発が進められている。本研究では PFAS の一種である PFOA 溶液中 Al 板への短パルスレーザー照射を行い、PFOA の分解及び AlF_3 としてフッ素を固定させることで PFOA の無害化を行った。

2. 実験方法

本研究では PFOA ($\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$) の溶媒として DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$) を用いた。この溶液中に配置した Al 板表面に焦点を合わせ、波長 1030nm の超短パルスレーザー (パルス幅: 700fs, 繰り返し周波数: 100kHz) を集光照射した。各種評価のためにガルバノミラーを用いて 100 $\mu\text{m/s}$ で走査し、5mm 角の範囲に照射を行った。照射後の Al 板表面の分析、生成微粒子の観察により PFOA の分解及び AlF_3 生成の可能性を検討した。

3. 実験結果及び考察

Fig.1 に、レーザー照射前後の Al 板表面におけるラマンスペクトルを示しており、照射後に AlF_3 を示す位置での信号の増加を観測した。Fig.2 は XRD による観察結果であり、こちらでも AlF_3 の存在を示す結果を得た。次に、レーザー照射後に遠心分離を用いて回収した微粒子を TEM によって評価した(Fig.3)。TEM 像では、格子間隔約 0.363nm のナノ周期構造が確認でき、これは AlF_3 の格子間隔と一致する。また AlF_3 に該当する電子回折パターンも確認された。これらの結果からレーザー照射により、

PFOA が分解し、分解によって生じたフッ素が Al と反応したと考えられる。液のみに同条件下でレーザー照射した場合には、PFOA の分解を確認することはできなかったため、PFOA の分解には Al プラズマが大きく影響していると考えられる。

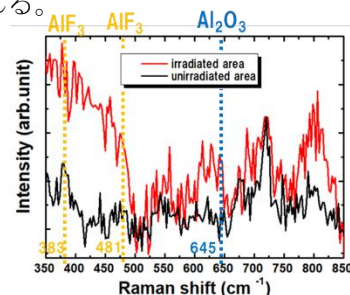


Fig.1 The Raman spectrum of the surface of an aluminum plate irradiated by a laser

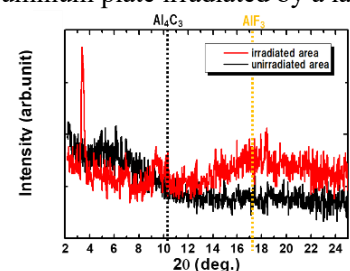


Fig.2 X-ray diffraction of the surface of an aluminum plate irradiated by a laser

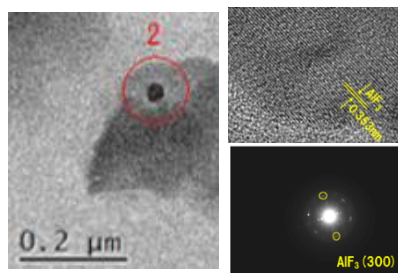


Fig.3 TEM image and selected area electron diffraction pattern of a synthesized microparticle

アモルファス有機半導体の電荷伝導と局在現象

Charge Carrier Dynamics and Localization in Amorphous Organic Semiconductors

○内藤 裕義^{1,2,3}、麻田 俊雄^{1,2}

(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)

○H. Naito^{1,2,3} and T. Asada^{1,2}

(1. Osaka Metropolitan Univ., 2. RIMED, 3. Ritsumeikan Univ. RISA)

E-mail: h.naito@omu.ac.jp

はじめに 禁制帯中においても状態密度が有限であるアモルファス半導体の電荷伝導には、移動度端が存在すると理論的[1]、実験的[2]に受け入れられていると思う。移動度端は広がった状態と局在状態を分けるエネルギーで（このエネルギーを輸送エネルギーと呼ぶこともできる）、Mott により提唱された[3]。一方で、移動度端（輸送エネルギー）は必ずしも存在しないとの議論もある[4,]。アモルファス有機半導体では、分子動力学（MD）計算、量子化学計算、動的モンテカルロ（KMC）計算を併用した Multiscale Simulation により、分子凝集体中で生起する特異な現象が明らかになりつつある[5]。

本報告では、アモルファス有機半導体で移動度端の存在を吟味するため Multiscale Simulation を行い、状態密度、電荷の伝導経路沿の（軌道）エネルギーの変化などを調べた。

手法 一例として図 1 中に化学構造を示す TCTA において、MD 計算を行い 233 分子からなるアモルファス構造を構築した。量子化学計算には M06/6-31G を用いて、軌道エネルギー、電荷移動積分、および、アモルファス構造の状態密度分布を計算した。ここでは、最近接原子間距離が 4.0 Å 以内に存在する分子対の軌道エネルギーを計算した[6]。

結果及び考察 まず、TCTA のアモルファス構造における価電子帯の状態密度分布を調べた（図 1）。紫外光電子分光スペクトル [7] の特徴的な構造を再現することができた。図 2 にある電荷（正孔）の伝導経路における各分子の軌道エネルギーを示す。最高被占軌道（HOMO）の状態密度分布を計算してみるとその分布は -5.7 eV から -5.2 eV の範囲におよんでおり、同図より、電荷伝導はこの分布内全域で生じることがわかった。さらに、図 2 と同じ正孔が伝導する距離の時間変化を同じ時間スケールで調べてみると図 2 において軌道エネルギーがしばらく一定となる領域は電荷が局在していることがわかった。TCTA は $\sigma/kT < 4$ で、中程度の構造無秩序であるため、 $\sigma/kT > 4$ の有機半導体でも同様な解析を進める必要がある。ここで、 σ は HOMO 状態密度分布に Gauss 分布を一致させた場合の標準偏差、 kT は熱エネルギーである。

以上のような解析を基に各分子の滞在時間等も算出し、電荷局在現象、移動度端の存在について議論する。

謝辞 本研究は、科学研究費補助金（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) S. D. Baranovskii, *phys. status solidi B* **251**, 487 (2014). 2) H. Naito, *Organic Semiconductor for Optoelectronics*, Wiley, 2021. 3) N. F. Mott, *Adv. Phys.* **16**, 49 (1967). 4) A. K. Das and A. Ghosh, *Phys. Rev. Lett.* **131**, 166401 (2023). 5) S. Kubo and H. Kaji, *Sci. Rep.* **8**, 13462E (2018). 6) T. Asada and S. Koseki, *Org. Electron.* **53**, 141 (2018). 7) Y. Zhao, J. Chen, W. Chen, and D. Ma, *J. Appl. Phys.* **111**, 043716 (2012).

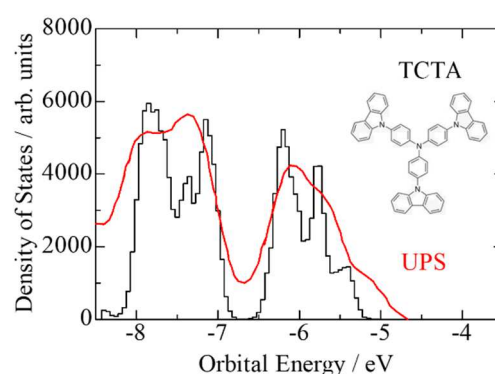


Fig. 1 Experimental and calculated density of states (DOS) of TCTA. Experimental DOS was measured by means of ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS). Chemical structure of TCTA (inset).

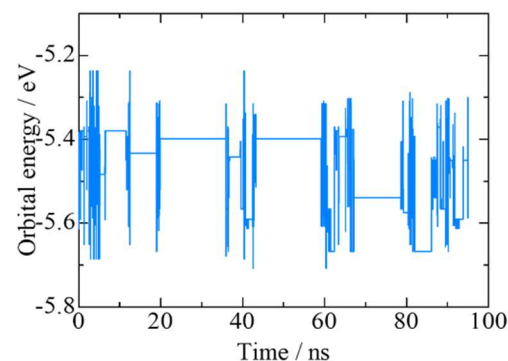


Fig. 2 The orbital energy levels (e.g., HOMO) of TCTA molecules involved in hole transport under the influence of an external electric field.

Time-of-Flight 法を用いた 9-(1-Naphthyl)-10-(2-naphthyl)anthracene のキャリア移動度評価 Evaluation of carrier mobility of 9-(1-Naphthyl)-10-(2-naphthyl)anthracene by Time-of-Flight method

富山大・院理工 °花 拓海, 森本 勝大, 中 茂樹*

Univ. of Toyama °Takumi Hana, Masahiro Morimoto and Shigeki Naka*

*E-mail: nak@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

キャリア移動度は材料固有の物性値であり、材料選択等で重要なパラメータである。また、キャリア移動度を求める最も一般的な手法に Time-of-Flight (TOF)法があり、キャリア移動度とその電界依存性、キャリア輸送現象を同時に測定可能である¹⁾。一方、9-(1-Naphthyl)-10-(2-naphthyl)anthracene (α,β -ADN)は電子輸送材料や青色 Exciplex upconversion 型有機 EL のドナーとして利用されてきた^{2,3)}。そのため、TOF 法を用いて α,β -ADN のキャリア移動度を算出することは重要である。本研究では、TOF 法を用いて α,β -ADN のキャリア移動度を算出した。

2. 実験

作製したサンプルは、indium-tin-oxide (ITO)透明電極付き基板上に α,β -ADN を 6–10 μm 、負極に Al を真空蒸着法で成膜した。TOF 法を用いて測定する際、励起光源として波長 337 nm、パルス幅 10 ns の窒素(N_2)ガスレーザを使用した。また、クライオスタットを用いて真空中で測定した。

3. 結果と考察

Figure 1 (a)に両対数スケールにおける各キャリアの電界 0.48 MV/cm 印加時の過渡光電流波形、Figure 1 (b)にキャリア移動度(μ)-電界強度の $1/2$ 乗($E^{1/2}$)特性を示す。過渡光電流波形は正孔、電子のどちらにおいても分散型の波形となった。そこで、Scher と Montroll の解析法に従い、トランジットタイム t_T を決定する⁴⁾。非晶質固体内のランダムに分布した局在サイト間のホッピングにおける過渡光電流の時間依存性は、 $t < t_T$ で $I \propto t^{-(1-\alpha_i)}$ 、 $t > t_T$ で $I \propto t^{-(1+\alpha_f)}$ と表せる。ここで $\alpha_{i,f}$ は分散の程度を表すパラメータであり、分散が大きいほど $\alpha_{i,f}$ の値は小さくなる。分散パラメータをそれぞれ求めると、正孔では $\alpha_i = 0.2$ 、 $\alpha_f = 0.21$ 、電子では $\alpha_i = 0.31$ 、 $\alpha_f = 0.31$ と強い分散性を示した。これは、 α,β -ADN の 1-ナフチル基において分子内の立体的なねじれが引き起こしやすく、それにより膜内の分子が無秩序に配置されやすくなることで、アモルファス性が高くなるためだと考えられる。また、0.48 MV/cm の電界強度において正孔移動度は $1.37 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、電子移動度は $6.27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。 α,β -ADN でバイポーラなキャリア輸送特性が得られた理由として、アントラセン誘導体がアントラセン由来の π 共役系の剛直な構造を持つためだと考えられる。

本研究の一部は JSPS 科研費(25K07818)の助成を受けた。

参考文献

1. M. Funahashi, Ekisho, **17**, 55 (2020).
2. S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, and M. Hiramoto, Nat. Commun., **14**, 5494 (2023).
3. T. Sasaki, M. Hasegawa, K. Inagaki, H. Ito, K. Suzuki, T. Oono, N. Morii, T. Shimizu, and H. Fukagawa, Nat. Commun., **12**, 2706 (2021).
4. H. Scher and E. W. Montroll, Phys. Rev., **B12**, 2455 (1975).

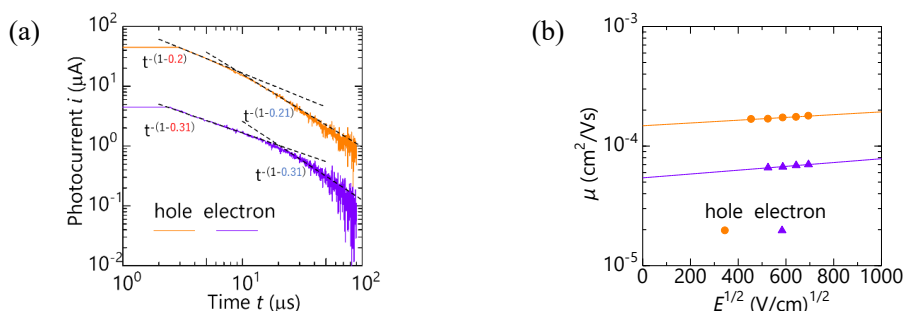


Figure 1 (a) Transient photocurrents at 0.48 MV/cm and (b) μ - $E^{1/2}$ relationship.

複素インピーダンススペクトルの高速・高精度測定に向けた Dual TSP 信号の提案

A Dual TSP Signal Design for Fast and Accurate Measurement of Complex Impedance Spectra in Organic Devices

○岡田淳之¹, 岡本晃一¹, 内藤裕義^{1,2}

○A Okada¹, K. Okamoto¹, H. Naito^{1,2},

1. 大阪公大, 2. 立命館大学, 1. Osaka Metro. Univ., 2. Ritsumeikan Univ.

E-mail: sw25945m@st.omu.ac.jp

1. はじめに インピーダンス分光法 (IS) は、有機デバイスをはじめ電子デバイスの電子物性評価に用いられている[1]。しかし、従来の Frequency Response Analyzer (FRA) を用いた場合、単一周波数の正弦波を入力し、複素インピーダンススペクトルを得るため測定に長時間を要する。我々は Time-stretched pulse (TSP) 信号と高速フーリエ変換 (FFT) により、測定時間を数秒に短縮できることを実証した[2]。TSP 信号とは、多数の周波数成分を含み、周波数が時間と共に連続的に変化する信号である。しかし、容量性の有機デバイスの等価回路はハイパスフィルタとして振る舞う[3]ため、従来の TSP 信号では低周波成分が大幅に減衰し、出力信号振幅が測定開始から終了にかけて大きく増大する。この振幅変化により、デジタルオシロスコプの垂直分解能を十分に活かせず、低周波領域での SN 比が劣化する課題があった。本研究では、この課題を解決するため新たに Dual TSP 信号を提案する。

2. Dual TSP の設計 測定対象の有機デバイスを等価回路が簡単な高分子 LED (PLED) とした。Dual TSP の設計方針は、PLED に対して高周波成分と低周波成分を同時に入力することで、測定時間全域で均一な出力振幅を得ることである。そこで、Dual TSP は、アップチャープ信号 (TSP_{up}: 10 Hz→f_{mirror}) とダウンチャープ信号 (TSP_{down}: f_{mirror}→1 MHz) を振幅調整して重畳することで生成する。これにより、低周波領域では TSP_{up} が、高周波領域では TSP_{down} が主に寄与し、PLED のハイパス特性による振幅変化を補償できる。ここで、f_{mirror} は、Dual TSP 信号に対する出力信号振幅の開始値と終了値の差が最小になるように、従来 TSP の応答情報を基に決定した。

3 解析 本法の有用性を示すために数値シミュレーションを行った。シミュレーションに用いた測定系を Fig. 2 に示す。入力信号である従来 TSP 信号と Dual TSP 信号のそれぞれに 40 dB の 1/f ノイズを重畳し、PLED の等価回路に入力した場合の複素インピーダンススペクトルを比較した。その結果、Dual TSP 信号により従来の TSP 信号に比べ、より変化の小さな出力信号が得られた (Fig. 2 挿入図)。これにより Dual TSP 信号による出力信号を FFT して得られた複素インピーダンススペクトルは、ノイズが低減され、解析的に求めたスペクトルと良く一致した (Fig. 3)。

以上より Dual TSP 信号を用いることで、振幅変化の小さい出力信号が得られ、TSP 法と比較してノイズ耐性に優れた複素インピーダンススペクトルが取得できることを実証した。当日は、従来 TSP 信号と Dual TSP 信号を用いた有機 LED の複素インピーダンススペクトルの実験的な比較についても報告する予定である。

参考文献 1. H. Naito: "Organic semiconductors for optoelectronics" (Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications, Wiley, 2021). 2. A. Okada, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito: 82nd JSAP Autumn Meeting 2021, 11-075 (2021). 3. T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito: Thin Solid Films 517, 1327-1330 (2008).

謝辞 本研究の一部は、科学研究費助成金 (24H00433, 24K00931) の助成を受けたものである。

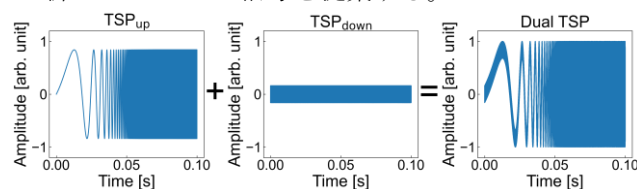


Fig. 1. Waveform of the dual TSP signal, created by the superposition of TSP_{up} and TSP_{down} signals.

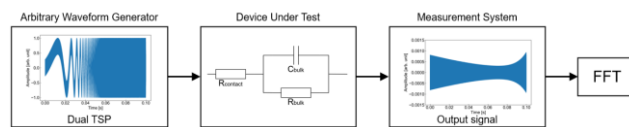


Fig. 2. Schematic diagram of the simulation setup utilizing dual TSP signals.

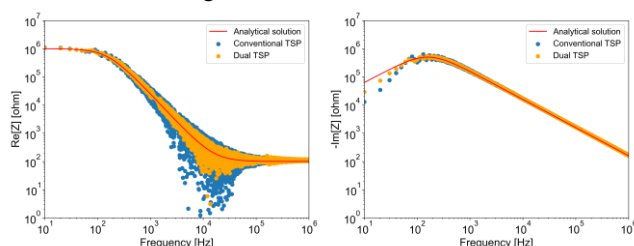


Fig. 3. Comparison of simulated complex impedance spectra for the conventional TSP and dual TSP methods. The left and the right figures are the real part and the imaginary part of complex impedance spectra.

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

[7a-N307-1~11] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[7a-N307-1]

Eu(III)/Tb(III)混合結晶の帯電による発光の観測と機構解析

○(D)稲毛 康太¹、平井 悠一²、中西 貴之²、ワン メンフィ^{3,4}、長谷川 靖哉^{3,4}、北川 裕一^{3,4} (1.北大院総化、2.NIMS、3.北大院工、4.北大WPI-ICReDD)

[7a-N307-2]

有機キラル分子による一次元ヨウ化テルル単結晶の空間反転対称性の制御とバルク光起電力効果

○(M1)中村 大輝¹、鈴木 ひかり¹、木下 雄介¹、石井 あゆみ¹ (1.早大院先進理工)

[7a-N307-3]

分子間CH- π 相互作用阻害に基づく有機単結晶レーザーの高機能化

○松尾 匠^{1,2}、林 正太郎^{1,2,3} (1.高知工大理工、2.高知工大総合研究所、3.JST創発)

[7a-N307-4]

分子間CH- π 相互作用阻害に基づく偏光発光素子の創出

○松尾 匠^{1,2}、林 正太郎^{1,2,3} (1.高知工大理工、2.高知工大総合研究所、3.JST創発)

[7a-N307-5]

上部電極脱着構造の有機フォトダイオードを用いた圧力検出

○(B)大場 邦誉¹、佐々木 光生¹、山岸 健人¹、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大工)

[7a-N307-6]

層状ペロブスカイトにおける電界誘起第二次高調波発生の評価

○岡田 大地¹、荒岡 史人² (1.京都工繊、2.理研)

[7a-N307-7]

交流駆動型有機ELの周波数に対する発光と電流の挙動 II

○筒井 真裕¹、稲田 雄飛¹、山雄 健史¹ (1.京工繊大)

[7a-N307-8]

交流駆動下における有機薄膜発光トランジスタの電流と発光の時間波形

○石黒 杏奈¹、稲田 雄飛¹、山雄 健史¹ (1.京工繊大)

[7a-N307-9]

極性の異なる材料を用いた交流ゲート駆動有機薄膜発光トランジスタのキャリア挙動比較

○古川 冬馬¹、稲田 雄飛¹、山雄 健史¹ (1.京工繊大)

[7a-N307-10]

電子線リソグラフィで有機結晶上に同心四分円回折格子を加工した分布帰還型レーザー

○多井 草布¹、稲田 雄飛¹、山雄 健史¹ (1.京工繊大)

[7a-N307-11]

Agナノプリズムon Mirror構造における粒子密度による光学応答変化

○宮脇 遥大¹、梶野 祐人¹、相田 裕輝子¹、有馬 祐介¹、玉田 薫¹ (1.九大先導研)

Eu(III)/Tb(III)混合結晶の帯電による発光の観測と機構解析

Observation and Mechanistic Analysis of Charging-Induced Emission

in Eu(III)/Tb(III) Mixed Crystals

北大院総化¹, NIMS², 北大院工³, 北大 WPI-ICReDD⁴

○(D)稲毛 康太¹, 平井 悠一², 中西 貴之², ワン メンフィ^{3,4}, 長谷川 靖哉^{3,4}, 北川 裕一^{3,4}

Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.¹, NIMS², Fac. Eng., Hokkaido Univ.³, WPI-ICReDD,
Hokkaido Univ.⁴,

○Kota Inage¹, Yuichi Hirai², Takayuki Nakanishi², Mengfei Wang^{3,4}, Yasuchika Hasegawa^{3,4},

Yuichi Kitagawa^{3,4}

E-mail: y-kitagawa@eng.hokudai.ac.jp

多数の分子が分子間力によって引き合い規則正しく配列した固体を分子結晶という。機械的刺激、蒸気曝露や光刺激などの外部刺激を用いて分子間の相互作用を変調させることで、分子結晶の様々な発光機能が創出されてきた^[1]。本研究では、新たな外部刺激として静電気を用いた分子結晶の発光機能創出について検討した。静電気により帯電することで、結晶内の分子構造および結晶構造の変化が期待される。発光体には、分子構造や結晶構造に依存して発光色を変化させると考えられる Eu(III)錯体と Tb(III)錯体の混合結晶(Eu : Tb = 2 : 8)を使用した(Fig. 1)^[2]。

市販の静電気発生装置を用いて結晶粉末を帯電させたところ、550、580 nm と 590、610 nm 付近に鋭い発光帯が観測された(図 2)。これらはそれぞれ Tb(III)の $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=5, 4)$ 遷移および Eu(III)の $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1, 2)$ 遷移に帰属される。結晶粉末を帯電させ続けたところ、発光帯の強度比が変化し、発光色が黄色から赤に変化した(Fig. 2)。この変化は帯電により配位構造の変化が起きていることに由来していると考えられる。さらに、帯電による結晶構造変化について調べるため、帯電前後における粉末 X 線回折パターンを測定したところ、帯電前後でピーク強度が変化していることが明らかとなった。このことから、帯電により結晶の構造変化が起こっていると考えられる。

【参考文献】

[1] M. Kato *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2019**, *15*, 5105.

[2] Y. Kitagawa *et al.*, *ChemPlusChem* **2022**, *87*, e202200151.

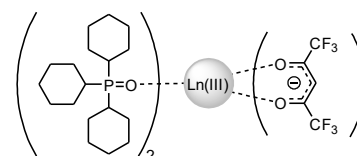


Fig. 1 Chemical structures of Eu(III) and Tb(III) complexes. Ln(III) = Eu(III), Tb(III).

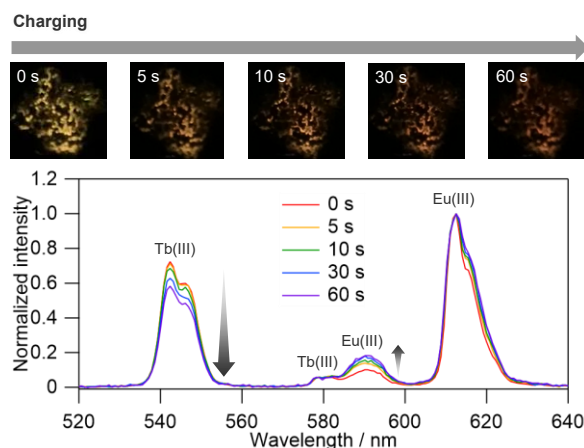


Fig. 2 Emission photographs (top) and spectra (bottom) of the Eu(III) / Tb(III) mixed crystals.

有機キラル分子による一次元ヨウ化テルル単結晶の 空間反転対称性の制御とバルク光起電力効果

Inversion Symmetry Breaking and Bulk Photovoltaic Effect in Te(IV)-based One-dimensional Single Crystal Controlled by Organic Chiral Molecules

早大院先進理工¹ ○(M1) 中村 大輝¹, (M2) 鈴木 ひかり¹, 木下 雄介¹, 石井 あゆみ¹

Waseda Univ.¹, °Daiki Nakamura¹, Hikari Suzuki¹, Yusuke Kinoshita¹, Ayumi Ishii¹

E-mail: ayumi.i@waseda.jp

空間反転対称性の破れと異方性を有する一次元構造の無機結晶、中でも強いスピン軌道相互作用を持つ重原子系において、Si などの高次元半導体では観測されない特異的な物理現象が近年報告され、高い注目を集めている。これまでに本研究では、ハロゲン化鉛の一次元らせん構造を有機キラル分子により制御する手法を見出し、スピン偏極を利用した円偏光検出や 15 V を超えるバルク光起電力の発現に成功した^{1,2)}。一方で、空間反転対称性の破れた無機結晶の例は少なく、スピン偏極やバルク光起電力などの物理特性を操作するための明確な材料設計指針は確立されていない。そこで本研究では、重原子イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Te^{4+} など) から構成される無機物質の一次元配列に対し、空間反転対称性の破れに伴う光・スピン物性の制御を試みた。ここでは、ヨウ化テルル (TeI_4) を用いた一次元キラル単結晶の構造と光電変換特性について報告する。

有機キラル分子には、 R -(+)-および S -(−)-(1-ナフチル)エチルアミン (R - or S -NEA⁺) を用い、 TeI_4 と共にヨウ化水素酸中で加熱溶解させた。温度を段階的に下げることで、黒色の単結晶を得た。単結晶構造解析の結果から、両結晶ともに、六配位八面体構造の $[\text{TeI}_6]^{2-}$ が NEA⁺ のアミノ基により水素結合を介し架橋され、 b 軸方向に一次元的に配列した構造であった (Fig. 1(a), (S -(R)-NEA)₂[TeI_6])). 空間群は $P2_1$ であり、空間反転対称性の破れたキラルかつ極性を有する結晶構造である。円偏光二色性(CD)スペクトル測定の結果、キラル構造に由来する R と S 体で左右反転した CD 信号が可視領域で観測された。結晶の成長方向は前駆体濃度に依存し、高濃度条件で針状結晶、低濃度条件で板状結晶を形成する (Fig. 1(b)). (S -NEA)₂[TeI_6] 単結晶の電流電圧測定の結果を Fig. 1(c)に示す。針状結晶の b 軸方向において、光照射下でゼロバイアス光電流と 10 V を超える開放電圧が観測された。Te と I からなる一次元構造の極性配列が起因するバルク光起電力効果を示唆した結果である。さらに、一次元鎖が並んだ a 軸方向に結晶を成長させることで、ゼロバイアス光電流を増大させることに成功した (Fig. 1(c)).

[1] A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.*, **2020**, 6, eabd3274.

[2] A. Ishii, H. Suzuki, D. Nakamura, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202424391.

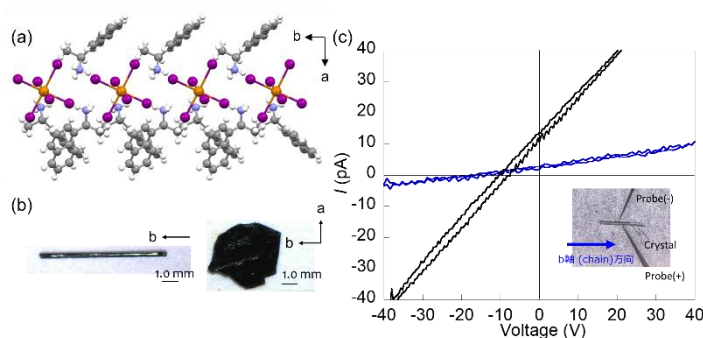


Fig. 1 (a) The single crystal structure of (S -NEA)₂[TeI_6]. (b) Photographic images of a needle- (left) and plate-like (right) crystals. (c) I - V curves under white light irradiation (blue and black lines for needle- and plate-like crystal, respectively).

分子間 CH- π 相互作用阻害に基づく有機単結晶レーザーの高機能化Improved functionality of organic single crystal lasers based on the inhibition of intermolecular CH- π interactions高知工大理工¹, 高知工大総合研究所², JST 創発³ ○松尾 匠^{1,2}, 林 正太郎^{1,2,3}°School of Eng. Sci., Kochi Univ. of Tech.¹, °Res. Inst., Kochi Univ. of Tech.², FOREST, JST³

E-mail: matsuo.takumi@kochi-tech.ac.jp

[概要] π 共役系化合物から成る有機固体レーザーは溶媒プロセス性・化学構造デザインによる容易な波長チューニング性を持った高輝度光源として期待される^[1]。有機固体レーザーは高い溶媒プロセス性と高い発光性の両方を併せ持つ材料が好ましいが、それらを同時に満たすデザイン法はない。本研究では、高い固体発光性を有する分子群の一種である *trans,trans*-1,4-distyrylbenzene (**DSB**)において、分子間 CH- π 相互作用を阻害するように置換基を導入した分子を設計し、溶解性・発光性を向上させた有機固体レーザー媒質を見出した。**DSB** 及び **DSB** の両端にメトキシ基を計 2 つ導入した分子 **1**, 計 4 つ導入した分子 **2** について溶解性等の物性を比較した(Fig. 1a)。

[結果と考察] Fig. 1b に示すように **DSB** は分子間 CH- π 相互作用によって結晶化し^[2]、**1** も類似したパッキングで分子間 CH- π 相互作用が見られた(Fig. 1b)。加えて、**1** ではメトキシ基同士の双極子-双極子相互作用も見られた。一方で、分子 **2** は芳香環同士の分子間 CH- π 相互作用は完全に消失しており、メトキシ基における双極子-双極子相互作用や水素結合により結晶化していた (Fig. 1c)^[3]。単離精製直後の分子粉末 (多結晶体) におけるジクロロメタンへの溶解度は、**DSB**, **1**, **2** でそれぞれ 1.2 mg/mL, < 0.1 mg/mL, 22.5 mg/mL であり、芳香環どうしの分子間 CH- π 相互作用の完全阻害によって溶解度が向上した。また結晶固体の絶対蛍光量子収率(Φ_{PL})は、**DSB**, **1** ではそれぞれ 0.62, 0.66 であり、**2** では 0.81 であった。**2** の結晶で Φ_{PL} が最大であった由来として、分子間 CH- π 相互作用が阻害されたことで分子間での π 軌道オーバーラップが低減し、無輻射失活過程が抑制されたことが考えられる。分子 **2** の結晶はパルス光照射下にて励起光強度 $I_{ex} = 1.26 \text{ mJ/cm}^2$ 以上で発光スペクトルが狭線化増幅した (Fig. 1d)。以上から、溶解性・発光性を向上させた有機レーザー媒質の創出にあたり分子間 CH- π 相互作用を阻害する戦略が有効であることを明らかにした。

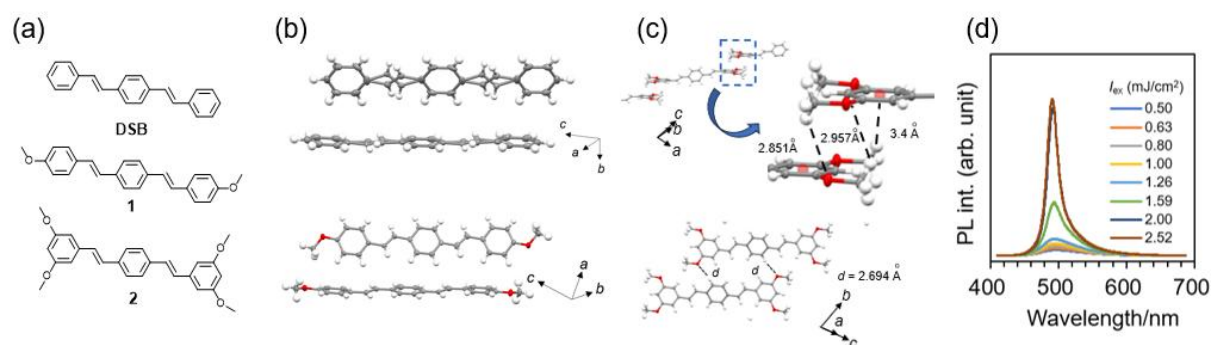


Figure 1. (a) Chemical structures of **DSB**, **1**, and **2**, respectively. (b) Crystal structures of **DSB** (upper) and **1** (bottom), respectively. (c) Crystal structure of **2**. (d) PL spectra taken at each I_{ex} showing a gain narrowing ($I_{ex} > 1.26 \text{ mJ/cm}^2$).

References: [1] Y. Jiang *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 5885-5944. [2] S. Varghese *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 88, 1597. [3] G. P. Bartholomew *et al.* *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1422.

分子間 CH- π 相互作用阻害に基づく偏光発光素子の創出Creating a polarized light emitter based on the inhibition of intermolecular CH- π interaction高知工大理工¹, 高知工大総合研究所², JST 創発³ ○松尾 匠^{1,2}, 林 正太郎^{1,2,3}°School of Eng. Sci., Kochi Univ. of Tech.¹, °Res. Inst., Kochi Univ. of Tech.², FOREST, JST³

E-mail: matsuo.takumi@kochi-tech.ac.jp

[概要] π 共役系分子は、その化学構造やコンフォメーションによって特有の遷移双極子モーメント (TDM) を有する。このことから π 共役系分子が規則配列した有機固体では光吸収・発光において異方性・指向性・偏光性を生じ、これらの特徴は特に有機単結晶に顕著である。置換基を持たない水素原子リッチな π 共役系分子は、分子間 CH- π 相互作用によって結晶化しその相互作用がはたらく方向に結晶成長する。このことから直鎖状 π 共役系分子結晶の TDM は結晶内で直立し、多くの場合結晶端面から発光する^[1]。本研究では π 共役系分子に CH- π 相互作用を阻害するように置換基を導入し、TDM を結晶内で斜立させる結晶工学を行った。これにより有機単結晶からの発光をエッジ発光性から面発光性に変え、面から偏光を自発光する結晶材料を創出した。

[結果と考察] 高い固体発光性を示し、かつ水素原子リッチなチオフェン/フェニレンコオリゴマー (TPCO) の一種である **1**、並びに **1** の中央にフッ素を導入し部分的に分子間 CH- π 相互作用を阻害した **2** をモデル化合物とした^[1,2] (Fig. 1a, 1b)。本研究では分子 **2** に対して完全に分子間 CH- π 相互作用を阻害するため tertiary-butyl 基を分子末端に導入した分子 **3** を設計した (Fig. 1c)。分子 **1, 2** では芳香環同士の CH- π 相互作用によって結晶化し、結晶内で TDM が直立するために結晶端から発光が見られた。一方で分子 **3** の結晶では分子間 CH- π 相互作用は消失し、代わりに分子間でのスリップした face-to-face スタッキングによって結晶化していた。分子 **1, 2** と異なり、分子 **3** では TDM が斜立することによって面発光が生じていた (Fig. 1c)。次に結晶一個から発せられる面発光に対して偏光子を導入しながら顕微蛍光スペクトル測定を行った。偏光子を 10° ずつ回転させながら蛍光スペクトルを測定すると、蛍光の最大強度 ($I_{\max}$) と最小強度 ($I_{\min}$) から算出した偏光比 ($I_{\max} / I_{\min}$) は分子 **1** の結晶では 1.7 であった一方で分子 **3** の結晶では 4.3 となっており、CH- π 相互作用を阻害する結晶工学によって偏光度が向上した発光素子を創出できた (Fig. 1d)。詳細は講演にて示す。

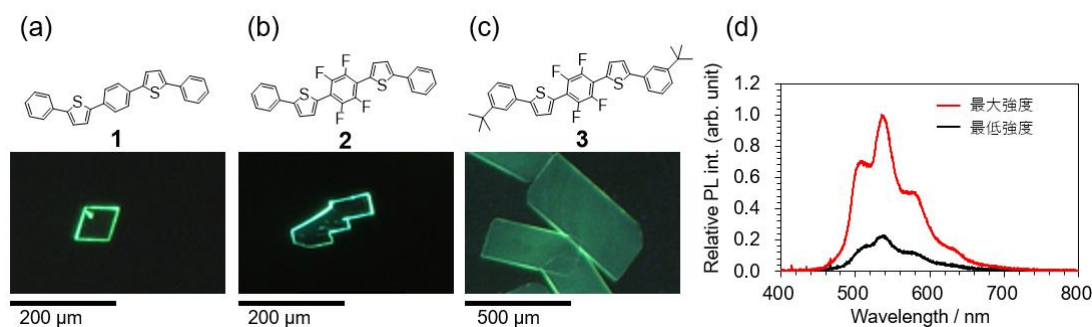


Figure 1. (a-c) Fluorescence images taken for crystals of **1**, **2**, and **3**, respectively, with each chemical structure. (d) PL spectra taken for a crystal **3** showing maximum intensity (red) and minimum intensity (black) detecting with a polarizer.

References: [1] T. Yamao *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46 7478. [2] A. Y. Sosorev *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 8, 9507–9519.

上部電極脱着構造の有機フォトダイオードを用いた圧力検出

Pressure Sensing using Detachable Top Electrode-Organic Photodetector

東大工¹, ○(B)大場 邦誉¹, 佐々木 光生¹, 山岸 健人¹, 染谷 隆夫¹, 横田 知之¹

The Univ. of Tokyo¹, ○Kuniyoshi Oba¹, Kosei Sasaki¹, Kento Yamagishi¹, Takao Someya¹, Tomoyuki Yokota¹

E-mail: oba@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

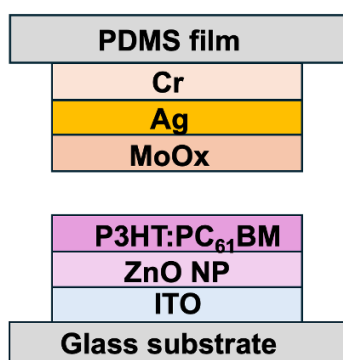
近年、単一のセンサを用いて複数の物理量を検出可能な、マルチモーダルセンシングデバイスが注目を集めている。従来は複数のデバイスを用いる必要があったものを、単一のセンサで検出が可能になるため、センサ構造を簡略化できるとともに、2つの物理量を同じ箇所で検出できるという特徴を有している。これまでにインピーダンスの周波数応答を計測することで、温度と圧力などを検知可能なセンサなどが報告されてきている^[1]。

本研究では、上部電極が脱着可能な有機フォトダイオードを用いることで、圧力と光の検出が可能なマルチセンシングデバイスを開発することに成功した。図1に開発したセンサの構造を示す。開発したセンサは、ガラス基板上に透明電極や活性層が成膜された下部基板と、ゴム基板上に電極と正孔輸送層のMoOxが成膜された上部電極基板の2層から構成される。圧力を印加しない際は、上部電極と活性層の密着性が悪いために電流が流れないが、圧力を印加することで密着性が変化し、電流が流れる。図2に圧力を印加した際の電流・電圧特性を示す。圧力を印加するにつれて、順バイアス印加時の電流値が変化していることが見て取れる。一方で、逆バイアス印加時に電流値はほとんど変化していないことが確認できた。これまでに、この構造を用いて有機光検出器として動作していることを報告しており^[2]、圧力と光を単一デバイスで検出できることが確認できた。当日は、圧力と光を同時に与えた際の特性なども示す予定である。

[1] Insang You, et al. *Science* **370**, 961-965 (2020)

[2] Kosei Sasaki, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17**, 8064-8071 (2025)

(1)



(2)

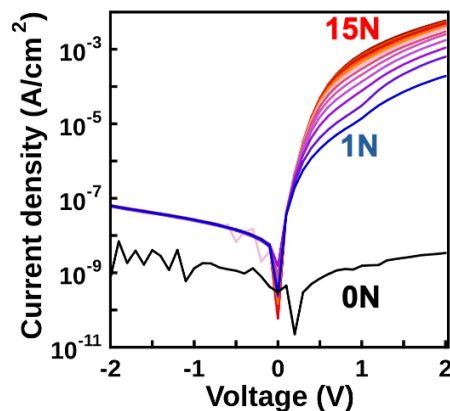


Figure 1. Device structure

Figure 2. J - V characteristics under applied force (0 N-15 N)

層状ペロブスカイトにおける電界誘起第二次高調波発生の評価

Electric-field-induced second harmonic generation in layered perovskite

京都工繊¹, 理研² °岡田 大地¹, 荒岡 史人²Kyoto institute of technology¹, RIKEN², °Daichi Okada¹, Fumito Araoka²

E-mail: oka-d@kit.ac.jp

第二次高調波発生 (Second harmonic generation: SHG) は、反転対称性を持たない材料が示す基本的な光学特性の一つである。これは、入射した光波を、2 倍の高周波へと変換する二次の非線形光学 (Nonlinear Optics: NLO) 応答であり、レーザー、生体イメージング、光通信など、さまざまな光学技術の発展に不可欠な役割を果たしてきた。しかし、現代社会におけるより高速かつ高効率なデータ処理および通信の要求に応えるためには、高い周波数変換効率と変調性を兼ね備えた NLO 系の開発が依然として求められている。外部電場の印加は、NLO 応答を動的に変調する有望な手法であり、電界誘起第二次高調波発生 (Electric-field-induced second harmonic generation: EFISH) はその代表的な一例である。一般に、SHG は反転対称性の破れに起因する二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ に由来する。一方、EFISH は、光誘起双極子と外部電場との結合効果によって発現し、三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ で記述され、 $\chi^{(3)}$ の寄与が $\chi^{(2)}$ に重なることで、SHG が誘起・増強され、連続的に変調可能となる。これまでに、強誘電体、有機化合物、シリコン、低次元半導体材料、プラズモニクナノ構造など、さまざまな材料系で EFISH の研究が行われてきた。しかしながら、多くの場合、変調度は 10 %/V 未満と小さい。また、高効率な変調が示された系も存在するが、強誘電体超格子^[1]や、積層型 MoS₂^[2]、p-n 接合型シリコン導波路^[3]など、複雑な構造を必要とする。したがって、高効率かつ簡便で適応性の高い EFISH 材料の報告はまだ限られている。

本研究では、有機-無機ハイブリッド型の二次元ペロブスカイト (2D-Organic inorganic hybrid perovskite: 2D-OIHP) 薄膜に面内直流電場を印加することにより、EFISH 効果を検証した(図 1)。2D-OIHP における SHG 強度は、とりわけ励起子共鳴条件下で著しく増強され、70 kV/cm の電場印加により 2 桁以上の増加が観測された。また、EFISH は、三次の NLO 応答に基づくため、非キラルかつ非極性の 2D-OIHP から高い可変性をもって SHG が得られた。得られた変調度は、従来の材料系を凌駕しており、スピコート法のような簡便かつスケーラブルな手法によって作製された単純な構造においても、高効率な EFISH が実現可能であることを示した。^[1] また、低次元 OIHP 材料は多様な構造設計が可能であることから、今後さらに優れた EFISH 特性の発現が期待される。

[1] S. Wang et al., *Nat Commun* **2024**, 15, 1374. [2] S. Shree et al., *Nat Commun* **2021**, 12, 6894 [3] E. Timurdogan et al., *Nature Photon* **2017**, 11, 200. [4] D. Okada et al., *JACS*, **2025**, 147, 14677

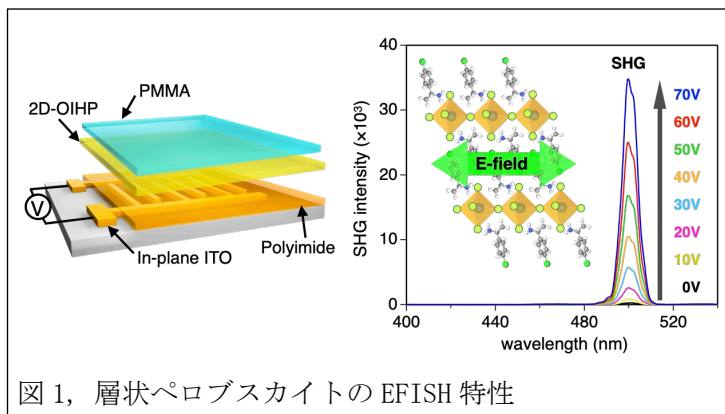


図 1, 層状ペロブスカイトの EFISH 特性

交流駆動型有機 EL の周波数に対する発光と電流の挙動II

Light Emission and Current of Alternative Current Driven Organic Light Emitting Diodes as A Function of Frequency II

京工繊大 [○](M2)筒井 真裕, 稲田 雄飛, 山雄 健史

Kyoto Inst. Technol., [○]Mahiro Tsutsui, Yuhi Inada, and Takeshi Yamao

E-mail: m4671015@edu.kit.ac.jp

【緒言】 典型的な交流駆動型有機 EL (AC-OLED) では、片側もしくは両側の電極が発光層から絶縁されるため、少なくとも一部の電荷は素子内部で発生し、それら同士で、または外部から注入された電荷と再結合して発光する。動作機構は周波数によって異なると考えられるが、知見が少なく^[1]、電荷キャリアの時間的挙動のより深い理解が求められる。我々は前回、正孔注入電極のみ絶縁した AC-OLED の内部を流れる電流と発光の時間変化から電荷キャリアの挙動を調べた^[2]。今回は両側電極を絶縁したもので調べた。

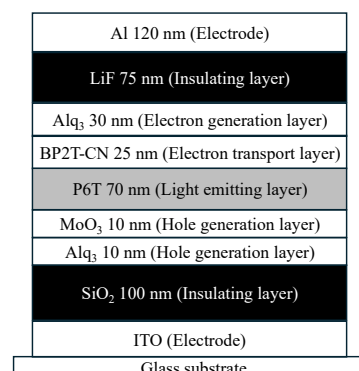


Figure 1. Schematic structure of the AC-OLED.

【方法】 ITO 電極付きガラス基板上に、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。電流は前回と同様に変位電流成分を差し引き^[2]、素子内部の電荷の動きを反映する電流を推定した。

【結果、考察】 AC-OLED を周波数 10 Hz、500 Hz、20 kHz、電圧振幅 75 V の交流電圧で駆動させたときの素子からの発光強度、および素子内部を流れる電流を、素子の両端電圧の位相に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。周波数の増加に伴い、電流の絶対値が増加するとともに、発光強度も増加した。周波数変化をより詳細にみると、周波数が低い 10 Hz では電圧の正方向への増大につれて、発光と電流が増大して極大 (●) をとり、電圧が負に反転すると再び弱く発光し、電流は極小をとった (■)。このときに素子を通る電流形状は素子の両端電圧と同様正弦波的であった。周波数が上昇すると (500 Hz)、電流の極大 (●) および極小 (■) の位相が少し早まるとともに、位相 $4\pi/5$ 付近に弱い発光 (▲) が現れ、電流が正弦波から歪み始めた。さらに周波数が増加すると (20 kHz)、位相 $4\pi/5$ 付近の発光の比率が上昇するとともに、電流の歪みが顕著となった。

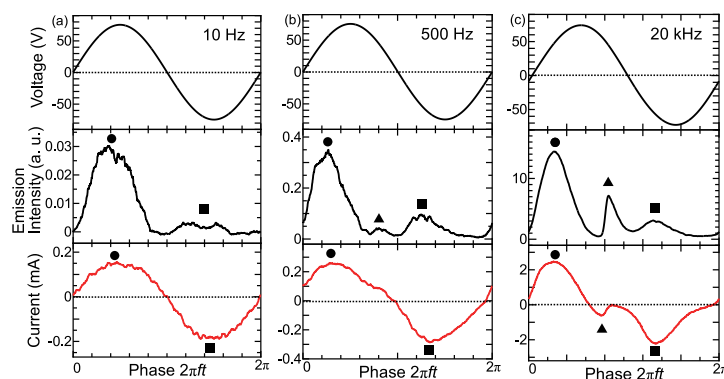


Figure 2. Voltage, light emission, and current as a function of phase under the AC voltage application at 10 Hz (a), 500 Hz (b), and 20 kHz (c) to the AC-OLED.

【参考文献】 [1] L. Zhang et al., Org. Electron., **15**, 1815 (2014).
[2] 筒井真裕 ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-B6-14 (2024).

交流駆動下における有機薄膜発光トランジスタの 電流と発光の時間波形

Time Waveforms of Current and Emission of Organic Thin-Film Light-Emitting Transistors under AC Driving

京工繊大 [○](M2) 石黒 杏奈, 稲田 雄飛, 山雄 健史

Kyoto Inst. Technol., [○]Anna Ishiguro, Yuhi Inada, and Takeshi Yamao

E-mail: m4671002@edu.kit.ac.jp

【緒言】当研究室では有機発光トランジスタ (OLET) のゲート (G) 電極に交流電圧を印加することで強い発光を実現した¹⁾。正孔ソース (S_h) 電源と電子ソース (S_e) 電源から流れる電流から有機層内の電流挙動を推定し、発光と併せ G 電圧に対する時間変化を調べてきた^{1,2)}。今回、有機層内を流れる電流の推定方法の改善に向け、有機層を成膜した素子で観測される電流から、有機層のない素子で観測される電流を差し引くことを試みた。

【方法】楡型 Au/Cr 電極 (S_e, S_h 電極) が形成された、SiO₂ (G 絶縁膜) 付き Si (G 電極) 基板 (電極付基板) 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_e 電圧 V_{Se} と S_h 電圧 V_{Sh} 、G 電圧の交流振幅 V_G 、周波数 f を変化させ、抵抗 R₁、R₂、R₃ に流れる電流 i_{R1} 、 i_{R2} 、 i_{R3} を測定した。これらの電流から、BP1T 層のない電極付基板のみで同様に測定した電流を直接差し引くことで、G、S_h、S_e 電極から OLET に流れる電流を I_{R1} 、 I_{R2} 、 I_{R3} とした。

【結果】電流と発光強度比の G 電圧に対する時間波形を Fig. 2 に示す。正負の V_{Sh} 、 V_{Se} を S_h、S_e 電極に印加した場合、(a) の 1 Hz では G 電圧が負のときに負の I_{R2} および正の I_{R3} が顕著に流れ、そのときに主な発光がみられた。これらの電流の符合は、それぞれ S_h からの正孔の注入、および S_e からの排出に対応し、正孔が排出される直前に S_e から注入を促された電子と再結合発光したものと推測される¹⁾。一方、(b) の 10 kHz でも負の G 電圧で主に I_{R2} 、 I_{R3} が流れたが、正の G 電圧のときに強い発光が得られた。このときの発光および I_{R1} の挙動が (c) の $V_{Sh} = V_{Se} = 0$ V のときのものに類似することから、この発光は、高周波数の G 電圧に由来するものと推測される。今回の算出法は有機層を成膜した基板としていない基板それぞれの測定結果を差し引くだけで I_{R1} や I_{R2} の算出ができ、前回²⁾の算出法より容易になった。また、これまで挙動が不明瞭だった I_{R1} の算出も可能となった。

【参考文献】1) T. Yamao et al., *Adv. Mater.*, **20**, 4109 (2008).
2) 石黒ら, 第 85 回秋季学術講演会, 19p-B6-15 (2024).

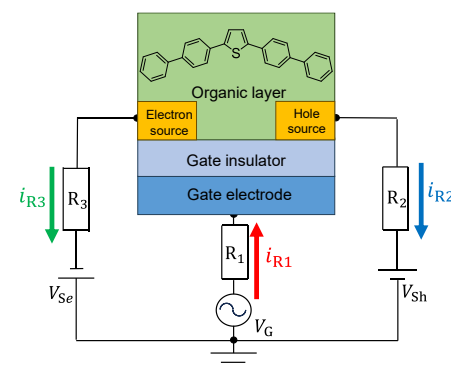


Figure 1. Schematic diagram of the OLET and the operating electrical circuits. i_{R1} , i_{R2} , and i_{R3} show the currents with BP1T. The inset shows the structural formula of BP1T.

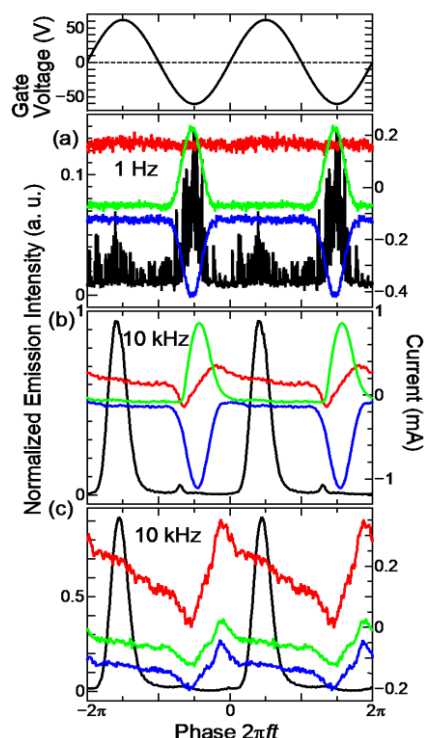


Figure 2. Gate-voltage-phase-resolved currents and emission intensities (red: I_{R1} , blue: I_{R2} , green: I_{R3} , black: emission intensity ratio). The data were measured under the conditions of $V_G = 60$ V, $V_{Sh} = -V_{Se} = 40$ V, and (a) $f = 1$ Hz and (b) 10 kHz and (c) $V_G = 60$ V, $V_{Sh} = V_{Se} = 0$ V, and $f = 10$ kHz.

極性の異なる材料を用いた交流ゲート駆動 有機薄膜発光トランジスタのキャリア挙動比較

Comparison of Carrier Behavior in AC-Gate-Driven

Organic Thin-Film Light-Emitting Transistors with Materials of Different Polarity

京工繊大 [○](M1)古川 冬馬, 稲田 雄飛, 山雄 健史

Kyoto Inst. Technol., [○]Toma Furukawa, Yuhi Inada, and Takeshi Yamao

E-mail: m25671019@edu.kit.ac.jp

【緒言】当研究室は有機発光トランジスタ (OLET) のゲート (G) 電極に交流電圧を印加する駆動法の開発により¹⁾、OLET の高輝度発光の実現に取り組んできた。G 電圧の時間変化に対する正孔ソース (S_h) 電極や電子ソース (S_e) 電極から有機層内へ注入されるキャリアの挙動を、発光と共に調べてきたが^{1,2)}、これらの研究は、主に p 型半導体材料を中心に行ってきた。そこで、本研究では n 型に対して同様の測定を行い、p 型の結果と比較した。

【方法】電極間距離 10 μm の櫛型 Au/Cr 電極を備えた酸化膜付き Si (G 電極) 基板 (電極付 Si/SiO₂ 基板) 上に、p 型半導体の AC5、あるいは n 型半導体の AC5-CF₃ (Fig. 1) を真空蒸着して OLET を作製した。Fig. 2 の回路で有機半導体材料を積層した素子、もしくは積層していない空の基板に対し、 S_h (S_e) 電極へ直流電圧 $V_{Sh} = 60$ V ($V_{Se} = -60$ V) を印加し、G 電極に振幅 $V_G = 80$ V の交流電圧を印加した。それぞれの素子に対し周波数 f を変化させたときの、抵抗 R_1 、 R_2 、 R_3 に流れる電流 i_{R1} 、 i_{R2} 、 i_{R3} および i'_{R1} 、 i'_{R2} 、 i'_{R3} を測定し、これらを差し引くことで、G、 S_h 、 S_e 電極を流れる電流 I_{R1} 、 I_{R2} 、 I_{R3} を求めた。

【結果】電流と発光の時間波形を Fig. 3 に示す。(a) の p 型の AC5 では、G 電圧が負のときに I_{R2} は減少、 I_{R3} は増大し、そのときに主な発光が観測された。これは G 電圧が負のとき、正孔が S_h から有機層に注入され、 S_e から排出される際に S_e から注入した電子と再結合して発光することに対応する。一方、(b) の AC5-CF₃ では、G 電圧が正のときに I_{R2} の減少と I_{R3} の増大が見られ、その際に発光が観測された。この発光は、G 電圧が正のときに有機層を通して S_e から S_h に輸送される電子と、 S_h から注入した正孔との再結合に起因すると考えられる。共通して、発光時に I_{R2} が減少し、 I_{R3} は増大しているが、p 型および n 型材料で、丁度極性が逆の挙動が観測された。10 Hz では両材料とも、 I_{R1} に変化はほとんど観測されなかった。

【参考文献】1) T. Yamao et al., *Adv. Mater.*, **20**, 4109 (2008).

2) 石黒杏奈 ら, 第 85 回秋季学術講演会, 19p-B6-15 (2024).

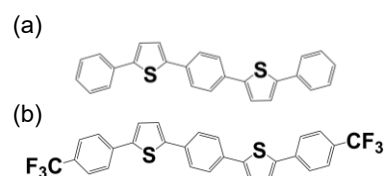


Figure 1. Structural formulae of (a) AC5 and (b) AC5-CF₃.

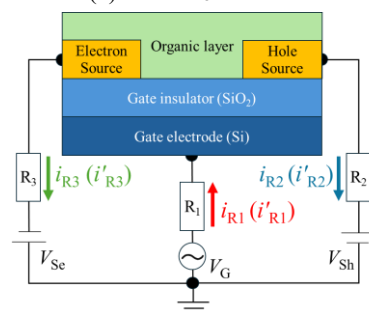


Figure 2. Schematic diagram of the OLET and the operating electrical circuits. i_{R1} , i_{R2} , and i_{R3} (i'_{R1} , i'_{R2} , and i'_{R3}) represent the currents flowing in the resistances R_1 , R_2 , and R_3 with (without) BPIT, respectively.

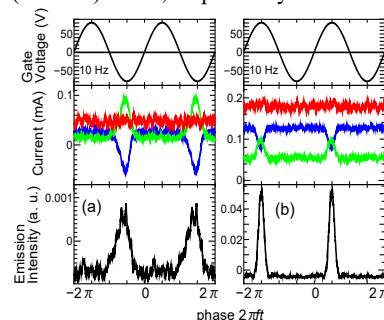


Figure 3. Gate-voltage-phase-resolved currents and emission intensities for (a) AC5 and (b) AC5-CF₃. Currents in red, blue, and green represent I_{R1} , I_{R2} , and I_{R3} , respectively. The data were measured at $V_G = 80$ V, $V_{Sh} = -V_{Se} = 60$ V, and $f = 10$ Hz.

電子線リソグラフィで有機結晶上に 同心四分円回折格子を加工した分布帰還型レーザー Distributed Feedback Laser with A Concentric Quadrant Grating Fabricated on An Organic Crystal by Electron Beam Lithography

京工織大 [○](M2) 多井 草布, 稲田 雄飛, 山雄 健史

Kyoto Inst. Technol., [○]Sofu Tai, Yuhi Inada, and Takeshi Yamao

E-mail: m4671012@edu.kit.ac.jp

【緒言】当研究室では以前、集束イオンビーム (FIB)^[1]で有機結晶表面に同心四分円回折格子を掘削した分布帰還 (DFB) 型構造を構築し、光励起レーザー発振とその角度依存発振波長の変化について報告した^[2]。そこで使用した FIB 装置は描画領域を 4096 点×4096 点に分割し、その個々の点にイオンビームを照射しながら描画するので、約 200 μm 四方に図形を描画する場合、描画の間隔が約 50 nm に制限される。そのため特に滑らかな曲線の形成が困難であり、同心四分円回折格子の円弧部の再現性が低く、周期に不均一が発生した [Fig. 1(a)]。

本研究では、電子線リソグラフィ (EBL) による、より高精度な同心四分円回折格子の作製を試みた。

【実験】気相成長した P6T (Fig. 2) 単結晶を酸化膜付きシリコン基板上に貼り付けた。P6T の蛍光最大波長 (630 nm) 付近でレーザー発振するように回折格子周期を算出した^[3]。結晶上にレジストを成膜後、算出した周期の回折格子パターンを電子線でレジストに照射

し、現像することで同心四分円回折格子を形成した。原子間力顕微鏡 (AFM) で形状を観察した。発振スペクトルの測定には、Nd:YAG レーザーの 2 倍波 (波長 532 nm) をスリットで細長く成形したもので、その長手方向が回折格子の半径方向に一致するように回折格子部分に照射して試料を光励起した。同心四分円の中心を軸として励起光の照射方向を 5°ずつ回転させながら測定した。

【結果】EBL で作製した回折格子の円弧部分の AFM 像を Fig. 1 (b) に示す。FIB では原理的に、円弧部は断続的な直線で形成されるため、所々で約 50 nm のずれが生じていたが [Fig. 1 (a)]、EBL では半径が等間隔に変わる滑らかな円弧からなる回折格子が形成されていることがわかる。発光スペクトルの励起角度変化を Fig. 3 に示す。観測された発光ピークは 5, 15°を除くすべての測定角度において半値全幅が 0.366–1.04 nm であり、P6T 単結晶からのレーザー発振が示唆された。また発振波長が約 5 nm 連続的に変化することが確認された。結晶の異方性による光の伝播方向に応じた波長変化と考えられる^[4]。

【参考文献】

- [1] Y. Inada et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 120901 (2021).
- [2] 多井草布 ら, 第 85 回秋季学術講演会, 19p-B6-16 (2024).
- [3] T. Yamao et al., *J. Appl. Phys.*, **123**, 235501 (2018).
- [4] 勝村健司 ら, 第 84 回春季学術講演会, 18a-B409-8 (2023).

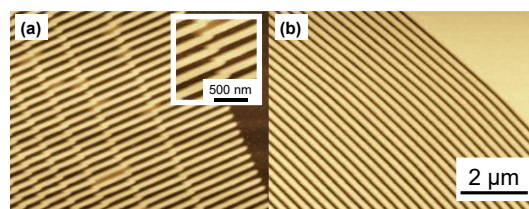


Figure 1. AFM images of arc area of (a) FIB fabricated and (b) EBL fabricated concentric quadrant diffraction gratings on P6T crystals.

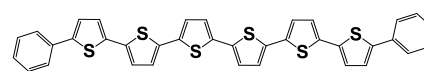


Figure 2. Structural formula of P6T.

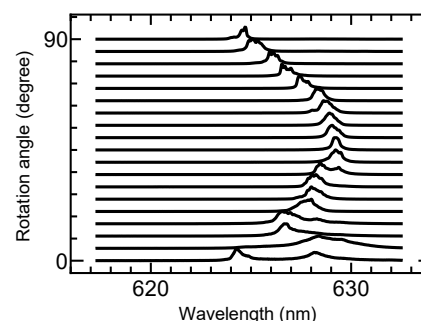


Figure 3. Rotation angle dependence of emission spectra of the P6T crystal DFB laser.

Ag ナノプリズム on Mirror 構造における粒子密度による光学応答変化

Optical Response Variation with Particle Density in Ag Nanoprism on Mirror Structures

九大先導研 ○(M2)宮脇 遥大, 梶野 祐人, 相田 裕輝子, 有馬 祐介, 玉田 薫

Kyushu Univ., Haruto Miyawaki, Yuto Kajino, Yukiko Aida, Yusuke Arima, Kaoru Tamada

E-mail: miyawaki.haruto.095@s.kyushu-u.ac.jp

金属ナノ構造と金属膜との間に誘電体スペーサー層を挟んだプラズモニックナノキャビティ (Nano Particle on Mirror: NPoM) 構造は、金属ナノ構造に由来した局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を更に強め、増強電場を形成すると共に、キャビティ長に応じた共鳴波長制御が可能であることから注目を集めている。また、当研究室での絶縁体ナノ粒子膜上に形成した銀ナノ構造を用いた NPoM 構造の研究から、ナノ構造間距離を制御することで支配的な物理機構が変化し、スペーサー膜厚に対する波長シフトの方向を制御可能であることを明らかにした[1]。そこで本研究では、これまで対象とした球状・等方的金属ナノ構造と比較して強い電場形成が可能な、三角柱状の銀ナノプリズム (Ag NPR) を用いた NPoM 構造の作製を行った。加えて、基板表面上での Ag NPR 密度を制御し、以前の系で見られた金属ナノ構造密度による支配的な物理機構の制御可能性について検証した。さらに、作製した NPoM 構造の局在電場増強度を比較するため、構造上部の誘電率に対する共鳴波長変化と半導体ナノ粒子を用いた発光増強効果についても評価した。

Ag NPR は、水中で球状の銀ナノ粒子シードを合成後、光照射法を一部改良して行った[2]。具体的には、465 nm (強度 31mW/cm²) , 525nm (強度 24mW/cm²) の単色光をそれぞれ 1.5、6 時間段階的に照射し、三角形状の粒子合成を行った。NPoM 構造の作製は、まず、ガラス基板上にミラーとして銀を 100 nm、誘電体スペーサー層として SiO₂ を 5~40 nm の任意の厚みでそれぞれ真空蒸着法により堆積させた。さらに、表面を 3-Aminopropyltrimethoxysilane(溶媒は水 : MeOH = 1 : 1)で表面修飾した後、Ag NPR 溶液に浸漬することで、静電相互作用を利用して Ag NPR を基板表面に吸着・固定化した。基板上への粒子吸着密度を制御するため、浸漬する Ag NPR 溶液濃度を基準濃度に対して約 30 倍まで変化させ、NPoM 構造作製を行った。作製した試料は、原子間力顕微鏡(AFM)による構造評価を行った後、透過・反射分光測定から吸収スペクトルを求めた。

低濃度(溶液分散状態での吸収ピークの光学密度(OD) = 20)及び高濃度(OD = 141)の Ag NPR 溶液を用いて作製された Ag NPR 膜の AFM 観察結果を Fig.1a,b に示す。合成過程でのエッチングかつ AFM での観察分解能の問題から、全体に円盤状に近い形状の NPR が観察されているものの、膜作製時の NPR 濃度に従って吸着量及び被膜率が変化した。そこで、様々な NPR 濃度についても同様の測定を行い、膜作製の OD に対する被膜率変化をまとめた結果を Fig.1c に示す。被膜率はほぼ線形に変化し、溶液濃度による基板上での NPR 密度の制御に成功した。次に、濃度 OD94 の条件を用いて作製した NPOM 構造での誘電体ナノスペーサー膜厚に対する吸収スペクトル変化を Fig. 2 に示す。誘電体膜厚に対してピーク波長は短波長シフトを示し、この傾向から、被膜率 50%を超える膜構造においても、NPR 間でのプラズモン相互作用は弱く、ミラー基板による鏡像効果が支配的であることが示唆された。講演では、これらの要素に加え、屈折率変化に対する共鳴波長変化やペロブスカイトナノ粒子膜への光学効果を踏まえた評価を行う。

[1] 梶野他 第 72 回応物春、[2] K. Sugawa *et al.*, Chem. Lett. 2020, 49, 240.

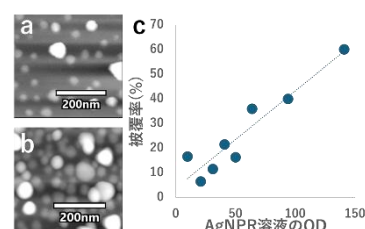


Fig.1 (a)OD20, (b)OD141 の Ag NPR 溶液を用いて作製した基板の AFM 像、(c)Ag NPR 溶液濃度と基板上での Ag NPR 膜被膜率の関係

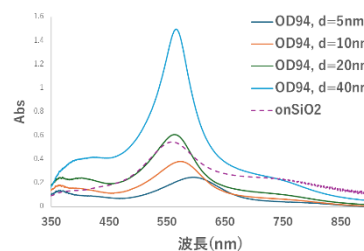


Fig.2 OD = 94 の溶液濃度で作製された異なるスペーサー膜厚を持つ NPOM 構造の吸収スペクトル

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

[7p-P04-1~33] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[7p-P04-1]

蒸着形成した着色ジアリールエテンの表面電位の膜厚依存性

○辻岡 強¹、川島 弘之²、小池 健仁²、小野 洋平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)

[7p-P04-2]

中性配位子を導入したセリウム(III)-チオシアネート錯体の合成と光物性評価

○(D)富川 虎乃輔¹、ワン メンフィ^{2,3}、長谷川 靖哉^{2,3}、北川 裕一^{2,3} (1.北大院総化、2.北大院工、3.北大WPI-ICReDD)

[7p-P04-3]

サンプル加熱可能な表面電位測定系の構築とAlq₃薄膜の巨大表面電位の評価○藤田 駿¹、神宮 彩人¹、高田 裕司¹、鈴木 孝明¹、田中 有弥¹ (1.群馬大院理工)

[7p-P04-4]

直径制御された単層カーボンナノチューブの熱電変換特性と不純物の除去効果

○肥田 和真¹、小柴 康子^{1,2}、秋山 吾篤^{1,3}、斎藤 毅³、舟橋 正浩^{1,2}、堀家 匠平^{1,2,4} (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.産総研材料基盤、4.神戸大環境セ)

[7p-P04-5]

ポリマー含浸により作製した熱電布における巨大ゼーベック効果

○西宇 佑騎¹、木村 知喜¹、福澤 亮太¹、辨天 宏明¹、中村 雅一¹ (1.奈良先端大)

[7p-P04-6]

スパースモデリングを用いた有機半導体における隣接分子間の二面角予測

○井上 翔太¹、關 拓也²、篠崎 雄大²、竹谷 純一^{3,4}、岡本 敏宏⁵、渡辺 豪⁶ (1.北里大院未来工、2.北里大院理、3.東大院新領域、4.物材機構、5.科学大物質理工、6.北里大未来工)

[7p-P04-7]

有機半導体結晶における近接分子間距離の機械学習予測モデルの構築

○(B)石田 清悟¹、關 拓和²、井上 翔太³、篠崎 雄大²、竹谷 純一^{4,5}、岡本 敏宏⁶、渡辺 豪⁷ (1.北里大理、2.北里大院理、3.北里大院未来工、4.東大院新領域、5.物材機構、6.科学大物質理工、7.北里大未来工)

[7p-P04-8]

バンド伝導性有機半導体における熱揺らぎを考慮したトランスファー積分の算出

○町田 健輔¹、關 拓和²、竹谷 純一^{3,4}、石井 宏幸⁵、岡本 敏宏⁶、渡辺 豪⁷ (1.北里大院未来工、2.北里大院理、3.東大院新領域、4.物材機構、5.筑波大数物、6.科学大物質理工、7.北里大未来工)

[7p-P04-9]

短波赤外域に光吸収感度を持つ分子性半導体材料の開発とトランジスタ特性

○(M1)末石 優衣¹、二階堂 圭²、井上 悟³、熊井 玲児⁴、長谷川 達生²、松岡 悟志¹ (1.長崎大総合生産、2.東大工、3.山形大INOEL、4.高エネ研)

[7p-P04-10]

自己推進型イオンゲル回転ビット 3×3 多体系に現れるパターン

○金子 和暉¹、古川 一暁¹ (1.明星大理工)

[7p-P04-11]

分子間CH- π 相互作用阻害に基づく結晶多形創出と多機能フォトニクス

○松尾 匠^{1,2}、林 正太郎^{1,2,3} (1.高知工大理工、2.高知工大総合研究所、3.JST創発)

[7p-P04-12]

非フラーレン型アクセプターEH-IDTBRを含む液晶の光応答挙動

田村 彪汰¹、新井 翔太¹、○木下 基¹ (1.埼玉工大)

[7p-P04-13]

ウィスパリングギャラリーモード光共振器の簡便な作製プロセスとその均質な大面積化

○山崎 晴琉¹、松尾 匠^{1,2}、林 正太郎^{1,2,3} (1.高知工大理工、2.高知工大総研、3.JST創発)

[7p-P04-14]

超薄膜MgOを介したAgナノキャビティにおける プラズモン共鳴による発光増強効果

○盛 鵬¹、高橋 翔大¹、木場 隆之¹、川村 みどり¹ (1.北見工大)

[7p-P04-15]

Ag/WO₃/Agナノ共振器構造の作製における熱処理条件の最適化

○高橋 翔大¹、高橋 優介¹、木場 隆之¹、川村 みどり¹ (1.北見工大)

[7p-P04-16]

Violanthrone 79 を用いた液晶の光応答挙動

○(M1)久保 愛華²、木下 基^{1,2} (1.埼玉工大工、2.埼玉工大院工)

[7p-P04-17]

フレネル反射による電気光学定数の測定方法

○野崎 雅裕¹、富木 政宏¹ (1.静岡大工)

[7p-P04-18]

Ag ナノキューブを用いたナノギャップ構造における発光増強

○(M1)今井 優杏¹、増田 侑杜¹、木場 隆之¹、川村 みどり¹ (1.北見工大)

[7p-P04-19]

tert-Butyl付加設計による有機単結晶の固体発光レーザー媒体

○東 蒼一朗¹、松尾 匠^{2,3}、林 正太郎^{2,3,4} (1.高知工大院工、2.高知工大理工、3.高知工大総研、4.JST創発)

[7p-P04-20]

色素ドーブ液晶の光応答挙動に及ぼすジチオレンニッケル錯体の置換基効果

菊池 未悠¹、WANG Qi²、田中 睦生^{1,2}、岡部 藍衣¹、○木下 基^{1,2} (1.埼玉工大工、2.埼玉工大院工)

[7p-P04-21]

高分子半導体を用いた印刷型風速センサの機械学習による風速予測

○戸田 寛太¹、新村 星河¹、松井 弘之¹ (1.山形大 ROEL)

[7p-P04-22]

Spider Web-Inspired Pressure Sensor Array

○Ketong Gao¹、Haruki Nakamura¹、Yan Xuan¹、Atsushi Nitta¹、Kuniharu Takei¹ (1.Hokkaido Univ.)

[7p-P04-23]

A Stretchable ECG Sensor Based on a Kirigami Structure

○(M1)Jinyi Wang¹, Yanpeng Li¹, Takei Kuniharu¹ (1.Hokkaido Univ.)

[7p-P04-24]

液晶性を用いた高速ブレードコートによるバルクヘテロ接合膜の形成と有機光検出器特性評価

○(D)鈴木 一世¹、飯野 裕明¹ (1.東京科学大未来研)

[7p-P04-25]

3Dフレキシブルエレクトロニクスによる人工触覚デバイスの開発

○土橋 武流¹、藤井 伸太郎¹、酒井 正俊¹ (1.千葉大院工)

[7p-P04-26]

ヒトの皮膚を模倣した埋め込み型ソフトセンシング機構の開発

○(M2)釜野井 捷馬¹、佐々木 凜空¹、吉田 潤哉¹、神谷 衣里¹、由井 源也²、竹田 泰典³、関根 智仁^{1,2}
(1.山形大院有機、2.山形大工、3.山形大INOEL)

[7p-P04-27]

有機圧力センサの感圧層リサイクルプロセス構築と特性・構造評価

○(M1)神谷 衣里¹、平山 文菜¹、吉田 潤哉¹、釜野井 捷馬¹、関根 智仁¹ (1.山形大院有機)

[7p-P04-28]

電気ノイズ解析による分子膜評価

○(M1)本田 悠透¹、今枝 佳祐²、龍崎 奏²、上野 貢生² (1.北大院総化、2.北大院理)

[7p-P04-29]

n-DMBIを用いたn型CNT/ペロブスカイト複合系の作製

○田中 啓喜¹、アグニア ディナン¹、福澤 亮太¹、辨天 宏明¹、中村 雅一¹ (1.奈良先端大)

[7p-P04-30]

有機WGM共振器において発光増幅のエネルギー閾値が高くなる起源

○(M2)今田 和希¹、宮本 晟那¹、横松 得滋²、小簗 剛¹ (1.兵庫県大院理、2.兵庫県大院工)

[7p-P04-31]

有機/金属薄膜から成るマイクロディスク型WGM共振器を用いた表面プラズモンによる発光増幅

○宮本 晟那¹、小簗 剛¹ (1.兵庫県大院理)

[7p-P04-32]

ポラリトン状態を利用したキラルペロブスカイトにおける円偏光発光の掌性制御

○(M1)村中 俊介¹、岡田 大地¹、権 正行²、田中 一生²、Liu Shangpu³、Deschler Felix³、山下 兼一¹
(1.京都工芸繊維大工、2.京都大工、3.Univ. Heidelberg)

[7p-P04-33]

CsPbBr₃平面トラップサイトにおける室温ポラリトン凝縮特性

○(M1)井上 翔陽¹、小倉 大暉¹、岡田 大地¹、高橋 駿¹、山下 兼一¹ (1.京都工繊大工)

蒸着形成した着色ジアリールエテンの表面電位の膜厚依存性

Thickness dependence of surface potential of vacuum-deposited colored diarylethene films

○辻岡強^{*1}、川島弘之²、小池健仁²、小野洋平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, Y. Ono², J-W. Shen³, S. Nakamura³

¹Osaka Kyoiku Univ., ²Tosoh Corp., ³Kumamoto Univ.

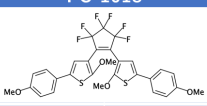
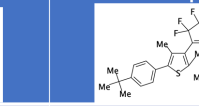
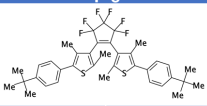
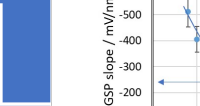
*E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

我々はこれまで、真空蒸着形成された有機膜において発現する巨大表面電位（GSP）に関し、絶縁性の高い分子種では UV を含む光照射に対して表面電位の安定性が極めて高いこと、また特定条件下において、GSP を有する表面上で水滴が自発的に移動することを報告してきた¹⁾。GSP の発現にはガラス転移点（T_g）が重要な物性値であり、T_g が室温に近い材料では、蒸着時に分子のランダム化により表面電位が発現しないことが知られている。本報告では、開環（消色）状態において T_g が低く GSP を示さないフォトクロミック・ジアリールエテン（DAE）について、着色（閉環）状態での蒸着による GSP 発現性について検討した結果を報告する。

ジアリールエテン（DAE）は、UV 照射による着色（閉環）状態では、消色状態と比較して高い T_g を有することが知られている²⁾。表 1 に示す PC-1018 は、開環状態では T_g が約 35℃ と室温に近いため、GSP を示さない。この分子は大きな双極子モーメント（PDM）を有しており、着色状態では T_g が 87℃ まで上昇する。従って着色状態での蒸着膜が形成できれば、大きな表面電位の発現が期待される。

我々は、着色状態の PC-1018 をガラス基板上に真空蒸着し、GSP slope および異性化状態を測定した。その結果、着色 PC-1018 膜の開環体への異性化比率は 90%程度とほぼ一定であったが、GSP slope は膜厚 40nm で -500 mV/nm と非常に大きな値を示し、膜厚が増すにつれてその値は低下した。同様の傾向は複数の DAE でも観察された。対照実験として、絶縁性が高く UV 照射に対しても表面電位が安定であることが特徴の T-5 を用いたところ、着色膜であっても膜厚依存性は観察されず GSP slope は一定値であった。このことから、着色 PC-1018 膜において膜厚が厚くなると GSP slope が低下する原因は、膜の面抵抗の低下に基づく内部でのキャリア拡散である可能性が示唆された。

Table 1 T_g and PDM of DAEs

	PC-1018		T-5	
				
Isomerization state	Open-ring (colorless)	Closed-ring (colored)	Open-ring (colorless)	Closed-ring (colored)
T _g /°C	35	87	63	89
PDM /Debye	9.77	9.80	4.39	5.37
GSP slope /mV/nm	-3	?	+39	?

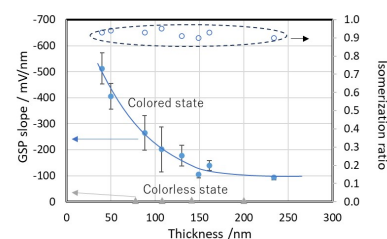


Fig. 1 Thickness dependence of GSP slope and isomerization ratio (normalized) of PC-1018

- 1) 辻岡、他、2024 年秋の応物 19p-B06-18, 18a-P05-1、2024 年春の応物 24p-1BC-18, 22a-P02-3、2023 年春の応物 16p-PB01-9.
- 2) T.Tsujioka, et al., *Dyes and Pigments*, **186**, 109069 (2021).

中性配位子を導入したセリウム(III)-チオシアネート錯体の合成と光物性評価

Synthesis and photophysical properties of Ce(III)-thiocyanate complexes with neutral ligands

北大院総化¹, 北大院工², 北大 WPI-ICReDD³ ○(D) 富川 虎乃輔¹, ワン メンフィ^{2,3},
長谷川 靖哉^{2,3}, 北川 裕一^{2,3}

Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.¹, Fac. Eng., Hokkaido Univ.², WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.³

○Toranosuke Tomikawa¹, Mengfei Wang^{2,3}, Yasuchika Hasegawa^{2,3}, Yuichi Kitagawa^{2,3}

E-mail: tomi_tora@cse.hokudai.ac.jp

分子性の発光材料は発光極大波長を自在に調節可能であることから、有機発光ダイオードへの応用において有望である。中でも三価セリウム(Ce(III))錯体は4f軌道に1つ不対電子を有し、主に青-緑色領域にて高効率なf-d発光を示すことから近年注目されている(Fig. 1)¹。一方で、従来の発光性 Ce(III)錯体は高効率なf-d発光を実現するために強い配位子場を必要とする。そのため、分子骨格の幅が限定され、発光極大波長の制御が困難であった。

近年、チオシアネート配位子(SCN⁻)を有する Ce(III)錯体(Ce-SCN)がアセトニトリル(MeCN)溶液中で91%の発光量子収率を示し、その発光極大波長は溶媒に依存して変化することが報告されている²⁻³。本研究では、中性配位子として tris(2,6-dimethylphenyl)phosphine oxide (tdmpo)を導入した Ce(III)錯体(Ce-SCN-tdmpo)を設計し(Fig. 2a)、発光極大波長の制御を試みた。MeCN 溶液中において発光特性を評価した結果、Ce-SCN の青色発光が消光された(Fig. 2b)。光吸収測定およびTD-DFT計算により、tdmpoの導入に基づくf-d励起準位の不安定化が消光の原因であることが示唆された。本発表では、tdmpo以外の中性配位子を導入した系の光物性および消光のメカニズムを実験的および理論的観点から検討した結果を報告する。

1) R. Matsuoka et al., *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 467, 214616. 2) Y. Kuramochi et al., *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 12042. 3) Y. Kuramochi et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 41, 4273.

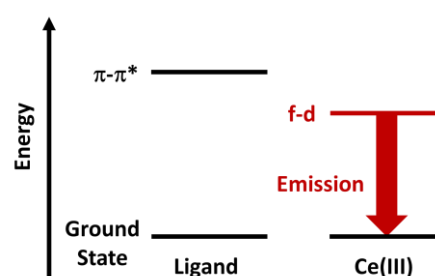


Fig. 1 Energy diagram depicting f-d emission of Ce(III) complexes.

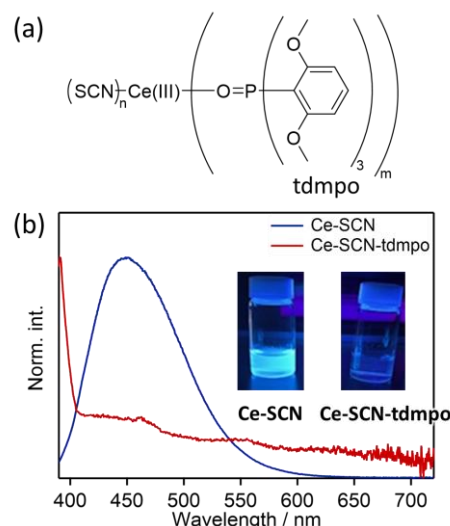


Fig. 2 (a) Molecular structure of Ce-SCN-tdmpo. (b) Emission spectra of Ce-SCN and Ce-SCN-tdmpo in MeCN (1.2 mM, λ_{ex} = 350 nm, under air). Inset: emission images with UV irradiation (λ_{ex} = 365 nm).

サンプル加熱可能な表面電位測定系の構築と Alq₃ 薄膜の巨大表面電位の評価

Construction of a surface potential measurement system with sample heating capability and evaluation of the giant surface potential of Alq₃ thin films

群馬大院理工¹, [○](M1) 藤田 駿¹, 神宮 彩人¹, 高田 裕司¹, 鈴木 孝明¹, 田中 有弥¹

Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.¹,

[○]Shun Fujita¹, Ayato Jingu¹, Yuji Takata¹, Takaaki Suzuki¹, Yuya Tanaka¹

E-mail: t251f055@gunma-u.ac.jp

【はじめに】 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq₃)を真空蒸着によって成膜すると、その永久双極子が自発的に基板面外方向へ平均的に配向をする。結果として Alq₃ 薄膜の表面には巨大な表面電位(GSP)が発生するが、現在では自発配向の起源解明から新規材料の開発、有機 EL 素子や振動発電素子への応用まで世界中で幅広く研究されるようになっている⁽¹⁾。しかしながら加熱時の分極電荷の安定性についての報告は限られており⁽²⁾、詳細なメカニズムの理解が望まれている。Kajimoto らは加熱による Alq₃ 薄膜の GSP の減衰機構を調べ、その原因として、Figure 1(a)に示す基板からの熱電子注入と、Figure 1(b)に示す永久双極子のランダム化の2モデルを提案している⁽²⁾。そこで本研究では、サンプル加熱が可能な測定系を構築し、導電性基板と絶縁性基板を用いたサンプルを作製して、Alq₃ 薄膜の表面電位の減衰過程を調べた。

【実験】 導電性基板として ITO 基板を、絶縁性基板として SiO₂ 付きの Si 基板を使用し、その上に Alq₃ を 200 nm 成膜した。以下ではそれぞれ ITO 素子、SiO₂ 素子と呼ぶ。SiO₂ 素子では絶縁層により電子注入が抑制され、配向のランダム化のみが生じると期待される。Figure 1(c)の左図に示すように、サンプルホルダー裏面に設置したヒーターと熱電対で温度を制御し、表面に取り付けた基板の表面温度が 110°C となるようにした (Figure 1(c)の右図)。サンプルの表面電位は Kelvin probe (UHVKP020, KP Technology) を用いて窒素環境下で測定した。

【結果】 Figure 1(d)に ITO 素子と SiO₂ 素子の表面電位 (V_{sp}) の加熱時間依存性を示す。両素子とも加熱により表面電位が減衰していることがわかる。SiO₂ 素子では 20 % 減衰するのに 25000 s であったが、ITO 素子では 3000 s と約 1/8 程度になることが分かった。これは ITO 素子では配向のランダム化と ITO 基板からの熱電子注入の両方が生じていることを示唆している。発表では 110°C 以外の基板温度についても報告し、減衰機構をより詳細に議論する。

【謝辞】 本研究の一部は、JSPS 科研費 (25K01283, 24K01565), JST A-STEP (JPMJTR22R5), 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。

【文献】 (1) Y. Noguchi et al., Synthetic Metals 288, 117101 (2022). (2) N. Kajimoto et al., J. Appl. Phys. 97, 023703 (2004).

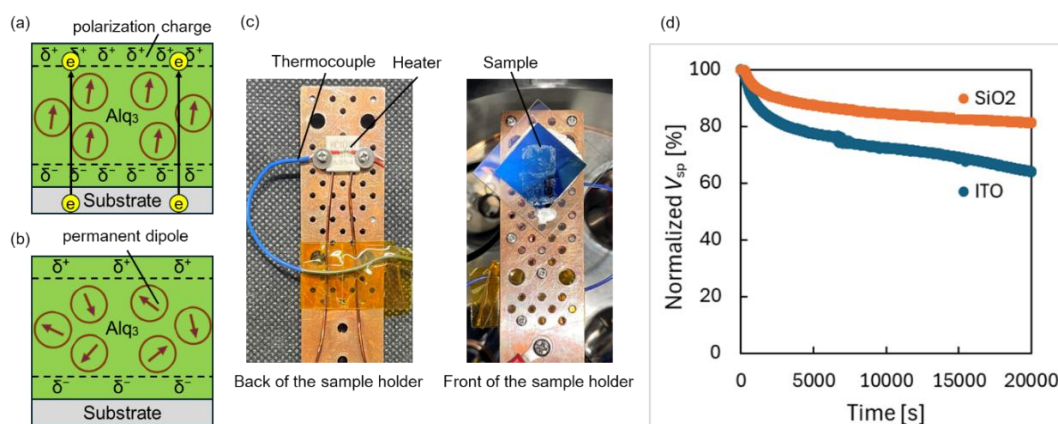


Fig.1(a) Thermionic injection, (b) Randomization of permanent dipole orientations, (c) Sample holder, (d) Relationship between heating time and surface potential of Alq₃.

直径制御された単層カーボンナノチューブの熱電変換特性と不純物の除去効果

Effects of purification on thermoelectric properties of diameter-controlled single-walled carbon nanotubes

神戸大院工¹, 神戸大先端膜工学セ², 産総研材料基盤³, 神戸大環境セ⁴

○(M1) 肥田 和真¹, 小柴 康子^{1,2}, 秋山 吾篤^{1,2}, 斎藤 毅³, 舟橋 正浩^{1,2}, 堀家匠平^{1,2,4}

Kobe Univ.¹, Res. Ctr. Membr. & Film Tech., Kobe. Univ.², AIST³, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.

[○]K. Hida¹, Y. Koshiba^{1,2}, A. Akiyama^{1,2}, T. Saito³, M. Funahashi^{1,2}, S. Horike^{1,2,4}

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

1. 研究背景

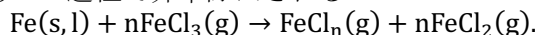
単層カーボンナノチューブ (CNT) は高い導電性とゼーベック係数、ドーピングによる極性 (p 型/n 型) 制御性を併せ持ち、新規熱電材料として注目されている。バンドギャップを含む CNT の電子状態は直径により変化する。一方、CNT の合成に用いられる炭素源や金属触媒は、それぞれアモルファスカーボン (aC) や鉄ナノ粒子として試料中に残存する。

本研究では、SWCNT の熱電特性 (ゼーベック係数、導電率) に対する直径効果ならびに不純物の除去効果を検証した。

2. 実験方法

平均直径 0.9, 1.3, 1.5, 1.7 nm の CNT を用いた。TG/DTA 測定より精製前後の CNT 中の鉄不純物量を測定した。結果を Table 1 に示す。

鉄不純物と aC を除去するため、FeCl₃ を用いた乾式精製¹⁾を行った。当プロセスでは、Ar 雰囲気中で酸化させた FeCl₃ と鉄不純物の反応により、鉄を FeCl_n ガスとして除去する。また、aC もこの過程で昇華除去される：



自作した精製装置 (Fig. 1) に CNT と FeCl₃ を導入し、Ar 雰囲気下、800 °C で 20 min の処理を行った後、吸引ろ過にて CNT を自立膜化し、熱電特性を評価した。

3. 結果と考察

精製後の TG/DTA により、鉄残存量は減少し (Table 1)、aC 燃焼と鉄酸化に由来する DTA 発熱ピークの消失を確認した。SEM および

EDS 分析では、鉄ナノ粒子の消失 (Fig. 2a) と Fe シグナルの大幅な減少を確認し、各不純物の除去を確認した。

精製前後のゼーベック係数 (S)、導電率 (σ)、パワーファクタ ($PF = S^2 \sigma$) をそれぞれ Fig. 2b–d に示す。精製前の CNT では、直径増加とともにゼーベック係数の減少傾向が見られる。CNT のバンドギャップは直径が大きいほど狭くなるため、太いチューブほどキャリア密度が大きくなる傾向を反映している。一方、導電率には直径に応じた傾向が見られない。導電率はキャリア移動度も反映するため、バンドル径・密度等の膜構造の影響も受けていると考えられる。

精製後、全サンプルにて導電率が増加した一方、ゼーベック係数は直径 0.9, 1.3 nm のサンプルで減少、1.5, 1.7 nm のサンプルではほぼ変化しなかった。aC と鉄の除去によるチューブ同士のキャリアパス生成など膜構造変化のほか、塩化鉄ドーピングによるホール密度の増加など複数の可能性が考えられる。結果、直径 0.9, 1.5, 1.7 nm のサンプルにおいては精製プロセスを経ることでパワーファクタが増加した。

講演では、以上のメカニズムの考察に加え、精製前後において化学的に n 型ドーピングを施した CNT 膜の熱電特性も含めて議論する。謝辞 本研究の一部は、JST A-STEP、科研費若手研究の支援を受け実施しました。

参考文献

1) Saito *et al.*, *Carbon* **213**, 118207 (2023).

Table.1 Impurity contents in pristine and purified SWCNT samples with varied mean tube diameters.

直径 (nm)	0.9	1.3	1.5	1.7
Fe content (%) in pristine CNT	35.7	7.71	4.98	4.37
Fe content (%) in purified CNT	4.73	5.19	5.16	n/a

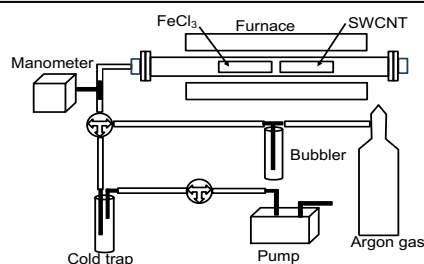


Fig. 1 Schematic diagram of dry purification apparatus.

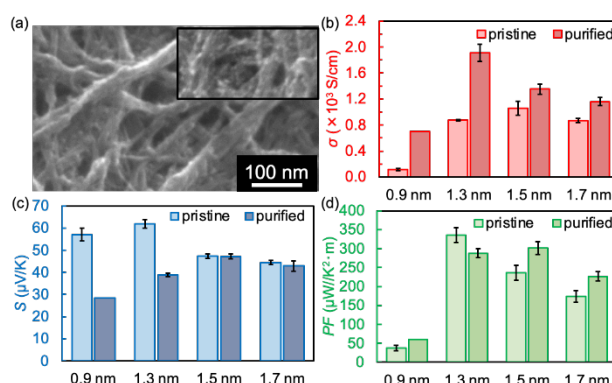


Fig. 2 (a) SEM image of purified CNT film (mean tube diameter: 0.9 nm). The inset shows the image before purification. Diameter-dependent (b) S , (c) σ , and (d) PF values of CNT films before and after purification.

ポリマー含浸により作製した熱電布における巨大ゼーベック効果

Giant Seebeck Effect in Thermoelectric Cloth Fabricated by Polymer Infiltration

奈良先端大, [○](M2) 西宇 佑騎, 木村 知喜, 福澤 亮太

辨天 宏明, 中村 雅一

NAIST, [○]Yuki Nishiu, Tomoki Kimura, Ryota Fukuzawa,

Hiroaki Benten, Masakazu Nakamura

E-mail: nishiu.yuki.nu9@naist.ac.jp

【緒言】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観測される巨大ゼーベック効果 (GSE) が発現することが知られている[1]。近年、ポリマー半導体薄膜においても再現性良く GSE が発現することが確認され、昨年の講演会にて報告した[2]。ポリマー半導体は、柔軟な熱電モジュールへの展開において極めて有望な材料である。次の課題は、これを用いてどのような方法で数 mm オーダの均一な厚さを有するフレキシブル熱電シートを作製するかである。GSE と思われる現象を利用した熱電変換素子としては、P3HT とポリスチレン混合物からエアロゲルを形成した例が報告されている[3]が、均一なシート状デバイスを形成するには課題も多い。そこで本研究では、実用的な素子厚と柔軟性を持つ「熱電布」を作製することを目的として、安定して GSE が発現することが確認された DPPT-TT をポリエステルフェルト基材に含浸させることで熱電布を作製した。

【実験方法】ポリエステルフェルト (8 mm 角、厚さ 1mm) をメタノール中で超音波洗浄した後、DPPT-TT のクロロホルム溶液 (0.5 wt%) に浸漬し、80 °C で 30 分間熱処理を行うことで熱電布を作製した (Fig.1)。熱電特性を評価するため、試料を銅板で挟み、上下に設置したヒーターによって温度差を印加した。測定試料が高抵抗であることから、温度差 (ΔT) 測定の際に熱電対に電流が流入するのを防ぐため、カプトンシートを介して熱電対と試料とを接触させた。さらに、電気測定用の配線には熱散逸を防ぐため細長い金線を用いた。温度差を 0 °C とした状態で電流-電圧 (I - V) 測定を行い、その傾きから導電値を算出した。ゼーベック係数の測定では、 ΔT を段階的に変化させて熱起電力 (ΔV) を測定し、 $\Delta V/\Delta T$ の傾きからゼーベック係数を求めた。

【結果】本手法により作製した熱電布は、 $\Delta V/\Delta T$ 関係が良好な直線性を示した (Fig.2)。また、 ΔT の往復測定において、傾きはほぼ同じであった。ゼーベック係数は約 52 mV/K と巨大であり、大気中かつモジュール状態での GSE の観測に成功したと言える。一方、導電率は 6.3×10^{-14} S/cm と極めて低い値であった。熱電布内でのポリマー充填率や連続性が低いことが主な理由であると考えられ、更なる改善が必要である。講演では、充填率を増やす方法を検討した結果についても報告する。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP23K21140 の助成を受けて行われた。

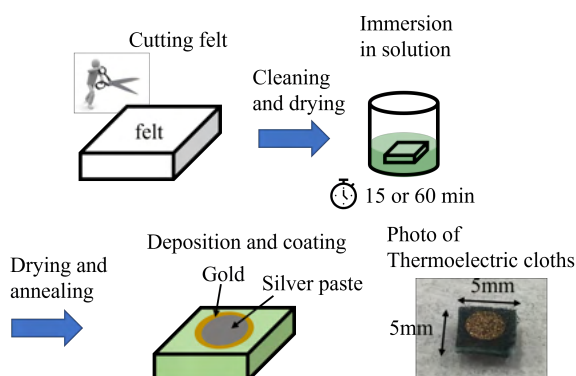


Fig.1 Fabrication process of the thermoelectric cloth using felt substrate.

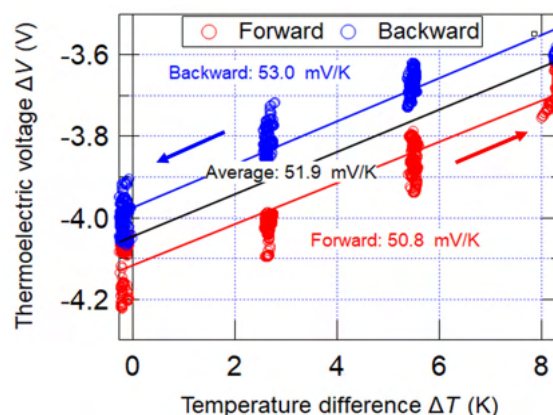


Fig.2 $\Delta V/\Delta T$ characteristics of the thermoelectric cloth.

[1] M. Nakamura et al., *Faraday Discuss.* **250**, 361 (2024). [2] 木村他, 第 85 回秋季学術講演会, 18a-P05-12. [3] N. Okada et al., *ACS Appl. Polym. Mater.* **3**, 455 (2021).

スパースモデリングを用いた有機半導体における 隣接分子間の二面角予測

Dihedral Angle Prediction of Neighboring Molecules in Organic Semiconductors Using Sparse Modeling

北里大院未来工¹, 北里大院理², 東大院新領域³, 物材機構⁴, 科学大物質理工⁵,
北里大未来工⁶

○(M1)井上 翔太¹, 關 拓和², 篠崎 雄大², 竹谷 純一^{3,4}, 岡本 敏宏⁵, 渡辺 豪⁶

Grad. Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.¹, Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.²,

Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo³, NIMS⁴, Sch. of Mater. and Chem. Tech., Science Tokyo⁵,

Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁶,

○Shota Inoue¹, Takuya Seki², Yudai Shinozaki², Jun Takeya^{3,4}, Toshihiro Okamoto⁵, Go Watanabe⁶

E-mail: inoue.shota@st.kitasato-u.ac.jp

有機半導体の高機能化において、デバイス性能を決定づける電荷移動度の向上が求められる。電荷移動度は、有機半導体の分子間での π 電子軌道の重なりに依存するため、結晶構造に大きな影響を受ける^[1]。最近我々は、分子構造から有機半導体の π 共役骨格部の2次元パッキング構造を予測する機械学習モデルの開発^[2]に取り組み、 π 共役骨格がなす二面角の予測に対して決定係数0.77の高精度な予測モデルの構築に成功している。先行研究では、分子記述子Mordred^[3]を用いていることに起因して、予測モデルの物理化学的な解釈性の低さが課題となっていた。そこで本研究では、有機半導体結晶の隣接分子における π 共役骨格間の二面角予測に対して、自作の分子記述子とスパースモデリングによる機械学習モデルを構築し、高精度な予測と良好なモデル解釈性の両立を目指した。

量子化学計算の結果と分子構造から計算可能な、分子パッキングとの相関が期待できる70種類程度の特徴量を抽出し、自作の分子記述子(Fig. 1)を作成した。結晶構造が既報の有機半導体について分子記述子を求め、 π 共役骨格間のディルト角を目的変数として機械学習手法LightGBMを用いてモデル構築したところ、先行研究を超える高い精度で予測できた。さらなる解釈性の向上をねらって、スパースモデリングによる学習モデルの構築を実施した。作成した分子記述子に対して、正則化線形回帰を用いた事前の変数選択を行った後、線形回帰による全状態探索(ES-LiR)^[4]を実行した。その後、モデルへの寄与が高い特徴量のみで線形重回帰モデルを構築した(Fig. 2)。その結果、本研究で先に構築したLightGBMの機械学習モデルよりも少ない特徴量で、解釈性に優れた線形重回帰モデルで高精度に予測できる可能性を見出しており、その詳細を当日報告する。

[1] S. Kumagai, T. Okamoto *et al.*, *Acc. Chem. Res.* (2022).

[2] T. Seki, G. Watanabe *et al.*, *ChemRxiv* (2024).

[3] H. Moriwaki *et al.*, *J. Cheminform.* (2018).

[4] Y. Igarashi *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* (2018).

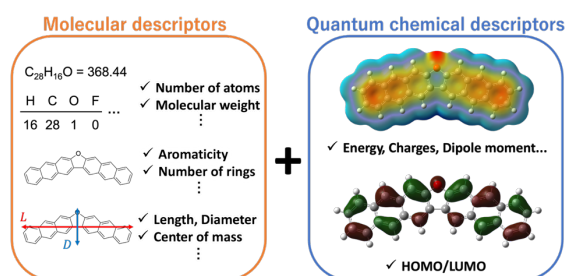


Fig. 1 Self-made molecular descriptors based on molecular geometry and physical properties obtained from quantum chemical calculations.

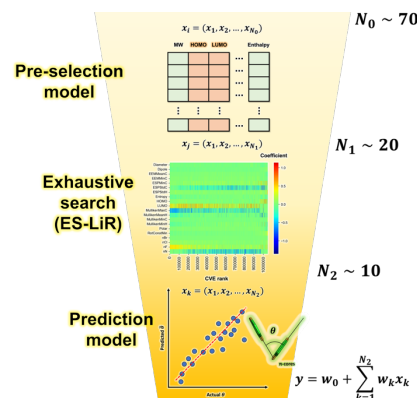


Fig. 2 Linear multiple regression model using sparse modeling with a multi-step feature selection process.

有機半導体結晶における近接分子間距離の機械学習予測モデルの構築

Development of Machine Learning Models for Predicting Distances between Neighboring Molecules in Organic Semiconductor Crystals

北里大理¹, 北里大院理², 北里大院未来工³, 東大院新領域⁴, 物材機構⁵,
科学大物質理工⁶, 北里大未来工⁷

○(B) 石田 清悟¹, 關 拓和², 井上 翔太³, 篠崎 雄大², 竹谷 純一^{4, 5}, 岡本 敏宏⁶,
渡辺 豪⁷

Sch. of Sci., Kitasato Univ.¹, Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.², Grad. Sch. of Front. Eng.,
Kitasato Univ.³, Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo⁴, NIMS⁵,

Sch. of Mater. and Chem. Tech., Science Tokyo⁶, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁷,

○Shogo Ishida¹, Takuya Seki², Shota Inoue³, Yudai Shinozaki², Jun Takeya^{4, 5}, Toshihiro Okamoto⁶,
Go Watanabe⁷

E-mail: ishida.shogo@st.kitasato-u.ac.jp

軽量かつ柔軟な有機エレクトロニクスを実現する上で主要な構成要素である有機半導体には、化学的・熱的ロバスト性、有機溶媒に対する可溶性、そして高い電荷移動度が求められる。なかでもデバイスの動作性能に直結する電荷移動度は、分子の π 共役骨格間において電荷伝導することから、その集合構造に大きな影響を受ける。高移動度の p 型有機半導体は、 π 共役骨格部の配置がヘリングボーン構造をとることが報告されている^[1]が、分子構造や結晶化プロセスの僅かな差異に起因して分子配置が変化するため、計算科学的手法による構造予測は困難な現状である。そこで本研究では、有機半導体の結晶構造予測確立を目指して、ヘリングボーンの集合様式をとる分子構造から近接分子間距離を高精度に予測する機械学習モデルの構築に取り組んだ。

ヘリングボーンの集合様式をとることが報告されている分子結晶中の近接分子の質量中心間距離を計算することで、データライブラリを構築した。ライブラリから近接分子間の距離を目的変数、分子構造から作成した複数の分子記述子を説明変数として機械学習モデルを構築した。ヘリングボーン構造におけるカラム方向の分子間距離について、Random forest 回帰を用いた初期検討の結果、分子記述子としては Mordred 記述子が最も良好な予測精度を示した。そこで Mordred 記述子に着目して、3 種類の回帰モデル (Random forest 回帰、LightGBM 回帰、Lasso 回帰) を構築して予測精度を比較した結果 (Table. 1)、Random forest 回帰のモデルが最も高い精度を示した。比較的良好な予測精度を示した、本モデルに対して SHAP 値 (Fig. 1) を算出したところ、分子の立体構造に関わる特徴量で、近接分子間距離への寄与が大きいものをいくつか見出すことができた。

Table.1 Evaluation metrics for the test data using prediction models based on Random forest, LightGBM, and Lasso regressions with the Mordred descriptor.

	Random forest	LightGBM	Lasso
R ²	0.540	0.429	0.273
RMSE	0.454	0.506	0.571
MAE	0.315	0.396	0.373

[1] T. Okamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2020).

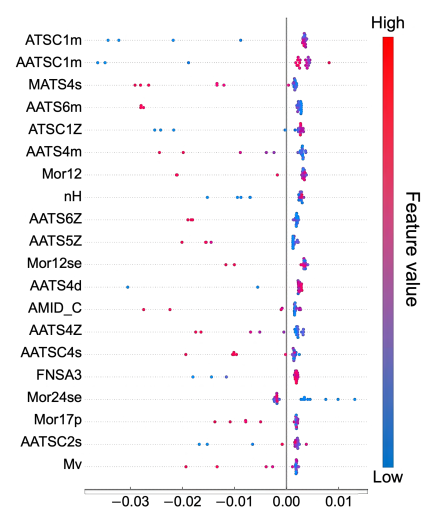


Fig. 1 Visualization of feature importance by SHAP values in Random forest with the

バンド伝導性有機半導体における熱揺らぎを考慮した トランスファー積分の算出

Analysis of Transfer Integrals with Thermal Fluctuation in Organic Semiconductors

Exhibiting Band-Like Transport

北里大院未来工¹, 北里大院理², 東大院新領域³, 物材機構⁴, 筑波大数物⁵,

科学大物質理工⁶, 北里大未来工⁷,

○(M1)町田 健輔¹, 關 拓和², 竹谷 純一^{3,4}, 石井 宏幸⁵, 岡本 敏宏⁶, 渡辺 豪⁷

Grad. Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.¹, Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.²,

Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo³, NIMS⁴, Inst. of Pure and Appl. Sci., Univ. of Tsukuba⁵,

Sch. of Mater. and Chem. Tech., Science Tokyo⁶, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁷

°Kensuke Machida¹, Takuya Seki², Jun Takeya^{3,4}, Hiroyuki Ishii⁵, Toshihiro Okamoto⁶, Go Watanabe⁷

E-mail: machida.kensuke@st.kitasato-u.ac.jp

軽量かつフレキシブルな有機エレクトロニクスデバイスの実現のためには、その主要な構成要素である有機半導体において熱的・化学的ロバスト性と高い電荷移動度が求められる。特に有機半導体の性能は電荷移動度に大きく依存するが、実験における電荷移動度の測定には膨大な工数を要するため、計算科学における電荷移動度の予測が強く望まれている。高い電荷移動度を持つ代表的な有機半導体はバンド伝導性のキャリア輸送特性を示し、電荷移動度は $\mu = e\tau/m^*$ (e : 電荷素量、 τ : 緩和時間、 m^* : 有効質量) で表され、 τ や m^* は分子間での電荷の移動のしやすさを表すトランスファー積分との相関関係を有することが報告されている^[1]。 m^* は量子化学計算から算出可能な一方で、 τ については汎用的で、高精度な理論的算出方法が未報告である。そこで本研究では、緩和時間の見積もりによる電荷移動度の理論的予測を目指して、分子動力学 (MD) 計算と量子化学計算を併用することで熱平衡状態におけるトランスファー積分の算出に取り組んだ。

本研究で計算対象とした分子は、 π 共役骨格部の配置が brickwork 構造を有する n 型有機半導体 PhC₂-BQQDI^[2] である。まず、実験で得られている結晶構造からバルク単結晶を模した初期構造を作成し、MD 計算を実施した。MD 計算後の熱平衡状態の構造から任意の数の隣接二量体を抽出し、Fig. 1 に示す伝導パスごとに LUMO 間のトランスファー積分を算出し、分布を求めた。その結果、 π スタッキング方向の t_1 , t_2 は平均値、標準偏差共に大きく、熱揺らぎの影響を大きく受けていることを確認した。そして、トランスファー積分 t_2 において、解析の対象としたペア数を 100 から 1000 に増やすと、その分布は正規分布に近づき、正確なトランスファー積分を算出できることが分かった (Fig. 2)。また、本計算は brickwork 構造を取る他の有機半導体にも適用して、汎用性の検証を進めており、それらと比較した結果については当日発表する。さらに、本手法を活用することで、トランスファー積分の揺らぎと緩和時間との相関関係も明らかにしていきたいと考えている。

[1] S. Kumagai, T. Okamoto *et al.*, *Acc. Chem. Res.* (2022).

[2] T. Okamoto, G. Watanabe *et al.*, *Sci Adv.* (2020).

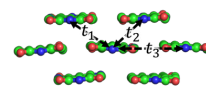


Fig. 1 Transfer integrals in three directions for PhC₂-BQQDI

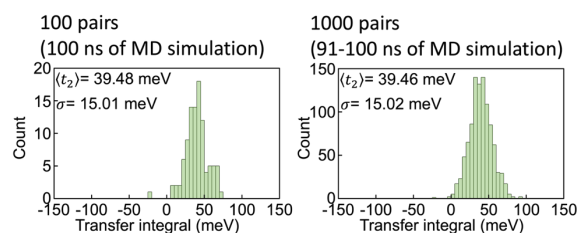


Fig. 2 Distributions of transfer integrals t_2 for PhC₂-BQQDI: (left) 100 pairs and (right) 1000 pairs

短波赤外域に光吸収感度を持つ分子性半導体材料の開発とトランジスタ特性

Development of Molecular Semiconductor Materials with Short-Wavelength

Infrared Absorption and the Transistor Characteristics

長崎大総合生産¹, 東大工², 山形大 INOEL³ 高エネ研⁴

○(M1) 末石優衣¹, 二階堂圭², 井上悟³, 熊井玲児³, 長谷川達生², 松岡悟志¹

Nagasaki Univ.¹, Univ. of Tokyo², INOEL, Yamagata Univ.³, KEK⁴

○Yui Sueishi¹, Kiyoshi Nikaido², Satoru Inoue³, Reiji Kumai³, Tatsuo Hasegawa²,

Satoshi Matsuoka¹

E-mail: bb54125425@ms.nagasaki-u.ac.jp

可視光に比べて物質の透過性が高い短波赤外 (SWIR) 領域の光が、自動運転、生体イメージング、光通信などの分野へと利用されており、SWIR 光デバイスの需要が高まっている。この波長域の光を検出するには、従来、無機半導体材料である InGaAs、PbS などが用いられてきたが、レアメタルの需要増大や国際情勢による供給リスク、環境負荷の観点から代替材料の必要性が示唆されている。これら要件を満たすことが可能な材料として、電荷移動錯体と呼ばれる分子性材料に着目した。電荷移動錯体はドナー性とアクセプター性の2種類の分子材料の組み合わせにより構成される分子性材料であり、分子材料の組み合わせにより様々な機能性を発現することが知られる。本研究では、SWIR 域に光吸収感度を有する分子性半導体材料の開発を目的として、新たな分子材料の組み合わせを検討し、新材料の合成とその特性の評価を行った。

新規電荷移動錯体として、これまでに研究グループで開発してきた(C_n-BTBT)(F_m-TCNQ)錯体[1]をもとにし、BTBT分子を拡張した BTNT 分子を採用して(C₁₆-BTNT)(F₄-TCNQ)錯体の開発を行った (Fig. 1)。C₁₆-BTNT は近年開発された P 型半導体材料であり、BTBT 分子に比べて HOMO 準位が浅いため、電荷移動錯体の HOMO-LUMO 間エネルギーが減少し、光吸収波長の長波長化が期待される。過飽和溶液による再結晶法から得られた錯体結晶を単結晶 X 線構造解析したところ、単位格子内にドナー分子とアクセプター分子が2つずつ含まれる2分子膜型の交互積層構造であることが分かった (Fig. 2)。また錯体結晶の光吸収スペクトルの吸収端が 1300 nm 付近となり、SWIR 域に吸収感度を有することが明らかとなった。当日は、錯体結晶を用いて作製したトランジスタの電気伝導特性や光伝導特性を含めて議論する。

[1] S. Matsuoka et al., *J. Mater. Chem. C*, 10, 16471 (2022).

[2] S. Inoue et al., *Chem. Sci.*, 11, 12493-12505 (2022).

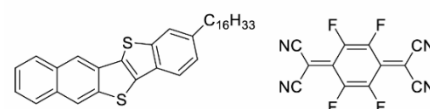


Fig1. The crystal structures of F4TCNQ and 2-C16-BTNT

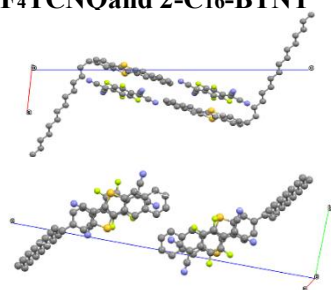


Fig2. The crystal structures of F4TCNQ and 2-C16-BTNT

自己推進型イオンゲル回転ビット 3×3 多体系に現れるパターン

Pattern Formation of 3 x 3 Self-propelled Ion Gel Rotational Bits

明星大理工¹ ○金子 和暉¹, 古川 一暁¹

Meisei Univ.¹, ○Kazuki Kaneko¹, Kazuaki Furukawa¹

E-mail:24m1001@stu.meisei-u.ac.jp

【はじめに】 自己推進型イオンゲルを長方形に加工し、中心に穴を開け垂直に立てた回転軸を通して水面に置くと、双安定な回転運動が起こる。左右の回転運動を1ビット情報に対応させると、これは回転ビットと呼べる。これを多体系に拡張し、イオンゲルサイズと回転軸間距離を最適化すると、隣りあう回転ビットが互いに逆方向へ回転する状態を優位にできる⁽¹⁾。本研究では、3×3の正方格子状に配列した回転軸に生じるビットパターンについて報告する。

【実験】 回転軸間距離 $d = 8.0, 8.5, 9.0$ mm に設計した3×3 正方格子状に配列した回転軸を3Dプリンタで作製した(Fig.1)。3×8 mm に切断したイオンゲル⁽²⁾をすべての回転軸に通した9回転ビットと、中心の回転ビットを取り除いた8回転ビットのビットパターンを調べた。

【結果と考察】 回転ビットを左回転・右回転・静止(角速度 90°s^{-1} 以下)の3種類の状態に判別し、解析を行った。Fig.2に9回転ビットと8回転ビットの出現パターンの頻度を示す。着目したのは、隣りあう全ての回転ビットが互いに逆方向に回転するパターンAである。これに準ずるパターンB(Aのうち1個の回転ビットのみ静止したもの)、パターンC(Aのうち隣りあう2個の回転ビットのみ静止したもの)と合わせて、3パターンの出現頻度を求めた。

Fig.2aではAが7%(A、B、C合わせて14%)で、Fig.2bではAが27%(A、B、C合わせて45%)出現した。3×3回転ビットでも2×2回転ビットと同様に、隣りあう回転ビットが互いに逆方向へ回転する状態が優位であることが分かった。また、Aの割合はFig.2aよりFig.2bの方が有意に大きい。これは、後者では中心の回転ビットが無いいため、回転ビット同士が衝突する頻度が減少したからである。

本研究はJSPS 科研費 JP22K03475の助成を受けたものです。

(1) 秋山ら、第71回応用物理学会春季学術講演会 22a-PA03-2

(2) K. Furukawa et al., Sci Rep, 7, 9323 (2017)

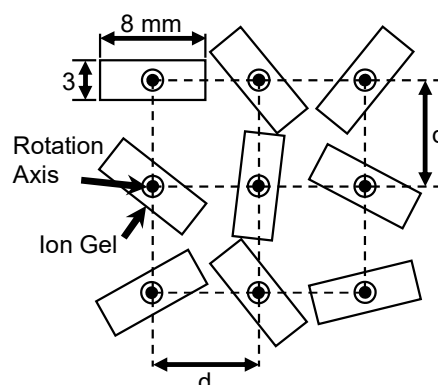


Fig.1 3 x 3 Array of rotation axes.

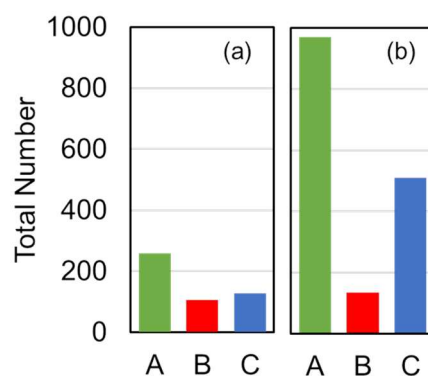


Fig.2 Number of 3 x 3 bit patterns appeared in 3600 frames: (a) 9 and (b) 8 rotation bits. Pattern A: all adjacent bits rotations are opposite to each other, B: only 1 bit is stopped in A, and C: only 2 adjacent bits are stopped in A. $d = 9.0$.

分子間 CH- π 相互作用阻害に基づく結晶多形創出と多機能フォトニクスMulti-functional photonics based on creation of crystal polymorphs achieved by inhibition of intermolecular CH- π interaction高知工大理工¹, 高知工大総合研究所², JST 創発³ ○松尾 匠^{1,2}, 林 正太郎^{1,2,3}°School of Eng. Sci., Kochi Univ. of Tech.¹, °Res. Inst., Kochi Univ. of Tech.², FOREST, JST³

E-mail: matsuo.takumi@kochi-tech.ac.jp

[概要] π 共役系分子から成る有機単結晶は、自己組織化のみで簡便に作製でき、それらの高い構造秩序や異方性に由来して光論理回路として機能する^[1]。有機単結晶のフォトニクス機能は分子の化学構造のみならず結晶中でのコンフォメーションやパッキングにも大きく左右される。また蛍光分子に発現する結晶多形性を活かすことで 1 種類の分子から多彩な発光色を見出すことができる^[2]。本研究では高い安定性と発光性を有するベンゾフラン/フェニレン交互連結系分子^[3]の一種である **BFP** (Fig. 1a) をモデル化合物とし、部分的にフッ素を導入した分子 **BFTEP** (Fig. 1a) から結晶多形発現を目指した。水素原子が豊富な π 共役系分子は強固な分子間 CH- π 相互作用によって特定の分子間パッキングをとり、結晶多形性が発現しないことが多い。そこで **BFTEP** では部分的に導入したフッ素原子と芳香環水素原子との間での多点的な水素結合パターンを誘発させ、パッキング多形を発現させた^[4]。また得られた多形を用いて、従来の結晶多形による発光色の調整に留まらず、それぞれの結晶多形でしか発現しないフォトニクスを展開した^[5]。

[結果と考察] **BFP** 及び **BFTEP** は鈴木・宮浦クロスカップリング反応によって合成し ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 質量分析によって同定した。**BFP** 及び **BFTEP** は溶媒を用いた再結晶法または昇華法によって結晶を得た。**BFP** は分子間 CH- π 相互作用によってヘリングボーンパッキングをとり、二次元薄板状のモルホロジーをとった。一方で **BFTEP** は、柔軟性を有するファイバー状、ブロック状、二次元薄板状の 3 種類のモルホロジーで結晶化し、それぞれが異なる分子間パッキングによって結晶化することがわかった(Fig. 2b-2d)。 α は可逆的な機械変形をする柔軟性蛍光導波路として機能し、 β ではパルス光励起下での増幅自然発光(ASE)が見られた。 γ では二次元結晶内で分子長軸及び遷移双極子モーメントが斜立することで結晶の主面から発光するような分子配列をとり、高輝度発光を示す形態であった。結晶構造・フォトニクス機能評価の詳細は講演にて示す。

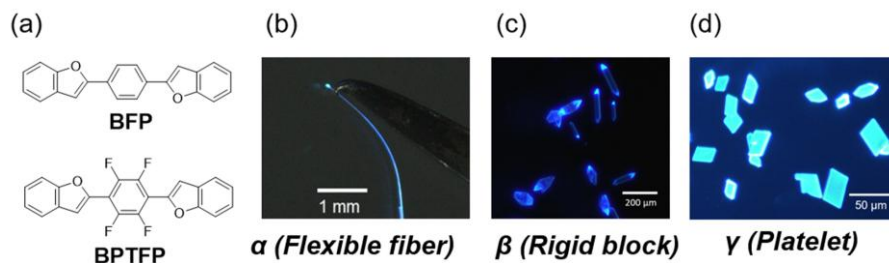


Figure 1. (a) Chemical structures of **BFP** and **BFTEP**, respectively. (b) Fluorescence microscope images taken for the obtained polymorphs; α , β , γ , respectively.

References: [1] G. Zhao *et al.* *Nat. Commun.* **2018**, 9, 4790. [2] Q. Liao *et al.* *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 7994-8002. [3] Y. Oyama *et al.* *ACS Mater. Lett.* **2020**, 2, 161-167. [4] E. Parisi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 19405-19413. [5] T. Matsuo and S. Hayashi, *J. Mater. Chem. C* **2025**, 13, 10944-10953.

非フラーレン型アクセプターEH-IDTBR を含む液晶の光応答挙動

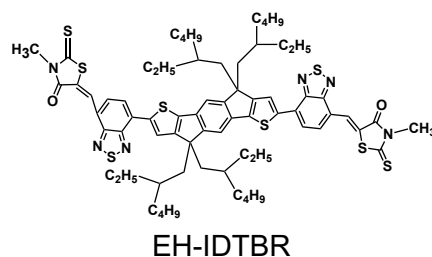
Photoresponsive Behavior of LCs Containing EH-IDTBR as a Non-Fullerene Acceptor

埼玉大工¹, (B)田村 彪汰¹, 新井 翔太¹, ○木下 基¹

Saitama Inst. Tech.¹, Hyouta Tamura¹, Shouta Arai¹, ○Motoi Kinoshita¹

E-mail: mkinoshita@sit.ac.jp

近年、有機薄膜太陽電池の高性能化には非フラーレン型アクセプター分子が必須の材料であることからアクセプター分子材料の開発が盛んである。しかしながら、高性能有機半導体素子の開発は、分子構造だけでなく、電荷を高速に輸送するための分子配向制御が鍵を握る。このため、有機半導体材料の配向制御は重要な課題である。われわれは異性化部位を持たない π 共役系分子の光配向可能に関する研究を行っている。これまでに有機半導体として知られるオリゴチオフェンやペリレンビスイミダゾール誘導体が液晶中において、明確な光配向挙動を示すことを明らかにした。最近では、いくつかの非フラーレン型アクセプター分子の液晶中における光応答挙動について検討したところ、EH-IDTBR が光配向挙動を示すことを見出した。そこで、本研究では EH-IDTBR の光配向挙動について詳細に検討した。



EH-IDTBR を含む厚み 50 μm のサンプルについて、濃度依存性について検討したところ、濃度が 0.1 mol%~0.01 mol%の範囲では明確な光配向挙動が見られたが、濃度が 0.005 mol%の時には光配向に基づく干渉縞は観察されなかった。色素濃度が 0.05 mol%の時に、光配向変化にかかる閾値強度は低く、最大干渉縞数が多くなることから、効率よく光配向挙動を示すことが明らかとなった(図 1)。さらに、EH-IDTBR を 0.05 mol%含むサンプルについて室温で数日静置したところ結晶が析出した。そのサンプルを加熱冷却して結晶が見られない状態にした後、再び、光配向挙動について調べたところ、加熱冷却処理を行ったサンプルが効率よく光配向挙動を示すことが判明した(表 1)。加熱冷却処理後にサンプルの吸光度が若干高くなったことから、液晶中における色素の分散状態が不均一になったことが要因と考えている。

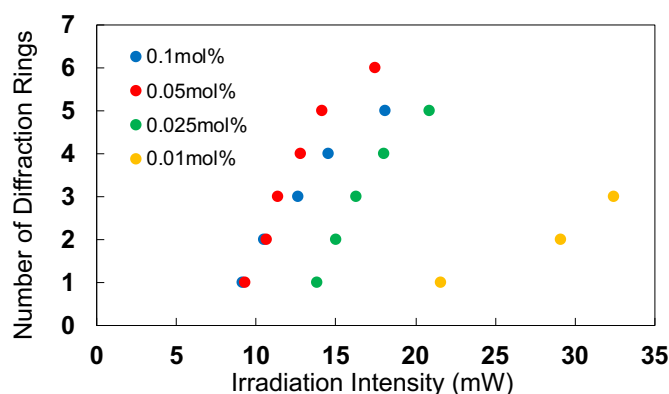


図 3 干渉縞数の光強度依存性

表 1 閾値強度および最大干渉縞数

サンプル	閾値強度(mW)	最大干渉縞数(N)
加熱前	9.3	6
加熱後	3.3	16

ウィスパーリングギャラリーモード光共振器の簡便な作製プロセスとその均質な大面積化

A simple fabrication process for whispering gallery mode optical resonator and its homogeneous large-scale array

高知工大理工¹, 高知工大総研², JST 創発³, ○山崎 晴琉¹, 松尾 匠^{1,2}, 林 正太郎^{1,2,3}

School Eng. Sci., Kochi Univ. of Tech.¹, Res. Inst., Kochi Univ. of Tech.², FOREST, JST³,

○Haru Yamasaki¹, Takumi Matsuo^{1,2}, Shotaro Hayashi^{1,2,3}

E-mail: 270279g@ugs.kochi-tech.ac.jp

[概要] ウィスパー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] 一方その中で、有機 WGM 共振器はポリマーの自己組織化によって作製検討が行われ、多種多様なセンシング/メモリ機能が報告された。^[2,3] 我々はシリカゲル μ 球体に対する π 共役系分子(π -CM)塗布による WGM 共振器の作製を実現した。^[4] しかし、シリカゲル μ 球体はサイズの均一性と球体のフレキシビリティに乏しい為、均質な大面積化と球体変形機能を実現できない。そこで本研究では塗布法によってポリメチルメタクリレート(PMMA)/ π -CM 複合体を作製し、それらを基板上に大規模配列する方法を見出した。

[結果と考察] Figure 1(a)に示す長鎖アルコキシ基を有する分子 π -CM は有機溶媒への高い溶解性や低い結晶性を示すため、塗布法に適している。加えて、紫外線照射することによって孤立状態では青色発光、凝集状態では緑色発光を示す。PMMA 粒子(直径 5 μ m)粉体と π -CM のトルエン溶液を混合した懸濁液を調製し、これを乾燥することで粉体として複合粒子: PMMA/ π -CM を作製した。これをヘキサン中に分散させ、ヘキサン懸濁液を調製した。ガラスシャーレの底にガラス基板を敷き、基板が浸るまで脱イオン水を入れ、ヘキサン懸濁液を滴下することで水上に薄膜を作製した。Figure 1(b)に示すようにこれを乾燥させることで、二次元的に単層で最密充填した大規模アレイを作製できた。Figure 1(c)に粒子 1 個を集光レーザー励起し顕微蛍光スペクトル測定した結果を示す。いずれの粒子においても球体内の WGM 共振に基づく孤立状態の π -CM からの発光が観測された。上記の手法はワンポットで作製から配列まで行うことができ簡便である。今後は多孔質かつ柔軟な材料であることを利用したセンシングを行う。

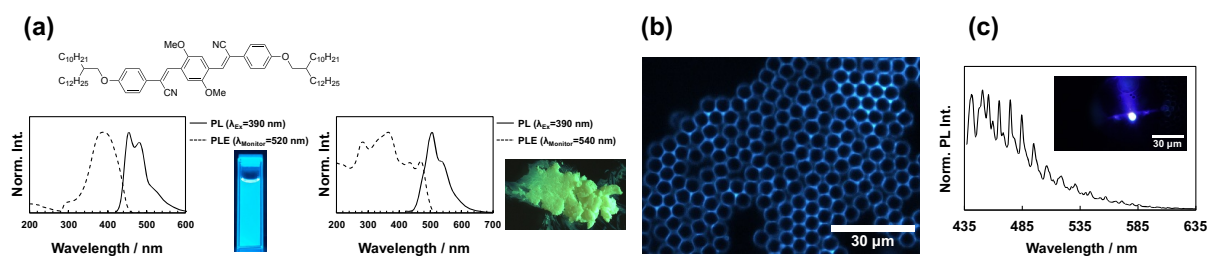


Figure 1. (a) Chemical structure of π -CM and fluorescence photographs of toluene solution (left) and solid state (right). (b) Fluorescence microscope image of a homogeneous large-scale array. (c) WGM photoluminescence (PL) spectrum. The inset exhibits PL microscope image taken under focused laser beam excitation.

References: [1] C. Lemieux-Leduc, R. Guertin, M.-A. Bianki, Y.-A. Peter, *Optics Express* **2021**, 6, 8685-8697. [2] S. Kushida *et al.* *Adv. Optical Mater.* **2017**, 5, 1700123. [3] Y. Yamamoto *et al.* *Mater. Horiz.* **2020**, 7, 1801-1808. [4] T. Matsuo, H. Tanikubo, S. Hayashi, *Adv. Optical Mater.* **2024**, 12, 2401119.

超薄膜 MgO を介した Ag ナノキャビティにおける プラズモン共鳴による発光増強効果

Ultrathin MgO-Spaced Ag Nanocavities for Emission Enhancement via Plasmonic Resonance

北見工大 °盛 鵬, (M1) 高橋 翔大, 木場 隆之, 川村 みどり

Kitami Inst. of Tech., °P. Sheng, S. Takahashi, T. Kiba, M. Kawamura

E-mail: psheng@mail.kitami-it.ac.jp

金属ナノ構造における局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) は、光と物質の相互作用をナノスケールで強化する手法として注目されており、発光デバイスやバイオセンシング、量子光源への応用が期待されている。特に、金属-誘電体-金属 (MDM) 型のナノキャビティ構造は、電磁場の強い局在と反射効果により発光特性を大きく制御できる有力なプラットフォームである。

我々はこれまで、Ag/WO₃/Ag 構造を用いて、アニール処理による上部 Ag のナノ粒子化とそれに伴う PL (フォトルミネッセンス) 増強を報告してきたが[1]、WO₃層と下部 Ag との熱拡散がみられ、光学的損失や構造劣化を引き起こしている可能性がある。そこで本研究では、熱的に安定で光学的損失の少ない MgO を誘電体層として使い、Ag/MgO/Ag ナノキャビティ構造を熱処理により作製し、その上に製膜した有機発光材料 Alq₃ における PL 特性を評価した。

まず Fig 1 に示すように、石英基板上に Ag 30 nm を真空蒸着し、続いて Mg 5 nm を電子ビーム蒸着により堆積した。Mg は大気中での自然酸化により MgO 層とし、その上に Ag 20 nm を蒸着した。この積層膜を 200 °C、1 分間大気中でアニール処理することで、上部 Ag 層をナノ粒子化しキャビティ構造を形成させた。

AFM による表面観察の結果、MgO 層の存在下で加熱処理後も下部 Ag の平坦性が保たれ、Ag 膜の凝集抑制に効果的であることが確認された。さらに、Alq₃ (100 nm) を発光層として蒸着し PL 測定を行った結果、Ag/MgO/Ag 構造では、Fig 2 に示すように、単層の Alq₃ 膜と比較して約 6 倍の PL 増強が得られた。この結果は、Ag ナノ粒子のみでの約 4 倍の増強[2]を超えるものであり、ナノキャビティ内部に生じた強い局在電場の寄与によるものと考えられる。

【参考文献】 [1] 高橋ら、2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-D902-8 (2023).

[2] T. Kiba et al., Vacuum **192**, 110432 (2021).

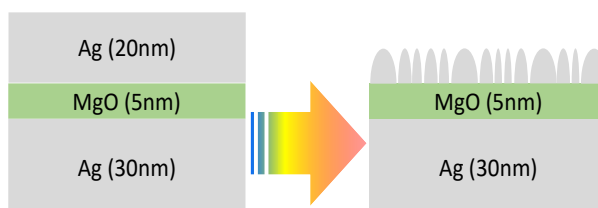


Fig. 1 Schematic diagram for fabrication of nanocavity structures of Ag/MgO/Ag NPs.

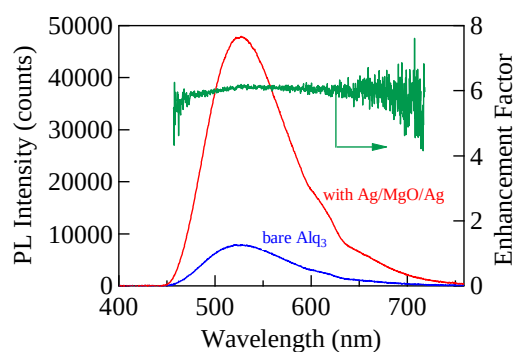


Fig 2. PL spectrum of Alq₃ with and without Ag/MgO/Ag NPs nanocavity structures.

Ag/WO₃/Ag ナノ共振器構造の作製における熱処理条件の最適化

Optimization of Annealing Process for Fabricating Ag/WO₃/Ag Nanocavity Structures

北見工大 ○(M1)高橋 翔大、高橋 優介、木場 隆之、川村 みどり

Kitami Inst. of Technol., [○]Shota Takahashi, Yusuke Takahashi, Takayuki Kiba, Midori Kawamura
m3255400100@std.kitami-it.ac.jp

【緒言】近年、プラズモニックデバイスは局所電場増強や発光増幅、分光増感などの特性を示すためディスプレイや太陽電池、センサーなどへの応用が期待され、注目されている。これまで当研究室では、比較的簡便な方法である抵抗加熱式真空蒸着法と熱処理を組み合わせ、金属/誘電体/金属(MDM)積層薄膜を加熱し、上層の金属のナノ粒子化によるナノ共振器構造の作製に取り組んできた。ナノ共振器内への局在電場集中に起因する発光増幅効果は示されたものの、XPS による分析結果では、下層の Ag 膜中への W 原子の拡散が示唆され、共振器の品質としてはまだ不十分であることがわかった[1]。そこで本研究では、熱処理をより穏やかな条件で行う事で、MDM ナノ共振器構造の高品質化を図り、より高い発光増幅効果を示す条件を検討した。

【方法】真空蒸着法により石英基板上に、Fig. 1 に示すように WO₃/Ag (WA)積層構造を成膜した後、200℃のホットプレート上で熱処理時間を変化させ、表面形態、透過スペクトル測定により、Ag 凝集の程度を調べた。次に、同様の方法で Ag/WO₃/Ag (AWA)積層構造を成膜した後、ホットプレート上で 200℃、1 分で熱処理しナノ共振器構造を作製した。このサンプルでは表面形態、反射・透過スペクトルを測定した後、発光層として緑色有機発光材料の Alq₃ 100 nm を蒸着し、PL スペクトルの測定から MDM ナノ共振器構造の発光増幅能について調査した。

【結果・考察】Fig. 2 に WA 構造の消光スペクトルを示す。WA 構造では、200℃、1 分の処理でも 600 nm 付近に局在表面プラズモンに起因する吸収が現れた。AFM を用いた表面形態観察と合わせ、低温・短時間の熱処理でも Ag ナノ粒子の形成には十分であることを確認した。Fig. 3 に 200℃、1 分で熱処理した AWA 構造の Alq₃ 積層後の PL スペクトルを、ガラス基板上に成膜した同一膜厚の Alq₃ 単層の PL スペクトルと共に示す。PL 強度は Alq₃ 単層のピーク強度を 1 として規格化している。ナノ共振器構造に Alq₃ を積層した試料の PL 強度は、Alq₃ 単層の約 8 倍に増強され、先行研究における 400℃、1 時間の熱処理により得られた同様の構造で得られた 6 倍の増強よりも高い値を示した。これは、穏やかな条件下での処理により、層間の原子拡散が抑制され共振器構造の品質が向上したことを示唆している。

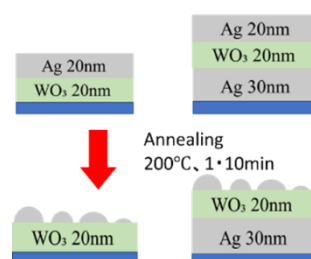


Fig. 1 Sample structures of WA, AWA films before and after annealing treatment.

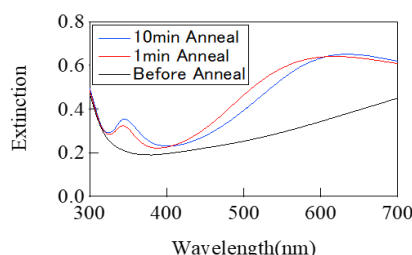


Fig. 2 Extinction spectra of WA films before and after annealing with different treatment time.

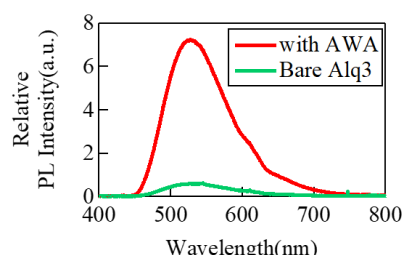


Fig. 3 PL spectra of Alq₃ with and without AWA nanocavity films.

【参考文献】 [1]高橋ら、2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-D902-8 (2023).

Violanthrone 79 を用いた液晶の光応答挙動

Photoresponse behavior of LCs with Violanthrone 79

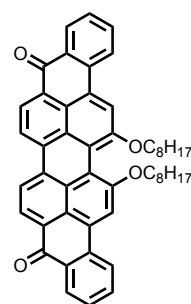
埼玉大工¹, 埼玉大院工² ^{○(M1C)}久保愛華², 木下基^{1,2}

Saitama Inst. Tech.^{1,2}, ^{°(M1C)}Aika Kubo², Motoi Kinoshita^{1,2}

E-mail: mkinoshita@sit.ac.jp

液晶の光配向方法は、色素の異性化を利用した光化学プロセスが一般的であるが、われわれは研究例が少ない光物理プロセスに着目している。これは配向変化が誘起される光強度に閾値があることや照射光強度を変えることにより配向変化の度合いを制御できるためである。従来の光物理プロセスを利用した液晶配向制御は、色素としてアントラキノン誘導体¹⁾やオリゴチオフェン誘導体²⁾が用いられているが、色素の分子構造と配向挙動との相関関係は未解明である。われわれは液晶の光配向制御時に生じる光熱効果による液晶配向の乱れを低減化することを目的として抑制可能な蛍光色素を用いた液晶の光配向について検討し、いくつかの蛍光性色素が高照射光強度下において液晶を安定に配向変化可能なことを明らかにした。³⁻⁵⁾ 本研究では光配向性色素探索研究の一環として、Violanthrone 79 を含む液晶の光応答挙動について検討を行った。

混合液晶 **E7** に Violanthrone 79 を所定の濃度含む試料を調製した。シランカップリング剤にて垂直配向処理を行ったガラス基板を厚み 50 μm あるいは、100 μm のスペーサーを用いて貼り合わせた垂直配向セルを作製し、調製した試料をセル内に封入することによって測定サンプルを得た。サンプルの光応答挙動は、ダイオードレーザーからの波長 635 nm の光で励起し、サンプルの透過光が形成する回折像を観測することにより評価した。Violanthrone 79 の濃度が 0.1 mol% 含む、厚み 50 μm のサンプルセルに、ある一定の以上のレーザー光を照射したところ、図 1 に示すゆらぎを伴う干渉縞が観察された。これはサンプルを透過した光が液晶の配向変化に基づく自己位相変調効果に基づいて位相差が生じるためである。さらに、光強度を増大させると干渉縞数は増大し、最大で 7 となった。この光応答挙動は、これまでに検討した光配向性色素であるオリゴチオフェン誘導体やクマリン誘導体と同様な干渉縞形成挙動を示すことから、Violanthrone 79 は液晶を光配向可能な色素として機能することが示唆された。



Violanthrone 79

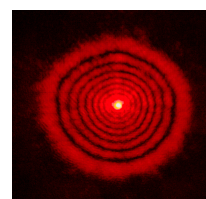


図 1 回折像写真

References

- 1) I. Janossy, A. D. Lloyd, B. S. Wherrett, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **179**, 1 (1990).
- 2) H. Zhang, S. Shiino, A. Shishido, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **12**, 1336 (2000).
- 3) M. Kinoshita, *Phys. Status Solidi (C)*, **9**, 2637 (2012); *J. Photo. Polym. Tech.*, **29**, 293 (2016); M. Kinoshita, *Ekisho*, **23**, 146-151 (2019); *Yano E Plus*, **182**, 9-12 (2023).

フレネル反射による電気光学定数の測定方法

Measurement of Electro-optical Coefficient using Fresnel Reflection



静岡大学工学部 ,^o(M2)野崎 雅裕, 富木 政宏

Shizuoka Univ., Faculty of Engineering, ^o(M2)Masahiro Nozaki, Masahiro Tomiki

E-mail: tomiki.masahiro@shizuoka.ac.jp

[はじめに]

これまで我々は、材料に挿入した光ファイバ端面からのフレネル反射を測定することで、屈折率やその温度変化、光硬化樹脂の反応中の屈折率変化、偏光依存性などを評価してきた。今回、ゲスト-ホスト型ポリマの電気光学定数を測定する新たな手法を提案する。電気光学効果（ポッケルス効果）とは、二次の非線形光学効果のうちのひとつで、物質に印加する電圧に比例して屈折率が変化する現象である。従来の測定方法には基板や膜厚の影響を受けやすいという欠点があったが、本提案手法は膜厚が厚いため影響を受けにくいというメリットがある。DR1/PMMA の電気光学定数を測定し、文献値と比較することで本手法の妥当性を検証した。

[実験・結果]

Fig.1 は本報告における測定の原理であるフレネル反射の図である。光ファイバ端面をガラス基板と電極で挟まれた有機電気光学材料に挿入し、ファイバに対して垂直方向にポーリングを行う。その後、電極に交流電圧を印加した状態で、光ファイバに偏光したレーザ光（波長 1550 nm）を入射し、フレネル反射によりファイバ-サンプルの境界面からの反射光を計測する。この反射光からサンプルの電気光学定数を算出する。以上の測定手法を用い、3 つの DR1/PMMA サンプルに対し合計 5 回の測定を実施した結果を以下に示す。Table 1 の結果から今回計測された電気光学定数 r_{33} は 15.6~26.2 pm/V であった。同じ材料でこれまで報告された電気光学定数の値は 2.5~30 pm/V であり、その範囲に含まれているため、妥当な結果だと考えられる。詳細は当日発表する。

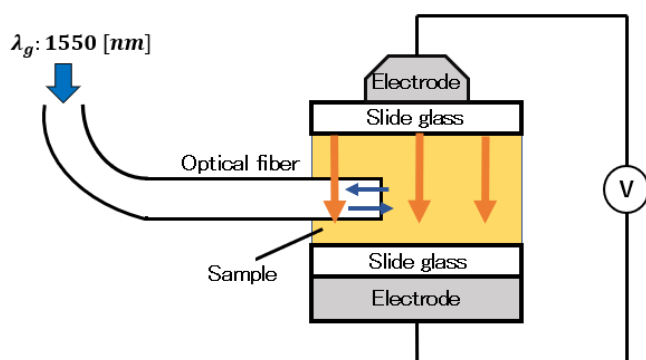


Table 1 Measuring results of electro-optical coefficient

サンプル番号	試行番号	傾き $\Delta\phi/\Delta E_z$	r_{33} [pm/V]
No.1	1	7.301×10^{-10}	26.2
	2	4.348×10^{-10}	15.6
No.2	3	5.422×10^{-10}	19.4
	4	5.740×10^{-10}	20.6
No.3	5	6.712×10^{-10}	24.1

Fig.1 Fresnel reflection during application of AC voltage

Ag ナノキューブを用いたナノギャップ構造における発光増強

Emission Enhancement in Ag Nanocube-Based Nanogap Structures

北見工大, °(M1) 今井 優杏, 増田 侑杜, 木場 隆之, 川村 みどり

Kitami Inst. of Technol., °Yua Imai, Yuto Masuda, Takayuki Kiba, Midori Kawamura

E-mail: m3255400011@std.kitami-it.ac.jp

【緒言】金属ナノ粒子は、光照射により表面の自由電子が集団的に振動する局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示し、特定波長の光を吸収する。特に Ag ナノキューブ (AgNC) は、鋭い角を持つ立方体形状のため、局所的に電場を増強させる「ホットスポット」の形成が期待される。本研究では、AgNC と Ag 薄膜との間に形成されるナノギャップに生じる局在表面プラズモン (LSP) による発光増強効果を検証した。本研究室では、これまでに AgNC によるナノギャップ構造中に配置したグラフェン量子ドットにおいて、最大 60 倍の発光増強を見出している[1]。本研究では、実際の有機 EL 素子への応用を考え、AgNC と Ag 薄膜との間に緑色有機材料の Alq₃ 膜を配置し、ナノギャップ構造中での発光増強効果の実証を目的とした。

【実験】AgNC はソルボサーマル合成法により作製した。ナノギャップ構造は、洗浄したガラス基板上に抵抗加熱式真空蒸着法を用いて、まず Ag 薄膜を 100 nm、次に Alq₃ 層を 20 nm 堆積させた後、Alq₃ 層上に AgNC のミリ Q 水溶液をキャストし展開・乾燥させ、Fig. 1 に示す模式図のように Ag/Alq₃/AgNC ナノギャップ構造とした。比較のため Alq₃ 単層膜、Alq₃/AgNC 構造、Ag/Alq₃ 構造のサンプルも同様に作製した。これらのサンプルに対し、励起光 400 nm を照射し、PL スペクトルを測定した。

【結果と考察】合成した AgNC は、吸収スペクトル測定において先行研究と同様に 460nm、400nm、360nm 付近に特徴的な LSP 吸収ピークを示した。さらに AFM 観察により立方体に近い形状であることが確認された。各サンプル構造における PL スペクトルを測定し、Alq₃ 単層膜の発光ピーク強度を 1 として規格化した結果を Fig. 2 に示す。まず、ナノキューブ構造のみで下部ミラーを持たない Alq₃/AgNC 構造においては、Alq₃ 単層膜と比較して PL 強度が約 5 倍に増強された。一方で、下部ミラーを配置した Ag/Alq₃/AgNC ナノギャップ構造においては、Alq₃ 単層膜と比較して約 14 倍という顕著な発光増強を観測した。この大きな増強は、AgNC と Ag 薄膜との間のナノギャップ中に電場が強く集中したギャッププラズモンモードが形成され、ギャップ中の Alq₃ 分子からの発光と強く結合することにより、発光が増強されたものと考えられる。

【参考文献】[1] 増田ら, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-P03-26 (2023).

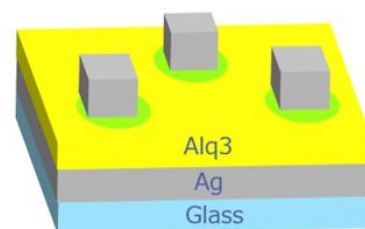


Fig. 1: Ag/Alq₃/AgNC nanogap structure

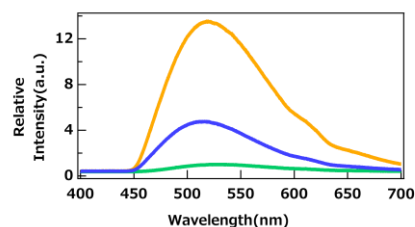


Fig. 2: PL spectra of an Alq₃ single layer on a glass substrate, Alq₃/AgNC, and the Ag/Alq₃/AgNC nanogap structure.

tert-Butyl 付加設計による有機単結晶の固体発光レーザー媒体

Solid-State Light-Emitting Laser Medium of Organic Single Crystals Designed with *tert*-butyl Addition

高知工大院工¹, 高知工大理工², 高知工大総研³, JST 創発⁴ ○東 蒼一郎¹, 松尾 匠^{2,3}, 林 正太郎^{2,3,4}

Grad. Eng., Kochi Univ. of Tech.¹, School Eng. Sci., Kochi Univ. of Tech.², Res. Inst., Kochi Univ. of Tech.

³, FOREST, JST °Soichiro Azuma¹, Takumi Matsuo^{2,3}, Shotaro Hayashi^{2,3,4}

E-mail: 285053a@gs.kochi-tech.ac.jp

有機化合物は化学構造の設計多様性により、レーザー材料に向けて発光機能を自在制御できる。その異方性と並進対称性を有する単結晶は、光導波路・共振器・利得媒体として機能しうることから、フォトニック集積回路 (PIC) の構築において有望な材料とされている。Distyrylbenzene (DSB) 誘導体は、高い発光量子効率 (Φ_{PL}) と優れた光電子特性を持つことから、有機レーザー媒体の有力候補である。中でも、シアノ基を β 位に有する DSB 誘導体 (CDSB) は、単結晶状態で増強自発放出 (ASE) が報告されており¹⁾、レーザー用途に適する可能性がある。しかし、CDSB 誘導体は溶液中でのプロセス適性に乏しく、光学キャビティ形成に適した高品質な結晶成長の例がない。本研究では *tert*-Butyl (*t*Bu) 基を導入した新規 CDSB 誘導体 (*t*BuC) を設計・合成した (Figure 1a)²⁾。*t*Bu 基の導入は穏やかな溶液条件での結晶成長を可能にすることが期待でき、溶解性が向上した。加えて、結晶中における発光種の空間分離を促進し、光損失の少ない光導波路形成や固体発光特性の向上を実現した。

Knoevenagel 縮合によって *t*BuC を合成・結晶化した (Figure 1a)。溶解度は *t*Bu を付与していない分子と比較しておよそ 10 倍も向上した。結晶化は蒸気拡散法で行い、溶液の濃度を変えることで (2.5×10^{-2} M, 2.0×10^{-2} M) 結晶多形 **cI**、**cII** を作製した (Figure 1b)。**cI** 結晶の発光色は緑色 ($\lambda_{PL} = 529$ nm) であったが、**cII** 結晶の発光色は青色 ($\lambda_{PL} = 482$ nm) であった (Figure 1c)。単結晶 X 線構造解析の結果と TD-DFT 計算の結果より、**cII** は分子間で π - π スタックを形成しており、分子間の軌道の重なりによるエキシマ発光が起きていることを示した。一方 **cII** では分子間で *t*Bu により π 平面が重ならず、軌道は分子内で広がることで高エネルギーの発光を示した。発光量子収率、蛍光寿命を算出したところ、**cI** ($\Phi_{PL} = 0.721$, $\tau_{PL} = 12.1$ ns) よりも **cII** ($\Phi_{PL} = 0.906$, $\tau_{PL} = 5.0$ ns) の方が量子収率は高く、発光寿命は短いことが明らかとなった。ASE 特性を調べるため、励起光強度を変えながら、発光スペクトル測定を行った。**cII** でのみパルス光励起下で狭線化増幅発光挙動を示し、増幅閾値は $44 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と見積られた (Figure 1d)。閾値以上でのパルス光照射時の高分解能発光スペクトル測定では、結晶端での Fabry-Pérot 共振に基づいた等間隔に鋭いマルチモードスペクトルが得られ、Q 値は 1400 と算出された (Figure 1e)。*t*Bu を用いた分子設計戦略は結晶状態で高い Φ_{PL} を示し、溶液プロセスで作製可能な次世代有機レーザー媒体としての可能性を示した²⁾。すなわち、化学的な *t*Bu 導入は今後の分子性レーザー設計に対する普遍的な方法論である。

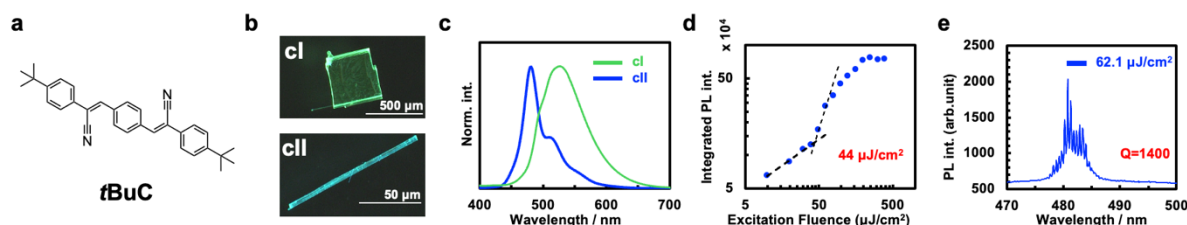


Figure 1. a) *t*BuC. b) Fluorescence microscope images of **cI** and **cII**. c) PL spectra of **cI** and **cII**. d) I_{ex} dependence for integrated PL intensity of **cII**. e) High-resolution PL spectrum measured at $62 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

- 1) Xu, Y.; Zhang, H.; Li, F.; Shen, F.; Wang, H.; Li, X.; Yu, Y.; Ma, Y.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1592.
- 2) Matsuo, T.; Azuma, S.; Nakabayashi, M.; Hayashi, S.; *Adv. Optical Mater.* **2025**, *13*, 2402701.

色素ドーブ液晶の光応答挙動に及ぼすジチオレンニッケル錯体の置換基効果

Substituent Effects of Dithiolene Nickel Complexes on the Photoresponsive Behavior of Dye-doped Liquid Crystals

埼玉大工¹, 埼玉大院工² 菊池未悠¹, WANG Qi², 田中 睦生^{1,2}, 岡部 藍衣¹, 〇木下基^{1,2}

Saitama Inst. Tech.^{1,2}, Miu Kikuchi¹, Qi Wang², Mutsuo Tanaka^{1,2}, Motoi Kinoshita^{1,2}

E-mail: mkinoshita@sit.ac.jp

【緒言】われわれは光配向性を示す液晶材料の探索と調光材料への応用について検討を行っており、従来のアントラキノン¹⁾やオリゴチオフェン²⁾色素に加えて、クマリン色素³⁾を用いた液晶系が、高光照射下においても安定に液晶の配向変化を誘起できることを明らかにしている。しかしながら、色素が可視光領域に吸収帯を有するため着色が避けられず、光学材料として使用可能な波長領域が限定される課題がある。そこで、本研究では可視光領域に吸収帯が小さく、かつ近赤外光領域に吸収帯が大きい近赤外線吸収色素であるニッケルジチオレン錯体に着目し、それらを用いた液晶の光応答挙動について検討を行った。

【実験】右に示すニッケルジチオレン錯体を所定の濃度でネマチック液晶に混合した試料を調製し、シランカップリング剤にて垂直配向処理したガラスセル(スペーサー100 μm)に封入することによってサンプルを作製した。サンプルの光応答挙動はポンププローブ光学系を用いて評価した。ポンプ光として DPSS レーザーを用い、波長 946 あるいは 1064 nm の近赤外光をレンズで集光してサンプルに照射するとともに、He-Ne レーザーから 633 nm のプローブ光を同軸で入射し、サンプルを透過した光が形成する干渉縞をスクリーン上にて観察した。

【結果と考察】ネマチック液晶 E7 に各種濃度でジチオレンニッケル錯体を含む試料を調製し、その試料を垂直配向させたサンプルにレーザー光を照射したところ、ある閾値強度を超えるといずれの錯体を含むサンプルにおいても、透過光が形成する回折像に変化がみられた。図 1 に示すような明確なゆらぎのある干渉縞が見られたのは BDMeODTBNi, BHexOPhPhDTBNi および BUDecOPhPhDTBNi を用いたサンプルであり、BMeODTBNi, BHexODTBNi および BUDecODTBNi を用いたサンプルからは観測できなかった。それゆえ、BDMeODTBNi, BHexOPhPhDTBNi および BUDecOPhPhDTBNi は、液晶の配向変化を近赤外光で誘起できることが明らかとなった。

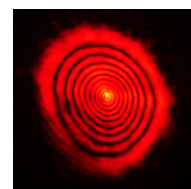
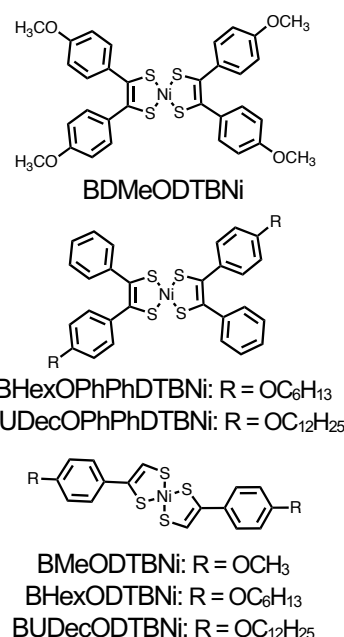


図 1 回折像写真

References

- 1) I. Janossy, A. D. Lloyd, B. S. Wherrett, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **179**, 1 (1990).
- 2) H. Zhang, S. Shiino, A. Shishido, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **12**, 1336 (2000).
- 3) M. Kinoshita, *Phys. Status Solidi (C)*, **9**, 2637 (2012); M. Kinoshita, *Ekisho*, **23**, 146-151 (2019).

高分子半導体を用いた印刷型風速センサの機械学習による風速予測

Wind speed prediction by machine learning for printed wind speed sensor using polymer semiconductors

山形大 ROEL, [○]戸田 寛太, 新村 星河, 松井 弘之

ROEL, Yamagata University, [○]Kanta Toda, Seiga Shinmura, Hiroyuki Matsui

E-mail: t241588m@st.yamagata-u.ac.jp, h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

【はじめに】風速センサはIoTや環境モニタリングなど幅広い分野への応用が期待される。近年、フレキシブル化に成功した風速センサの報告があるが、これらの製造プロセスのほとんどは真空・蒸着プロセスを用いているため、低コスト化、大量生産の実現に課題が残っている。当研究室は以前、溶液法により高分子半導体 poly-TPD に対して F₄TCNQ による化学ドーピングを行うことで、高い温度係数 (−2.54 %/K) を持つ温度センサを作製した。本研究ではこの技術に応用し、印刷型風速センサと機械学習を組み合わせた風速ベクトル推定手法の検討を行った。

【実験方法】印刷型風速センサとして、中央にヒーター (PEDOT:PSS)、その上下左右に温度センサ (poly-TPD/F₄TCNQ) を配置した (Fig.1)。8 方向から 0, 0.5, 1, 2 m/s の 4 条件で風を加え、ヒーターを 10 秒間加熱した時の温度センサの抵抗変化を測定し、計 159 個の実験データを取得した (Fig.2)。機械学習にはニューラルネットワークを用い、入力する特徴量として温度センサの抵抗値変化量およびその関数フィッティングの係数、全体の歪度・尖度を用いた。出力値は風速ベクトル (V_x, V_y) とした。モデル評価には 5 分割交差検証を行い、ベイズ最適化によりハイパーパラメータを最適化した。また、特徴量重要度を分析し、選定した特徴量の有効性を検証した。

【結果】機械学習による予測結果を Fig.3 に示す。真の風速と機械学習による予測値は概ね $y = x$ 線上に分布しており、決定係数 R^2 が 0.75~0.80 であるなど、全体として良好な予測精度を示した。また、2 m/s に近づくにつれ予測が低めにずれる傾向が見られる。これは、風速を各軸成分の速さに分けたことによるデータの偏りや、モデルが非線形性を十分に表現できていないことが原因だと考えられる。さらに特徴量重要度分析より、各軸の風速予測には対応する方向の温度センサが主に用いられており、特に関数フィッティングの係数が風速予測において有効であることが確認された。

【謝辞】本研究の一部は、サカティンクス株式会社との共同研究として行われました。

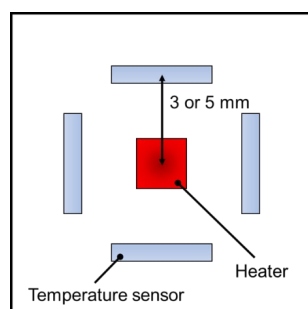


Fig.1 Structure of wind speed sensor

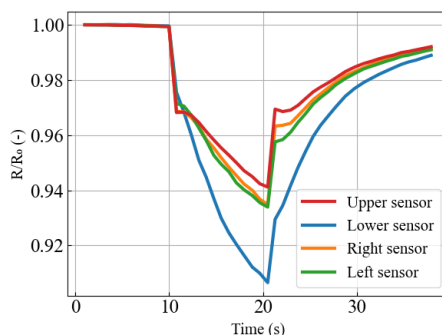


Fig.2 Resistance change of four temperature sensors

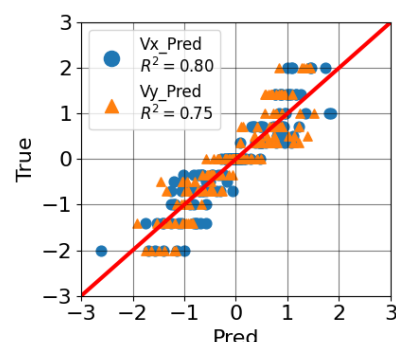


Fig.3 Results of machine learning prediction

Spider Web-Inspired Pressure Sensor Array

Hokkaido Univ., ^oGao Ketong, Haruki Nakamura, Xuan Yan, Atsushi Nitta, Kuniharu Takei

Email: ketong.gao.u0@elms.hokudai.ac.jp

【BACKGROUND】 Flexible and stretchable pressure sensors are attractive attention in human-machine interaction to perceive touch signals and enable command input on a variety of objects including non-planar and soft surfaces. In fact, stretchable pressure sensors have been widely studied by developing stretchable film and sensor materials. However, even if stretchable material is used for a film, softness is often limited to conformably cover a non-planar and soft object. Furthermore, to detect high resolution pressure mapping, the number of electrodes drastically increase, resulting in that the sensor is complicated. To address these challenges, this study propose a spider web-inspired pressure sensor design and pressure mapping powered by machine learning.

【 FABRICATION PROCESS 】 Carbon black (CB), polydimethylsiloxane (PDMS), and Ecoflex were mixed to form a printable conductive ink with weight ratio of 7:65:28, respectively. This ink was patterned by a dispenser to form spider structure shown in Fig. 1a. The printed structures were subsequently cured in an oven at 70 °C to obtain a stretchable and flexible pressure sensor. As interconnections, Ag ink was printed to form eight electrode lines, where one is a GND line and others are sensor output lines.

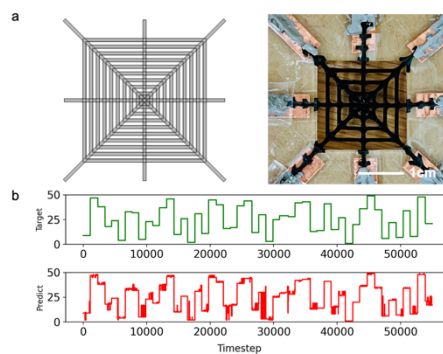


Fig 1.(a) Schematic of the sensor structure (b) Target and prediction results of location of applied pressure. Number means the position of pixel.

【EXPERIMENTAL RESULTS】 The pressure sensing mechanism of the proposed sensor is to measure resistance change based on the deformation of the stretchable mesh structure under applied pressure. This deformation leads to different resistance change behaviors depending on the sensor output lines. Analyzing seven different sensor outputs allows to predict applied pressure values and location by using machine learning. The prediction results were relatively good accuracy with a mean squared error of 0.212 for the applied pressure. Fig. 1b displays the prediction results of applied pressure location, proving that this sensor can predict 7 by 7 pixels using only 7 outputs.

【CONCLUSION】 In this study, a spider web-inspired, mesh-structured pressure sensor was developed for pressure values and distribution monitoring with both stretchability and flexibility capabilities through material optimization and structural proposal. By combining a machine learning algorithm, accurate pressure detection at 49 points using only 7 sensor outputs was successfully demonstrated. In the future, further improvements in the sensor's prediction accuracy will be explored to advance its potential applications in soft robotic sensing systems.

Acknowledgements: This study was partially supported by JST ALCA-Next, JSAP KAKENHI (JP22H00594, JP24H00887, JP25H01134), and the Murata Science Foundation.

A Stretchable ECG Sensor Based on a Kirigami Structure

Hokkaido Univ , Jinyi Wang, Yanpeng Li, Kuniharu Takei.

E-mail: jinyi.wang.h7@elms.hokudai.ac.jp

[Background] Recent advances in stretchable sensors have shown strong potential for health monitoring and medical applications due to their inherent flexibility. For practical use, these sensors must offer both high stretchability to conform to various body shapes and stable performance under deformation even under physical activity such as exercise. To realize these needs, this study developed a highly stretchable electrocardiogram (ECG) sensor with high stretchability to place the ECG electrode on a desired area of a body using a kirigami design.

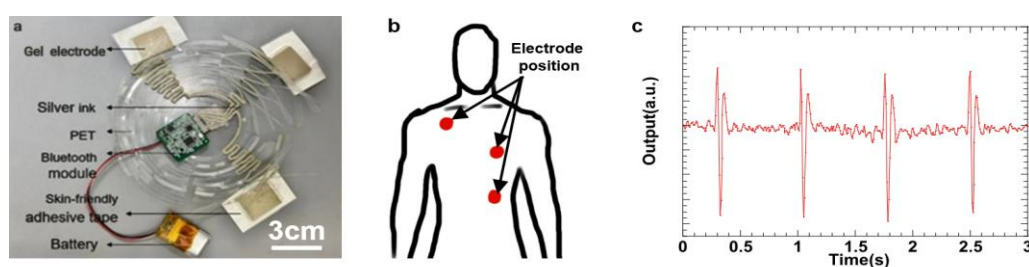


Fig1. (a) Photo of the kirigami-based ECG sensor. (b) Schematic of ECG electrode position. (c) Real-time ECG measurement result.

[Process] A stretchable kirigami structure was fabricated by laser-cutting using a 0.25 μm -thick polyethylene terephthalate (PET) film. Subsequently, a stretchable silver ink was printed onto the PET sheet. A hole was drilled at the sensing point, and silver paste was applied to fill the hole and print the ECG electrodes on the backside. Gel electrode films and medical adhesive tapes were used to make good adhesive on skin. To transmit the ECG signals wirelessly, a Bluetooth module and signal processing circuit chips were connected to the ECG sensor film (Fig. 1a).

[Result] Kirigami-based stretchable ECG electrodes were attached on a subject on specific region as shown in Fig. 1b. Because of highly stretchable structure, electrodes can be stretched out separately up to four times longer than the original length to the desired locations to monitor ECG signal precisely. R, S, T, U waves are clearly monitored via wireless platform (Fig. 1c). Furthermore, repeated tests were conducted, confirming stable signal acquisition even under mechanical strain.

[Summary] In this study, a stretchable ECG sensor was developed through the design of a kirigami structure, and its performance was successfully validated. Future work will explore a variety of kirigami and origami-inspired designs to achieve reduced substrate size and high stretchability while ensuring high signal accuracy, further enhancing the sensor's usability and potential applications in electronic skin systems.

Acknowledgements: This study was partially supported by JST ALCA-Next, JSAP KAKENHI (JP22H00594, JP24H00887, JP25H01134), and the Murata Science Foundation.

液晶性を用いた高速ブレードコートによるバルクヘテロ接合膜の形成と有機光検出器特性評価

Fabrication of bulk-heterojunction films by high-speed blade-coating using liquid crystallinity and evaluation of their organic photodetector characteristics

東京科学大未来研 ○(D)鈴木 一世, 飯野 裕明

Science Tokyo, °Issei Suzuki, Hiroaki Iino

E-mail: suzuki.i.ag@m.titech.ac.jp

有機半導体活性層塗布プロセスにおいて、高速ブレードコート製膜は量産に適した roll-to-roll プロセスに対応し、我々は液晶性を活用することで有機薄膜トランジスタ活性層の 140 mm/s 高速製膜を報告してきた^[1]。一方で有機太陽電池や有機光検出器(organic photo detector, OPD)に用いられるバルクヘテロ接合膜は、製膜速度の増加に伴い、結晶粒の増大と光電変換効率低下が報告されている^[2]。そこで本研究では、スピコート膜において液晶材料の適度な凝集力により高い受光感度が報告された液晶性フタロシアニン誘導体

(8H₂Pc)を用い、高速ブレードコート膜においてスピコート膜と同等の受光感度 0.2 A/W を目指した^[3]。

素子は、PEIE (polyethylenimine)修飾した ITO (indium tin oxide)をカソード電極、MoO₃/Ag 電極をアノード電極として用いた逆構造で作製した。活性層溶液は 8H₂Pc と PC₆₁BM を重量比 1:1 でクロロホルム溶媒に溶かして作製し、室温で製膜速度 140mm/s でブレードコート製膜した。

製膜速度 10 mm/s と 140 mm/s で製膜した非液晶性フタロシアニン誘導体 8OH₂Pc 及び 8H₂Pc 単膜の AFM 像を Fig.1 (a) (b)にそれぞれ示す。非液晶性である 8OH₂Pc をブレードコート製膜した際は製膜速度を 10 mm/s から 140 mm/s に増加した際に結晶粒の増大が確認された。一方で、液晶性である 8H₂Pc の場合は適度な凝集力により高速製膜においても nm スケールのフィラメント構造が維持された。

また、活性層を 140 mm/s ブレードコート製膜して作製した OPD の J-V 特性を Fig.2 に示す。受光感度は 0.22 A/W で、目的としていたスピコート膜での OPD 受光感度と同等の値である。内挿図は AFM 像を示しており、高速製膜でバルクヘテロ接合膜において理想的な nm スケールの結晶粒形状が確認された。

[1] I. Suzuki et al. *Appl. Phys. Express* **17**, 051007, 2024.

[2] X. Zhao et al. *Energy Environ. Sci.* **16**, 1711, 2023.

[3] S. Kabir et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SC1013, 2023.

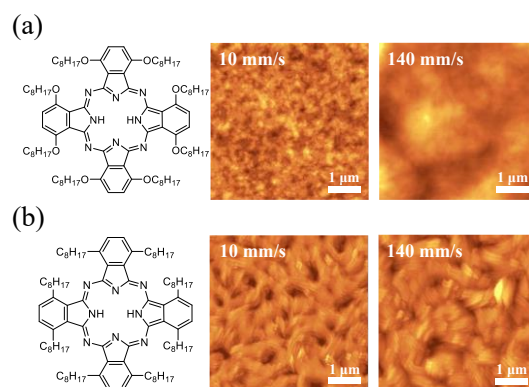


Fig.1 Chemical structures and AFM images of blade-coated (a) 8OH₂Pc and (b) 8H₂Pc at fabrication speed of 10 mm/s and 140 mm/s.

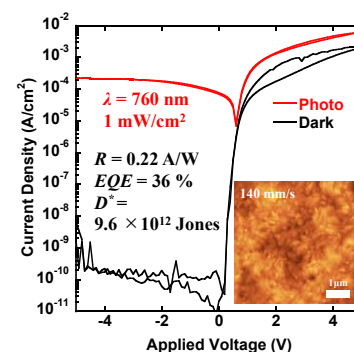


Fig.2 J-V characteristics of 8H₂Pc:PC₆₁BM OPD fabricated by 140 mm/s blade-coated active layer. Inset shows the AFM image of blade-coated bulk-heterojunction active layer.

3D フレキシブルエレクトロニクスによる人工触覚デバイスの開発

3D Flexible Electronics for Development of Artificial Tactile Devices

千葉大院工, [○]土橋武流, 藤井伸太郎, 酒井正俊

Department of Electrical and Electronic Engineering, Chiba University,

Takeru Tsuchihashi, Shintaro Fujii, Masatoshi Sakai

E-mail: sakai@faculty.chiba-u.jp

ロボット義手やヒューマノイドの手が人間の手に近い動作を実現するためには、物体の形状や硬さや表面の手触りなどの触覚情報をリアルタイムに検出して、物の触れ方にフィードバックすることが必要である。本研究では高感度かつ高速に触覚情報をモニタリングできるフレキシブルな 3 次元指型デバイスを目指した。指型デバイスが対象物に接触したときの触覚情報を解析することによって人工触覚を実現する。

本研究では、3D プリンタで造形した柔軟な 3 次元人工指に、導電性粉末材料を用いた歪みセンサを一体化させることによって、物体が人工指に接触したときに生じる人工指表面の歪分布を導電率分布の変化として電気インピーダンストモグラフィ (EIT) により可視化するセンサを構築した。指型構造は、3D CAD で設計したモデルをフレキシブルレジンをを用いて造形したもので、人間の指と同程度の柔軟性を有する。歪みセンサ層には、粒径 20 μm 以下のカーボン粉末および SiO₂ ナノ粒子の混合粉体を用い、接触物体から受けた粉末層の変形により生じる導電率分布の変化を EIT により画像化することによって図 2 を得た。図 2 は 8 mm 離れた 2 本の金属ワイヤの先端で人工指の腹の中央部を同時に接触した場合の導電率分布の変化である。導電率が低下した領域が図 2 の中央部に示されている。10 mm 離れた 2 点で押した場合は 2 点を分離できた。8 mm の場合は 2 点が繋がるものの、異なる 2 点であることは十分見分けられた。5 mm 以下となると、異なる 2 点であることを認識するのは困難であった。このような測定を 2 点弁別能測定といい、現時点での 2 点弁別能は 8 mm 程度と考えられる。人間の指先の 2 点弁別能は約 2 mm と言われていることから、人の指の触覚にはまだ及ばないものの、我々が過去に行った曲面シート状 OTFT アレイ方式の触覚デバイス[1,2]と比較して、空間・時間分解能の点で有利なうえ、より人の指形状に近いリアルな人工指デバイスを作製できる点で優れている、

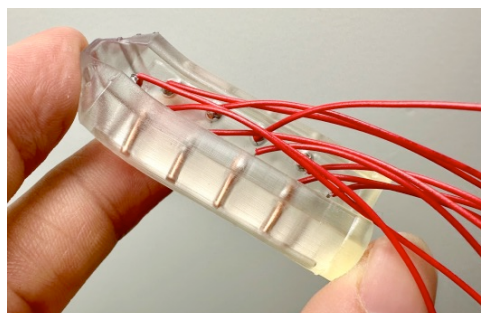


図 1 作製した指型触覚デバイス

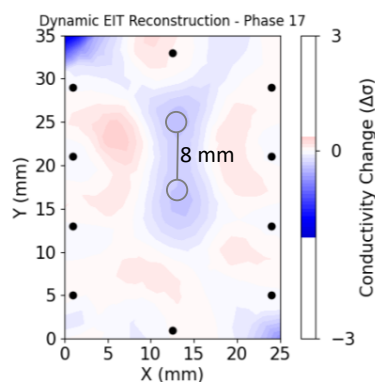


図 2 2 点弁別能 (距離 8 mm) の測定

[1] M. Sakai et al., Physica status solidi A, 1900626 (2019).

[2] M. Sakai et al., Nanoscale Research Letters, 12, 349 (2017).

ヒトの皮膚を模倣した埋め込み型ソフトセンシング機構の開発 Development of an Implantable Soft Sensing System Mimicking Human Skin

山形大院有機¹, 山形大工², 山形大 INOEL³

○(M2)釜野井 捷馬¹, 佐々木 凜空¹, 吉田 潤哉¹, 神谷 衣里¹,
由井 源也², 竹田 泰典³, 関根 智仁^{1,2}

Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ.¹, Fac. of Engineering, Yamagata Univ.², Innovation Center for Organic Electronics (INOEL), Yamagata Univ.³

○Shoma Kamanoi¹, Riku Sasaki¹, Junya Yosida¹, Eri Kamiya¹, Motoya Yui²,
Yasunori Takeda³, Tomohito Sekine^{1,2}

E-mail: t242949m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】ソフトロボットはその柔軟な筐体により将来的に人間と安全に協調して作業できる可能性があるため注目を集めている。近年、その協調動作を実現するために、なかでもロボットハンドに対する触覚付与の研究が活発に行なわれている^[1,2]。従来は、デバイスをハンド表面に貼付する方式が一般的に用いられてきたが、剥離しやすいという課題があった^[3]。これに対し、ロボットのスキン下への埋め込み方式はより機械的安定性を実現できる可能性がある。しかしながら、埋め込み時におけるデバイスの動作特性やセンサ感度などの性能に関しては十分に解明されていない。そこで、本研究ではとくにロボット把持動作において最重要なファクターの一つである温度検出に着目し、熱伝導を精密に制御するためのロボットのスキンについて、金属粒子分散の観点から開発することを目的とする。

【実験】はじめに埋め込み可能なソフト温度センサを作製した。基板に PEN フィルム(膜厚:100 μm)を用い、銀ペーストで対向電極を形成した。感圧層として PEDOT:PSS に界面活性剤(TX-100)と架橋剤(GOPS)を混合した溶液をディスペンサーで印刷した。その後、感圧層の上に封止層として CytopTM を成膜した。さらにロボットのスキンは HTV シリコンを用い、独自に形成した型に流し込むことで作製した。当該シリコン中に銀フレーク(粒径:150 nm)を分散させることで熱伝導性を制御した(Fig. 1)。

【結果・考察】ロボットのスキンに銀フレークを混合することで測定対象物(サンプル)から温度センサまでの熱伝導性を制御することで応答速度向上が確認された。具体的には、サンプルに 30 $^{\circ}\text{C}$ の熱をホットプレートで与えたときの、センサの飽和抵抗変化値までの推移時間に明確な変化が現れることがわかった(Fig. 2)。とくにロボットのスキン単位体積あたり 100 mg の銀フレークを分散させたものは約 15 秒という最速値を示した。当日はより詳細な熱伝導に関する解析結果についても議論する。

【参考文献】[1] E. Hawkes et al *Sci. Robot.*, **6**, eabg6049 (2021). [2] S. Duan et al., *Nano Energy*, **102**, 107665 (2022).[3] T. Thuruthel et al *Sci. Robot.*, **4** 1488(2019).

【謝辞】本研究の一部は、科研費 JP25K01190 および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ある。

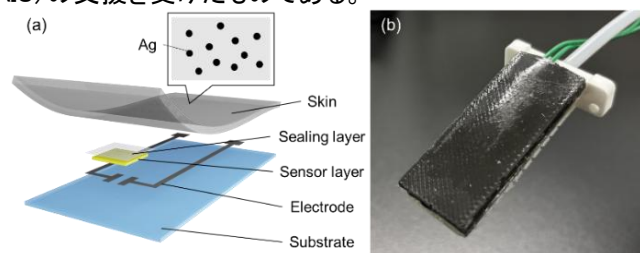


Fig. 1 (a) Schematic cross-sectional illustration of implantable soft robotic sensor. (b) Photo image of implanted device to soft robot hand.

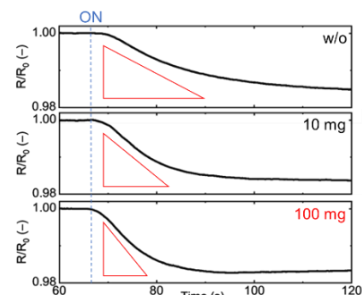


Fig. 2 Resistance change under temperature change .

有機圧力センサの感圧層リサイクルプロセス構築と特性・構造評価

Development of Recycling Process for Flexible Sensors: Characterization and Structural Evaluation

山形大院有機[○](M1)神谷 衣里, 平山 文菜, 吉田 潤哉 釜野井 捷馬, 関根 智仁

Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ.

[○]Eri Kamiya, Ayana Hirayama, Junya Yoshida, Shoma Kamanoi, Tomohito Sekine

Email: tnx46216@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】近年、スマートフォンやAIの急激な普及に伴って、電子廃棄物の増加が世界的な問題となっている。これに伴い、電子部品の適切なリユース・リサイクルを基軸技術とする持続可能なシステム開発が進められている^[1]。特に、フレキシブルデバイスに着目した場合、基板や電極など単層に関するリサイクルは議論されているが、活性層を含めたデバイス全体に関する方法論に対する知見は少ない^[2]。そこで、本研究では、有機圧力センサについてリサイクル性のある感圧層材料の選択とそのプロセス前後における特性・構造評価を行ったので報告する。

【実験】ガラス基板上にPVA溶液(PVA: 14 wt%, 純水: 86 wt%)をスピコート法で成膜し80℃で1時間焼成した。その後、対向電極として銀ナノワイヤ溶液(IPA溶媒)をドロップキャスト法で成膜し70℃で1時間焼成した。最後にMXene(50 wt%)とSEBS(10 wt%)、トルエン(40 wt%)の複合溶液をステンシル印刷し、120℃で1時間焼成した。さらに、当該デバイスを水に浸漬し基板を溶解することで、基板と電極、感圧層をそれぞれ分離した。取り出した感圧層にSEBSとトルエンを混合することで再度感圧層溶液として調整した。これを80℃、200 rpmで10分間加熱撹拌を行い、再度成膜することで圧力センサを作製した(Fig. 1)。

【結果・考察】作製したセンサに垂直圧力(62.5 kPa)を印加しリサイクル前後の抵抗値変化率を測定した(Fig. 2)。作製直後のセンサの変化率が約0.05であった。それに対してリサイクル後は約0.02であり、性能が低下することが明らかになった。また、リサイクル前後の感圧層の断面SEM(Fig. 3)より、当該プロセスによりMXeneが凝集することが分かった。当日は、より詳細な材料凝集とデバイス特性の関係性について議論する。

【参考文献】[1] Hailian Liu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **15**, 44554-44562(2023).[2] Nesbah Ahmad et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **17**, 17316-17329(2025).

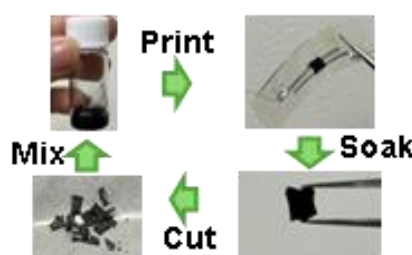


Fig. 1 Recycle process of the pressure sensor.

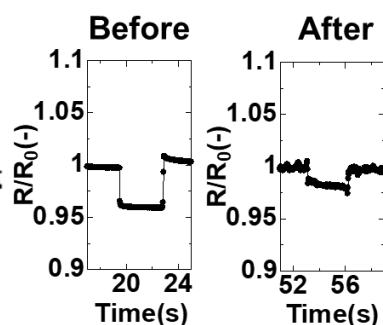


Fig. 2 Change in resistance before and after recycling.

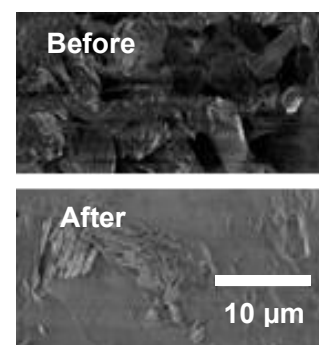


Fig. 3 Cross-section SEM: Pre/Post recycling.

電気ノイズ解析による分子膜評価

Analysis of Molecular Films through Electrical Noise Measurement

北大院総化¹, 北大院理² ○ (M1) 本田 悠透¹, 今枝 佳祐², 龍崎 奏², 上野 貢生²

Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.¹, Fac. Sci., Hokkaido Univ.²

○Yuto Honda¹, Keisuke Imaeda², Sou Ryuzaki², Kosei Ueno²

E-mail: ryuzaki@sci.hokudai.ac.jp

通常、電気計測においてノイズは排除すべきものとして捉えられるが、電気ノイズには通過してきた媒体における電荷輸送に関する情報が含まれているため、媒体情報の新たな解析手法として近年注目が集まっている。特に、電子デバイスの内部欠陥を簡便かつ非破壊的に評価する技術やセンシング技術としての応用が期待され、盛んに研究が行われている。例えば、シングルのカーボンナノチューブの電気伝導特性において、その表面に分子が吸着することで電気ノイズが変化することが報告されている¹⁾。しかしながら、これまでの方法はサンプルの作製に困難が伴うなどの理由から、簡便性が低いという問題点があった。そこで、本研究ではより簡便な方法として、分子膜に直接電圧を印加することによる電気ノイズの測定を試みた。この方法は測定対象が導電性の分子でない限り電流値が非常に小さくなってしまうため、通常の方法では測定が困難である。しかし、本研究ではシングルnmレベルで制御された金ナノギャップ電極を用いることで可能な限り電流値のS/N比を上げ、さらにサブpAの分解能を持ち、1 MHzの帯域幅で電流計測が可能な独自の計測系を用いることによって、分子膜を流れる電気ノイズの解析を試みた。

金ナノギャップはガラス基板上に電子ビームリソグラフィ/リフトオフ法によって作製した。作製したナノギャップのSEM像は図(a)、(b)の通りであり、作製後にフォトリソグラフィーによって図(c)、(d)に示すような電極を作製し、電極とナノギャップを電氣的に接続した。続いて測定対象となる分子をスピンコートまたはドロップキャストによって電極間にトラップし、定電圧における電流値を測定した。その後、得られた電流値をフーリエ変換し、周波数ごとのノイズ強度を解析することで、分子膜の電気ノイズ解析を行った。また、同一の測定系において二次元材料である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) の識別および評価を試みた。データの詳細については当日報告する。

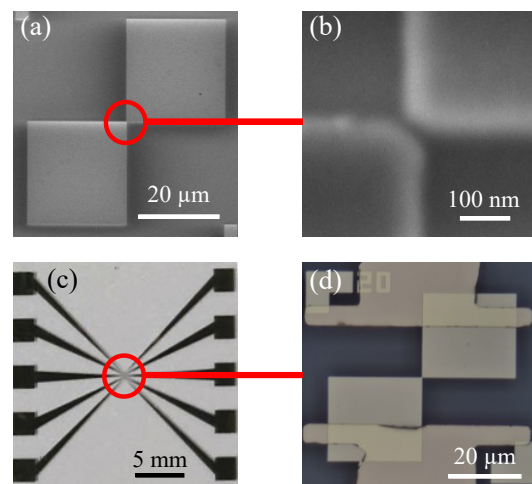


Fig. (a), (b) SEM images of the Au nanogap. (c) Photograph of the measurement sample. (d) Optical microscope image of the measurement sample.

参考文献 1. A. Setiadi, et al., *Nanoscale*, **2017**, 9, 10674-10683.

n-DMBI を用いた n 型 CNT/ペロブスカイト複合系の作製

Fabrication of n-type CNT/perovskite composite yarns with n-DMBI doping

奈良先端大, [○](M2) 田中 啓喜, Aghnia Dinan Maulani Heriyanto,

福澤 亮太, 辨天 宏明, 中村 雅一

NAIST, [○]Hiroki Tanaka, Aghnia Dinan Maulani Heriyanto,

Ryota Fukuzawa, Hiroaki Benten, Masakazu Nakamura

E-mail: tanaka.hiroki.te2@naist.ac.jp

カーボンナノチューブ (CNT) 紡績糸は優れた電氣的・機械的特性を持ち、ウェアラブル熱電変換デバイスのための有望な材料候補の一つである[1]。CNT 紡績糸の実用化においてその高い熱伝導率が課題となっていたが、我々は CNT バンドル間に 2 次元ハイブリッドペロブスカイトを挿入した CNT/ペロブスカイト複合系を作製することで、熱伝導率を低下させられることを報告してきた[2, 3]。これまでは作製が容易な p 型複合系についてのみ報告してきたが、熱電変換デバイスの定番である π 型構造を作製するためには p 型と n 型両方の糸が必要であることから、複合糸の n 型化は極めて重要である。そこで本研究では、大気中でも安定な n 型ドーパントとして知られている n-DMBI を用いて、CNT/ペロブスカイト複合糸の n 型ドーピングを行った。

CNT にグリセリンを加えて圧搾し、タウロデオキシコール酸ナトリウム水溶液と混合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、引き上げて乾燥させることで CNT 紡績糸を作製した。作製した糸を PbI_2 溶液、有機カチオン溶液に順次浸漬することで複合糸を作製した。最後に、複合糸を n-DMBI 溶液に浸漬することで、n 型ドーピングを試みた。

Fig. 1(a)に溶液中 n-DMBI 濃度に対する CNT/ペロブスカイト複合糸のゼーベック係数の変化を示す。n-DMBI の濃度が 20 wt%以上のときにゼーベック係数が負の値となり、n 型化が確認された。また、Fig. 1(b)に大気中でのゼーベック整数の変化を示す。n-DMBI の濃度が 20 wt%では、大気暴露後数時間で p 型に戻ってしまっていたが、30 wt%では一日、40 wt%では三日間 n 型を保持した。

講演では、ドーピング量をさらに増やすことによってどこまで大気安定化できるかについて議論する。

[1] M. Ito et al., J. Mater. Chem. A 5, 12068 (2017).

[2] 平井他, 2023 年秋季学術講演会, 22a-P03-15.

[3] 近藤他, 2024 年秋季学術講演会, 20a-B6-9.

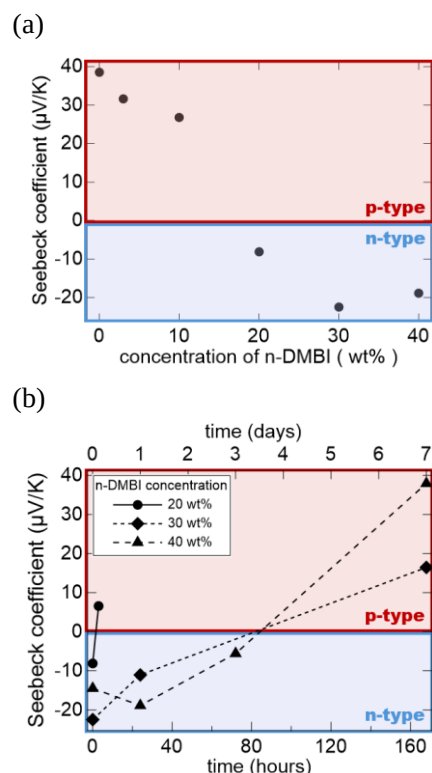


Fig.1 (a) Seebeck coefficient of CNT/perovskite composite yarns vs n-DMBI concentration. (b) Variation of the Seebeck coefficient under air.

有機 WGM 共振器において発光増幅のエネルギー閾値が高くなる起源

Origin of high energy threshold for light amplification in organic WGM resonators

兵庫県大院理¹, 兵庫県大院工² ○(M2) 今田 和希¹, 宮本 晟那¹, 横松 得滋², 小簗 剛¹

Grad Sch. Sci., Univ. Hyogo.¹, Grad Sch. Eng., Univ. Hyogo.²,

○Kazuki Imada¹, Seina Miyamoto¹, Tokuji Yokomatsu², Takeshi Komino¹

E-mail: ri24z005@guh.u-hyogo.ac.jp

【背景・目的】我々は、有機薄膜を用いたウィスパーリングギャラリーモード (WGM) 共振器を用いて、発光強度を増幅する萌芽的なデバイスに関する研究を行っている。WGM 共振器を用いて発光増幅を発現させる場合、そのエネルギー閾値は一般的なスラブ型導波路におけるエネルギー閾値よりも高くなる傾向がある [1,2]。この傾向の起源を探るため、WGM 共振器における発光増幅のエネルギー閾値の定式化を行った [3]。

【実験】フォトリソグラフィーを用いてガラス基板上にマイクロディスクのアレイ構造 (直径 3-10 μm 、高さ 1 μm) を作製した (Fig. 1)。その上から青色レーザー分子である terfluorene の薄膜を蒸着成膜し、WGM 共振器を作製した。Terfluorene 薄膜側から 5 ns の Nd:YAG パルス励起光 (355 nm) を照射し、励起光強度を徐々に上げながら発光スペクトルを取得した。

【結果】励起光強度が発光増強のエネルギー閾値に達すると、WGM の共鳴波長において発光スペクトルが先鋭化した (Fig. 2)。計算により求めたエネルギー閾値が実験結果を再現したことから、定式化の妥当性を確認した。さらに、この式を利用した解析から、WGM 共振器の外縁部における平滑性が不完全であるために光散乱が起こり、Q 値が低下することでエネルギー閾値が高くなることを明らかにした [3]。

【謝辞】本研究は、科研費 (23K04881)、日本板硝子材料工学助成会、中西奨学会の研究助成により実施されたものである。

【参考文献】

- [1] H. Lin et al., Organic Electronics, 8, 189–197 (2007).
- [2] M. Takaishi et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 62, 10796-10803 (2024).
- [3] K. Imada et al., Phys. Rev. A, 111, 043530 (2025).

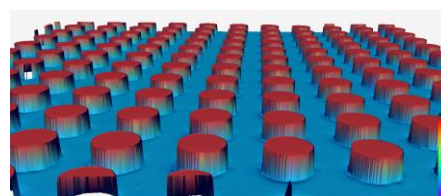


Fig. 1. Typical 3D image of 10- μm -diameter microdisks generated from the white light interferometry.

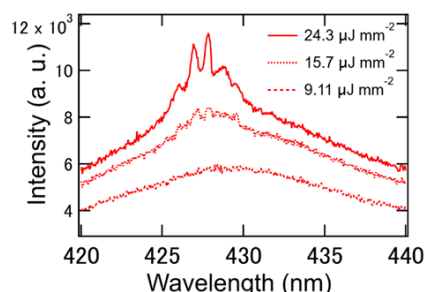


Fig. 2. Typical photoluminescence spectra of the 3- μm -diameter WGM microcavity.

有機/金属薄膜から成るマイクロディスク型 WGM 共振器 を用いた表面プラズモンによる発光増幅

Photoluminescence amplification by surface plasmon in microdisk WGM resonators
fabricated from organic/metal thin films

兵庫県大院理¹ [○](M1)宮本 晟那¹, 小簀 剛¹

Grad. Sch. Sci., Univ. Hyogo.¹, [○]Seina Miyamoto¹, Takeshi Komino¹

E-mail: ri25a027@guh.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】一般的な有機薄膜デバイスでは、電極材料として用いられる金属薄膜表面の伝搬型表面プラズモン (SPP) による励起子消光が生じる。励起子消光が生じる原因は、SPP が励起子のエネルギーを吸収し、励起子サイトから離れ去りつつ、SPP 自身も消衰することである。そこで我々は、SPP を励起子の近傍に局在化させるために、Whispering gallery mode (WGM) 共振器を用いることを着想した。最近、金属薄膜を含む直径 20 μm のビーズ型 WGM 共振器を用いて、励起子消光を抑制することに成功した [1]。本研究では、共振器の形を光学解析が容易なディスク型とし、さらに直径を 10 μm 以下と小さくすることにより、独自のプラズモニック WGM 共振器において SPP による消光抑制のみならず発光増幅を発現させることを試みた。

【実験・シミュレーション】フォトリソグラフィを用いてガラス基板上に直径 3~10 μm のマイクロディスクのアレイ構造をそれぞれ作製した。その上から金属層 (Al)、スペーサー層 (SiO_2)、発光層 (terfluorene) の順に成膜することで WGM 共振器を作製した (Fig. 1 (a))。この WGM 共振器を用いて発光特性を測定した。また、波動光学計算ソフト COMSOL[®]を用いた光学シミュレーションの結果から光学解析を行った。

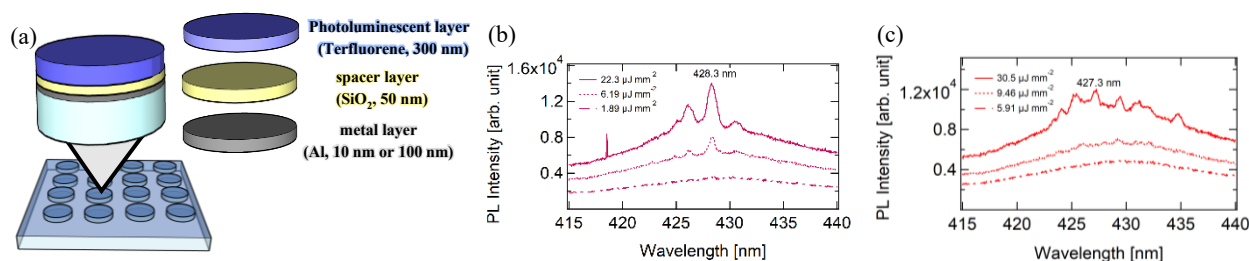


Fig. 1 (a) Schematic of WGM resonator. (b, c) Dependence of the photoluminescence spectrum on the excitation intensity (b) with 10 nm of aluminum and (c) without metal.

【結果】励起光強度を徐々に上げていくと、WGM のピーク波長において ASE による発光強度の増大が見られた。特に Al 10 nm を含む共振器において、金属層を含まない参照試料よりも ASE が発現する閾値が低くなった (Fig. 1 (b), (c))。この結果は、本研究で用いた WGM 共振器において、金属を含むときの方が発光増幅が得られやすくなったことを示している。講演では、金属を含む構造における ASE 閾値低減の機構について議論する。

【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, 加藤科学振興会, 日本板硝子材料工学助成会、中西奨学会の研究助成により実施されたものである。

【参考文献】 [1] Takaishi et al., PCCP, 26, 10796 (2024).

ポラリトン状態を利用したキラルペロブスカイトにおける円偏光発光の掌性制御

Handedness control of circularly polarized luminescence in chiral perovskites via polariton states

京都工芸繊維大工¹, 京都大工², Univ. Heidelberg³ ○(M1) 村中 俊介¹, 岡田 大地¹,

権 正行², 田中 一生², Shangpu Liu³, Felix Deschler³, 山下 兼一¹

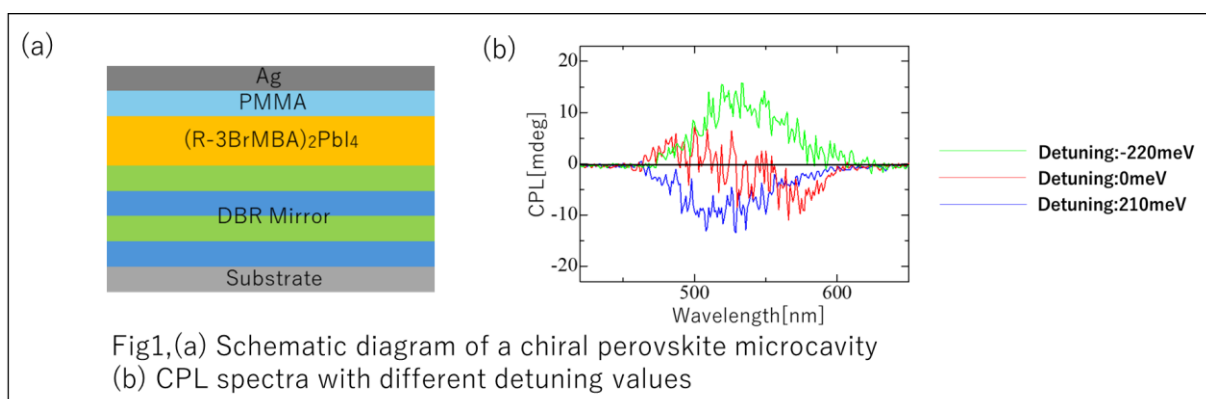
Kyoto Inst. Tech.¹, Kyoto Univ.², Univ. Heidelberg³, °S. Muranaka¹, D. Okada¹,

M. Gon², K. Tanaka², S. Liu³, F. Deschler³, and K. Yamashita¹

E-mail: m25621027@edu.kit.ac.jp

【はじめに】ポラリトンは励起子と光子の強結合により形成される準粒子である。電子のような荷電粒子とは異なり、中性粒子であることから、クーロン相互作用等の電荷散乱の影響を受けないため、安定したスピン情報の媒体として期待されている。¹ 一方、キラルペロブスカイトは、2次元ペロブスカイトの高い励起子安定性と、キラリティ由来のスピン選択性を併せ持ち、円偏光発光を示すことが知られている。² このような材料を用いることで、外部磁場や光学的異方性なしに、自発的なスピン不均衡励起状態の形成を介して、スピン偏極ポラリトン(円偏光ポラリトン)の形成の実現が期待できる。しかしながら、キラル半導体による円偏光ポラリトンの評価例はこれまでにない。本研究では、キラルペロブスカイトを用いた円偏光ポラリトンの実現と制御を目指し、励起子・光子の混成度を変調することで円偏光特性の制御を試みた。

【実験・結果】本研究で作製した微小共振器の構造を図 1a に示す。活性層としては、(R-3BrMBA)₂PbI₄ を用いた。DMF に溶解した前駆体溶液を DBR ミラー上にスピコート法で製膜した後、PMMA にてコーティングを行なった。その後、真空蒸着法により銀を蒸着することで、トップミラーを製膜し、共振器構造を作製した。共振器長の調整は、キラルペロブスカイト前駆体溶液および PMMA の濃度、また、スピコートの回転数を変えることによって行った。図 1b は微小共振器の共振器長を調整し、デチューニングレベルをそれぞれ、負、ゼロ、正の値と調整した際のポラリトン状態における CPL スペクトルを示している。この結果は、外部磁場の印加や、光学的異方性の付与をすることなしに、共振器長という簡便なパラメータで、円偏光の向きが変化していることを示している。また、発光の非対称性係数 g_{CPL} はそれぞれ 2.69×10^{-3} , 8.58×10^{-5} , -1.95×10^{-3} の値を示し、円偏光発光の向きの変化が定量的に確認された。



1. Y. Shi *et al.*, *Nat. Mater.*, 2025, 24, 56-62
2. J. Ma *et al.*, *ACS Nano*, 2019, 13, 3659-3665

CsPbBr₃平面トラップサイトにおける室温ポラリトン凝縮特性Room-temperature polariton condensation in CsPbBr₃ planar traps京都工芸繊維大学工¹ ○井上翔陽¹、小倉大暉¹、岡田大地¹、高橋駿¹、山下兼一¹Kyoto Inst. Technol.¹ ○T. Inoue¹, T. Ogura¹, D. Okada¹, S. Takahashi¹, and K. Yamashita¹

E-mail: m25621038@edu.kit.ac.jp

【はじめに】微小共振器中で光子と励起子が強結合することによって、共振器ポラリトンという準粒子が形成される。特に共振器の活性層に CsPbBr₃ を用いた共振器ポラリトンは、大きな励起子束縛エネルギーと光子性に由来する非常に小さな有効質量によって室温でボーズ・アインシュタイン凝縮 (BEC: Bose-Einstein Condensation) を起こす。[1]このポラリトンの BEC 特性を詳細に調査するため、本研究では CsPbBr₃ 単結晶におけるポラリトンの非トラップ状態とトラップ状態の2状態で BEC を実証し、それぞれの凝縮閾値について検討する。なお、当トラップ状態形成の起源については現在検証中であるが、高パワー励起による CsPbBr₃ 結晶に局所的な格子の歪みや、その屈折率分布の歪みに対応する局所的なポテンシャル勾配に起因すると推察される。

【実験・結果】本研究で使用したマイクロキャビティには、反射帯域が 500 nm, 550 nm を中心とする分布ブラッグ反射鏡 (DBR) をそれぞれトップ、ボトムミラーとし、中間活性層に CsPbBr₃ ペロブスカイト結晶を用いた。CsPbBr₃ 結晶は、アンチソルベント法とキャストキャッピング法を組み合わせ、両 DBR の間に結晶成長させた。励起光には波長 355 nm のパルスレーザを使用し、フォトルミネッセンス光に対しフーリエスペースイメージング法を用いて、波数空間でのポラリトン分散及び凝縮を分光器で直接測定した。まず、励起光を対物レンズを通してサンプルに入射し、局所的な発光のない状態でのポラリトン生成と 106 μJ/cm² 付近を励起光強度の閾値とした凝縮を観測した。次に、発光が局在している状態での発光を解析し、これがポラリトン発光であると同定した。さらに、閾値 42.4 μJ/cm² での凝縮という、非トラップ状態の半分以下の励起光強度でのポラリトン凝縮を達成した。これは、空間的な閉じ込めが強化されたことによるポラリトン密度の向上による寄与であると考えられる。

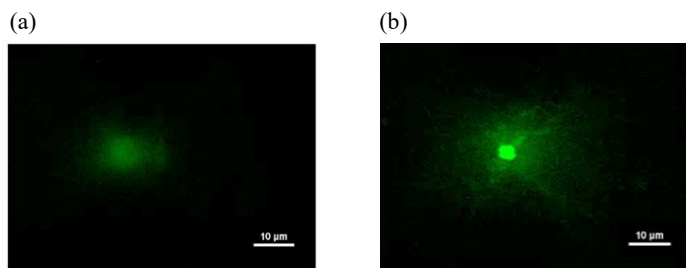


Fig.1 発光プロファイル (a) 非トラップ状態, (b) トラップ状態

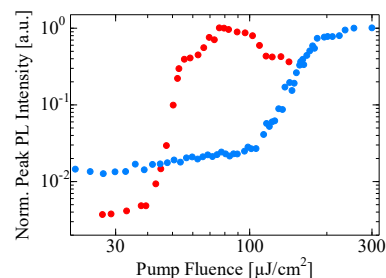


Fig.2 発光の励起光強度依存性

[1] S. Ghosh, R. Su, J. Zhao, A. Fieramosca, J. Wu, T. Li, Q. Zhang, F. Li, Z. Chen, T. Liew, D. Sanvitto, and Q. Xiong: Microcavity exciton polaritons at room temperature, *Photon. Insights*, 1 (2022) R04.

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

[7p-N307-1~10] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[7p-N307-1]

[第58回講演奨励賞受賞記念講演] 電氣的にスイッチング可能な有機液滴レーザーの開発とフルカラーレーザーディスプレイへの応用

○加藤 雅都¹、宮川 順乃介¹、野口 俊一郎¹、高田 尚樹²、馬場 宗明²、Jer-Shing Huang³、Ankit Kumar Singh³、山本 洋平¹、山岸 洋¹ (1.筑波大数理物質、2.産総研、3.ライブニッツ光研)

[7p-N307-2]

機械学習と分子シミュレーションによるp型有機半導体の単結晶構造予測

○關 拓和¹、篠崎 雄大¹、佐藤 俊輔²、伊藤 良将¹、竹谷 純一^{3,4}、岡本 敏宏⁵、渡辺 豪⁶ (1.北里大院理、2.北里大理、3.東大院新領域、4.物材機構、5.科学大物質理工、6.北里大未来工)

[7p-N307-3]

鉄フタロシアニン骨格を持つ有機二次元ポリマーの電子構造

○磯部 桃花¹、大井 裕翔¹、岸川 莉子¹、小澤 健一²、金井 要¹ (1.東理大創域理工、2.KEK物構研)

[7p-N307-4]

コバルトフタロシアニンポリマーの合成と物性評価

○森下 玄寛¹、磯部 桃花¹、阿部 史也¹、大貫 良輔¹、吉岡 伸也¹、金井 要¹ (1.東理大創域理工)

[7p-N307-5]

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーナノ結晶における結晶サイズに起因する量子効果の量子化学計算

○(M1)西谷 魁琉¹、水野 斎¹、下位 幸弘^{2,3}、松本 公久¹ (1.富山県立大、2.筑波大院数物、3.筑波大量子スピン研)

[7p-N307-6]

Improved Electrical Characteristics of Reprocessed Self-Doped PEDOT for OECT Applications

○Ruifeng Xu¹, Kento Yamagishi¹, Takao Someya¹, Tomoyuki Yokota¹ (1.UTokyo)

[7p-N307-7]

PHI/PVA複合材料のニューロモルフィックデバイスへの応用

○奥 伊吹¹、和泉 龍成¹、若山 裕²、早川 竜馬²、金井 要¹ (1.東理大創域理工、2.物材機構)

[7p-N307-8]

可視光と近赤外光を選択的に検出可能な積層有機光検出器の開発

○(M2)栗倉 幸¹、甚野 裕明^{1,2}、多川 友作¹、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大院工、2.JAXA宇宙研)

[7p-N307-9]

回転型 Kelvin Probe を用いたドナー/アクセプター積層界面における CT 形成深さの推定

○(M1)秋月 海翔¹、亀山 真奈¹、安達 千波矢^{1,2} (1.九大 OPERA、2.九大 WPI-I²CNER)

[7p-N307-10]

切り紙構造を持つ折り畳み可能な有機光検出器

○(M1)見附 昂紀¹、小泉 真理¹、立花 勇太郎¹、高桑 聖仁¹、多川 友作¹、山岸 健人¹、岩瀬 英治²、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大工、2.早大理工)



電氣的にスイッチング可能な有機液滴レーザーの開発とフルカラーレーザーディスプレイへの応用

Electrically Switchable Organic Droplet Laser for Full-color Laser Display

筑波大数理¹, 産総研², ライプニッツ光研³

○(DC)加藤 雅都¹, 宮川 順乃介¹, 野口 俊一郎¹, 高田 尚樹², 馬場 宗明²,
Jer-Shing Huang³, Ankit Kumar Singh³, 山本 洋平¹, 山岸 洋¹

Univ. Tsukuba¹, AIST², Leibniz IPHT³

○(DC)Masato Kato¹, Junnosuke Miyagawa¹, Shun-ichiro Noguchi¹, Naoki Takada², Soumei Baba²,
Jer-Shing Huang³, Ankit Kumar Singh³, Yohei Yamamoto¹, Hiroshi Yamagishi¹

E-mail: s2530111@u.tsukuba.ac.jp

研究背景

有機ELディスプレイを超えた色再現度・輝度を実現するための次世代の表示デバイスとして、レーザーディスプレイの開発が注目を集めつつある。現在主流の無機半導体技術では多色化や大型化に大きなハードルが存在し、未だに実現されていない。一方、有機材料からなるレーザー光源は、優れた波長制御性、低コストで簡易な製造プロセスにより、無機材料の課題を解決しうが、電流励起や外場制御の面で課題が残っている。近年本研究室では室温・大気中で安定な有機液滴レーザーを開発した。これは、直径 30 μm のイオン液滴と色素を用いた色素レーザーで、液体のため外場応答性が高い。光励起型のレーザーであるため本来はディスプレイへの応用が難しいものの、液滴レーザーの電場応答変形を利用することでこの困難を克服できるのではないかと着想し、本研究を展開した。

結果・考察

液滴レーザーに電場を印加すると、発光スペクトルにおけるレーザーピークが抑制される挙動が観察された。実験的な解析と計算的なモデルとの対比から液滴が真球から楕円状に変形していることが判明し、これはFDTDシミュレーションの結果とも一致した。電場による液滴レーザーのスイッチング挙動は繰り返し動作可能であるとともに、画像でも消光が確認できるほど明瞭であった。また、2x3の液滴アレイデバイスを作製し、個々の液滴レーザーの電場スイッチングに成功した。さらに、液滴に添加する色素を変えることでRGBの液滴レーザーアレイを作製し、レーザーディスプレイへの応用を実証した。

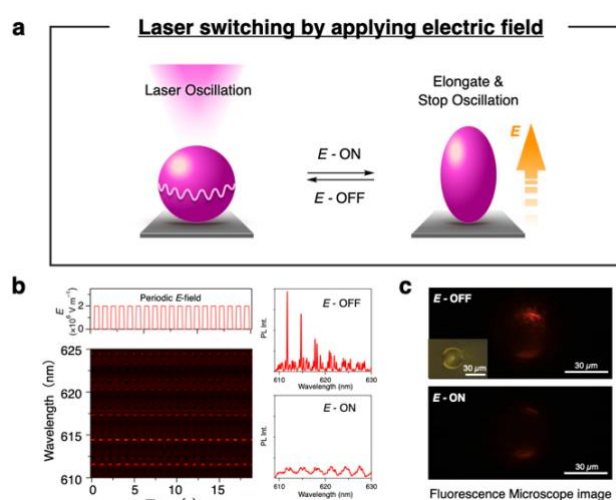


Fig.1. (a)Schematic representations of droplet deformation by electric field. (b,c) PL switching and fluorescence microscope image with periodic E -field

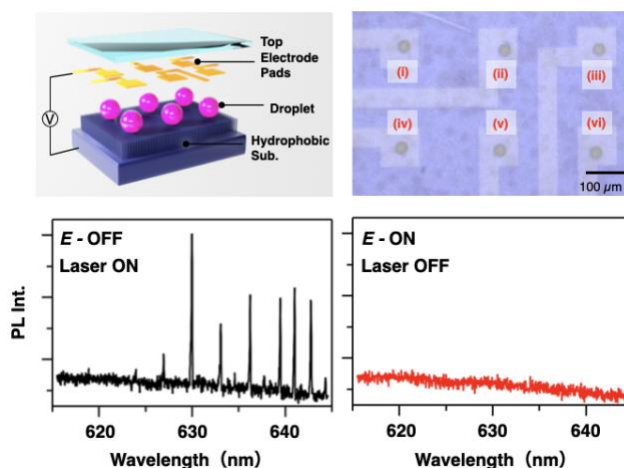


Fig.2. Fabrication of droplet laser array device and individual droplet laser switching by electric field

[1] M. Kato, J. Miyagawa, S. Noguchi, N. Takada, S. Baba, S. Someya, K. A. Singh, J. S. Huang, Y. Yamamoto, H. Yamagishi, "Optically pumped and electrically switchable microlaser array based on elliptic deformation and Q-attenuation of organic droplet oscillators.", *Adv. Mater.* **2025**, 37, 2413793

機械学習と分子シミュレーションによる p 型有機半導体の 単結晶構造予測

Prediction of Single Crystal Structures of p-Type Organic Semiconductors Using Machine Learning and Molecular Simulations

北里大院理¹, 北里大理², 東大院新領域³, 物材機構⁴, 科学大物質理工⁵, 北里大未来工⁶
 ○(D) 關 拓和¹, 篠崎 雄大¹, 佐藤 俊輔², 伊藤 良将¹, 竹谷 純一^{3,4}, 岡本 敏宏⁵, 渡辺 豪⁶
 Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.¹, Sch. of Sci., Kitasato Univ.², Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of
 Tokyo³, NIMS⁴, Sch. of Mater. and Chem. Tech., Science Tokyo⁵, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁶,
 ○Takuya Seki¹, Yudai Shinozaki¹, Shunsuke Sato², Ryosuke Ito¹, Jun Takeya^{3,4},

Toshihiro Okamoto⁵, Go Watanabe⁶

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や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に p 型有機半導体の結晶構造予測^[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て、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、複数の p 型有機半導体について PXRD スペクトルが実験で報告されている結晶構造と類似している構造まで絞り込んで予測できる可能性を見出しており、その詳細については当日報告する。

[1] S. Kumagai, T. Okamoto *et al.*, *Acc.Chem. Res.* (2022).

[2] T. Seki, G. Watanabe *et al.*, *ChemRxiv* (2024).

[3] 渡辺 豪 他, 特開 2024-004296, 2022-0628.

Self-made molecular library : 210 molecules

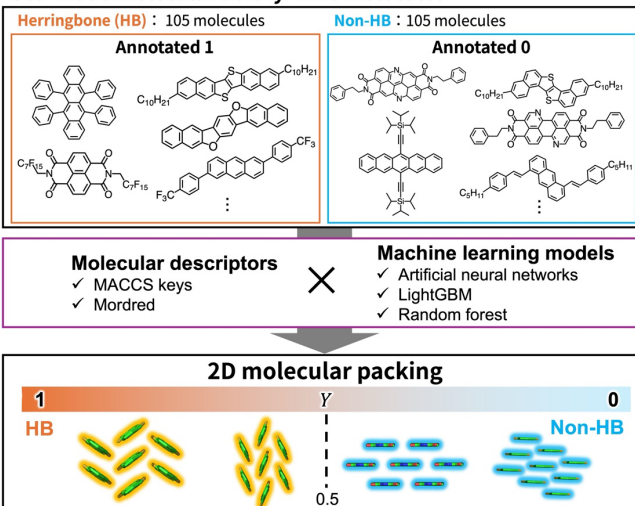


Fig. 1 Schematic representation of this study for classifying the type of 2D molecular packing of organic semiconductors using the self-made library.

鉄フタロシアニン骨格を持つ有機二次元ポリマーの電子構造

Electronic Structures of Fe-Phthalocyanine-Based Metal-Organic-Framework

東理大創域理工¹, KEK 物構研² ○(D1)磯部 桃花¹, (M2)大井 裕翔¹, (M1)岸川 莉子¹,
小澤 健一², 金井 要¹

Tokyo University of Science¹, IMSS, KEK²

○Momoka Isobe¹, Hiroto Oi¹, Riko Kishikawa¹, Kenichi Ozawa², Kaname Kanai¹

E-mail: 6225701@ed.tus.ac.jp

金属フタロシアニンポリマー (MPc-MOF: 図 1(a)) は、金属フタロシアニン (MPc) が正格子子状に連結した構造を持つ二次元ポリマーであり、1 eV 以下の微小なエネルギーギャップを持つ半導体になることが予想されている^[1]。また、MPc-MOF は、フェルミ準位近傍のエネルギーバンド構造にフラット・バンドとディラック・バンドを持つディラック物質の性質を示すと考えられている^{[2][3]}。さらに、MPc-MOF は、その特異な電子構造に由来してトポロジカル相などのエキゾチックな状態を示す可能性も指摘されており、近年注目を集めている^{[2][3]}。以上から、MPc-MOF は新たな電子機能性・磁性材料として、幅広い分野への応用が期待されている。

前回、我々は、FePc-MOF と CuPc-MOF の合成、及び結晶構造と化学状態、磁性について報告した^[4]。特に、FePc-MOF と CuPc-MOF が低温において反強磁性的な相互作用を示すことを議論した^[4]。今回、本研究では、FePc-MOF (図 1(b) の TEM 像) の電気特性と電子構造の観測を行った。まず、電気特性の実験の結果、FePc-MOF は FePc と比べて約 10^4 倍、前駆体である FePc(CN)₈ と比べても約 10^3 倍電気伝導度が向上することがわかった。これは、FePc-MOF が微小なエネルギーギャップを持つことに加え、極めて高い移動度を示すディラック・バンドを有することと矛盾しない結果である。さらに、本研究では、放射光を用いた光電子分光の測定(フォトンファクトリー, BL-28A)により FePc-MOF の状態密度の直接観測にも成功した。観測された光電子スペクトルは、密度汎函数法によるエネルギーバンド計算の結果で良く説明される。講演では FePc-MOF の電子構造について、実験、理論の両面から、より詳細な議論を行う予定である。

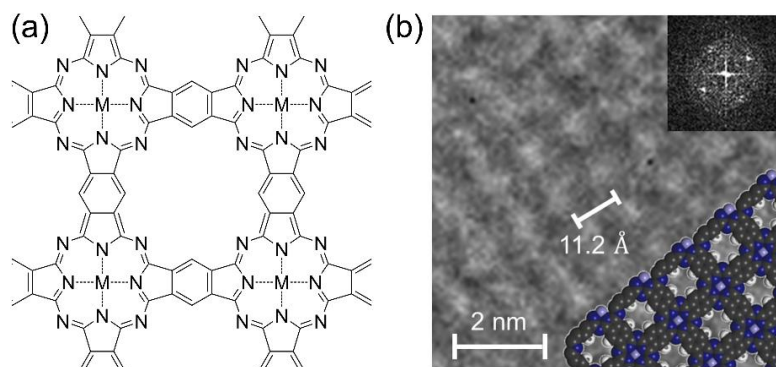


Figure1. (a) Molecular structure of MPc-MOF. (b) Transmission electron microscopy (TEM) image and molecular structure of FePc-MOF. The inset shows fast Fourier transform (FFT) images of the TEM image.

[1] J. Zhou *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15113–15119 (2011). [2] W. Jiang *et al.*, *Nano Lett.*, **20**, 1959–1966 (2020).

[3] Y. Zhang *et al.*, *Chem. Sci.*, **15**, 5757–5763 (2024). [4] 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 16a-K406-9.

コバルトフタロシアニンポリマーの合成と物性評価

Synthesis and characterization of Co-phthalocyanine-based
metal organic framework

東理大・理工物理 ○(M1)森下 玄寛, (D1)磯部 桃花, (M2)阿部 史也
大貫 良輔, 吉岡 伸也, 金井 要

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,

○ Norihiro Morishita, Momoka Isobe, Fumiya Abe,

Ryosuke Ohnuki, Shinya Yoshioka, Kaname Kanai

E-mail: 6225531@ed.tus.ac.jp

金属フタロシアニン(MPc)は中心に金属を含む環状化合物であり、その中心金属や末端の官能基を変えることで、その物性を変化させることができる。特に、中心に取りうる金属原子は70種類以上と非常に多くの選択肢があり、目的に応じた分子設計が可能である。そして、そのMPcを基本単位として、正方格子状に重合した2次元ポリマーがMPc-MOFである。MPc-MOFのエネルギーバンド構造は、中心金属の種類に関わらず、ディラックバンドに由来する線形的なバンド分散が見られること、局在性の高いフラットバ

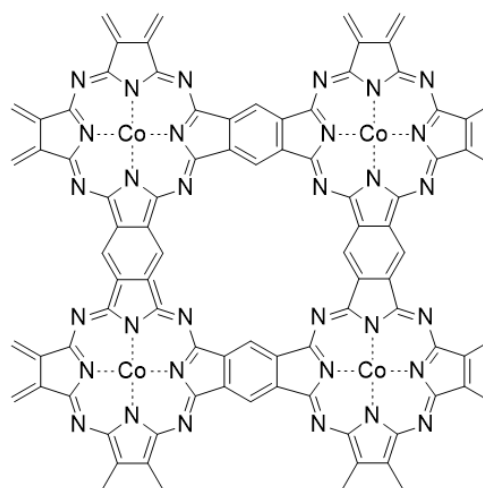


Figure1. Molecular structure of CoPc-MOF

ンドを持つこと、数百 meV の微小なエネルギーギャップを持つことが先行研究によって報告されている。^{[1],[2]}また、金属の種類によって、強磁性や反強磁性的な磁気的相互作用を持つことも予測されている。^[3]そのため、MPc-MOF は新たな電子材料・磁性材料として期待されるが、先行研究で報告された MPc-MOF は結晶性が低く、その基本的性質の評価もほとんど行われていないのが現状である。そこで本研究では、骨格中心に Co(II)が配位した CoPc-MOF (Fig. 1)を合成した。講演では、その基本的な構造や磁性、電気特性などの基礎物性について詳細な議論を行う。

[1] W. Jiang, *et al.*, *Nano Lett.*, **20**, 1959–1966 (2020).

[2] J. Zhou, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15113–15119 (2011).

[3] Y. Zhang, *et al.*, *Chem. Sci.*, **15**, 5757–5763 (2024)

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーナノ結晶における 結晶サイズに起因する量子効果の量子化学計算

Quantum Chemical Calculations on the Quantum Effect of

Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Nanocrystals Attributed to Crystal Size

富山県立大学¹, 筑波大院数物², 筑波大量子スピン研³

○(M1)西谷 魁琉¹, 水野 斎¹, 下位 幸弘^{2,3}, 松本公久¹

Toyama Pref. Univ.¹, Dep. of Mater. Sci., Tsukuba Univ.², OIQSST, Univ. of Tsukuba³

○Kairu Nishitani¹, Hitoshi Mizuno¹, Yukihiro Shimoi^{2,3}, Kimihisa Matsumoto¹

E-mail: u554025@st.pu-toyama.ac.jp

【はじめに】 近年, (チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) に分類される 5,5'-Bis(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene (BP2T) のナノ結晶において, 結晶サイズ減少に伴い発光波長が短波長化する量子効果が確認された^[1]. この現象の発現メカニズムの解明は, 有機半導体デバイスの高性能化に向けた重要な知見となることが期待される. 本研究では, メカニズム解明に向けた足掛かりとして, 密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算により, BP2T の結晶サイズや形状といった構造的要因が電子状態に与える影響を研究した. 具体的には, サイズの異なる BP2T ナノ結晶モデルに対し, 最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位の変化を計算した. これにより, 結晶サイズに起因する量子効果を検討した.

【計算条件】 先行研究^[2]で報告された BP2T の単斜晶結晶構造をもとに, 有限分子数で構成されたクラスターモデルを構築した. モデルを, 単位胞をベースとして特定の結晶軸 (a, b, c 軸) 方向にスタッキングさせた細長い形状にすることで, 各結晶軸方向の量子効果の異方性を調査した. 計算には Gaussian 16 を用いた. CAM-B3LYP 汎関数と STO-3G*基底関数を使用して, 原子位置を固定した一点計算を行った.

【結果】 Fig. 1 (a)に示す HOMO-LUMO ギャップの分子数依存性では, c 軸方向へのスタッキングでは変化がほとんど見られなかった. 一方, a 軸および b 軸方向へのスタッキングでは分子数増加に伴いギャップが減少する傾向が見られ, 特に b 軸方向にスタッキングさせたときに最もギャップが減少した. この結果は, 最隣接分子間距離が短い順に b, a, c 軸となる分子間相互作用の大きさを反映したものと考えられる. Fig. 1 (b)に示した個々の HOMO および LUMO 準位の分子数依存性を見ると, a 軸方向へのスタッキングでは分子数増大に伴う LUMO 準位の低下, b 軸方向へのスタッキングでは HOMO 準位の上昇が主要な変化であった. 特に, a 軸の HOMO 準位は 7 分子以上で減少する特徴的な振る舞いを示した. これらの結果は, 結晶軸方向における電子状態の異方的な変化傾向を示唆していると考えられる. 詳細について, 今後さらに検討する予定である.

参考文献

- [1] T. Jinjyo *et al.*, *Adv. Photonics Res.* 2022, 2100323.
[2] S. Hotta *et al.*, *Chem Mater.*, Vol. 16, No. 2, 2004

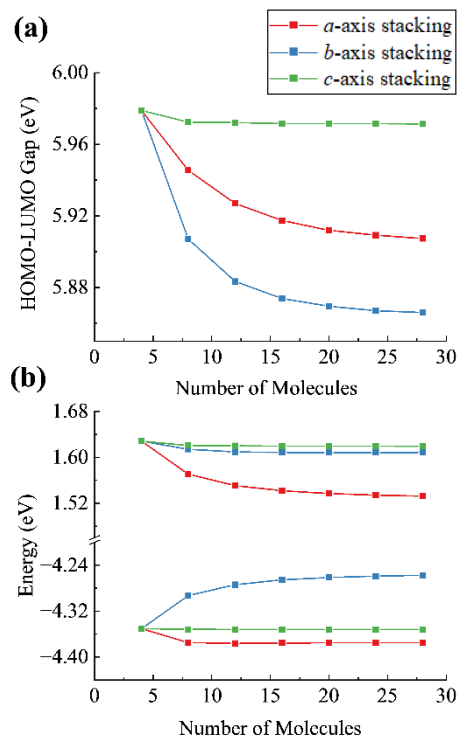


Fig.1: Molecular number and axis dependence of (a) HOMO-LUMO gaps and (b) HOMO/LUMO energies.

Improved Electrical Characteristics of Reprocessed Self-Doped PEDOT for OECT Applications

ORuifeng Xu¹, Kento Yamagishi¹, Takao Someya¹, Tomoyuki Yokota¹

(1. The University of Tokyo)

東京大学大学院工学系研究科 電気系工学専攻

E-mail: xu@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

Organic electrochemical transistors (OECTs) are promising for neuromorphic electronics due to their mixed ionic-electronic transport and biocompatibility.^[1] PEDOT:PSS is a typical channel material with high conductivity but suffers from limited stability under heat and humidity. Self-doped PEDOT (S-PEDOT) offers better stability^[2] but exhibits lower drain current (I_D) and transconductance (G_m). In this work, we propose a reprocessing method for S-PEDOT involving filtration, freeze-drying, and re-dissolution. The reprocessed S-PEDOT OECT shows a remarkable 699% increase in I_D compared to the original solution. Interestingly, adding 5 vol% DMSO or EG to the reprocessed S-PEDOT reduced this improvement, yielding only 468% and 601% increases, respectively. Our results suggest that reprocessing alone significantly enhances the electrical performance of S-PEDOT without the need for additives, making it a promising material for stable and efficient OECTs in neuromorphic applications.

In addition to the enhanced electrical characteristics, the reprocessed S-PEDOT films demonstrated better stability under high-temperature and high-humidity (HTHH) conditions compared to PEDOT:PSS. While PEDOT:PSS samples exhibited a significant decrease in drain current after exposure to 40°C and 85% relative humidity, the S-PEDOT-based OECTs maintained a higher percentage (15% at 3 hours, 30% at 6 hours) of their original performance. This indicates that reprocessed S-PEDOT not only improves device performance but also contributes to operational reliability, which is crucial for neuromorphic and wearable electronics operating in harsh environments.

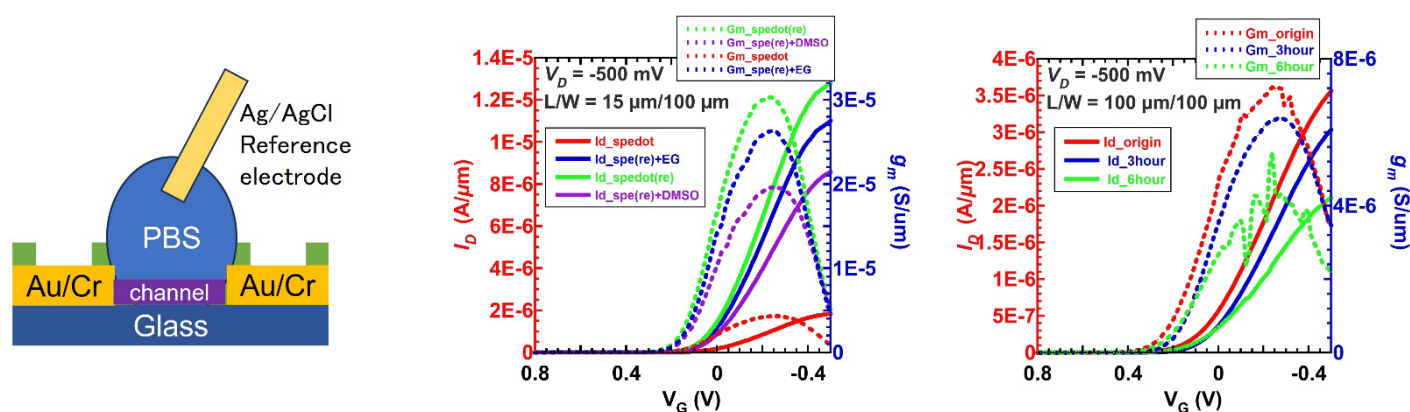


Figure 1 a) structure of OECT, b) I_D and g_m of reprocessed S-PEDOT OECT, c) I_D and g_m of S-PEDOT(HTHH)

Reference

- [1] *J. Mater. Chem. C*, 2023,11, 7485
- [2] Tosoh Corporation, <https://www.tosoh.co.jp/technology/assets/17-3-5.pdf>, TOSOH Research & Technology Review Vol.61 (2017)
- [3] Tosoh Corporation, <https://www.tosoh.co.jp/technology/assets/21-4-3.pdf>, TOSOH Research & Technology Review Vol.65 (2021)

Acknowledgement

We gratefully acknowledge Tosoh Corporation for providing the S-PEDOT used in this research.

PHI/PVA 複合材料のニューロモルフィックデバイスへの応用

Application of PHI/PVA composite to neuromorphic devices

東理大理工¹, 物材機構² ○(M1)奥 伊吹¹, (M2)和泉 龍成¹, 若山 裕², 早川 竜馬², 金井 要¹,

Tokyo Univ. of Sci¹, NIMS², °Ibuki Oku¹, Tatsushige Izumi¹, Yutaka Wakayama²,

Ryoma Hayakawa², Kaname Kanai¹,

E-mail: 6225510@ed.tus.ac.jp

近年、人間の脳機能を模倣したニューロモルフィックデバイスが低消費電力かつ並列処理に優れたデバイスとして盛んに研究されている。その中で、人間の視覚システムから着想を得たフォトニックシナプスデバイスは、光で入力された信号に対していくつかのシナプスの基本的な機能を模倣し、画像処理や検出に有利なデバイスとして応用が期待されている。^{[1][2]}本研究ではフォトニックシナプスデバイスへの応用に向け、再利用可能な新規材料を提案する。

我々が提案する材料は、二次元状 CN 化合物の Poly heptazine imide の空隙にプロトンを内包した HPHI (HPHI: Fig.1) と、Poly vinyl alcohol (PVA) の複合材料である。HPHI は可視光照射により内包しているプロトンが PHI 骨格から脱離、拡散することでイオン伝導を示す。そのため、HPHI の光照射された部分は局所的に電気抵抗が減少(低抵抗化)する。また、PHI/PVA 複合体では、光照射によって低抵抗化した状態が、照射停止後もしばらく保持する Persistent Photoconductivity (PPC) という性質も示す。これらの性質は、光信号に対する検知と記憶機能として応用できる可能性がある。

講演では、PHI/PVA 複合体が、パルス光として入力された信号に対して、LTM や STM、EPSC、PPF などのニューロモルフィックデバイスに応用する上で必要な機能^[3]を有するかに加え、その再利用可能性についても議論する。

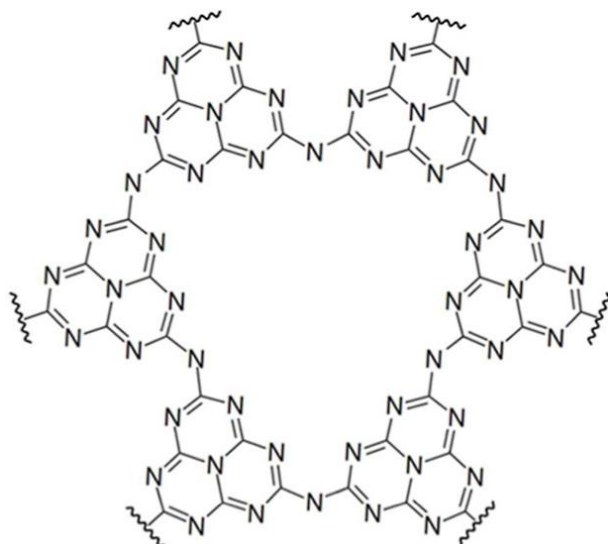


Figure1. Structure of HPHI.

[1] Ya-Xin Hou, *et al.*, *ACS Nano*, 2021, **15**, 1497-1508.

[2] Yazhou Wang, *et al.*, *Nature Communications*, 2025, **16**, 1615.

[3] Qing Zhang, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**, 2106151.

可視光と近赤外光を選択的に検出可能な積層有機光検出器の開発

Dual-Band Organic Photodetector for Visible and Near-Infrared Imaging

東大院工¹, JAXA 宇宙研²⁰(M2) 栗倉 幸¹, 甚野 裕明^{1,2}, 多川 友作¹, 染谷 隆夫¹, 横田 知之¹

Univ. of Tokyo¹, ISAS/JAXA²,

²⁰(M2) Sachi Awakura¹, Hiroaki Jinno^{1,2}, Yusaku Tagawa¹, Takao Someya¹, and Tomoyuki Yokota¹

E-mail: awakura@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

有機フォトディテクタ (Organic Photodetector; OPD)は有機材料を用いたフォトディテクタであり、柔軟・軽量であることや、低温プロセスでの作製が可能であること、溶液プロセスにより大面積化が容易であることから注目されている。光に対する応答も優れ、検出感度の指標である比検出能(D^*)は近年の OPD で $10^{12} \sim 10^{13}$ Jones と、Si フォトディテクタ($\sim 10^{13}$ Jones)に迫る高い性能を示している。これまでに、OPD を用いて脈波や血中酸素飽和度を計測した例が報告されている。しかし、従来の OPD は、光を検出する層である活性層を 1 層のみ持つ構造であった。そのため、活性層の材料で決定される波長帯しか検出できず、可視光と近赤外光の識別が求められる酸素飽和度の計測などにおいては、波長選択のためにカラーフィルタの搭載や光源の波長切り替えが必要であった。したがって、解像度の低下やシステムの複雑化などの課題があった。

近年、活性層を二層積層した構造である「積層 OPD」が提案されている。積層 OPD は、印加電圧の切り替えによって、短波長と長波長を選択的に検出することができる。光が入射する側に配置された活性層が短波長を吸収し、そこで吸収されず透過した長波長を後段活性層が吸収する。これまでに青/緑¹や可視/近赤外光²を選択的に検出できる積層 OPD が報告されている。

本研究では、可視光と近赤外光を選択的に検出できる積層 OPD を作製し、その比検出能を評価した。作製した OPD の断面構造を Figure 1(a)に示す。まず ITO 透明電極付きのガラス基板上に、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:PC₆₁BM、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:PC₆₁BM、電子輸送層として ZnO ナノ粒子を順にスピンコートにて成膜した。最後に上部電極として銀を真空蒸着により成膜した。作製した OPD の比検出能を Figure 1(b)に示す。ここで、比検出能は感度特性およびノイズを用いて算出した。可視光領域では、 -1.0 V で 1.5×10^{12} Jones、近赤外光領域では、 0.5 V で 1.8×10^{12} Jones の高い値を示した。特に、近赤外領域では、過去の最も高い比検出能の報告値²より約 1 桁向上させた最高値を達成した。これは、効率的な近赤外材料の PMDPP3T 材料を用いて感度を上昇させたことや、ノイズを低減させたためであると考えられる。

[1] ACS Nano, 15, 13674–13682 (2021).

[2] Adv. Funct. Mater. 2500628 (2025).

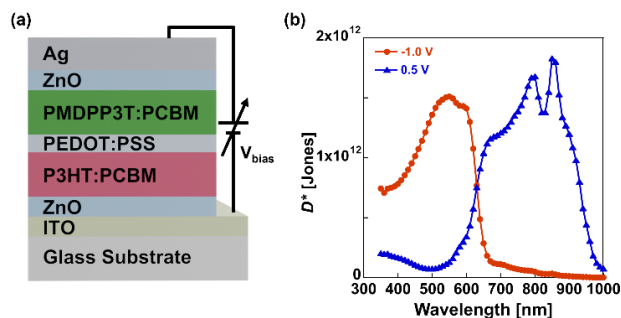


Figure 1 (a) The schematic diagram of a dual-band OPD, (b) Specific Detectivity (D^*) spectra of the dual-band OPD at -1.0 V and 0.5 V.

回転型 Kelvin Probe を用いた ドナー/アクセプター積層界面における CT 形成深さの推定 Investigation of CT Formation Depth at Donor/Acceptor Interface Utilizing Rotary Kelvin Probe

九大 OPERA¹, 九大 WPI-I²CNER² ○(M1)秋月 海翔¹, 亀山 真奈¹, 安達 千波矢^{1,2}

OPERA, Kyushu Univ.¹, I²CNER, Kyushu Univ.²

○Kaito Akizuki¹, Mana Kameyama¹, and Chihaya Adachi^{1,2}

E-mail: k-akizuki@opera.kyushu-u.ac.jp

有機薄膜積層 CT 構造は、キャリア輸送界面でのトラップ形成を抑制でき、さらに CT 界面へ直接キャリアを注入できるため、高導電特性等の優れた特徴を有する。ドナー材料に CuPc、アクセプター材料に F₁₆CuPc を用いた 3 層横型積層素子 (CuPc/F₁₆CuPc/CuPc) において、F₁₆CuPc 単膜の約 57 倍の電気特性が観測されている^[1]。しかしながら、CT によって生成されるキャリア数やキャリアの蓄積・拡散挙動の実態は不明瞭である。そこで、本研究では CuPc/F₁₆CuPc 界面に焦点を当て、回転型 Kelvin Probe (RKP) ^[2]を用いて、界面における CT 形成深さの解析を試みた。

ITO および n 型 Si 基板上に CuPc、F₁₆CuPc を積層させ、蒸着に伴う表面電位の変化を測定した (Fig. 1-a)。ITO/CuPc、Si/CuPc 両界面において、CuPc 膜形成およびキャリア注入によるものと考えられる急激な表面電位変化と、その後の飽和特性が観測された。Si/CuPc 界面の飽和挙動が ITO/CuPc 界面より薄膜領域で観測されたのは、Si 表面に存在する酸化被膜によってキャリア注入が阻害されたためであると考えられる。一方、CuPc/F₁₆CuPc 界面においては、10 nm 近傍まで急激な表面電位変化が観測された。これは、F₁₆CuPc 膜形成と積層に伴う両分子間のキャリア注入に加え、CT によるキャリア生成の影響による変化であると考えられる。飽和特性を示す膜厚までキャリア生成が行われていると考えられるため、CT 形成深さは 10 nm 近傍であることが推定された。この結果は、3 層横型積層素子の F₁₆CuPc 膜厚依存性測定結果から推定された CT 形成深さと一致しており^[1]、正確な CT 形成深さの推定が可能であることが示唆された。

[1] 秋月 海翔, et al., 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 (2025) 16p-K406-9

[2] M. Ohara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 49 (2023)

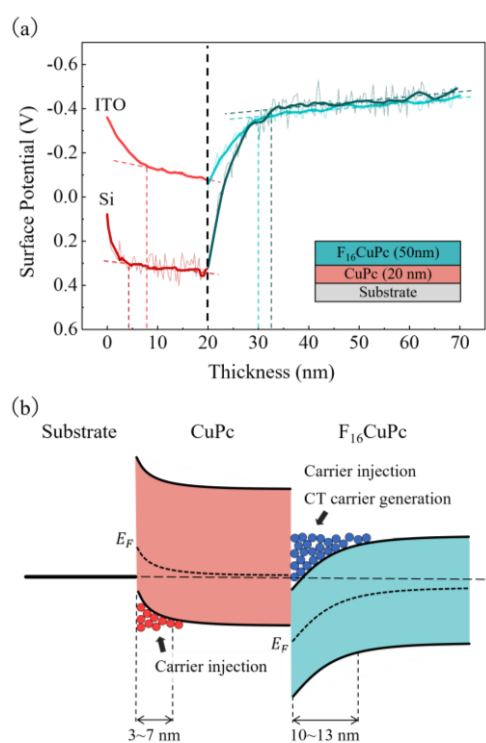


Fig. 1 (a) Surface potential of ITO/CuPc/F₁₆CuPc and Si/CuPc/F₁₆CuPc to use probe as a standard. (b) Band alignment schematic diagram of Substrate/CuPc/F₁₆CuPc heterojunction.

切り紙構造を持つ折り畳み可能な有機光検出器

Foldable organic photodetector with kirigami structure

東大工¹, 早大理工² ○(M1)見附昂紀¹, 小泉真理¹,

立花勇太郎¹, 高桑聖仁¹, 多川友作¹, 山岸健人¹, 岩瀬英治², 染谷隆夫¹, 横田知之¹

The Univ. of Tokyo¹, Waseda Univ.², ○Koki Mitsuke¹, Mari Koizumi¹, Yutaro Tachibana¹,

Masahito Takakuwa¹, Yusaku Tagawa¹, Kento Yamagishi¹, Eiji Iwase², Takao Someya¹,

Tomoyuki Yokota¹

Email: mitsuke@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

有機光検出器は、溶液プロセスを用いてフレキシブル基板上に作製できるため、軽量かつフレキシブルな大面積デバイスへの応用が期待されている。フレキシブルな大面積デバイスを運搬するためには、一般的にはロール状に巻くことが考えられるが、一次元方向にしか小さくできないため、かさばってしまうという問題があった。大面積デバイスをコンパクトに収納する方法として、折り紙構造の一つであるミウラ折りがある。日本の伝統技法である折り紙は、折り曲げにより複雑な形状変化を可能にすることから、建築分野や工学分野などで設計手法の一つとして注目されている。特にミウラ折りは大面積の平面をコンパクトに収納する方法として知られており、宇宙空間での太陽光パネルの設計などに応用されている。本研究では、4×4のタイルから構成されるミウラ折り構造を持つフレキシブル基板を作製した(Fig. 1)。作製したフレキシブル基板は、熱収縮フィルムによる収縮を用いることで、加熱によって基板を自発的に折り曲げる自己折り畳み^[1]を利用することで、山折りと谷折りの折り癖をつけることができる。さらに、ミウラ折り構造を持つ2×2のタイルから構成されるフレキシブル基板上に、各タイルに1ピクセルを持つ有機フォトディテクタアレイを作製した。各ピクセルに作製した有機フォトディテクタは、整流ダイオードとフォトダイオードが積層された構造を持っており(Fig. 2)、整流作用によってピクセル間のクロストークを防ぐことでピクセルごとの光量を計測することができる^[2]。作製したデバイスに光を当てて、-5 Vの電圧で読み出しを行ったところ、光を照射したピクセルでは65~70 A/m²の電流が流れたのに対して、光を照射していないピクセルには1 A/m²未満の電流が流れることが確認された(Fig. 3)。当日は、繰り返しの折り曲げに対する配線部分の抵抗値の変化や、熱収縮フィルムによる折り曲げ特性についても紹介する。

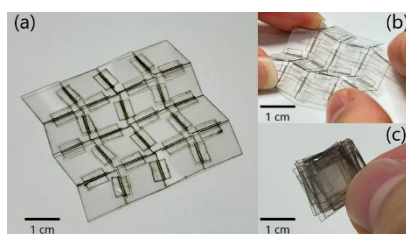


Fig. 1: Miura-ori structure
(a) Unfolded state (b) Folding with hands (c) Folded state

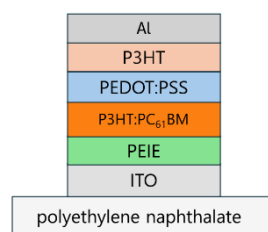


Fig. 2: Schematic diagram of the device structure

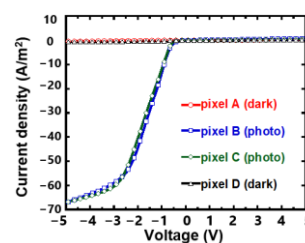


Fig. 3: J-V curve under the light irradiation to selected pixels

[1] Sato, Y., et al. *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.* **19**, 908-914 (2024).

[2] Zalar, P. et al., *Adv. Electron. Mater.* **4**, 170601(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): 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[9a-S103-1~9] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[9a-S103-1]

Conductivity Characterization of PEDOT:PSS Patterns Prepared by Direct Electron Beam Lithography

○(D)Yandong Yang¹, Shin'ichi Warisawa¹, Reo Kometani¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[9a-S103-2]

電子ビームリソグラフィにより直接形成したPEDOT:PSS パターンの自己修復性の評価

○(M1)山田 幸海¹、割澤 伸一¹、米谷 玲皇¹ (1.東大新領域)

[9a-S103-3]

自己推進型イオンゲル粒子多体系の全粒子追尾による運動解析

○高山 雪音¹、古川 一暁¹ (1.明星大院理工)

[9a-S103-4]

画像認識機能を備えた電動シャッタによる自己推進型イオンゲルの分布制御

○(M2)棚橋 達紀¹、古川 一暁¹、和田 康孝² (1.明星大院理工、2.明治学院大情報数理)

[9a-S103-5]

側鎖型スメクチック液晶性高分子の薄膜における液晶配向と熱拡散率

○(M2)小林 栞菜¹、石崎 裕也¹、関 隆広²、永野 修作¹ (1.立教大理、2.名大未来機構)

[9a-S103-6]

針状強磁性体を用いた*ex-situ*固体NMRによる高分子膜材料のイメージング法の開発○河端 夏輝¹、浅川 直紀¹ (1.群馬大院理工)

[9a-S103-7]

P3HT単分子膜ネットワークを用いたマテリアルリザー素子の作製

○(M2)原 直希¹、石崎 裕也¹、永野 修作¹ (1.立教大院理)

[9a-S103-8]

P3HTナノファイバーを用いたポリマーコンポジットに対するDBSAのゼーベック係数増大効果

○中林 優介¹、中澤 遼太郎²、福谷 圭祐²、解良 聡²、遠藤 理¹、下村 武史¹ (1.農工大院工、2.分子研)

[9a-S103-9]

単層カーボンナノチューブ配向ナノ薄膜によるリザーコンピューティング素子の構築

○(M1)五十嵐 淳平¹、石崎 裕也²、永野 修作²、江部 日南子³、松井 淳³ (1.山形大院 理工、2.立教大理、3.山形大理)

Conductivity Characterization of PEDOT:PSS Patterns Prepared by Direct Electron Beam Lithography

GSFS, Univ. of Tokyo., °Yandong Yang, Shin'ichi Warisawa, Reo Kometani

E-mail: yang-yandong@s.h.k.u-tokyo.ac.jp

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), a flexible material commonly utilized for electrodes, is also with promising applications in soft actuators, and photonic devices [1]. Generally, the conductivity of PEDOT:PSS films can be improved by increasing the thickness of PEDOT:PSS film [2] or doping PEDOT:PSS solution [3]. However, it is difficult to control the shape of PEDOT:PSS patterns in such a way, limiting the application of PEDOT:PSS films in small devices. In this work, the conductivity of PEDOT:PSS patterns prepared by direct electron beam lithography was evaluated. All processes were developed employing commercial PEDOT:PSS (Ossila PH1000). A dynamic spin-coating approach was utilized at 4000 rpm for 120 s to prepare PEDOT:PSS films with a thickness of 62 nm on SiO₂ (SiO₂/Si with 280 nm oxide layer) substrates. Three groups including no prebaking, prebaking at 110 °C, and prebaking at 140 °C were set up to investigate the effect of pre-baking temperature on the conductivity, prebaking time was 2 min. Subsequently, fine patterns with a width of 500 nm and a length of 120 μm were directly exposed at an accelerating voltage of 50 kV and a beam current of 100 pA, the exposure dose was 800 μC/cm². The exposed samples were developed with deionized water (DI) for 8 min and dried by N₂. To establish Ohmic contact with the PEDOT:PSS film, thermal evaporation was used to deposit Cr (5 nm) and Au (50 nm) for electrodes. As shown in Fig. 1(a), the four-point probe method was employed to measure and calculate the conductivities of the fabricated PEDOT:PSS patterns. Figure 1(b) shows the I-V curves of the PEDOT:PSS fine patterns fabricated by EBL. It is found that the conductivities of the PEDOT:PSS patterns prepared after prebaking were much higher than the sample that was not prebaked, demonstrating the contribution of the prebaking process to conductivity after EBL. We suggest that it is related to the moisture removal and cross-linking of PEDOT:PSS due to prebaking. The calculated conductivities are shown in Fig. 1(c), it is found that the conductivity of the PEDOT:PSS patterns prepared by EBL increased with increasing prebaking temperature, conductivities of 2.04, 199.07 and 285.59 S/cm were obtained on the PEDOT:PSS patterns on the sample with no prebaking, prebaking at 110 and 140 °C, respectively.

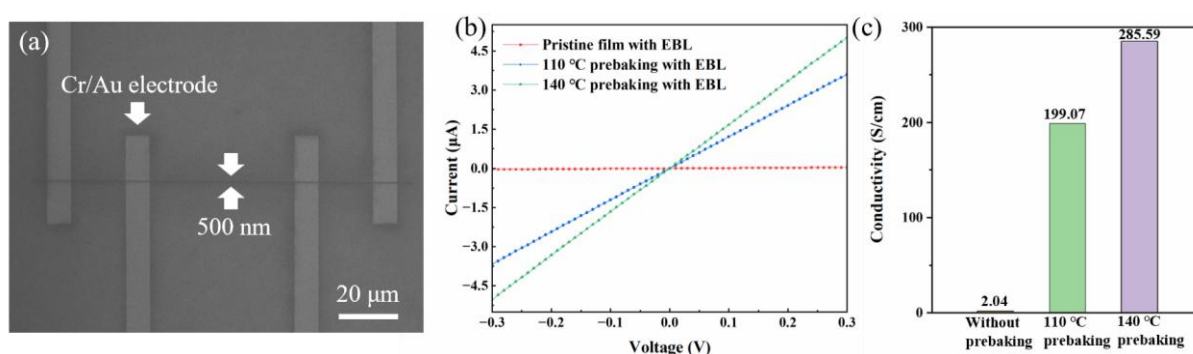


Fig. 1. SEM image of electrical measurement method, I-V curves and conductivities of PEDOT:PSS patterns fabricated by EBL. (a) SEM image of four-point probe method. (b) I-V curves of EBL-prepared PEDOT:PSS patterns with various prebaking temperatures. (c) Conductivities of PEDOT:PSS samples corresponding to Fig. 1(b).

Reference

- [1] Hu F, Xue Y, Xu J, Lu B. PEDOT-Based Conducting Polymer Actuators. *Frontiers in Robotics and AI*. 2019; 6:114.
- [2] Andrei V, Bethke K, Madzharova F, Beeg S, Gericke A, Kneipp J, Rademann K. Size Dependence of Electrical Conductivity and Thermoelectric Enhancements in Spin-Coated PEDOT:PSS Single and Multiple Layers. *Advanced Electronic Materials*. 2017; 3: 1600473.
- [3] Doshi S, Ludescher D, Karst J, Floess M, Carlström J, Li B, Mintz Hemed N, Duh Y, Melosh N, Hentschel M, Brongersma M, Giessen H. Direct Electron Beam Patterning of Electro-optically Active PEDOT: PSS. *Nanophotonics*. 2024;13(12): 2271-2280.

電子ビームリソグラフィにより直接形成した PEDOT:PSS パターンの自己修復性の評価

Evaluation of self-healing property of PEDOT:PSS pattern directly formed by electron beam lithography

東大新領域 ○(M1) 山田 幸海, 割澤 伸一, 米谷 玲皇

GSFS, Univ. of Tokyo, °Komi Yamada, Shin'ichi Warisawa, Reo Kometani

E-mail: yamada-komi@s.h.k.u-tokyo.ac.jp

PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate)は、柔軟性や透明性等の機能的な性質を持つ導電性高分子であり、ソフトアクチュエーターやセンサなど様々なデバイスへの応用が期待されている。[1]また、損傷部位を水で覆うことで、構造的、電気的特性が修復される自己修復性を有している[2]。図1に示すように、吸湿性をもつ PSS-鎖が水に晒されると、膨潤し柔らかくなることで、損傷部位に水素結合が形成され自己修復されると考えられている[2]。また、PEDOT:PSS は電子ビームリソグラフィ(EBL)においてネガ型レジストとして振る舞う。これまで基礎露光特性や幅 100 nm 以下のラインパターン形成が報告[3]され、PEDOT:PSS を利用した様々な微小デバイスの研究開発への展開が期待されている。しかし、EBL によって直接形成され PEDOT:PSS が自己修復性を持つかどうかは未だ不明であった。本研究では、EBL を用いて形成した PEDOT:PSS パターンの自己修復性を評価した。

自己修復性の評価は、図 2(a)に示すような、損傷部位を微小な間隙の形で疑似的に組み込んだラインパターンを用いて行った。評価パターンの作製では、市販 PEDOT:PSS (Ossila PH1000) を使用した。回転数 4000 rpm, 時間 200 秒のダイナミックスピン塗布を 6 回行うマルチスピン塗布により、PEDOT:PSS を熱酸化膜付き Si 基板 (SiO₂ 膜厚: 280 nm) 上へ塗布した。その後、加速電圧 50 kV, ビーム電流 100 pA の電子ビームによりパターンニングを行い、純水を用いた 8 分間の現像により疑似損傷である間隙を有するラインパターンを作製した。自己修復は、図 2(b)に示すように、ラインパターンを水浸させることで行った。図 2(c)に、疑似損傷として 5 μm 幅の間隙を有する幅 5 μm, 膜厚 1000 μm のラインパターンを用いた評価結果を示す。このパターンは、露光量 500 μC/cm² で作製したパターンである。この結果は、1 時間の水浸により間隙が埋まり、自己修復がなされたことを示している。このように、EBL により直接形成された PEDOT:PSS パターンは自己修復性を有することを明らかにした。PEDOT:PSS パターンの作製条件と自己修復性の関係性など、EBL で形成した PEDOT:PSS パターンの自己修復性について詳細に報告する。

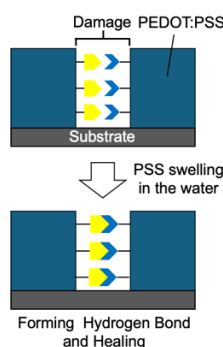


Figure 1. Scheme of self-healing process of PEDOT:PSS pattern

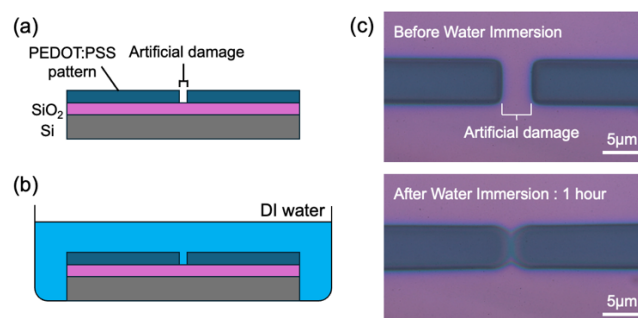


Figure 2. Evaluation of self-healing property: (a) Schematic of PEDOT:PSS pattern for the evaluation, (b) Water immersion for self-healing, (c) Optical microscope images of PEDOT:PSS pattern before and after water immersion for 1 hour

Reference

- [1] F. Hu, Y. Xue, J. Xu, B. Lu: Front. Robot. AI. 6, 114 (2019).
- [2] S. Zhang, F. Cicoira: Adv. Mater. 29 1703098 (2017).
- [3] Y. Yang, S. Warisawa, R. Kometani: The 72rd JSAP Spring Meeting 2025, 17p-K507-3 (2025).

自己推進型イオンゲル粒子多体系の全粒子追尾による運動解析

Collective motion in self-propelled ion gels analyzed by all particle tracking

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】 私たちは水面で自律運動する自己推進型イオンゲル粒子多体系の運動について報告してきた。¹⁾ 粒子はシャーレ内の水面で互いに衝突を繰り返し、時間変化にともなって集合体を形成した。本研究では多体系が示す運動の詳細な解明を目指し、多体系を構成する全粒子の運動の追尾と解析を行った。

【実験】 EMIM-TFSI と Poly(VDF-co-HFP)を混合し、顔料を加えて着色した自己推進型イオンゲルを作製した。²⁾ 蒸留水を入れたシャーレ内の水面に ϕ 1.5 mm の粒子を n 個導入した。全粒子の運動を追尾するために、 n 個の多体系は 2~4 色の粒子から構成した。

【結果と考察】 Fig.1 に ϕ 65 mm シャーレ、 $n = 50$ (青粒子:25, 赤粒子:25)における粒子の運動の様子を示す。粒子は水面に導入後、 $t = 60$ s で集合体を形成し始め(Fig.1a)、 $t = 130$ s で全粒子のおよ 9 割の粒子が円形状に集合した(Fig.1b)。集合体形成後も粒子は運動を続け、集合体の広がりには時間的な変化が見られた。

Fig.1 の系では全粒子の 20 分間の運動の追尾に成功した。Fig.2aに集合体の拡大図、Fig.2bに集合体内

で動径方向に隣接する 2 粒子の中心間距離の時間変化を示す。解析した 4 箇所(Fig.2a)の粒子間距離は変動し続けており、最大で 1.2 mm の変化を示した(Fig.2b)。これは集合体が時間とともに収縮・拡大を繰り返すことと一致している。また 4 箇所の粒子間距離の変化に同期は確認できなかった。

全粒子の運動の追尾・解析方法を確立することで、以前の研究で得られた粒子の運動の速さの時間変化¹⁾や多体系の運動と数密度の関係性³⁾に矛盾がないことが確認できた。さらに集合体の広がりの詳細な解析が可能になった。

【参考文献】 1) 高山雪音, 古川一暁 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 18a-P05-32

2) K. Furukawa et al., Sci Rep, 7, 9323 (2017)

3) 高山雪音, 古川一暁 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 15a-P02-8

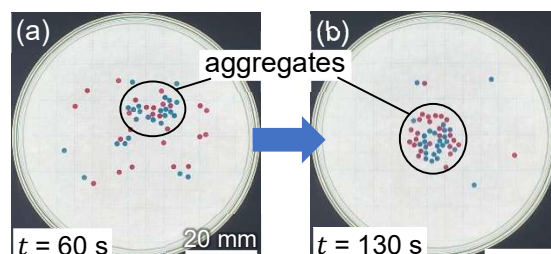


Fig.1 Distributions of ion gels at (a) 60 s, (b) 130 s. Ion gels move actively at early stage and they form aggregates at time passes.

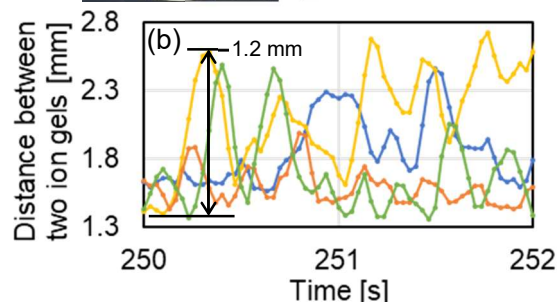
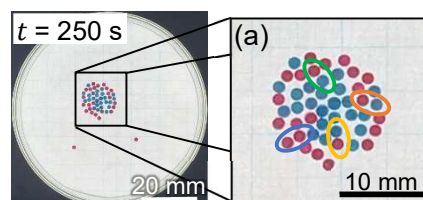


Fig.2 (a) The magnification of aggregates of ion gels at 250 s. (b) Time evolution of distance between two ion gels marked in Fig.2a. The maximum amplitude is ~ 1.2 mm.

画像認識機能を備えた電動シャッターによる自己推進型イオンゲルの分布制御

Distribution control of self-propelled ion gels with electric shutter equipped with image recognition

明星大院理工¹ 明治学院大情報数理² ◯棚橋 達紀¹, 古川 一暁¹, 和田 康孝²

Meisei Univ.¹ Meiji Gakuin Univ.² ◯Tatsuki Tanahashi¹, Kazuaki Furukawa¹, Yasutaka Wada²

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、2 個のイオンゲル粒の 2 槽水槽内での分布を、画像認識機能と連動した電動シャッターを用いて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、その中心に電動シャッターを取り付けた。初期状態では、シャッターを閉じたまま左槽にイオンゲル粒 ($\phi 2.0$ mm) を 2 個導入した (Fig.1a)。ゲル粒の位置を画像認識により追尾・予測して、2 個のゲル粒を左槽から右槽へ (またはその逆方向へ) 連続して移動させるシャッター開閉判断を行うプログラムを作成した。

結果と考察 Fig.2a に 2 個のゲル粒の分布 (LL, LR, RR) の時間変化を示す。初期状態で左槽に導入した 2 個のゲル粒を、左槽から右槽にゲル粒を移動させるシャッター操作により右槽に移動させた (Fig.2a★)。次に右槽から左槽にゲル粒を移動させるシャッター操作に切り替え、2 個のゲル粒を左槽に移動させた (Fig.2a☆)。この操作を繰り返し、2 個のゲル粒を左槽・右槽間に順次移動させることに成功した。Fig.2b はシャッターが無い状態での 2 個のゲル粒の分布の時間変化を示す。LL, LR, RR の出現順は不規則であり、Fig.2a にみられるゲル粒の移動の方向性はない。本成果はイオンゲルに仕事をせず系のエントロピーを制御する手法に発展できる。

シャッター開閉プログラムの作成に協力いただいた菊地琉斗氏 (明星大学) に感謝いたします。

1) K. Furukawa et al., Sci Rep, 7, 9323 (2017)

2) 棚橋、古川 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 19a-B6-8

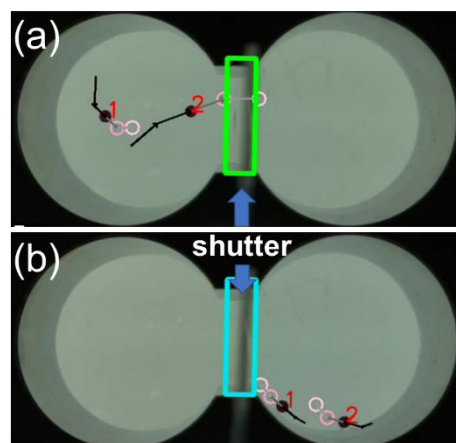


Fig.1 Distribution of 2 ion gels on water surface. (a) Initial state. (b) Both ion gels are in the right.

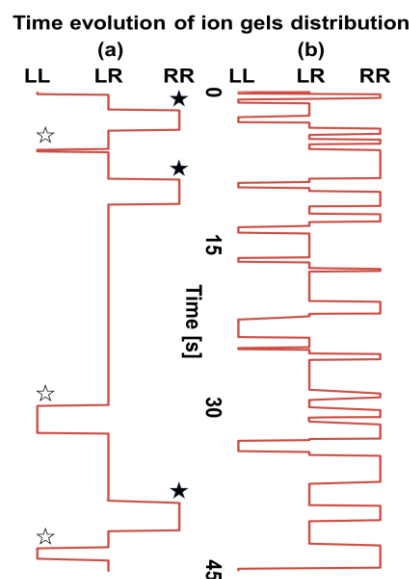


Fig.2 Time evolution of ion gels distribution. (a) With the shutter. (b) Without the shutter. LL: 2 gels in left, LR: one in left and the other in right, RR: 2 in right.

側鎖型スメチック液晶性高分子の薄膜における液晶配向と熱拡散率

Mesogenic Orientation and Thermal Diffusivity of

Side-Chain Liquid Crystalline Polymers with Smectic Phases in Thin Films

立教大理¹, 名大未来社会創造² °小林 葉菜¹, 石崎 裕也¹, 関 隆広², 永野 修作¹Grad. of Sci. Rikkyo Univ.¹, Grad. Sch. of Eng. Nagoya Univ.²°Kanna Kobayashi¹, Yuya Ishizaki¹, Takahiro Seki², Shusaku Nagano¹snagano@rikkyo.ac.jp

【緒言】液晶性高分子は、構造秩序性が高く大きな配向ドメインを形成するため、熱伝導材料として注目を集めている¹⁾。これまでに当研究グループでは、側鎖型高分子液晶薄膜の配向制御技術を確認してきた²⁾。本研究では、スメチック(Sm)液晶性の側鎖型液晶高分子薄膜について異なる液晶配向構造の薄膜を調製し、膜厚方向の熱拡散率を比較することで、液晶配向と熱拡散率(α)を調査した結果を報告する。

【実験】室温にて SmA 相を示す側鎖型液晶高分子(PAz, Fig. 1)を可逆的付加開裂連鎖移動重合にて合成し、スピコート法により膜厚約 1.1 μm ~1.7 μm の薄膜試料をカバーガラス上に調製した。バルク試料は、ホットプレス法により膜厚 100 ~ 200 μm の自立膜片を調製した。これら試料の膜厚方向の α を温度波熱分析法によって測定した。

【結果・考察】PAz 薄膜は大気中でのアニール処理により、ホメオトロピック(homeo)配向を示す²⁾。一方、当研究室の独自技術である自由界面コマンドシステムを利用することで PAz 薄膜のランダムプレーナー(planar)配向を誘起できる²⁾。これらの homeo 配向と planar 配向の薄膜(1.1 μm ~1.7 μm)について、膜厚方向の α を測定した(Fig. 2)。homeo 配向膜の α は、全ての膜厚において planar 配向膜よりも高い値を示した。これは、SmA 相を示す PAz の層内秩序に比べ、膜厚方向に配向した Sm ラメラ構造の高い長距離秩序に起因すると考えられる。また、homeo 配向膜の α は、膜厚約 1.5 μm まで増加し、1.7 μm で減少する複雑な挙動を示した。それぞれの薄膜の GI-XRS 測定を行い、ラメラ構造(001)に由来する面外(OP)および面内(IP)方向の散乱ピークの強度を計測した(Fig. 3)。その結果、OP 方向の散乱強度は、膜厚による α 変化と同様な推移を示し、IP 方向の散乱は、膜厚とともに上昇した。よって、膜厚方向の α は PAz 膜内の homeo 成分の割合に強く依存することがわかった。

当日は、その他の Sm 相を示す側鎖型液晶高分子についても、液晶配向と熱拡散率の相関について報告する予定である。

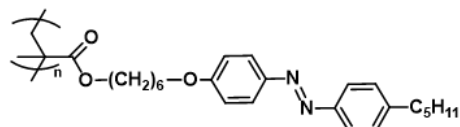


Fig.1 Chemical structures of PAz.

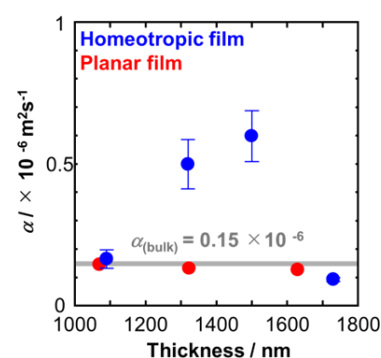
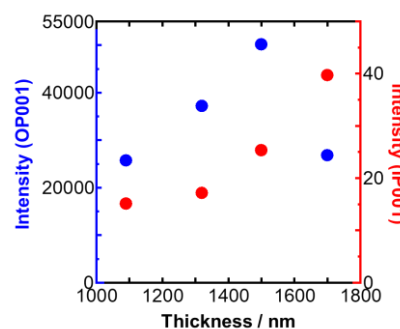
Fig.2 α values as a function of the film thickness in PAz thin films with homeotropic (blue) and random planar (red) orientations.

Fig.3 Scattering intensities of the OP (blue) and IP (red) directions versus the thicknesses in PAz films.

1) H. Harada, T. Saito, M. Tokita, *Macromolecules*, **55**, 1178 (2022).2) S. Nagano, *Langmuir*, **35**, 5673 (2019).

針状強磁性体を用いた *ex-situ* 固体 NMR による高分子膜材料のイメージング法の開発

Development of an MRI methodology for polymeric films

by *ex-situ* solid-state NMR with needle-like ferromagnet群馬大院理工¹ ○(D1)河端 夏輝¹, 浅川 直紀¹Grad. Sch. of Sci. and Tech., Gunma Univ.¹, °Natsuki Kawabata¹ and Naoki Asakawa¹

E-mail: asakawa@gunma-u.ac.jp

[緒言]

NMR 測定は物質・材料の構造や分子ダイナミクスを評価する有効な手法として広く用いられ、多様なアプローチが研究されてきた。しかし従来の NMR 法は、極低温・真空・大規模設備などを必要とし、装置面・コスト面での負担が大きい。また、距離スケールが固定されているため得られる情報に限界があり、マルチスケールでの評価が困難である。そこで本研究では、針状強磁性体を用いた局所的な静的磁場勾配に着目し、簡便かつ低コストで多様な距離スケールに対応可能な、新しい *ex-situ* 固体 NMR イメージング法の開発を目指している (Fig.1)。

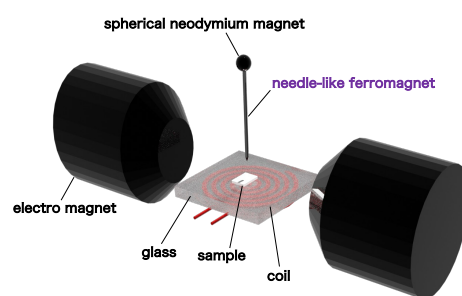


Fig.1 Schematic illustration of NMR/MRI detection portion

[結果・考察]

多次元イメージングへの展開に向け、まずは深さ方向に焦点を当てた一次元イメージングの実証を行った。試料には poly(tetrafluoroethylene)[PTFE]/Al/PTFE の三層構造を用い、一次元 ^{19}F MRI 測定を実施した。その結果、PTFE 層由来の 2 つの異なる ^{19}F シグナルと、それらの間に Al 層に対応するブランクが明瞭に

確認され、試料構成を正確に反映した深さ方向イメージングが可能であることが示された (Fig.2(a))。さらに、高分子材料の不均一性に注目し、2mm 厚の PTFE 試料

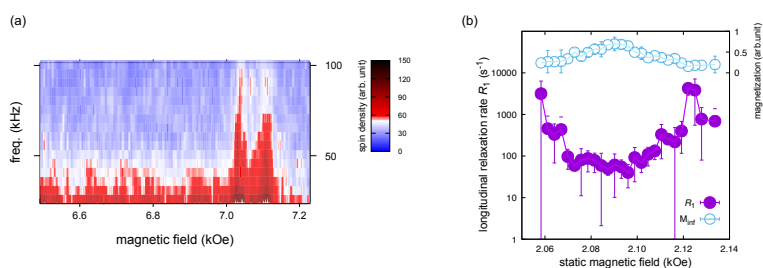


Fig.2 A typical one-dimensional (1D) magnetic resonance imaging (MRI) is demonstrated for a trilayer film comprising PTFE/Al/PTFE (a) and 1D ^{19}F T_1 relaxation rate (R_1) MRI for a single PTFE film on the soda-lime glass substrate(b).

に対して深さ方向の縦緩和速度 (R_1) を測定した結果、試料表面付近で内部よりも分子運動が活発であることが明らかとなった (Fig.2(b))。発表では、 R_1 の周波数依存性や横緩和速度 (R_2) 測定の結果についても併せて報告する。

P3HT 単分子膜ネットワークを用いたマテリアルリザーバー素子の作製

Fabrication of Material Reservoirs using P3HT Monolayer Networks

立教大院理[○](M2) 原 直希, 石崎 裕也, 永野 修作

Rikkyo Univ.,[○]Naoki Hara, Yuya Ishizaki, Shusaku Nagano

E-mail: snagano@rikkyo.ac.jp

【緒言】近年、次世代の情報処理デバイスとして、材料の特性を利用して演算を行うマテリアルリザーバー素子に関する研究が盛んに行われている。このような素子にはネットワーク状の伝導経路と非線形電気特性が重要である。これまでに我々は、これらの要件を満たす材料として、液晶混合展開法¹⁾という独自技術を用いて非線形の電流(I)–電圧(V)特性を示す導電性高分子の単分子膜ネットワーク形成を報告してきた²⁾。本発表では、液晶混合展開法により調製した単分子膜ネットワークに様々な化学ドーピング処理を行い、マテリアルリザーバー素子の評価を行った結果を報告する。

【実験】P3HT(Fig. 1a)を5CB(Fig. 1b)と水面に共展開し単分子膜ネットワークを調製した。得られた膜に対して、Magic Blue (MB, Fig. 1c)の希薄溶液をスピスコートしドーピング処理を行った。得られた P3HT/MB 単分子膜ネットワークの表面構造およびドーピング状態を原子間力顕微鏡 (AFM)と吸収スペクトル測定から評価した。また、 I – V 測定および正弦波交流電圧を用いた V – t 測定、波形生成タスクから単分子膜ネットワークのマテリアルリザーバー素子の評価を行った。

【結果・考察】P3HT/MB 単分子膜ネットワークの AFM 観察を行った。その結果、ドーピング後においても均一に広がったネットワーク状のモルフロジーが観察された (Fig. 2)。次に多電極を用いて、ド P3HT/MB 単分子膜ネットワークの I – V 測定を行った。その結果、全ての電極において非線形の I – V 特性が観察された。このデバイスに正弦波交流電圧を印加し、出力された波形を用いて波形生成タスクを行った。コサイン波、三角波、矩形波、ノコギリ波、2 倍角のサイン波の生成を行い、どのタスクにおいても 85 %以上の高い精度を示した(Fig. 3)。

【謝辞】本研究は JST CREST (JPMJCR21B5)からの支援を受けて行われました。

1) S. Nagano et al., *Langmuir*, **24**, 10498 (2008).

2) N. Hara, Y. Ishizaki, S. Nagano et al., *Adv. Electron. Mater.*, **10**, 2400427(2024).

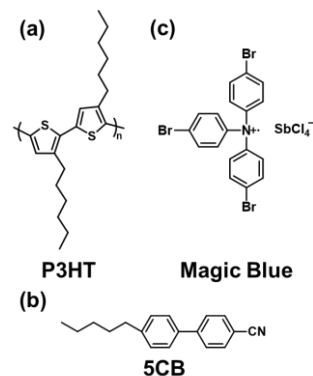


Fig. 1 Chemical structures of (a) P3HT, (b) Magic Blue and (c) 5CB.

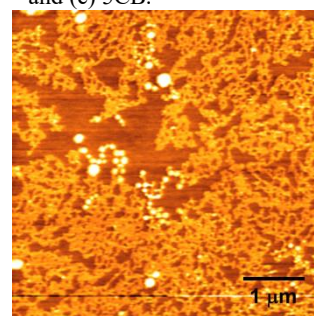


Fig. 2 An AFM image of doped P3HT / MB monolayer networks transferred at 5 mN m⁻¹.

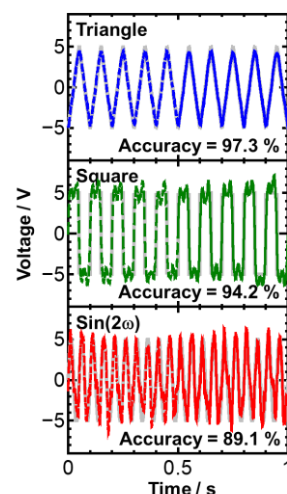


Fig. 3 The results of triangle (blue), square (green), sin(2ω) (red) waveform generation tasks.

P3HT ナノファイバーを用いたポリマーコンポジットに対する DBSA のゼーベック係数増大効果

Effect of DBSA on Seebeck Coefficient Enhancement in P3HT Nanofiber Polymer Composites

農工大院工¹ 分子研² ○(M2) 中林優介¹, 中澤遼太郎², 福谷圭祐², 解良聡², 遠藤理¹, 下村武史¹

Tokyo Univ. Agricul. & Technol., Institute for Molecular Science

Yusuke Nakabayashi, Ryotaro Nakazawa, Keisuke Fukutani, Satoshi Kera, Osamu Endo, Takeshi Shimomura

E-mail: s245749v@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】

地球温暖化などの環境問題への対応として、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利用した熱電変換が注目されている。従来の有機熱電材料に関する研究の多くは、膜厚が nm~ μ m 程度の薄膜を用いて行われてきた。しかし、自然放冷に依存する場合、膜の両面に温度差が生じにくく、十分な熱電出力が得られないという課題がある。当研究室では、poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ナノファイバーを凍結乾燥して得られるクライオゲルの熱電特性を評価し、10 mV/K を超える巨大なゼーベック係数を観測した。しかし、クライオゲルは高抵抗のため、精緻な電気特性評価が困難である。そこで、本研究では P3HT と polystyrene (PS) のコンポジットから成る薄膜系に着目し、ドーパント種による性能発現メカニズムの違いを評価した。本研究では、ポストドーピングにより得られた薄膜における熱電特性から、クライオゲルに見られる巨大ゼーベック効果の発現機構について考察する。

【実験操作】

P3HT と PS を p-xylene に溶解し、析出法により P3HT ナノファイバーを形成した。得られた溶液を洗浄済みガラス基板上にスピコートし、ナノファイバーを含む複合薄膜を作製した。ドーパントとしては、dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) を 2-propanol に、2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) を acetonitrile に溶解して用意した。これらのドーパント溶液を薄膜表面に滴下し、乾燥させることでポストドーピングを実施した。ドーパント量は溶液の濃度により調整した。作製した試料について、導電率・ゼーベック係数の測定に加え、表面構造や電子状態の評価を行い、ドーパント種による物性変化を調査した。

【結果・考察】

Fig.1 に、ドーパント濃度とゼーベック係数の関係を示す。DBSA によるポストドーピングでは、薄膜系においても Seebeck 係数が $S > 1$ mV/K という比較的大きな値を示した。通常、ドーピングによりキャリア濃度が増加すると導電率は向上する一方で、ゼーベック係数は低下する傾向があり、両者の間にはトレードオフ関係が存在する。しかし、DBSA では 5 mM 以上の濃度領域において、導電率上昇にもかかわらず、ゼーベック係数がほぼ一定であり、このトレードオフ関係が明確に現れなかった。このような非典型的な挙動の要因を明らかにするため、表面近傍の電子状態について UPS (紫外光電子分光) により解析を行った。その結果を Fig.2 に示す。F4TCNQ ドーピング(緑)では、HOMO 準位の上昇およびエネルギーギャップの縮小が観測され、キャリア濃度の増加により導電率が向上していることが確認された。一方、DBSA ドーピング(赤)では、未ドーパ試料と比較して HOMO 準位の大きな変化は見られず、キャリア濃度には依存しないと考えられる。このことから、DBSA による導電率の向上はキャリア導入によるもの影響は小さく、むしろキャリア移動度の向上が主因である可能性が示唆される。ただし、これらの UPS 測定は 1 mM ドーピング試料に基づいたものであり、高濃度領域での電子状態の詳細な解析が今後の課題である。

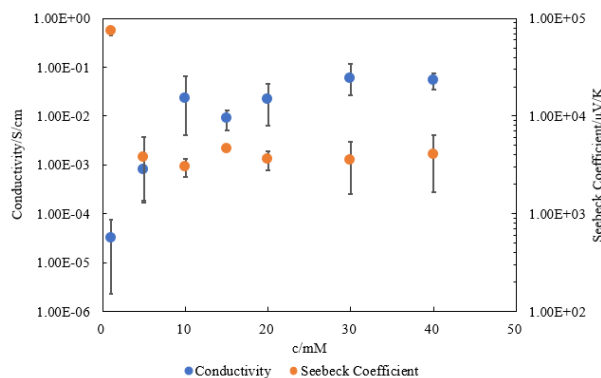


Fig.1 Dopant concentration dependence of Conductivity and Seebeck Coefficient

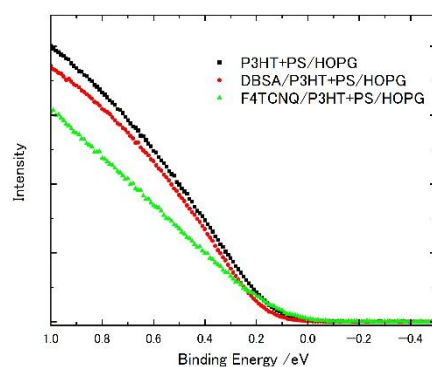


Fig.2 Density of state near the HOMO level of the sample surface

単層カーボンナノチューブ配向ナノ薄膜による リザーバーコンピューティング素子の構築

Development of Reservoir Computing Devices Using Oriented Nanofilms of Single-Walled Carbon Nanotubes

山形大院理工¹, 立教大理², 山形大理³,

○(M1)五十嵐淳平¹, 石崎裕也², 永野修作², 江部日南子³, 松井淳³

Grad. Sch. of Sci. and Eng.¹, Fac. of Sci.³, Yamagata Univ.,

Dept. of Chem., Coll. of Sci. Rikkyou Univ.²

E-mail: s253718m@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】近年、機械学習の分野で急速な進歩が見られる中、高速性と低消費電力を両立させる可能性を持つリザーバーコンピューティング (RC) が注目されている。RC の特徴的な構造は、入力層とリザーバー層、出力層の三層から構成されており、リザーバー層は物理系で置き換えることが可能である。物理系への応用において、非線形特性と高次元性を兼ね備える必要があり、様々な応用例が検討されてきた^[1,2]。我々は、異方的な形状を有する単層カーボンナノチューブ (SWCNT) に着目し、物理リザーバーへの展開を進めている。SWCNT を配向・配列することで、異方的な電気伝導特性を活用した高次元性の導入が可能となり、単層化によって非線形性の発現が期待される。本研究では、SWCNT 配向ナノ薄膜を Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いて作製し、RC への活用を提案する。

【実験】既報に基づき、SWCNT とポリ (*m*-phenylenevinylene-*co*-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenevinylene) (PmPV) を 1,2-ジクロロエタン (DCE) 溶液に懸濁させ、超音波処理と超遠心処理、濾過により分散液を調製した^[3]。薄膜は、LB 法を用いてガラス基板上に成膜し、蒸着により Ti/Au 電極を形成した。そして、電流-電圧 (*I*-*V*) 測定と高速フーリエ変換 (FFT) 解析、波形生成タスクを行った。

【結果】調整した分散液は、紫外-可視 (UV-vis) 吸収スペクトル測定より、SWCNT が構造を保持したまま、安定に分散していることを確認した。LB 法により作製した薄膜は、原子間力顕微鏡 (AFM) と偏光 UV-vis 測定により膜厚および配向性を評価した。AFM 像により、SWCNT が圧縮バリアに対して平行方向に配向し、約 8 nm の厚さの薄膜を形成していることがわかった (Fig. 1)。さらに作製した電極で 7 パターン (Fig. 2 挿入図) の *I*-*V* 測定 (バイアス範囲 : -10~10V) を行ったところ、非線形性とヒステリシスが観測された (Fig. 2)。また、同様の測定をキャストによって得られた薄膜および無配向ナノ薄膜によって行った結果、非線形性とヒステリシスは観測されなかった。これらの結果は、SWCNT を単層配列させることで、PmPV がボトルネックとして働いていることを示唆している^[4]。以上より、LB 法で得られた SWCNT 配向ナノ薄膜は、リザーバー層に適した電気特性を示し、RC への応用が期待される。また、FFT 解析と波形生成タスクに関する成果は、当日報告する。

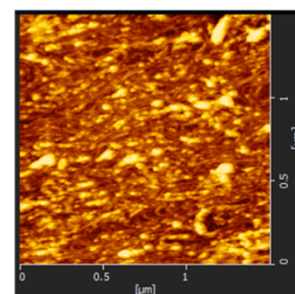


Fig.1 AFM image of SWCNT Nanofilm deposited by LB method

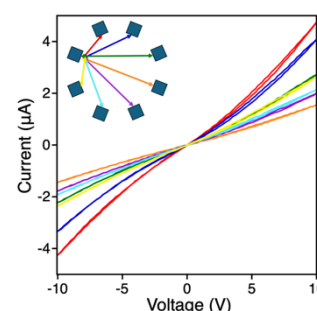


Fig.2 *I*-*V* characteristics of SWCNT Nanofilm

[1] D. Banerjee et al., *Adv. Intell. Syst.* 2022, 4, 2100145.

[2] M. Hakoshima et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 2023, 62, SG1042.

[3] X. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* 129, 2007, 4890–4891.

[4] Y. Ishizaki-Betchaku., et al., *Adv. Electron. Mater.* 2024, 10, 2400427

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

[10a-N321-1~12] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[10a-N321-1]

狭線発光有機EL光源を用いた2スリットYoungの実験

○辻 将吾¹、岡田 裕之¹ (1.富山大学大学院理工)

[10a-N321-2]

表面安定化強誘電性液晶デバイスによる量子位相差制御光のボソン統計解析の研究

○山田 健太郎¹、岡田 裕之¹ (1.富山大学院理工)

[10a-N321-3]

ポリヘプタジンイミドの正孔蓄積状態の実現

○金井 要¹、磯部 桃花¹、服部 真衣¹ (1.東理大創域理工)

[10a-N321-4]

嵩高い置換基導入による有機単結晶からの増幅自然放出

○東 蒼一郎¹、松尾 匠^{2,3}、林 正太郎^{2,3,4} (1.高知工大院工、2.高知工大理工、3.高知工大総研、4.JST創発)

[10a-N321-5]

高効率発光を実現する分子間エキサイプレックスの創出

○(M1)井手 俊栄^{1,2}、安達 千波矢²、千歳 洋平² (1.九大院工、2.九大・OPERA)

[10a-N321-6]

近赤外2光子応答性TADF分子の創製と蒸着型OLEDへの展開

○千歳 洋平^{1,2}、マゲスワリ ゴマチ ヴィナヤカム¹、善家 良太¹、井手 俊栄¹、木幡 真太郎¹、リン ジャホン³、土屋 陽一¹、安達 千波矢¹ (1.九大OPERA、2.九大CMS、3.NTUT)

[10a-N321-7]

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー BP2T-CNの結晶多形に関するDFT計算

○下位 幸弘^{1,2}、丸本 一弘^{1,2,3}、水野 斎⁴ (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、4.富山県立大)

[10a-N321-8]

界面光化学反応によりスイッチングする光電気メモリー

○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)

[10a-N321-9]

有機抵抗変化型メモリにおける封止技術の開発

○(M2)守谷 颯人¹、宮崎 左京¹、小野島 紀夫¹ (1.山梨大)

[10a-N321-10]

g-C₃N₄/P3HT薄膜ヘテロ接合光電センサにおけるMoO₃層導入の効果○(M1)柳澤 宙輝¹、伊藤 大記¹、伊藤 皇聖¹、野田 啓¹ (1.慶應大理)

[10a-N321-11]

Bis-PCBM混合電気伝導性電子線レジストの研究 I

○中島 安理¹、迎 俊樹¹ (1.広島大 半導体産業技術研)

[10a-N321-12]

Bis-PCBM混合電気伝導性電子線レジストの研究Ⅱ

○中島 安理¹、塙 太生¹、三島 理史¹ (1.広島大 半導体産業技術研)

狭線発光有機 EL 光源を用いた 2 スリット Young の実験

Two slit Young's experiment with narrow-emission spectrum organic EL light source

富山大・工 〇辻 将吾、岡田 裕之

〇S. Tsuji and H. Okada

School of Engineering, University of Toyama

E-mail: m24c1458@ems.u-toyama.ac.jp

【はじめに】 量子コンピュータに関する研究が盛んである。ゲート方式の一つとして、光量子方式は、常温動作、外部擾乱に強い、長いコヒーレンス時間など、研究が容易な方式となる。そのなか我々は、量子コンピューティング分野への有機デバイスの適用を考えており、これまで液晶を用いた Young の光干渉実験¹⁾、Twisted nematic (TN)液晶を持つ Beam splitter、そして液晶を用いた光量子コンピューティング²⁾等を報告してきた。今回、光源として狭線発光有機 EL による明確な干渉現象を得ることを目的として、使用する光源のスペクトルを変えた際の干渉の変化を明らかにすることを最終目標とし、有機 EL を用いた Young の干渉実験の初期的研究を行ったので報告する。

【実験】 本研究ではパターンニングした ITO 電極付きガラス基板に、抵抗加熱真空蒸着法で、4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD) (50 nm) / 4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP)+(1,10-phenanthroline)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato]europium(III) (Eu(TTA)₃phen) 5wt% (50 nm) / 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) (50 nm) / LiF (1 nm) / Al (70 nm) を成膜した。また、Cr 基板をパターンニングし、スリット幅 15 μ m、スリット間隔 20 μ m の 2 スリットを作製した。有機 EL に 10V 程度の電圧を印加して干渉実験を行った。有機 EL-2 スリット間距離を 6 mm として、2 スリット-カメラ間の距離を変化させながら Young の干渉実験を行った。その結果、2 スリット-カメラ間を 15 mm としたときに最も明瞭な干渉縞が観測され、他の距離では干渉縞がぼやける傾向が見られた。

【結果と考察】 有機 EL 特性を図 1、図 2 に示す。図 1 の輝度-電圧特性では、電圧 10 V で輝度 1,000 cd/m^2 と、実験に十分な輝度を得た。図 2 のスペクトル特性は、Young の干渉実験を容易とするよう狭線化を狙い、Eu(TTA)₃phen が選択的に発光するよう検討したものとなる。その結果、半値幅 4 nm の狭スペクトル発光が出来た。Young の干渉実験の結果を図 3 に示す。明確とは言えないが、干渉を観測できた。今後、スペクトルの異なる光源選択、光源後への単スリットの挿入、2 スリットの幅や間隔を変えた実験を進める。

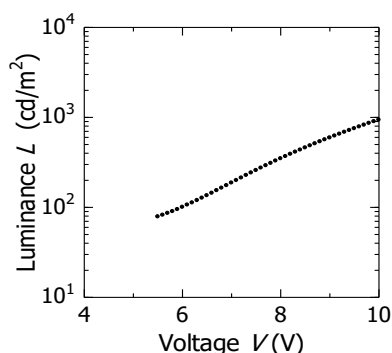


Fig. 1 輝度-電圧特性

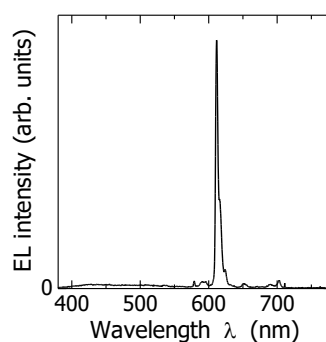


Fig. 2 発光スペクトル

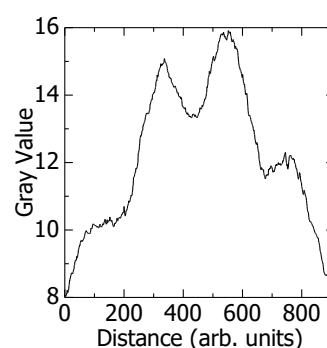


Fig. 1 干渉パターン

1) T. Watanabe and H. Okada. Liq. Cryst. **50** (2023) 691.

2) H. Okada, T. Watanabe, S. Yokotsuka and A. Terazawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **768** (2024) 59.

3) 浜田祐次他、"ユーロピウム錯体をドーピングした有機 EL 素子の評価"、信学技報、IDY98-77、pp. 7-12 (1998).

表面安定化強誘電性液晶デバイスによる量子位相差制御光のボソン統計解析の研究

Study on Boson Statistical Analysis of Photonic Quantum Phase Control
by Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Devices

富山大院・理工 〇山田 健太郎、岡田 裕之

Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama 〇K. Yamada and H. Okada

E-mail: m24c1497@ems.u-toyama.ac.jp

【はじめに】光量子方式は、量子コンピュータにおけるゲート方式の一つである。この方式は室温で動作可能であり、外乱に強く、コヒーレンス時間が長いという利点から、研究が容易な方式である。そのなか、先行研究では Twisted Nematic(TN)液晶¹⁾から高速応答性をもつ表面安定型強誘電性液晶(SSFLC)²⁾に着目した光量子コンピューティング³⁾の研究を行ってきた。ここで、液晶相を考えると配向秩序度が液晶統計に影響を与えるか否かに対する素朴な興味がある。そこで、Mach-Zehnder 干渉計の出力光にボソン統計解析を行った結果を報告する。

【実験】 実験では、セル厚 2 μm の SSFLC デバイスを作製した。本デバイスでは、 $\pm V$ の電圧印加で、強誘電(+)と(-)の二状態を切り替え、保持することでコーン角 2θ のスイッチングをする。用いた液晶は CS-1025(JNC、自発分極 Ps: -16.4 nC/cm²、チルト角 θ : 21°、応答時間: 73 μs)で、アンチパラレルセルを作製した。電圧-透過率特性、応答特性、Mach-Zehnder 干渉計の出力干渉光強度を参考に、極微小光の統計解析を行った。

【結果と考察】 図 1 ではゲート時間 1 s の光子数変化を測定した。パルス波印加で光子数が変化し、同時にメモリ保持が確認された。図 2 は、ゲート時間を 100 ms とした結果となる。図 3 は、本結果をもとに統計解析を行った結果を示す。分布は Poisson 分布に従った。強誘電(+)と強誘電(-)の状態は対称であり、いずれの状態も電界無印加のメモリ状態となる。すなわち、液晶相としての電界誘起メモリの配向秩序は同等であると言え、単に微弱な平均光子数によってのみ、この揺らぎが決まっているものと推測される。

本条件を光源へ応用するならば、出力光は SSFLC デバイスへの電圧変化により統計分布が変わる Boson sampling 光として利用できる可能性がある。今後、より微小な光子状態、例えば Entangle した二光子光源を適用し、高速な光量子制御を検討するとともに、高速応答可能な SSFLC の更なる可能性を見出したい。

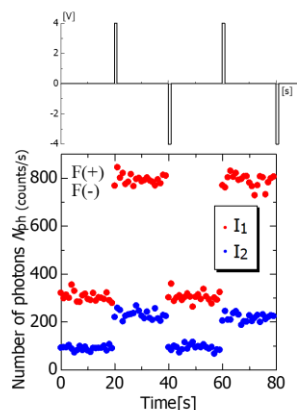


Fig. 1 Photon counting characteristics (Gate time: 1s)

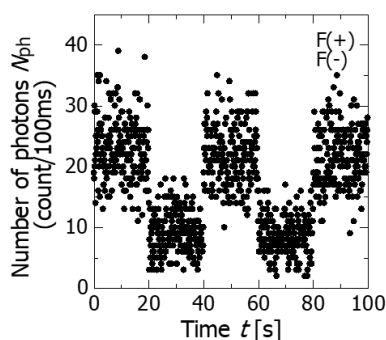


Fig.2 Photon counting characteristics (Gate time: 100ms)

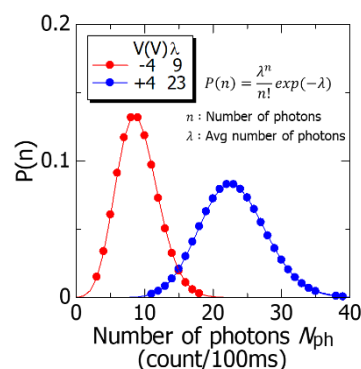


Fig.3 Photon counting statistics

1) A. Terazawa and H. Okada, Int'l Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD'25), P-26 (2025).

2) N. A. Clark and S. T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 899.

3) K. Yamada, A. Terazawa and H. Okada, The 10th Int'l Symp. on Organic and Inorganic Electronic Mater. and Related Nanotech. (EM-NANO2025), P2-19 (2025).

ポリヘプタジンイミドの正孔蓄積状態の実現

Realizing the Stable Hole Accumulation State in Potassium Poly(heptazine imide)

東理大創域理工¹ ○金井 要¹, (D1)磯部 桃花¹, 服部 真衣¹

Tokyo University of Science¹

○Kaname Kanai¹, Momoka Isobe¹, Mai Hattori¹

E-mail: kaname@rs.tus.ac.jp

暗触媒とは、ある種の光触媒が光照射によって生じた電荷を蓄積し (電荷蓄積状態)、暗状態において、それらを消費することでターゲットを酸化分解、または還元分解することができる機能を指す。一般に、暗触媒を示す光触媒は、明状態においても活性を示すため、変動する日射条件下でも比較的安定して光触媒反応を持続することができる。一方、これまでに報告された暗触媒に関する研究は、遷移金属酸化物を用いたものが多く、暗触媒を示す有機物質の報告は限られている。

最近、窒化炭素ポリマーの一種であるカリウムポリ(ヘプタジンイミド) (K-PHI)が暗触媒

活性を示すことが発見された (Figure 1)^[1]。K-PHI は、遷移金属を含有せず、簡便に合成することができる。また、既存の暗触媒の多くは、安定した電荷蓄積状態を実現するために、他の物質と組み合わせる必要があるが^[2]、K-PHI は単独で暗触媒を示すという利点を持つ。一方、K-PHI が暗触媒を示すためには、一定の時間、安定した電荷蓄積状態を実現する必要がある。一般に、K-PHI に TEOA などの電子供与性の犠牲剤を添加することで安定した電子蓄積状態を実現することができるが、電子蓄積状態は、空気中の酸素や溶液中の溶存酸素との反応によって、長時間持続できないという問題点がある。これは、K-PHI が暗触媒活性を安定して示すためには致命的である。そこで、本研究では適切な電子受容体を用いることで、K-PHI の正孔蓄積状態を実現することを目的とした。正孔蓄積状態は酸素の影響を受けにくいいため、大気中でも長時間持続することが期待される。実際に、電子スピン共鳴 (ESR) などの実験によって、K-PHI の正孔蓄積状態は、空気中でも 20 日以上維持されることが分かった。正孔蓄積状態が長時間持続する原因は、酸素の影響を受けにくいだけでなく、光照射によって K-PHI がフォトクロミズムを示すことも深く関係している。さらに、K-PHI の正孔蓄積状態が、実際に、暗状態において色素分子を酸化分解することも確認した。本研究の成果は、K-PHI の示す暗触媒を実用化するために重要な指針を与えるものである。講演では、K-PHI の正孔蓄積状態の示す暗触媒活性の機構について、詳細に議論を行う予定である。

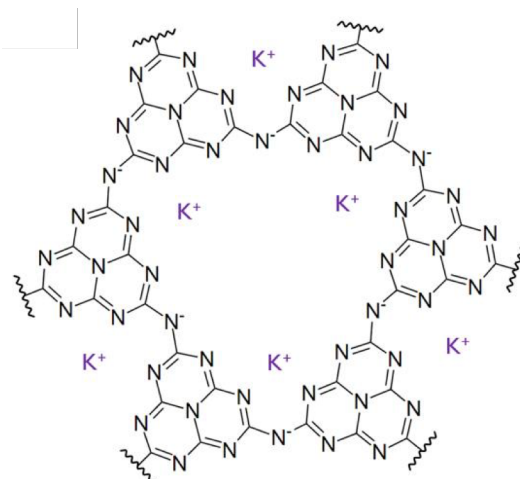


Figure 1. Molecular structure of K-PHI.

[1] V. W. Lau *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 510, (2017). [2] T. Tatsuma *et al.*, *Chemistry of Materials*, **13**, 2838 (2001).

嵩高い置換基導入による有機単結晶からの増幅自然放出

Amplified Spontaneous Emission from Organic Single Crystals via Bulky Substituent Introduction

高知工大院工¹, 高知工大理工², 高知工大総研³, JST 創発⁴ ○東 蒼一郎¹, 松尾 匠^{2,3}, 林 正太郎^{2,3,4}
 Grad. Eng., Kochi Univ. of Tech.¹, School Eng. Sci., Kochi Univ. of Tech.², Res. Inst., Kochi Univ. of Tech.³, FOREST, JST⁴ Soichiro Azuma¹, Takumi Matsuo^{2,3}, Shotaro Hayashi^{2,3,4}

E-mail: 285053a@gs.kochi-tech.ac.jp

有機単結晶は、分子の秩序だった配列に由来する異方性により非線形材料としての応用が期待されている。しかし、分子骨格の設計から結晶の光機能を直接制御する研究は、それらの凝集状態の予測が困難であるため、難解な研究課題であると言える。このような背景において、適切な位置への置換基導入によって結晶構造を制御し、結晶の機能性を発現させるアプローチは極めて重要である。Distylybenzene (DSB) 誘導体は、高い発光量子収率 (Φ_{PL}) と優れた光電子特性を有することから、有機レーザー媒体の有力な候補である。中でも、シアノ基を β 位に有する β DCS 誘導体は、単結晶状態からの増幅自然放出 (ASE) が報告されており¹⁾、レーザー用途への適性が示唆されている。しかし、 β DCS 誘導体は溶液中でのプロセス適性に乏しく、光学キャビティ形成に適した高品質な結晶成長の例がないという課題があった。我々の研究室では、これまでに β DCS に *tert*-Butyl 基 (*t*Bu) を導入した新規分子 (*t*BuC) を開発した²⁾。*t*Bu は溶解性の向上だけでなく、その嵩高い特性により結晶内での π 軌道の分離を促進し、結晶密度を低下させる効果がある。この分子から得られた単結晶からは ASE と結晶端での Fabry-Pérot 共振が観測され、単結晶材料からのレーザー発振を達成した²⁾。一般的に、結晶構造内で分子間の距離を広げることで、発光性の向上が期待できる。

この知見に基づき、次なる分子設計戦略として、水素よりも原子半径の大きいフッ素に着目した。フッ素原子は高い電気陰性度と小さい原子サイズによって分子間の相互作用を変化させることが知られている。特に液晶材料においてはフッ素の導入が分子間の相互作用を弱め、液相内での密度を低下させる報告がある³⁾。また、 β DCS 誘導体においては、分子骨格の反転点や対象の軸に近い部分に嵩高い置換基を導入することで、分子間相互作用を抑制し ASE の低閾値化が確認されている⁴⁾。これらの着想を踏まえ、我々がこれまでに合成した *t*BuC の中心にフッ素を導入した新規分子 **F*t*BuC** を設計・合成した (Figure 1a)。*t*Bu の嵩高さに加え、フッ素とシアノ基の立体反発によってねじれ構造が誘発される可能性がある。これにより結晶構造内での分子間距離をさらに広げ、結晶密度の低下が期待される。本研究は、分子設計から結晶構造制御、さらには結晶材料からの高効率な ASE 発現へと繋がる、普遍的なアプローチを示すものである。本発表では、これらの詳細について示す。

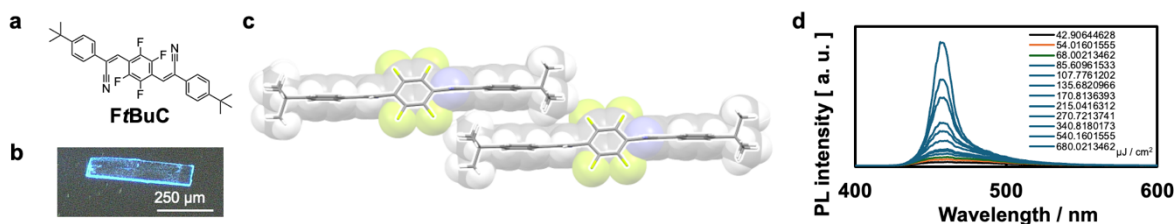


Figure 1. a) **F*t*BuC**. b) Fluorescence microscope image of **F*t*BuC** crystal. c) Crystal structure of **F*t*BuC** crystal. d) PL spectra of a **F*t*BuC** crystal as a function of the pump laser energy.

- 1) Xu, Y.; Zhang, H.; Li, F.; Shen, F.; Wang, H.; Li, X.; Yu, Y.; Ma, Y.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1592.
- 2) Matsuo, T.; Azuma, S.; Nakabayashi, M.; Hayashi, S.; *Adv. Optical Mater.* **2025**, *13*, 2402701.
- 3) Cruickshank, E.; Walker, R.; Strachan, J. G.; Górecka, E.; Pociecha, D.; Storey, M. D. J.; Imrie, T. C.; *J. Mater. Chem. C* **2025**, *13*, 3902-3916.
- 4) Wang, H.; Li, F.; Ravia, I.; Gao, B.; Li, Y.; Medvedev, V.; Sun, H.; Tessler, N.; Ma, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3770.

高効率発光を実現する分子間エキサイプレックスの創出

Development of Intermolecular Exciplex for High Photoluminescence Efficiency

九大 OPERA¹

○(M1)井手 俊栄¹, 千歳洋平¹, 安達 千波矢¹

OPERA, Kyushu Univ.¹

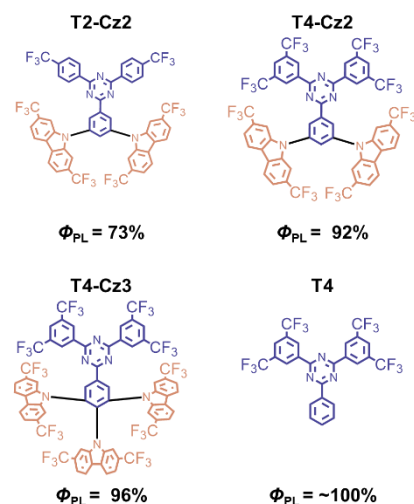
°Toshiharu Ide¹, Youhei Chitose¹, and Chihaya Adachi¹

E-mail: t-ide@opera.kyushu-u.ac.jp

有機発光ダイオード (OLED) は、広色域、軽量、柔軟性等の優れた特性を有しており、薄型ディスプレイや照明などの身近な分野での実用化が進んでいる。なかでも、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料^[1]は、分子内エキサイプレックスの形成を通じて励起子を効率的に光エネルギーへと変換できることから、OLED の外部量子効率向上に大きく寄与している。近年では、分子設計の自由度の高さや低駆動電圧化の観点から、電子ドナー分子とアクセプター分子間でエキサイプレックス発光を示す材料系が注目されている。しかし、これらの材料の多くは発光量子収率 (PLQY, Φ_{PL}) が十分ではなく、高効率化に向けた改良が課題となっている^[2]。本研究では、新規アクセプター分子群として CF_3 基を導入し、電子求引能を向上させたトリアジン誘導体を設計・合成し、汎用的なドナー分子である mCBP との分子間エキサイプレックス形成における光学特性を検討した。

アクセプター分子は合計 3~4 ステップで合成を達成し、これらを用いて mCBP ホスト中に 5 wt% ドープした膜を真空蒸着法により作製した。吸収および発光スペクトル、 Φ_{PL} 、蛍光寿命を測定したところ、いずれのドープ膜においても分子間エキサイプレックスの形成が確認され、TADF に由来する長寿命の緑色発光 (~500 nm) が確認された。なかでも、mCBP:T4 の共蒸着膜においては $\Phi_{PL} \sim 100\%$ を示し、既報の分子間エキサイプレックス系と比較して最高値を示した (Fig. 1)。アクセプター分子 T4-Cz2、T4-Cz3 のニート膜、および、それらをアクセプター分子と分子間エキサイプレックスを形成しない DPEPO ホスト中に 5 wt% ドープした膜は、ほぼ同じ発光ピーク波長を示した。一般に CF_3 基を多く含む分子は炭化水素系の分子と相溶性が悪いため、本研究において、アクセプター分子の会合体が mCBP と分子間エキサイプレックスを形成していることが考えられる。そしてこのことは、5 wt% のドープ濃度でも生じるアクセプター分子の会合体が分子間エキサイプレックス形成に利用されることで、発光種の凝集がより効果的に抑えられ、高い発光効率に繋がったという可能性を示唆している。さらに、T4 はカルバゾールユニットを含まないことで、mCBP との配向整合性が向上し、PLQY のさらなる増加に寄与したと考えられる。

Figure 1: Acceptor molecules and PLQYs of each 5 wt% doped film in mCBP.



[1] H. Uoyama, et al., *Nature*, **2012**, 492, 234–238. [2] M. Zhang, et al., *Mater. Horiz.*, **2021**, 8, 401–425.

近赤外 2 光子応答性 TADF 分子の創製と蒸着型 OLED への展開

Molecular Design of Near Infrared Two-Photon Responsive TADF Emitters and Their Application in Vacuum-Deposited OLEDs

九大 OPERA¹, 九大 CMS², NTUT³

○千歳 洋平^{1,2}, Gomathi Vinayakam Mageswari¹, 善家 良太¹, 井手 俊栄¹, 木幡 真太郎¹,
Ja-Hon Lin³, 土屋 陽一¹, 安達 千波矢¹

OPERA, Kyushu Univ.¹, CMS, Kyushu Univ.², National Taipei University of Technology³,

○Youhei Chitose^{1,2}, Gomathi Vinayakam Mageswari¹, Ryota Zenke¹, Toshiharu Ide¹,

Shintaro Kohata¹, Ja-Hon Lin³, Youichi Tsuchiya¹, Chihaya Adachi¹

E-mail: chitose@opera.kyushu-u.ac.jp

2 光子吸収 (2PA) と熱活性化遅延蛍光 (TADF) は、それぞれ近赤外励起による深部イメージング応用および高効率発光デバイス構築において重要な機能である。これらを単一分子内で両立できれば、低侵襲かつ高効率な光機能材料として、次世代型イメージング材料や OLED などの光電子デバイスへの応用展開が期待される^[1]。しかし、TADF は小さな励起一重項 (S_1) – 三重項 (T_1) エネルギーギャップ (ΔE_{ST}) と効率的な逆項間交差 (RISC) 過程が重要であり、一方で 2PA は大きな遷移双極子モーメント (μ_{01}) を必要とし、これらは分子設計上トレードオフの関係にあるため、両立は困難とされてきた。本研究では、ドナー–アクセプター構造を持つ **CzTRZ** 骨格 (**1a**) に電子求引性基 (CF_3 および CN 基) を導入し、電子構造を精密に制御することで 2PA と TADF の同時向上を試みた。合成した **CzTRZCF₃** (**1b**) および **CzTRZCN** (**1c**) は、いずれも S_1 状態の安定化による ΔE_{ST} の低下と、励起状態での永久双極子モーメントの増大を示し、分子内電荷移動の強化が確認された。特に **1c** は、高い 2PA 断面積 ($\sigma_2 = 200 \text{ GM}$)、 μ_{01} (3.03 D) に加えて、mCP ドープ膜中で比較的高い発光量子収率 ($\Phi_{PL} = 87\%$) と大きな RISC 速度定数 ($k_{RISC} = 3.37 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) を発現した。さらに、**1c** を用いた蒸着型 OLED 素子は、最大外部量子効率 (EQE) 13.5% を達成した。2PA 応答型 TADF 材料を用いた OLED の報告は極めて少なく、本材料は光・熱安定性にも優れていた。また、**1c** の 2 光子励起による発光輝度 ($\sigma_2 \times \Phi_{PL}$) は 174 GM と高く、深部生体イメージングへの応用可能性も示された。

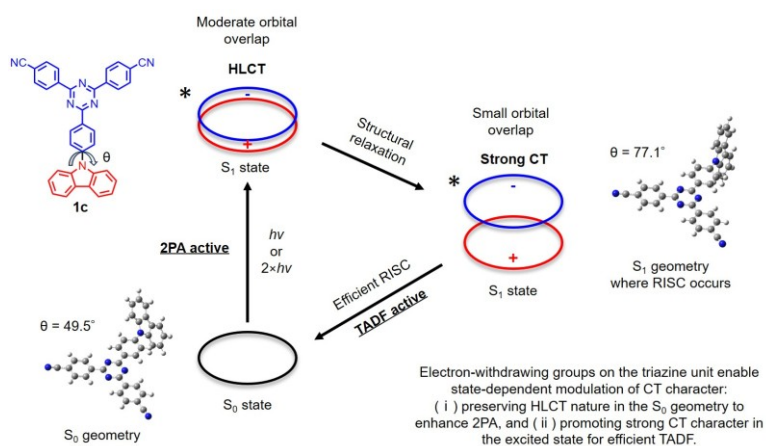


Figure 1: Mechanism enabling concurrent 2PA and TADF in **1c**.

[1] G. V. Mageswari, Y. Chitose, Y.

Tsuchiya, J-H. Lin, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202420417.

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー BP2T-CN の 結晶多形に関する DFT 計算

DFT Calculations on Polymorphs in Thiophene/Phenylene Co-Oligomer BP2T-CN

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピ研², 筑波大エネ物質科学セ³, 富山県立大⁴

○下位幸弘^{1,2}, 丸本 一弘^{1,2,3}, 水野 斎⁴

Dep. of Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba²,

TREMS, Univ. Tsukuba³, Toyama Pref. Univ.⁴

○Yukihiro Shimoi^{1,2}, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}, Hitoshi Mizuno⁴

E-mail: shimoi@ims.tsukuba.ac.jp

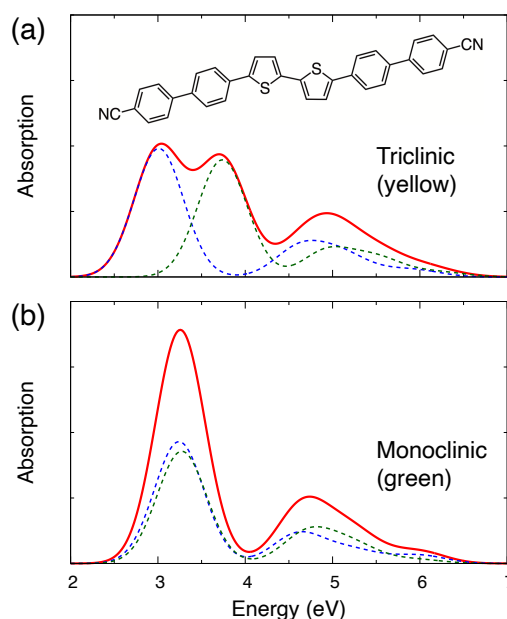
【序論】 (チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) は優れた光学的性質を持ち、電流駆動有機半導体レーザー材料として期待されている。このうち両末端にシアノ基を有する BP2T-CN (Fig. 1 挿入図) は、三斜晶と単斜晶の2つの結晶多形が存在し、結晶多形により発光色が異なることが報告されている^[1]。三斜晶では黄色発光するのに対し、単斜晶は緑色発光を示す。また、結晶面により発光色が変化することも知られている^[1]。本研究では、結晶多形が光学的性質に与える影響を解明する目的で、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた理論的研究をおこなった。

【計算手法】 三斜晶と単斜晶の結晶構造中から単分子ならびに隣接分子ペアを取り出し、水素原子位置のみ部分最適化の後、時間依存 DFT 法により励起状態を計算した。計算には、長距離補正汎関数 CAM-B3LYP、基底関数 6-31G(d,p)を採用した。

【結果】 三斜晶と単斜晶とも単位胞に非等価な分子が2分子存在する。図2に、2つの非等価な分子に対する単分子の吸収スペクトルを破線で、その和を実線で示した。図に示すように、三斜晶の吸収端が単斜晶に比べ低エネルギー化する。これは、三斜晶中の方の分子の最低一重項励起状態が低いためである。実験的にも三斜晶の0-0遷移が低く、傾向が一致する。結晶多形で2面角など分子構造が異なり、これが光学的性質の違いの一因と考えられる。加えて、結晶多形では相対的分子配置も異なる。分子間の励起子相互作用の計算により、BP2T-CNにおける結晶多形の影響をより詳細に研究する。

[1] T. Jinjyo, H. Mizuno, F. Sasaki, H. Yanagi, *J. Mater. Chem. C*, **11** 1714 (2023).

Fig. 1. Calculated absorption spectra of BP2T-CN molecules in (a) triclinic and (b) monoclinic. The dashed lines indicate spectra for the two asymmetric molecules and the sums of them are shown in the



界面光化学反応によりスイッチングする光電気メモリー Optoelectronic memory switched by interfacial photochemical reactions

阪大院工¹, 阪大 ICS-OTRI² °小林 泰¹, 西久保綾佑^{1,2}, 佐伯昭紀^{1,2}

Univ. of Osaka¹, 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 n-i-p 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^[1,2]。WDPE の機構について研究を行い、TiO₂ 表面に吸着した水分子が紫外光照射時に TiO₂ からの光触媒反応により H⁺ や OH⁻ と分解されることで電荷トラップとなり、これが可逆的な電圧変化を起こす機構を提案した。

本研究ではこの機構を応用した新原理光電気メモリーの創成に取り組んだ。TiO₂ と可視吸収層の間に光化学反応を受ける物質(ZnCl₂ 等)を「中間層」として成膜し、中間層が光化学反応を受けることで出力特性が変化することを期待した。本メモリーの機構を **Fig.1** に示す。初期状態では絶縁体である中間層が電荷輸送をブロックすることで電流がほとんど流れない。ここに UV を照射すると中間層が TiO₂ からの電子移動を受けて還元され、新たな準位が生成する。UV 照射後にはこの準位を介した電荷輸送が可能となり、電流が流れる状態になる。一方でこの状態に対して可視光を照射すると中間層が可視吸収層側から逆反応の光化学反応を受けることで元の状態に戻り、電流が再度低下する。

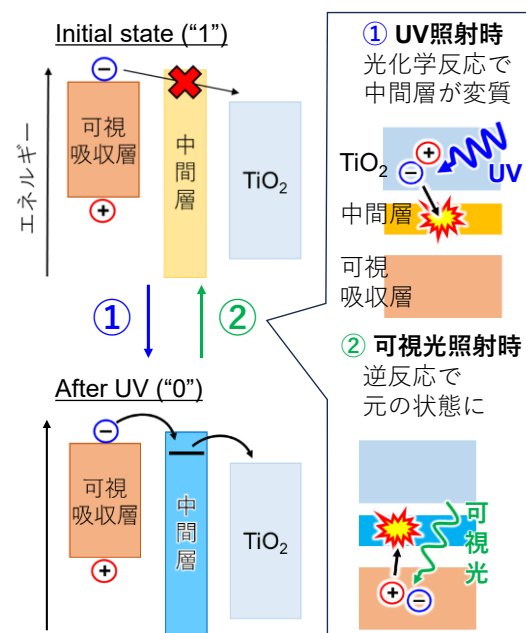


Fig.1. Schematic of the optoelectronic memory.

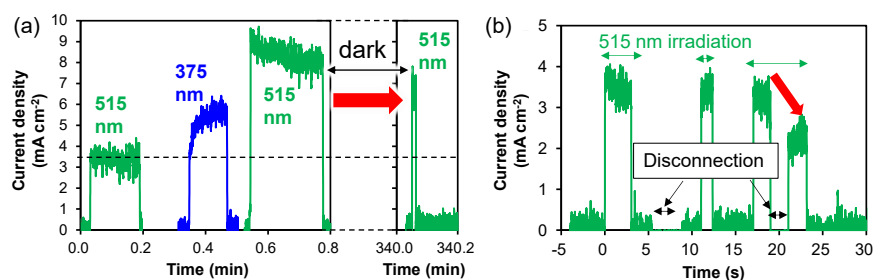


Fig.2. (a) Change in photocurrent by irradiating 515 nm before and after 375 nm irradiation. (b) Change in photocurrent by irradiation during open conditions.

次に、本素子の駆動実証に取り組んだ。**Fig.2** に ZnCl₂ を中間層とした素子を作製した結果を示す。UV 照射前後で電流値の大幅な変化を示し、約 6 時間後においても高い電流値を保持するメモリー機能が確認された。また可視光を約 1 分間照射し続けると元の電流値まで低下することも確認した。光電気メモリーのあらたな可能性としてさらなる発展が期待される(**Fig.2(b)**)。当日は本メモリーの動作機構やその挙動について詳しく議論する。

[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.

有機抵抗変化型メモリにおける封止技術の開発

Development of Passivation on Organic Resistive Random Access Memory

○守谷 颯人¹, 宮崎 左京¹, 小野島 紀夫¹ (1 山梨大)

○Soto Moriya¹, Sakyo Miyazaki¹, Norio Onojima¹ (1 Univ. of Yamanashi)

E-mail: g24te021@yamanashi.ac.jp

【はじめに】近年、次世代の不揮発性メモリとして抵抗変化型メモリが着目されており、研究が盛んに行われている。一般的な抵抗変化メモリは、フィラメントの形成/切断を利用するが、活性層への熱ダメージなどの影響によりスイッチング特性が不安定になるという問題がある。我々はこれまでに、酸化還元によりエレクトロクロミック特性を示すポリマーである

Poly(Fe-btpyb)Purple を用いて有機抵抗変化型メモリの作製に成功している[1]。しかし、FTO ガラス基板を使用していたため柔軟性に欠けており、上部電極や活性層の露出によって大気中での動作が不安定であることが問題として挙げられる。そこで今回、Poly(Fe-btpyb)Purple を2枚のフレキシブル基板で封止して、メモリ特性を評価したので報告する。

【実験】有機洗浄およびUV/O₃処理を施したカプトン基板2枚それぞれに、真空蒸着法によってAl電極を形成し、再びUV/O₃処理を行った。次に、Poly(Fe-btpyb)Purpleをスピコート法(3000 rpm, 90 sec)によってそれぞれ堆積し、窒素雰囲気下で熱処理(200 °C, 20 min)を行った。

Poly(Fe-btpyb)Purple 溶液は、エタノールを溶媒として溶解させて作製した。最後に、エポキシ樹脂を使用して活性層同士が向き合うように2枚の基板を熱圧着し、有機抵抗変化型メモリを作製した。圧着方法の模式図を Fig. 1 に示す。

【結果】カプトン基板上に作製し、封止をしていないデバイスの電流-電圧特性を Fig. 2 に示す。この結果から、封止をしていないデバイスでは良好なヒステリシス特性が得られていることがわかる。

[1] 佐野ら, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-P01-9 (2022)

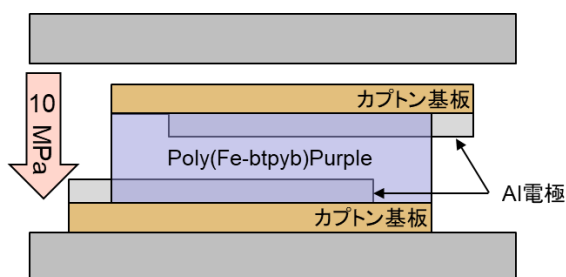


Fig. 1 圧着方法の模式図

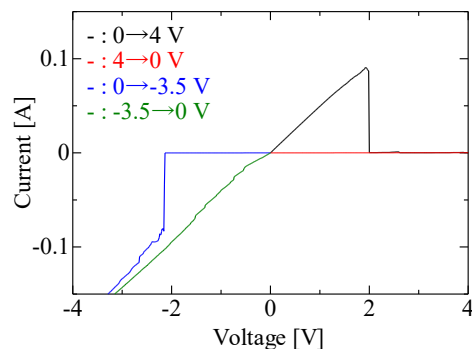


Fig. 2 封止していないデバイスの
電流-電圧特性 (FTO 基板上)

g-C₃N₄/P3HT 薄膜ヘテロ接合光電センサにおける MoO₃ 層導入の効果

Effect of MoO₃ layer in g-C₃N₄/P3HT thin film heterojunction photodetector

慶應大・理工 ○(M1) 柳澤 宙輝, 伊藤 大記, 伊藤 皇聖, 野田 啓

Keio Univ. ○Hiroki Yanagisawa, Taiki Ito, Kosei Ito, Kei Noda

E-mail : h.yana@keio.jp

[背景と目的] 光電センサは、現代社会に欠かせないデバイスとして盛んに研究されている。その中で我々は、可視光応答性を持ち、メタルフリーな n 型有機半導体材料である、高分子状窒化炭素 g-C₃N₄ に注目し、その光電センサとしての応用への可能性を検証してきた。以前の発表 [1] では、g-C₃N₄ と正孔輸送性材料であるポリ (3-ヘキシルチオフェン: P3HT) との薄膜ヘテロ接合を形成し、可視光照射下での光起電力の発生および光電センサとしての特性評価結果について報告した。本発表では、さらなる動作電圧の低減や暗電流の抑制を目的として、陽極側のバッファ層として三酸化モリブデン (MoO₃) 層を導入した試料 (Fig. 1(a)) を作製し、その光電センサとしての電流電圧特性や分光感度特性の評価を実施した結果について、報告する。

[実験方法] ITO 基板 (膜厚 50 nm) 上に、スピコート法を用いて多木化学株式会社の酸化スズゾル「セラメース S-8」(SnO₂) を成膜した後、150°C で 1 時間アニールした。その上に、熱化学気相成長 (CVD) 法 [2] を用いて g-C₃N₄ を成膜した。前駆体にはメラミン (C₃H₆N₆) を用いた。その上に、プッシュコート法を用いて P3HT を堆積し、最後に真空蒸着法を用いて MoO₃ と上部電極 Ag を堆積した。電流電圧特性の測定には疑似太陽光を、分光感度特性の測定にはキセノンランプを使用した。

[結果] 電流電圧特性 (Fig. 1(b)) を見ると、暗時では整流性が確認されると共に、光照射時 (6 SUN) には逆方向電流増大が顕著に見られ、印加電圧が -5 V と -1.6 V における電流 ON/OFF 比が、それぞれ 650 および 100 となった。外部量子効率 (EQE) (Fig. 1(c)) については、g-C₃N₄ の光吸収域とも重なる波長 395 nm において、19.4 % (バイアス -5 V) および 7.8 % (バイアス -1.6 V) となり、MoO₃ 層を導入する前と比較して、1.5 倍 (バイアス -5 V) および 45 倍 (バイアス -1.6 V) の増大が見られた。このように、MoO₃ を陽極側のバッファ層として用いることで、光電センサとしての動作電圧の低減に寄与し得ることが示された。

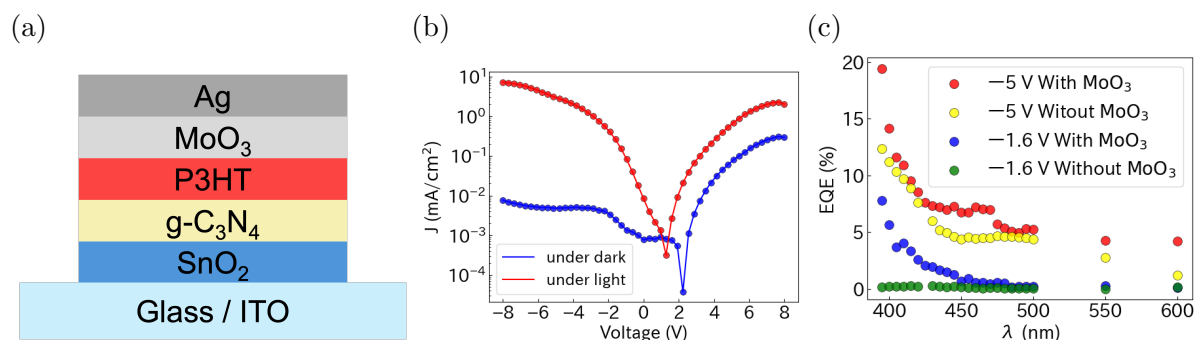


Fig.1: (a) Structure of the fabricated device. (b) Current-voltage curves of g-C₃N₄/P3HT with MoO₃. (c) EQE with and without MoO₃ under -5 V and -1.6 V bias.

[1] 柳澤 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-P02-17(2025).

[2] Kosei Ito, et al.: ACS MATERIALS AU, 5, 299-307(2025).

Bis-PCBM 混合電気伝導性電子線レジストの研究 I

Bis-PCBM-Containing Electrically Conducting Electron-Beam Resist I

広島大 半導体産業技術研, °中島 安理, 迎 俊樹

RISE, Hiroshima Univ. °Anri Nakajima, Toshiki Mukae

E-mail: anakajima@hiroshima-u.ac.jp

【はじめに】近年、有機材料を用いたエレクトロニクスデバイスが、薄くて軽く、柔軟かい特徴などを持つため注目されている[1]。この分野の大きな課題の1つに、ナノサイズの有機デバイスを高集積に作製する方法の確立がある。我々は、有機電子線レジストにフラーレン誘導体や有機発光性低分子を混合させて、電気伝導性の有機ナノドットや有機ナノワイヤ構造を電子線露光と現像のみのプロセスで作製する方法を開発している[2,3]。今回、ポジ型有機電子線レジストである ZEP520A にフラーレン誘導体として bis-PCBM を混合した[4]。bis-PCBM は PCBM に比べて有機溶媒に溶けやすいため、ZEP520A に対してより広範な混合比を得られると期待される。

【実験・結果】Si 基板上の熱酸化膜上にこの bis-PCBM 混合 ZEP520A をスピン塗布しベークを行った。その後、有機ナノドットや有機ナノワイヤ構造を電子線露光と現像のみのプロセスで作製した。図 1 に、混合した際の ZEP520A と bis-PCBM のモル比が 10:1, 10:2, 10:3 の場合のナノワイヤ構造の断面透過電子顕微鏡像を示した。ナノワイヤ構造内で薄白い部分は、bis-PCBM が凝集化した部分の中で現像の際に現像液やリンス液に溶解し消失した部分と考えられる。bis-PCBM のモル比が増加するに従い、bis-PCBM 凝集体のサイズが大きくなっている事がわかる。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP24K07575 の助成を受けた。

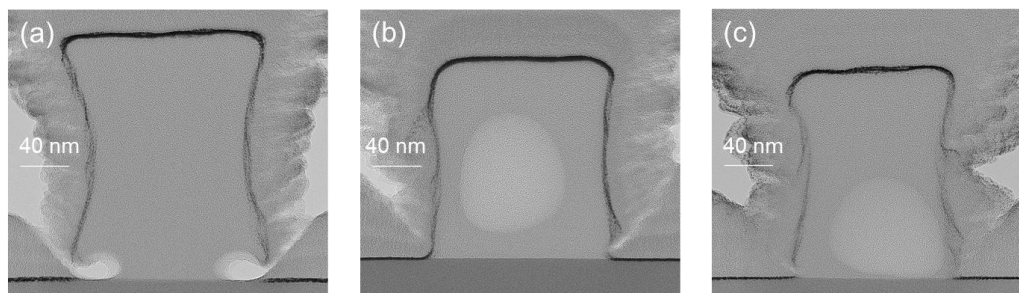


Figure 1. Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) images of ZEP520A containing bis-PCBM for regions that include a line pattern with a designed width of 200 nm. The molar ratios of ZEP520A to bis-PCBM were 10:1 (a), 10:2 (b), and 10:3 (c) [4]. Reproduced with permission from [4]. Further permissions related to the material excerpted should be directed to the ACS.

【参考文献】

- [1] A. Nakajima and D. Fujii, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 103302 (2015).
- [2] A. Nakajima, T. Tabei, and T. Yasukawa, *Sci. Rep.* **7**, 4306 (2017).
- [3] A. Nakajima, H. Sakurai, and S. Abe, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 11688 (2020).
- [4] A. Nakajima, T. Hanawa, M. Mishima, and T. Mukae, *ACS Appl. Electron. Mater.* **7**, 3297 (2025).

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaelm.4c02325>

Bis-PCBM 混合電気伝導性電子線レジストの研究 II

Bis-PCBM-Containing Electrically Conducting Electron-Beam Resist II

広島大 半導体産業技術研, °中島 安理, 塙 太生, 三島 理史

RISE, Hiroshima Univ. °Anri Nakajima, Taisei Hanawa, Masafumi Mishima

E-mail: anakajima@hiroshima-u.ac.jp

【はじめに】有機エレクトロニクスにおいて残された課題の1つに、ナノサイズの有機デバイスを高集積に作製する方法の確立がある。我々は、有機電子線レジストにフラーレン誘導体や有機発光性低分子を混合させて電気伝導性を持たせ、電気伝導性の有機ナノドットや有機ナノワイヤ構造を電子線露光と現像のみのプロセスで作製する方法を開発している[1,2]。今回、ポジ型有機電子線レジストである ZEP520A にフラーレン誘導体 bis-PCBM を混合した薄膜構造についてダイオードを作製し、電流－電圧特性を測定し、その電気伝導機構を調べた[3]。

【実験・結果】図 1 (a)に、作製したダイオード構造のバンド図を示す。ダイオード構造には bis-PCBM 混合レジスト以外に電子輸送層等も存在する。この構造に対する電流－電圧特性から混合レジスト以外の層の寄与を除去するために、混合レジスト層以外の層のみから構成されるダイオード構造も作製し、その電流－電圧特性を測定した。両者の電流－電圧特性から、混合レジスト層のみに対する電流－電圧特性を導出した[図 1 (b)]。導出した測定結果を、混合レジスト中の bis-PCBM 凝集体間に熱的に発生した揺らぎ電界によって凝集体間のトンネル伝導が促進される Fluctuation-induced tunneling conduction (FITC) モデルを用いてフィッティングした結果、非常に良い一致が見られた。混合レジスト薄膜の電気伝導は FITC モデルによって説明できる。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP24K07575 の助成を受けた。

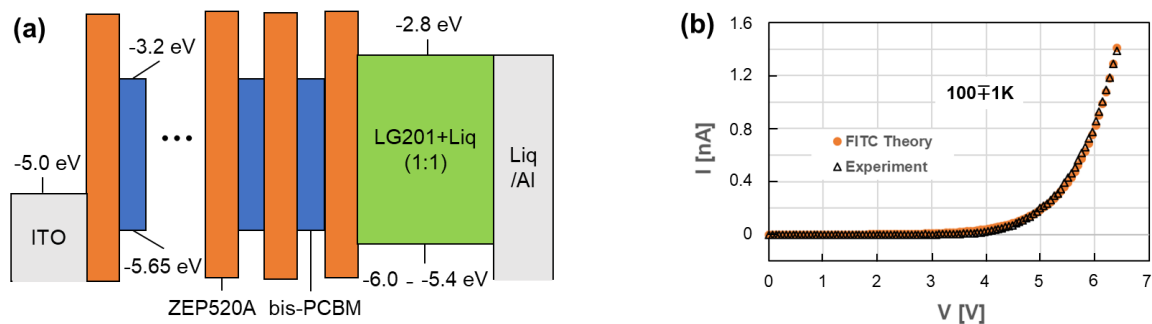


Figure 1. (a) Schematic of the energy levels of the stack of fabricated diode layers for electrical measurements with a ZEP520A layer containing bis-PCBM [3]. (b) Fitting results of I - V characteristics of the diode at a molar ratio of 10:1 (ZEP520A: bis-PCBM) at 100 ± 1 K [3]. Reproduced with permission from [3]. Further permissions related to the material excerpted should be directed to the ACS.

【参考文献】

- [1] A. Nakajima, T. Tabei, and T. Yasukawa, *Sci. Rep.* **7**, 4306 (2017).
- [2] A. Nakajima, H. Sakurai, and S. Abe, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 11688 (2020).
- [3] A. Nakajima, T. Hanawa, M. Mishima, and T. Mukae, *ACS Appl. Electron. Mater.* **7**, 3297 (2025).

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaelm.4c02325>>

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

[10p-N321-1~13] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[10p-N321-1]

ウェアラブルデバイス用ディスプレイ用金属空気紙電池

○石橋 孝介¹、平井 裕太郎^{2,3}、小野 新平⁴、亀井 潤⁵、伊藤 晃寿^{2,3}、藪 浩^{1,2,3} (1.東北大AIMR、2.AZUL Energy(株)、3.AZUL×東北大学共創研、4.東北大学 SRIS、5.Amphico,Ltd.)

[10p-N321-2]

MXeneを用いた圧力センサの高性能化とデバイス性能の詳細解析

○(M2)佐々木 凜空¹、吉田 潤哉¹、釜野井 捷馬¹、高部 善仁¹、三浦 靖之¹、平山 文菜¹、竹田 泰典²、関根 智仁¹ (1.山形大院有機、2.山形大INOEL)

[10p-N321-3]

衣服型摩擦発電デバイスの動作認識技術への応用

○松永 正広¹、梅村 侑史²、内山 晴貴²、大野 雄高¹ (1.名大未来研、2.名大工)

[10p-N321-4]

ペロブスカイト-PEDOT:PSS積層構造の熱電特性評価

○(M2)米田 朗人¹、下村 武史¹ (1.農工大院工)

[10p-N321-5]

CT界面を活用した新機構有機熱電デバイスにおけるキャリア発生過程の解明

○亀山 真奈¹、秋月 海翔¹、藤原 隆²、八尋 正幸³、安達 千波矢^{1,4} (1.九大OPERA、2.GCE Institute、3.ISIT、4.九大WPI-I2CNER)

[10p-N321-6]

光と歪みを同時検知可能なフレキシブル有機光検出器の開発

○(M2)按田 智大¹、山岸 健人¹、横田 知之¹、染谷 隆夫¹ (1.東大工)

[10p-N321-7]

自己ドープ型ポリチオフェンを用いたナノメッシュ電極による筋電計測

○(M1)中込 満博¹、山岸 健人¹、横田 知之¹、染谷 隆夫¹ (1.東大院工)

[10p-N321-8]

全印刷技術によるマルチモーダルセンサの作製とセンシング特性評価

○(M2)吉田 潤哉¹、佐々木 凜空¹、釜野井 捷馬¹、木村 悠人²、武市 史寛²、竹田 泰典³、関根 智仁^{1,2} (1.山形大院有機、2.山形大工、3.山形大INOEL)

[10p-N321-9]

フレキシブルで表面輻射率の制御が可能なCNT-高分子複合材料から成る熱流束センサ

○末森 浩司¹、小松 裕一郎¹、延島 大樹¹ (1.産総研)

[10p-N321-10]

有限要素法を用いたソフトアクチュエータにおける変位量の形状依存性

○(M2)高部 善仁¹、柴田 泰成²、Domingues dos Santos Fabrice³、黄 瞳⁴、宮保 淳⁴、関根 智仁^{1,2} (1.山形大院有機、2.山形大工、3.Piezotech、4.アルケマ株式会社)

[10p-N321-11]

防水性ウェアラブル硬さセンサの作製

○(M1)平山 文菜¹、神谷 衣里¹、鈴木 健矢¹、江口 健斗¹、関根 智仁¹ (1.山形大院有機)

[10p-N321-12]

高感度力覚センシングに向けたソフト圧電体の低圧力下応答の検討

○佐藤 陽紀¹、首藤 龍馬¹、二階堂 圭¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工)

[10p-N321-13]

高急峻塗布型FETと圧電体を組み合わせた高感度力覚センサ開発

○(D)首藤 龍馬¹、佐藤 陽紀¹、村田 啓人¹、二階堂 圭¹、井上 悟²、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.山形大INOEL)

ウェアラブルデバイス用ディスポーザブル金属空気紙電池

Disposable Paper-Based Metal-Air Batteries for Wearable Devices

東北大学 AIMR¹, AZUL Energy(株)², AZUL × 東北大学共創研³, 東北大学 SRIS⁴, Amphico, Ltd.⁵○石橋 孝介¹, 平井裕太郎^{2,3}, 小野 新平⁴, 亀井 潤⁵, 伊藤 晃寿^{2,3}, 藪 浩^{1,2,3}WPI-AIMR, Tohoku Univ.¹, AZUL Energy, Inc.², AZUL × Tohoku Univ. Co-Creation Lab³, SRIS, Tohoku Univ.⁴, Amphico, Ltd.⁵○Kosuke Ishibashi¹, Yutaro Hirai^{2,3}, Shimpei Ono⁴, Jun Kamei⁵, Koju Ito^{2,3}, Hiroshi Yabu^{1,2,3}

E-mail: kosuke.ishibashi.b7@tohoku.ac.jp

【諸言】近年ウェアラブルデバイスの発展により、軽く、高出力でディスポーザブルな電池が求められている。紙の吸水により発電を開始する金属空気紙電池は、その軽量性、柔軟性、低コストといった特性から注目されている。紙に黒鉛と亜鉛粉を裏表に印刷し、吸水により発電可能な Zn 空気紙電池が報告されているが[1]、ウェアラブルデバイスの駆動に十分な出力が得られないという課題がある。正極触媒に MnO_2 とカーボンナノチューブ (CNT) を用いた高出力 (60 mW/cm^2 程度) な Mg 空気電池も報告されているが[2]、 MnO_2 は環境負荷が高く、廃棄処理を要するという課題がある。我々は環境負荷が小さく、安全な青色顔料を多孔質炭素担体上に一分子層で固定化した AZaphthalocyanine Unimolecular Layer (AZUL) 触媒を用いた Mg 空気紙電池を報告している[3] [4]。本発表では AZUL 触媒を用いた Mg 空気紙電池のウェアラブルデバイスへの適用について報告する。

【実験】Mg 空気紙電池の構造を Fig.1 に示す。AZUL 触媒およびバインダーを分散させた触媒インクを濾紙に直接塗布して正極とし、Mg 板を負極とした。両極の間に濾紙を挟み、正極集電体として SUS メッシュを用いることで、一体化構造を形成した。濾紙が 4 M NaCl 水溶液を吸うことで発電が開始される。ポテンシオスタットにより本電池の出力特性評価および放電特性評価を行った。さらに、ウェアラブル SpO_2 センサーの駆動実証を行った。紙電池を接続し、 4 M NaCl 水溶液によりセンサーを起動させた。センサーを PC に無線接続して、 SpO_2 および脈拍をリアルタイムに記録した。比較用として市販の SpO_2 センサーによる測定も実施した。また、同様の紙電池を用いて、ライフジャケットに装着した GPS ロガーの駆動も実証した。

【結果と考察】ポテンシオスタットを用いた測定の結果、Fig.1 に示す通り、本 Mg 紙電池は開回路電圧 (OCV) 1.93 V 、動作電圧 1.0 V 時の電流密度 110 mA/cm^2 、最大出力密度 120 mW/cm^2 であり、従来の Mg 空気紙電池に比べて約 2 倍に相当する性能であった[2]。Fig.2 は本 Mg 紙電池を電力源として SpO_2 センサーを駆動し、酸素飽和度および脈拍のリアルタイムモニタリングをした様子である。挿入図は単一の紙電池セル (左) と SpO_2 センサー (右) を示している。本 Mg 紙電池が SpO_2 センサーといったウェアラブルデバイスを安定して動作させられることを実証した。なお、GPS ロガーの駆動実証については発表当日に報告する。

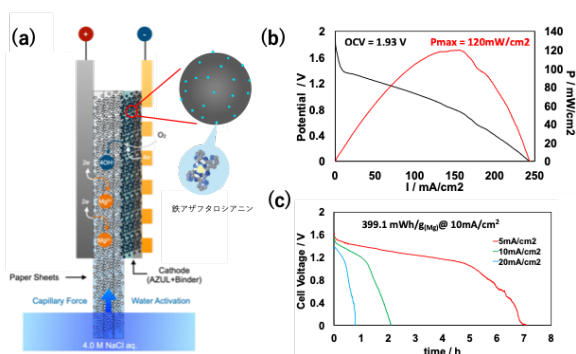


Figure 1. Schematic illustration of a disposable water-activated Mg-air paper battery cell (a), and its I - V / I - P polarization curves (b) and discharge polarization curve at different current densities (c), respectively.

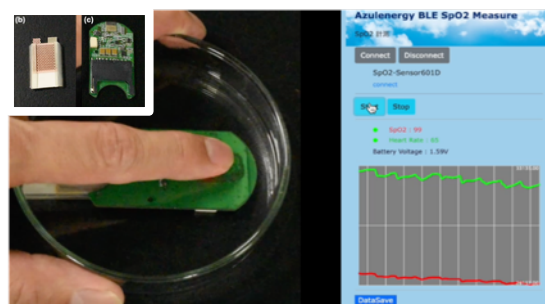


Figure 2. Real-time monitoring of O_2 saturation values in blood and blood pulse per min by using a wearable SpO_2 sensor. The inset shows a single paper battery cell and the SpO_2 sensor.

[1] A. Poulin, *et al.*, *Sci. Rep.* **12**, 11919 (2022), [2] Y. Wang, *et al.*, *Int. J. Energy Res.* **46**, 137–146 (2022), [3] K. Ishibashi, *et al.*, *RSC Applied Interfaces*, **1**(3), 435–442 (2024), [4] 石橋孝介ら, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-PB3-2, 2023.

MXene を用いた圧力センサの高性能化とデバイス性能の詳細解析 Development and Performance Evaluation of High-Performance Pressure Sensors Using MXene Composite

山形大院有機¹, 山形大 INOEL²

○(M2)佐々木 凜空¹, 吉田 潤哉¹, 釜野井 捷馬¹, 高部 善仁¹, 三浦 靖之¹,
平山 文葉¹, 竹田 泰典², 関根 智仁¹

Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ¹, Innovation Center for Organic
Electronics (INOEL), Yamagata Univ².

○Riku Sasaki¹, Junya Yoshida¹, Shoma Kamanoi¹, Yoshihito Takabe¹, Yasuyuki Miura¹,
Ayana Hirayama¹, Yasunori Takeda², Tomohito Sekine¹

E-mail: t241896m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】近年、触覚機能を搭載したソフトロボット実現のためのセンサ開発が活発に行われている^[1]。このなかで力覚制御のためのソフト圧力センサの高性能化には、導電性を有するナノカーボン材料が有用である。これまで我々は、MXene 複合材料によるソフトな圧力センサを報告してきた^[2]。これは印加圧力に対する高感度性と高速応答を両立できる優れたデバイスである一方で、その電気特性と膜質の関係は不明な点が多かった。そこで、本研究では独自の Mxene 複合材料による圧力センサの詳細なデバイス特性を解析することを目的とした。

【実験】PEN フィルム上に PVP 膜をスピンコート法で成膜した。その上に PEDOT:PSS をステンシル印刷で対向電極を形成し、120℃で 30 分焼成した。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:37wt%,MXene:40wt%,DES:23wt%)を感圧層として鋳型に流し、-20℃で 2 時間、4℃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^[3]。その後、鋳型から外し、EcoFlex®をスピンコート法で成膜し、12 時間乾燥させ、封止し、圧力センサとした(Fig. 1)。

【結果・考察】作製した圧力センサを圧力試験機で垂直に圧力を印加し、その時の抵抗変化を測定した (印加圧力:5 – 75 kPa)。このときの低圧領域における最大感度は -0.0109 kPa^{-1} (Fig. 2)、応答速度は約 40 ms を示した。また、本デバイスに 20 kPa を印加した際の対抗電極のチャネル長に対する圧力印加時の抵抗変化率を Fig. 3 に示した。チャネル長 1 mm 以上で抵抗変化率が小さくなることが分かった。当日はより詳細な電気特性についても議論する。

【参考文献】[1] S. Pyo et al., *Adv. Mater.*, **33** 2005902 (2021). [2] 董ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-P05-9 (2024). [3] R. Sasaki et al., *Micromachines*, **16** 579 (2025).

【謝辞】本研究の一部は、科研費 JP25K01190、UBE 学術振興財団、および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ある。

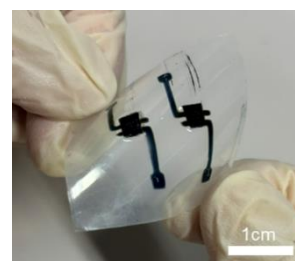


Fig. 1 Schematic image of the fabricated pressure sensor.

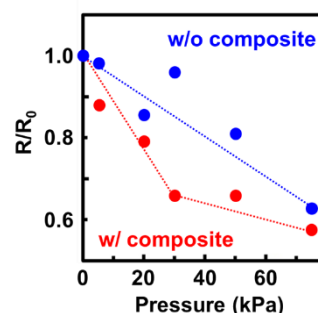


Fig. 2 Relationship of R/R_0 to applied pressure.

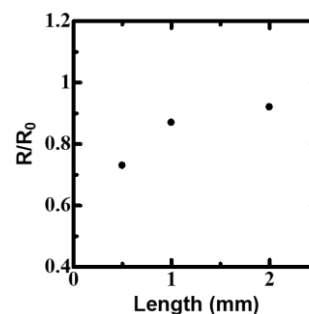


Fig. 3 R/R_0 as a function of channel length.

衣服型摩擦発電デバイスの動作認識技術への応用

Application of Clothes-shaped Triboelectric Nanogenerator for Motion Recognition

名大未来研¹, 名大工² ○松永 正広¹, 梅村 侑史², 内山 晴貴², 大野 雄高^{1,2}

IMaSS, Nagoya Univ.¹, Dept. Electronics, Nagoya Univ.²,

○Masahiro Matsunaga¹, Yushi Umemura², Haruki Uchiyama², Yutaka Ohno^{1,2}

E-mail: m-matsunaga@nagoya-u.jp

近年、ウェアラブルデバイスの発展に伴い、日常動作をモニタリングする技術が医療・介護・スポーツ分野を中心に注目されている。特に、高齢者の転倒予防やリハビリテーション支援、運動能力の評価などにおいて、身体動作の計測・認識は重要な役割を果たす。

摩擦発電デバイス(TENG)は、低周波かつランダムな人の動作から発電可能な特徴を有しており[1]、ウェアラブルデバイス分野への応用が期待されている。我々は、非導電糸と導電糸を3層構造に編み込んだ一枚布のテキスタイル型 TENG を提案・作製し[2]、さらにこれを衣服に加工して身体動作による発電を実証してきた[3]。本研究では、衣服型摩擦発電デバイスを用いて、出力波形から動作に関する特徴量を抽出し、動作認識技術への応用可能性を検討した。

本研究で使用した衣服型 TENG は、導電糸層が非導電糸層（ウール毛 100%）で挟まれた3層構造を持つテキスタイル TENG を衣服へと加工したものである[2], [3]。Fig. 1(a)に示すように衣服型 TENG をポリエステル製コンプレッションウェア上に着用し、各種身体動作時に TENG-コンプレッションウェア間の摩擦により生じる負荷抵抗(R_L)間の出力電圧を測定した。6種類の動作（歩行 100 bpm、歩行 150 bpm、ジョギング 150 bpm、ジャンプ 50 bpm、腕回し 50 bpm、腕回し 100 bpm）を対象に、得られた出力電圧波形に対して機械学習（サポートベクターマシン）による動作分類を行なった。

Fig.1 (b)にその結果を示す。全体の分類精度は93%となり、多くの動作は高い精度で識別可能であった。本研究の結果は、衣服型摩擦発電デバイスが発電のみならず、自立型動作認識センサとしても有用であることを示すものである。

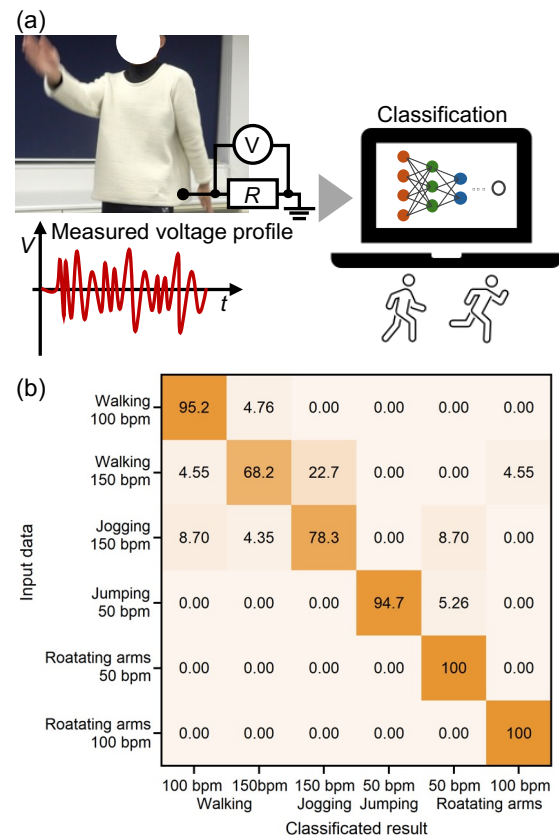


Figure 1 (a) Schematic measurement setup of the motion recognition. (b) Motion recognition results.

[1] Z. L. Wang, Mater. Today **20**, 74 (2017).

[2] Y. Umemura *et al.*, The 71st JSAP Spring Meeting, 24a-12B-2 (2024).

[3] Y. Umemura *et al.*, The 85th JSAP Autumn Meeting, 17p-A37-10 (2024).

ペロブスカイト-PEDOT:PSS 積層構造の熱電特性評価

Fabrication and evaluation of laminated perovskite-PEDOT:PSS thermoelectric conversion materials.

農工大院工, [○](M2)米田 朗人, 下村 武史

Tokyo Univ. Agricul. & Technol., [○](M2)Akito Yoneda, Takeshi Shimomura

E-mail: s247569t@st.go.tuat.ac.jp

[緒言]

昨今、持続可能な社会の実現に向けて、エネルギーの有効利用がますます重要視されている。中でも、未利用の排熱を電気に変換できる熱電変換技術は、エネルギー回収の有効な手段として注目されている。熱電材料の性能は、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率の三つの物性値により決定される。これら三つのパラメータはすべてキャリア濃度に依存しており、独立に制御することが困難なため、高性能化にはトレードオフの関係を乗り越える工夫が必要である。

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、導電性高分子である PEDOT:PSS をキャリア輸送層とし、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ゼーベック係数と導電率をもつ材料の設計の可能性を調査した。

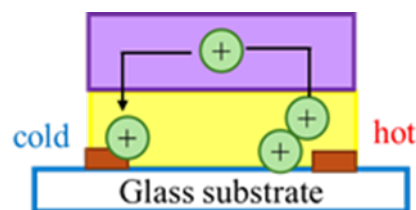


Fig1 Perovskite-PEDOT:PSS laminated structure

[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ペロブスカイトをキャストし、その上に PEDOT:PSS をキャストで積層した構造である。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、その上からペロブスカイトをキャストで積層した構造であり、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 積層において得られたゼーベック係数は、PEDOT:PSS 単体とほぼ同等であった。これは、ペロブスカイトにキャリアが過剰に流れ込み、そのゼーベック係数が反映されなかったためと考えられる。一方、導電率については、ペロブスカイトの影響により

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 にドーピングが促進され、向上したと推察される。Pv/PEDOT 積層では、ペロブスカイトの高温側で発生したキャリアが PEDOT:PSS 側に流入し、ゼーベック係数が上昇した。また、PEDOT:PSS からペロブスカイトへのキャリア移動により、導電率は両材料の中間的な値となった。

積層順によって熱電性能に違いが生じた要因として、界面におけるエネルギー準位の差や材料間の界面反応の違い、あるいはキャスト時の溶媒や熱処理工程の影響などが考えられる。特に、各層の形成順序により界面の電子構造やドーピング状態が変化し、キャリアの移動効率や障壁に差が生じた可能性がある。本研究では、鉛を含むペロブスカイトを用いて積層材料の開発を行ったが、環境負荷や安全性の観点から鉛フリーのペロブスカイト材料への代替が望まれている。また、作製方法はキャスト法を用いており、膜厚や結晶性の制御に課題がある。そこで現在、より結晶構造や厚みを制御した薄膜形成が可能な真空蒸着法を用いて、鉛フリーかつ高結晶性を有するペロブスカイト薄膜の作製を行い、さらなる熱電性能の向上を目指している。

[参考文献]

Paz Sebastia-Luna, Unnati Pokharel, Bas A. H. Huisman, L. Jan Anton Koster, Francisco Palazon Henk J. Bolink. Vacuum-Deposited Cesium Tin Iodide Thin Films with Tunable Thermoelectric Properties, *Applied Energy Materials*, **5**, 10216-10223, (2022).

CT 界面を活用した新機構有機熱電デバイスにおける キャリア発生過程の解明

Investigation of carrier generation process in organic thermoelectric device utilizing CT interface

九大 OPERA¹, GCE Institute², ISIT³, 九大 WPI-I²CNER⁴

°(M2) 亀山 真奈¹, 秋月 海翔¹, 藤原 隆², 八尋 正幸³, 安達 千波矢^{1,4}

OPERA, Kyushu Univ.¹, GCE Institute², ISIT³, I²-CNER, Kyushu Univ.⁴

°Mana Kameyama¹, Kaito Akizuki¹, Takashi Fujihara², Masayuki Yahiro³, and Chihaya Adachi^{1,4}

近年、太陽光のみならず、熱や振動などの身の回りの微小エネルギーを電力に変換する環境発電技術が注目されている。現在、ゼーベック効果を利用した温度差発電は一部実用化に至っているものの、材料コストや設置場所などの制限から幅広い普及には至っていない。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) 錯体を活用した、新機構に基づく有機熱電デバイスの原理検証と高性能化を目指している^[1] (**Fig. 1**)。今回、回転ケルビンプローブ法を用いた表面電位測定により、CuPc/F₁₆CuPc 界面がキャリア発生層として機能していること、また、CuPc と F₁₆CuPc の間に共蒸着層を挿入することで、CT 錯体によって発生するキャリア数が増加することが確認された。

Fig. 2 に示すように、ITO 基板上に CuPc (150 nm)、F₁₆CuPc (150 nm) を積層すると、F₁₆CuPc 表面側で 15 nm に渡って計 0.6 V の表面電位変化が観測された。この結果から、暗室室温条件下において CT 錯体である CuPc/F₁₆CuPc 界面でのキャリア発生が確認された^[2]。また、CuPc と F₁₆CuPc の間に共蒸着層 (1:1 100 nm) を挿入したところ (**Fig. 3**)、F₁₆CuPc の表面電位変化がより緩やかになり、30 nm に渡ってバンドの湾曲が観測された。これは共蒸着層の挿入によって CuPc と F₁₆CuPc の CT 界面が増加し、発生したキャリアの数が増加したためであると考えられ、今後、デバイス構造に共蒸着層を導入することで熱電変換効率の向上が期待される。

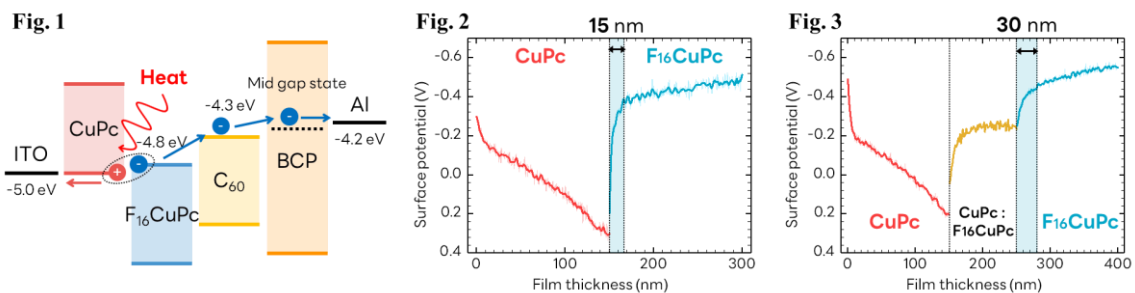


Figure 1: The energy diagram of CT-based thermoelectric device structure. **Figure 2:** The surface potential of CuPc and F₁₆CuPc on ITO electrode. **Figure 3:** The surface potential of CuPc, co-deposition layer and F₁₆CuPc on ITO electrode.

Ref. [1] S. Kondo, et al., *Nat. Commun.*, **15**, 8115 (2024) [2] Y. Tanaka, et al., *J. Appl. Phys.*, **116**, 114503 (2014)

光と歪みを同時検知可能なフレキシブル有機光検出器の開発

Development of Flexible Organic Photodetector
Capable of Simultaneous Detection of Light and Strain東大工¹○按田 智大¹, 山岸 健人¹, 横田 知之¹, 染谷 隆夫¹The University of Tokyo¹○Tomohiro Anda¹, Kento Yamagishi¹, Tomoyuki Yokota¹, Takao Someya¹

E-mail: anda@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

[背景・目的] 有機光検出器(OPD)は、その柔軟性や軽量性から生体センサに応用されてきた。例えば血中酸素濃度をモニターする光センサ^[1]や皮膚の変形をモニターする歪みセンサ^[2]がある。これまでに、光や歪みの片方のみをセンシング可能な素子は開発されてきているが、単一の素子で光と歪みを同時に検出できるものは未だ報告されていなかった。フレキシブルなセンサは、従来のセンサと異なり形状が変形するため、物理量と位置情報を同時に検出することが重要である。そのため、単一素子で光と歪みを同時に測定することができれば、センサの位置と光量を正確に検出できるようになり、皮膚の変形下での血流の動きの解析などに応用できる。本研究では、極薄のフレキシブル OPD を伸縮基板に集積化することで、単一素子で光と歪みのマルチセンシングを実現した。OPD の主な用途は光センサだが、伸縮動作に伴う開放電圧と短絡電流の値の変化を測定することで、歪みセンサとしても機能することを実証した。

[素子作製] まず、支持基板のガラス基板に、剥離層として Novec を成膜し、基板材料としてパリレン、表面平滑化層として SU-8 を順に成膜した。次に、透明電極として ITO、電子輸送層として ZnO ナノ粒子、活性層として PMDPP3T:PCBM を成膜し、ホール輸送層として MoO_x、上部電極として銀を真空蒸着し、最後にパリレンで封止することで OPD を作製した。作製したフレキシブル OPD の総厚さは 3 μm であった。その後、あらかじめ伸長させ伸縮性基板(Ecoflex00-30)に OPD を貼りつけ、伸長をとくことで極薄フレキシブル OPD に皺構造を持たせることで、伸縮性を付与した。

[実験結果] 伸縮性 OPD に照射する光強度を 0.53 W/m² から 53 W/m² までの 6 段階、歪み率を 0%(圧縮状態)から 30%(伸長状態)までの 4 段階変化させて特性を評価した(図 2)。光強度を強くした場合、開放電圧と短絡電流がともに増大していることが確認できた(図 2(a))。一方で、歪み率を大きくした場合は、短絡電流は増大した一方で、開放電圧はほとんど変化が見られなかった(図 2(b))。以上の結果から OPD の開放電圧および短絡電流の値の変化を計測することで、光量と歪み量を同時に評価することが可能であることが実証できた。また、伸縮性 OPD の機械的耐久性を評価したところ、伸縮動作を 100 回繰り返した後も OPD は正常に動作し、開放電圧および短絡電流の値の変化分はそれぞれ 2%, 30%以内であった。

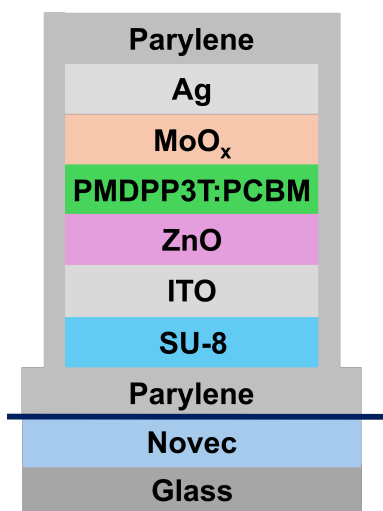
[参考文献][1] T. Yokota et al., *Sci. Adv.* **2**, e1501856 (2016).[2] Xiong, S. et al., *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 1414-1419 (2016).

Fig 1. Structure of Flexible OPD

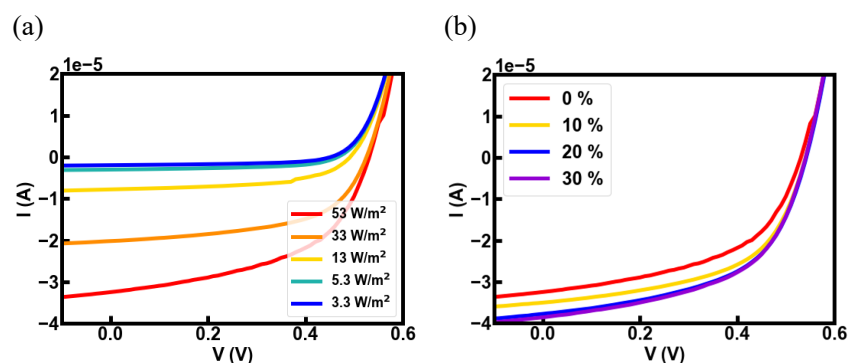


Fig 2. Relationship between current and voltage of stretchable OPD when light intensity was changed (a) and when strain was changed (b).

自己ドーブ型ポリチオフェンを用いたナノメッシュ電極による筋電計測

Electromyography using nanomesh electrodes
based on self-doped polythiophene東大院工¹ ○(M1) 中込満博¹, 山岸健人¹, 横田知之¹, 染谷隆夫¹EEIS, The Univ. of Tokyo¹ ○Michihiro Nakagome¹, Kento Yamagishi¹,Tomoyuki Yokota¹, Takao Someya¹

E-mail: nakagome@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

【背景】筋骨格系の障害やスポーツ医療への対処において、筋電図測定による診断は非常に重要である。特に医療分野では筋電図の長時間計測が必要であるが、現在広く使われるゲル電極は、厚さのための皮膚追従性の低さ、発汗による剥離、長時間貼り付けによるかぶれのリスクといった課題があった。我々のグループは、これまでに金をナノメッシュ上に成膜することで、通気性があるナノメッシュ電極を報告してきた^[1]。ナノメッシュ電極は、皮膚への高い追従性を有しているため、皮膚への影響を与えずに長時間の筋電計測を実現した。一方で、ナノメッシュ電極を伸長した際、水分環境下においては電極にダメージが入ってしまい、安定した計測が難しいという課題があった。本研究では、ポリウレタン(PU)と自己ドーブ型ポリチオフェン(S-PEDOT)を混合させることで導電性を有するナノファイバーを作製し、その表面にS-PEDOTをスプレーコーティングすることで伸長時にも高い導電性を有するナノメッシュ電極を開発した。

【作製手法】 図1(a)に本研究で作製したナノメッシュ電極の構造を示す。エレクトロスピンニング法により皮膚に貼りつける際の犠牲層となるポリビニルアルコールのナノファイバー、PU/S-PEDOTのナノファイバー層を作製した。次に、150℃でヒートプレスを行ったのちに、エレクトロスプレー法でS-PEDOT層を成膜した。最後に、S-PEDOTの導電性を向上させるために、150℃で30分アニール処理を行った。

【実験結果】 図1(b)にナノメッシュ電極の伸縮性試験の結果を示す。作製したナノメッシュ電極は従来の金を用いたナノメッシュ電極と比較して、最大伸び率が15%から80%まで向上した。さらに、通気性試験を行ったところ、従来のナノメッシュ電極とほぼ同等の通気性を有することを確認した。また、図1(c)のように電極を皮膚に高密度に装着することで、手のひらでの筋電計測を行うことに成功した。

【謝辞】 本研究で使用したS-PEDOTは、東ソー株式会社に提供していただいた。

[1] A. Miyamoto et al., "Inflammation-free, gas-permeable, lightweight, stretchable on-skin electronics with nanomeshes", Nat. Nano. vol. 12, pp. 907-913, 2017.

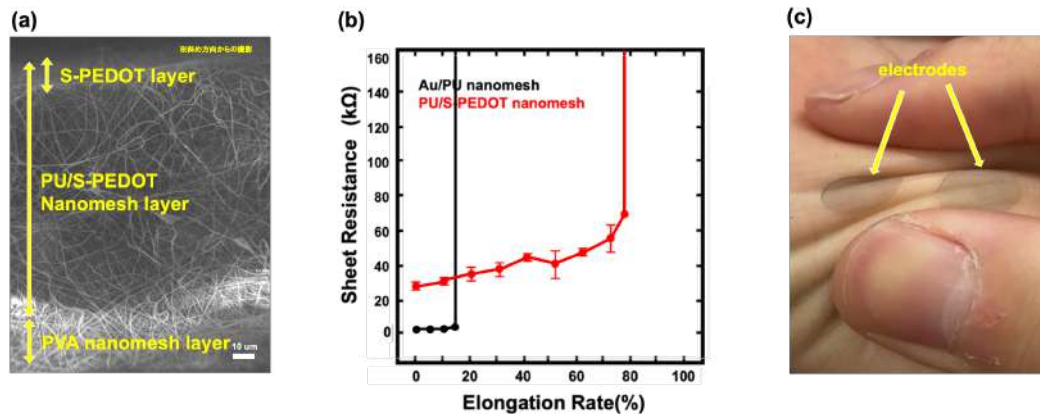


Fig1. (a) SEM image of the Nano mesh electrode (b) conductivity in stretching test (c) Nanomesh electrode on skin.

全印刷技術によるマルチモーダルセンサの作製とセンシング特性評価 Fabrication and Sensing Characteristic Evaluation of Fully Printed Multimodal Sensors

山形大院有機¹, 山形大工², 山形大 INOEL³

○(M2)吉田 潤哉¹, 佐々木 凜空¹, 釜野井 捷馬¹, 木村 悠人²,

武市 史寛², 竹田 泰典³, 関根 智仁^{1,2}

Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ.¹, Fac. of Engineering, Yamagata

Univ.², Innovation Center for Organic Electronics (INOEL), Yamagata Univ.³

○Junya Yoshida¹, Riku Sasaki¹, Shoma Kamonoi¹, Yuto Kimura²,

Fumihito Takeichi², Yasunori Takeda³, Tomohito Sekine^{1,2}

E-mail: t241577m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】近年、複数の物理量を同時に計測可能なマルチモーダルセンサの開発が進められている^[1]。これにより、センサ素子を集積化することでシステム全体の小型化や信号処理の効率化が期待できる。これに対し、これまでの集積化技術の多くは圧力・温度などの各種センサを個別に作製後に同一基板に貼り合わせる手法が一般的であった^[2]。この構成では、各センサの出力形式が抵抗値や電圧値など多様であり信号の統一的な取り扱いが困難となる。一方、このような異なる出力を電圧信号に統一することでノイズ低減が実現できるものの、実デバイス作製時の課題抽出については十分に検討されていない。そこで本研究では、分圧回路を用いて出力を電圧信号に統一したマルチモーダルセンサを作製し、その特性を評価した。

【実験】PEN 基板上に圧力、温度、すべりのセンサ素子を集積した。圧力センサは PEDOT:PSS/PDMS 複合材料をステンシル印刷で形成し^[3]、温度センサは PEDOT:PSS 複合材料をディスペンサ印刷で印刷した^[4]。すべりセンサは PVDF-TrFE 複合材料をスクリーン印刷とステンシル印刷で形成した^[5]。各センサは銀ペーストで配線し、圧力・温度センサは分圧回路を形成するためセンサ素子と統一の参照抵抗を印刷した。すべりセンサは圧電性による電圧信号を直接取得した。デバイス構成を Fig. 1 に示す。

【結果・考察】各センサの応答特性を取得することができた。圧力センサには荷重(60 kPa)を印加し、同時に温度センサには 25~45 °Cの温度変化を与えた。当該範囲内でいずれも線形的な応答が確認された。すべりセンサはせん断応力(約 30 N)を印加したときの明瞭な信号を確認できた(Fig. 2(a)~(c))。当日は各センサ間の信号干渉の有無や各センサの同時駆動性についてもより詳細に議論する。

【参考文献】 [1] Yang et al., *Adv. Sci.* 2022, **9**, 2202470. [2] S Duan et al., *Nano Energy*. 2022, **102**, 107665. [3] K Tou et al., *Adv. Sensor Res.* 2023, **2**, 2300045. [4] Y.-F. Wang et al., *Sci.Rep.*,2020, **10**, 2467. [5] T. Sekine et al., *Small. Sci.* 2021, **1**, 2100002.

【謝辞】本研究の一部は、科研費 JP25K01190 および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ある。

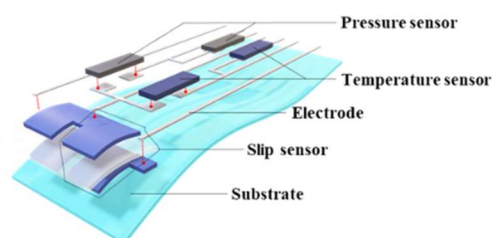


Fig. 1 Schematic of fabricated multi modal sensor.

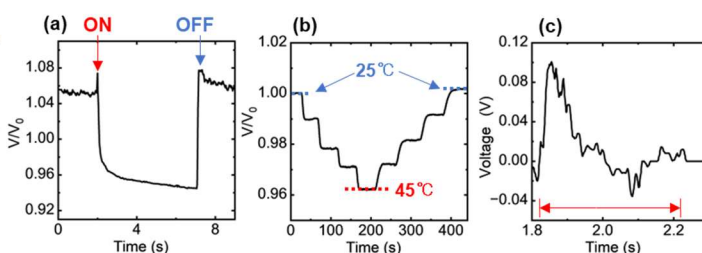


Fig. 2 (a) Device response when pressure is applied. (b) Electrical signal obtained from temperature changes by the sensor. (c) Detected slippage behavior. The red arrow indicates the region where the shear force is applied.

フレキシブルで表面輻射率の制御が可能な CNT-高分子複合材料から成る 熱流束センサ

Flexible and emissivity-adjustable heat flux sensor comprising of CNT-polymer composite

産総研 ○末森浩司, 小松裕一郎, 延島大樹

AIST., °Kouji Suemori, Yuichiro Komatsu, Taiki Nobeshima

E-mail: kouji-suemori@aist.go.jp

緒言: 熱流センサは、発熱体にセンサを取り付けることで、その物体からの放熱を直接測定できる。しかし、センサの表面放射率を広範囲に制御できないことが、測定精度が低下する要因となっている。本研究では、CNT 系熱電変換素子を応用し、表面放射率を広範囲に調整できるフレキシブル熱流センサを形成したので報告する。

実験: 作製したセンサは、熱流デテクタと輻射率制御層から成る (図 1)。熱流デテクタは、CNT、ポリビニルアルコール、アラビアゴムの複合材料 (図 1、CNT/PVA/GA 層) のゼーベック効果を利用して、通過した熱流量に比例した電圧を発生する。輻射率制御層は、ポリエチレンナフタレート (PEN) フィルム上に堆積したアルミニウム蒸着薄膜で、20nm 以下の領域において膜厚を精密に制御することで、輻射率を 0.06~0.88 の範囲で調整できる。輻射率制御層は熱流デテクタに容易に着脱可能なため、本熱流センサは表面輻射率を広範囲で制御可能となる。また、本熱流センサの熱抵抗は発熱体と外気の間に形成される温度境界層の熱抵抗よりも 2 桁以上小さくなるよう設計されており、センサの設置による放熱への影響を低減している。

結果と考察: 本熱流センサは、輻射率の異なる複数枚のセンサを用意し、発熱体上に貼り付けることで、発熱体周辺空気の対流熱伝達率を実測できる[1]。また、発熱体からの熱伝導の様子の観測にも用いることができる。例えば、図 2 は、ガラスカップに約 60℃の温水を注いだ際のコップ表面からの放熱を熱流センサにより測定したものである。センサの表面輻射率はガラスとほぼ同等の 0.88 に調整している。温水注入直後、熱流は急激に増加し、その後、時間の経過とともに急激に減少した。この急激な熱流の減少は、温水注入後約 100 秒で収束している。これは、温度境界層 (コップ/空気界面における、空気の温度が変化している層) の形成完了に約 100 秒かったことを示している。このように、本研究の熱流センサは種々の熱解析に利用できる。

謝辞: 本研究は科研費「24K21591」の支援を受けて行われました。

1) K. Suemori et.al., Sensors., 2025, 25(4), 1243.

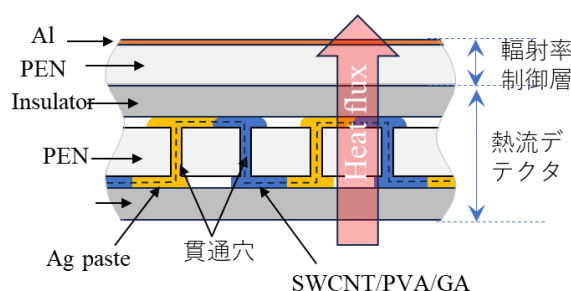


図 1 熱流センサの構造

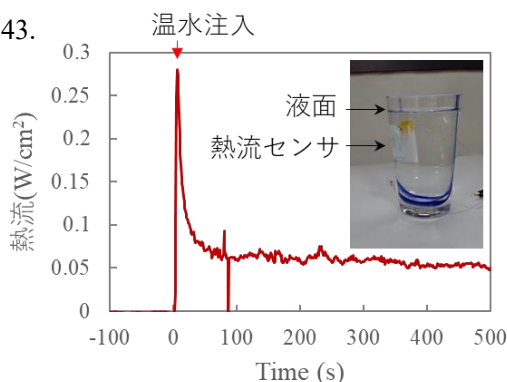


図 2 温度境界層の形成に伴う熱流の観察

有限要素法を用いたソフトアクチュエータにおける変位量の形状依存性 Shape Dependence of Displacement in Soft Actuators using Finite Element Method

山形大院有機¹, 山形大工², Piezotech³, アルケマ株式会社⁴

○(M2)高部 善仁¹, 柴田 泰成², F. D. D. Santos³, 黄 瞳⁴, 宮保 淳⁴, 関根 智仁^{1,2}

Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ.¹,

Fac. of Engineering, Yamagata Univ.², Piezotech³, ARKEMA K. K.⁴

○Yoshihito Takabe¹, Taisei Shibata², F. D. D. Santos³, Tong Huang⁴,

Atsuishi Miyabo⁴, Tomohito Sekine^{1,2}

E-mail: t241544m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】近年、機能性有機材料を用いた薄膜で軽量のソフトアクチュエータは、人工筋肉や触覚提示デバイスへの応用が期待され、注目を集めている^[1]。我々はこれまで複合型強誘電材料を用いることで、印加電界に比例した機械的変位の増大に成功してきた^[2]。一方、当該デバイス形状が駆動性に与える影響については不明点が多い。本研究では、有限要素法(シミュレーションソフト COMSOL)を用いて変位量の形状依存性を探索し、ソフトアクチュエータの駆動性能との関連性を明らかにすることを目的とした。

【実験】基板となる PEN フィルム上に下部電極、駆動層、上部電極の順に積層させたデバイスを COMSOL 上で作製した。各層の膜厚は基板が 25 μm 、下部電極と上部電極はどちらも 500 nm、駆動層は 5000 nm である。電極には PEDOT:PSS、駆動層には P(VDF-TrFE)を材料として選定した(Fig. 1)。形状は正方形(側長 10 mm)と螺旋状(外径 10 mm)を作製した。

【結果・考察】作製したソフトアクチュエータに電圧を印加したときの駆動性を Fig. 2 に示した。デバイス 1 は正方形の全ての辺を固定しており、デバイス 2 と 3 は左電極部分のみを固定している。また、1000 V を印加したときの最大および最小変位を比較すると、螺旋状のデバイスが最も大きい変位量を示した(Fig. 3)。これは細長比が低くたわみを防ぐ理由から垂直方向に機械的変位が伝わりやすいことが考えられる^[3]。当日は更に異なる形状も踏まえ、様々な観点から詳細な機械的変化について議論する。

【参考文献】 [1] K. Thetraphi et al., *Adv. Optical Mater.*, **7**, 1900210 (2019). [2] Y. Shouji et al., *Adv. Electron. Mater.*, **5**, 2201040 (2023). [3] Youn et al., *Sci. Adv.*, **11**, eadt4839 (2025)

【謝辞】本研究の一部は、文部科学省世界で活躍できる研究者戦略育成事業「学術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。

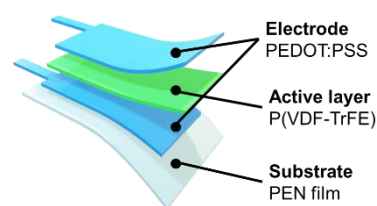


Fig. 1 Schematic illustration of a fabricated soft actuator.

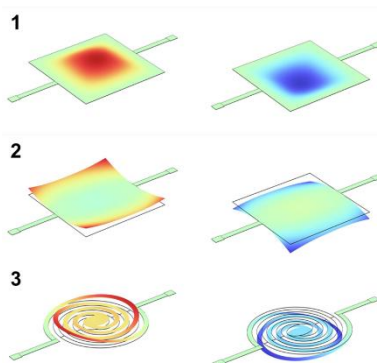


Fig. 2 Driving behavior when voltage is applied.

	Max (mm)	Min (mm)
1	3.81×10^{-3}	-3.81×10^{-3}
2	0.689	-0.689
3	3.721	-3.721

Fig. 3 Displacement of fabricated soft actuators

防水性ウェアラブル硬さセンサの作製

Fabrication of Waterproof Wearable Hardness Sensor

山形大院有機[○](M1)平山 文菜, 神谷 衣里, 鈴木 健矢, 江口 健斗, 関根 智仁

Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ.

[○]Ayana Hirayama, Eri Kamiya, Kenya Suzuki, Kento Eguchi, Tomohito Sekine

E-mail: tkm56164@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】近年、力覚検出が可能であるウェアラブル硬さセンサが注目されており、当該センサのロボットハンドや義手への実装が期待されている^[1]。これまで我々は、柔らかい薄膜ゴム筐体に感圧層をインプラントしたソフト硬さセンサを報告してきた^[2]。一方、当該デバイスは防水性を搭載していないため大気下での測定しか行えないことが課題であった。そこで本研究ではこれまでの硬さセンサのゴム筐体成膜を溶液法に転換し、さらにパリレンを蒸着することで当該デバイスへの防水性付与を行ったので報告する。

【実験】スピコート法で成膜した Ecoflex[®](膜厚:250 μm)上に Ag ペーストを電極としてステンシル印刷法で成膜(膜厚:100 μm)し、150 °Cで 90 分焼成した。次に、MWCNT、PDMS、ポリオキシエチレン-10-ステアリルエーテル、ヘキサン、純水を混合した溶液を感圧層としてスクリーン印刷法で基板上に成膜し、50 °Cで 2 時間、120 °Cで 1 時間焼成した^[3]。最後に、作製したデバイス上部にスピコート法で PDMS(膜厚:250 μm)を成膜し、パリレン dix-SR(膜厚:400 nm)を蒸着した(Fig. 1(a))。作製したデバイスは純水に浸漬させることで防水性を確認した(Fig. 1(b))。

【結果・考察】Fig. 2(a)に防水加工したデバイスの感圧性能、(b)に防水加工後の大気下および防水加工前後で水に浸漬後に圧力試験(10.2~40.8 kPa)を行った結果を示した。防水加工したものは水に 10 分浸漬後も測定可能であったが、防水加工していないものはノイズが発生し波形が不安定になったため測定不可であった。特に Fig. 2(b)の 20.4 kPa 印加時の結果から防水加工前後で特性変化に約 8%の差が生じたことが分かる。当日はより詳細なデバイス特性の解析結果について議論する。

【参考文献】[1] M.-Y. Liu et al., *Nano Energy*, **98**, 107242 (2022). [2] 関根ら, 特願 2024-021976(2024). [3] K. Nara et al., *Chem. Eng. J.*, **511**, 162180(2025).

【謝辞】本研究の一部は、UBE 学術振興財団および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ある。

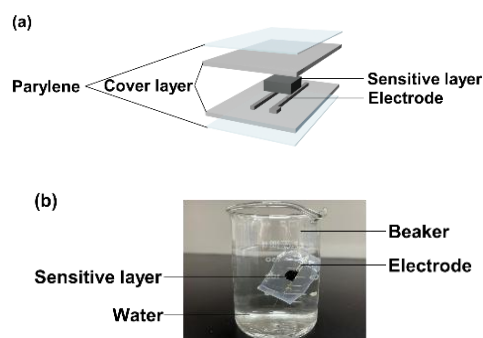


Fig. 1(a) Schematic illustration of the fabricated sensor. (b) Device immersion test in water.

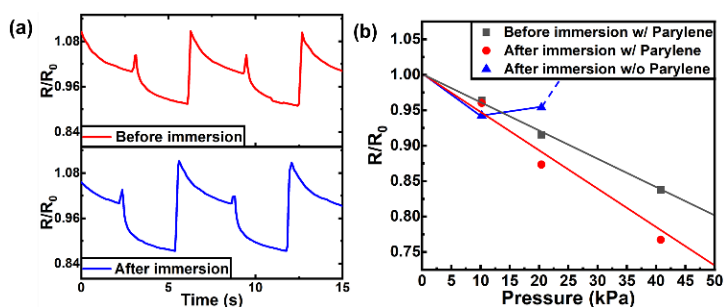


Fig. 2(a) Resistance changes under pressure at 20.4 kPa. (b) Applied pressure as a function of resistance changes of the fabricated sensors.

高感度力覚センシングに向けたソフト圧電体の低圧力下応答の検討

Investigation of Soft Piezoelectric Material under Low-Pressure Conditions for

High-Sensitive Force Sensing

東大院工, [○]佐藤 陽紀, 首藤 龍馬, 二階堂 圭, 長谷川 達生

U. Tokyo, [○]Haruki Sato, Ryoma Shuto, Kiyoshi Nikaido, Tatsuo Hasegawa

E-mail: sato-haruki811@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

ロボットと人のインタフェースにおいて高感度な力覚センサの開発は重要である。特にヒトの触覚に近い汎用性の高い多点力覚センサの開発には、曲面やフレキシブル基材上に高感度な圧力センサを分散配置することが必要となる。これには、微小な圧力により電荷を発生するソフト圧電体と、拡張メニスカスガイド法¹やスーパーナップ法²などの各種の印刷塗布技術により形成が可能な高急峻な有機トランジスタ (OFET) を組み合わせた圧力センサが有利である。今回その開発に向けて、特に低圧力領域に着目し、ソフト圧電体への力の印加条件や試料の形状を変化させ、各条件下における圧力センサの動作を比較したので報告する。

実験では、ソフト圧電体に対する押圧部および支持構造の形状を様々に変化させることで、厚み方向の応力により生じる物質固有の圧電効果を超える応答の誘起を試みた。圧電体としてはセラミックスおよびPVDFを用い、いずれの場合においても、 d_{33} メータ法による測定値を上回る電圧出力が得られることを確認した (Fig. a, b)。さらに PVDF においては、平面状態で力を印加した場合と比較して、試料をたわませた状態で力を加えた場合に、より高い電圧が生じることが確認された (Fig. c)。これにより 0.1 N 以下の微小な力の印可により高急峻 FET の動作が可能な出力電圧が得られた。以上の結果は、厚み方向の応力により電圧が生じる d_{33} 成分に加え、面内方向の応力による d_{31} 成分が寄与したものと考えられる。すなわち、試料形状および力の印加条件により、高出力な圧電応答を得ることが可能なことを示している。講演では、層状有機半導体を用いた高急峻塗布型 FET¹ と圧電体を組み合わせた圧力センサの動作を併せて示し、高感度圧力センサの開発に向けた設計指針について議論を行う。

[1] G. Kitahara, *et al.*, Sci. Adv. **8**, 41 (2020). [2] T. Yamada, *et al.*, Nature Communications **7**, 11402 (2016).

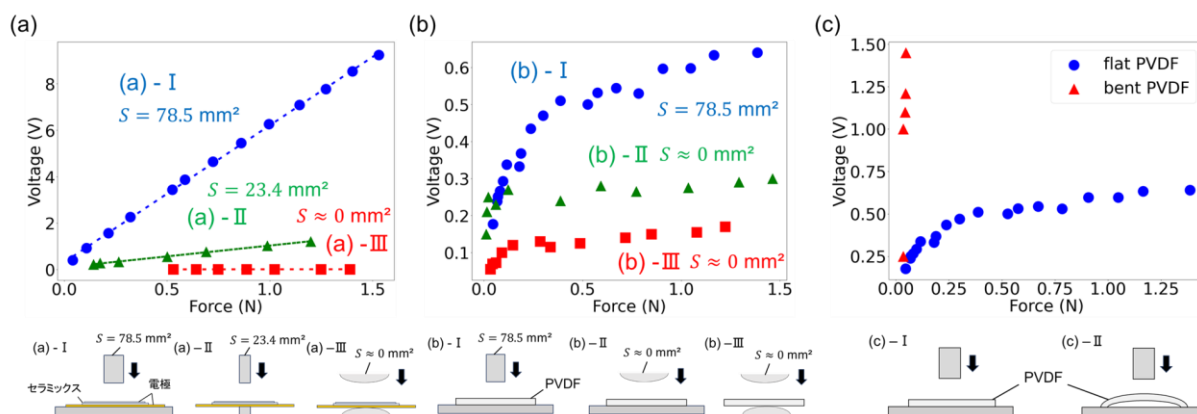


Fig. (a) Output voltage of ceramic as a function of applied force. Each data corresponds to a condition illustrated below the graph. For example, the blue dot represents the case where a force was applied using a stick with a contact area of 78.5 mm^2 on a flat stage. (b) Same as (a), but using PVDF instead of ceramics. (c) Output voltage of PVDF with increasing force under two conditions.

高急峻塗布型 FET と圧電体を組み合わせた高感度力覚センサ開発 Development of a Highly Sensitive Force Sensor Integrating Sharp-Switching

Printed FETs and Piezoelectric Materials

東大院工¹, 山形大 INOEL²

°(D)首藤 龍馬¹, 佐藤 陽紀¹, 村田 啓人¹, 二階堂 圭¹, 井上 悟², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, INOEL, Yamagata Univ.², °Ryoma Shuto¹, Haruki Sato¹, Keito Murata¹, Kiyoshi Nikaido¹,

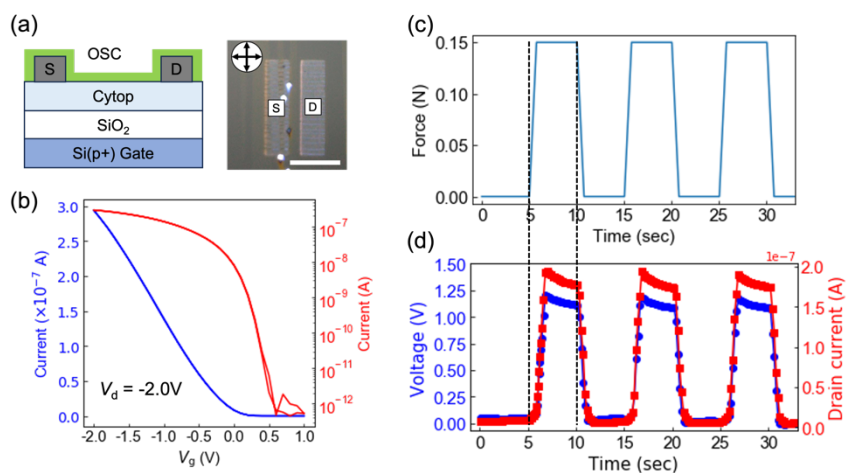
Satoru Inoue², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail:shuto-ryoma814@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

ロボットと人のインタフェースにおいて高感度な力覚センサの開発は極めて重要であり、介護・医療・製造業・農業など各種ロボットの多様な社会実装に不可欠な基盤技術となっている[1]。特に汎用性の高い多点力覚センサの開発には、曲面やフレキシブル基材上に高感度な圧力センサを分散して配置することが必要となる。近年、圧力を電気信号に変換する圧電体と、集積化や信号増幅が容易な電界効果トランジスタ(FET)を組み合わせた圧力センサの研究が進められている[2]。しかし現状の力覚センサは、微小な力への感度、消費電力、多点配置化等の多くの課題が残されている。そこで本研究では、曲面やフレキシブルなプラスチックフィルム上にも適用が可能なスーパーナップ法[3]を用いて高急峻塗布型 FET を作製し、これを圧電体と統合することで高感度な力覚センサを作製したので報告する。

スーパーナップ法を用いて作製した銀電極パターン上に、有機半導体 Ph-BTNT-C₁₀ と Ph-BTNT-C₁₂ をモル比 95:5 で混合した半導体溶液を用いて、拡張メニスカス塗布法[4]により結晶性薄膜を製膜し、全印刷プロセスによる FET を作製した(図 a)。得られた FET は、2V 以下の低電圧駆動、SS 値が 100mV/dec 以下の高急峻なスイッチング特性を示した(図 b)。また FET に接続した圧電無機セラミックにステッピングモータで変位を制御しながら、0.15N の小さな力を印加したところ(図 c)、圧電体に生じた電圧に追従し FET に電流が流れることを確認した(図 d)。以上のように全印刷型 FET と圧電体を統合することにより、高入力インピーダンスな測定器が必要な電圧測定ではなく簡易な電流測定によりきわめて小さな力を検知可能な圧力センサを得ることに成功した。

[1] P. Maiolino *et al.*, *IEEE Sensors Journal*. **13**, 3910 (2013). [2] N. Yogeswaran *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 014102 (2018). [3] T. Yamada *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 11402 (2016). [4] G. Kitahara *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eabc8847 (2020).



(a) Schematic of device structure and Crossed Nicols image. Scale bar is 500μm. (b) Transfer characteristics at $V_d = -2.0V$. (c) Applied force by stepping motor. (d) The voltage generated in the piezoelectric ceramic and the Drain current induced by applied pressure.

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

[7a-N304-1~8] 12.4 有機EL・トランジスタ

[7a-N304-1]

Investigation on Photophysical Properties of HzTFEX₂

○(M1)Hyunje Jung¹, Youichi Tsuchiya¹, Zachary Hudson², Chihaya Adachi^{1,3} (1.OPERA, Kyushu Univ., 2.Dept. Chem., UBC., 3.I2CNER, Kyushu Univ)

[7a-N304-2]

Exciplex Driven Hyperfluorescence and High Efficiency Blue TADF OLED

○(P)Debasish Barman, Chihaya Adachi

[7a-N304-3]

熱活性化遅延蛍光を示す青色アルミニウム錯体と塗布型有機 EL

○千葉 祐大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)

[7a-N304-4]

π共役拡張型トリアジン/アクリジン誘導体水色 TADF 材料と高効率有機EL

○(M1)佐藤 大斗¹、寒河江 友紀¹、荒井 博貴¹、吉田 波音¹、横山 大輔^{1,2,3}、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)

[7a-N304-5]

アルミニウムとアクセプター分子との相互作用を利用した高仕事関数電極の開発

○田附 冬帆¹、大原 正裕²、岡田 壮史³、新井 信道³、石井 久夫^{1,4,5}、深川 弘彦^{1,4,5} (1.千葉大融合理工、2.信州大工、3.東ソー株式会社、4.千葉大先進、5.千葉大MCRC)

[7a-N304-6]

変位電流評価法によるHAT-CNを用いた有機発光ダイオードへの正孔注入過程の評価

○川守 洸喜¹、小池 遼¹、高田 裕司¹、鈴木 孝明¹、田中 有弥¹ (1.群馬大院理工)

[7a-N304-7]

正孔移動度改善を志向した不純物ドーピングコロイダルシリコン量子ドット発光ダイオードの創製

○(PC)山田 博之¹、白幡 直人^{1,2,4}、長尾 忠昭^{1,3} (1.物質材研、2.北大総化、3.北大理物、4.中大理工)

[7a-N304-8]

多機能有機半導体デバイスの作製及び特性評価

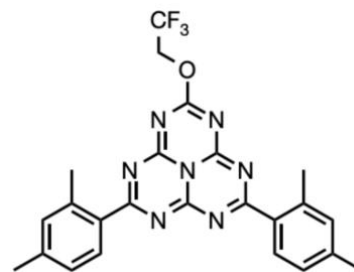
○(M2)店橋 空¹、江頭 雅之¹、渡邊 康之¹ (1.公立諏訪東京理科大)

Investigation on Photophysical Properties of HzTFEX₂OPERA, Kyushu Univ.¹, Dept. Chem., UBC², I²CNER, Kyushu Univ.³°(M1) Hyunje Jung¹, Youichi Tsuchiya¹, Zachary Hudson², and Chihaya Adachi^{1,3}

E-mail: j-hyunje@opera.kyushu-u.ac.jp

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have been extensively studied as key 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 quantum efficiency.^[1]

In 2022, Aizawa and co-workers reported **HzTFEX₂** (Fig. 1) as a material exhibiting an inverted S_1 - T_1 energy configuration (InvE_{ST}).^[2] The rate constant of reverse intersystem crossing (k_{RISC}) for **HzTFEX₂** was $4.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, which was faster than the intersystem crossing rate (k_{ISC}) of $2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; this supports the assignment of **HzTFEX₂** as an InvE_{ST} material. However, these rate constants were estimated under the limiting condition that nonradiative decay from T_1 is zero ($k_{nr}^T = 0$). In contrast, under the alternative limiting condition that nonradiative decay from S_1 is zero ($k_{nr}^S = 0$), a faster k_{ISC} than k_{RISC} was obtained (6.6×10^7 vs. $4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).^[3,4] Furthermore, a recent theoretical study has pointed out that InvE_{ST} requires careful theoretical consideration.^[5] Therefore, a more detailed investigation is needed to elucidate the actual emission mechanism of **HzTFEX₂**.

Fig. 1. Chemical structure of **HzTFEX₂**.

It should be noted that the ΔE_{ST} estimation poses several challenges, particularly in the regime of small energy gaps.^[4,6] Recently, we proposed a promising method for ΔE_{ST} estimation based on the comprehensive kinetic analysis across various solvents and temperatures with a dynamic four-state model that accounts for the temperature-dependent energy shifts.^[4] This method demonstrated that the emission kinetics of a material exhibiting negative RISC activation energy and negative ΔE_{ST} , when analyzed using a conventional three-state photophysical model, can still be interpreted within the conventional TADF framework. In this study, we investigated the detailed photophysical properties of **HzTFEX₂**. Temperature- and solvent-dependent emission decays were analyzed using both dynamic three- and four-state models, and the results were compared with those obtained from conventional three-state analysis (Fig. 2).

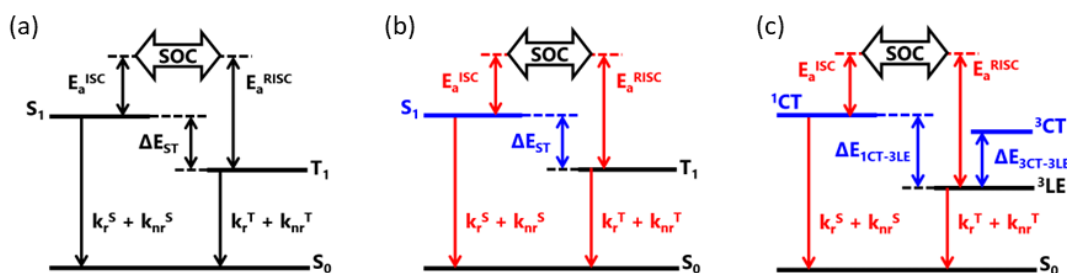


Fig. 2. Analytical models used this study; (a) conventional three-state model, (b) dynamic three-state model and (c) dynamic four-state model. The dynamic parameters and states are shown as red and blue colors, respectively.

References: [1] H. Uoyama et al., *Nature*, **2012**, 492, 236. [2] N. Aizawa et al., *Nature*, **2022**, 609, 502. [3] Y. Tsuchiya, et al., *J. Phys. Chem. A*, **2021**, 125, 8074. [4] Y. Tsuchiya, et al., *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 4815. [5] A. Dreuw, et al., *Front. Chem.*, **2023**, 11, 1239604. [6] Y. Tsuchiya, et al., *Faraday Discuss.*, **2024**, 250, 233.

Exciplex Driven Hyperfluorescence and High Efficiency Blue TADF OLED

Debasish Barman, Chihaya Adachi *

Center for Organic Photonics and Electronics Research, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

Email: dbarman@adachilab.com

Multi-resonant (MR) emitters and exciplex-based thermally activated delayed fluorescence (TADF) organic light-emitting diodes (OLEDs) have emerged as a promising technology for achieving high-efficiency organic light-emitting diodes. Recently, we reported a design strategy that achieves nearly 100% triplet harvesting by combining a high-polarity host matrix with highly symmetrical, horizontally aligned multi-resonant MRCT-type TADF molecules and advanced multi-stack device engineering. This synergy has enabled us to achieve a high external quantum efficiency (EQE) of over 40% in blue organic light-emitting diodes (OLEDs).¹ However, the present work introduces a new direction in exciplex-driven hyperfluorescent TADF blue OLEDs. Considering the complementary advantages of reported exciplex systems,² we developed a charge-transfer-based blue exciplex using a carbazole donor and a bipyrimidine acceptor, given their similar high triplet energy levels. The newly developed blue exciplex system demonstrates suitability as a sensitizer for blue TADF and narrowband MR emitters. Thus, this exciplex system facilitates long-range interfacial energy transfer to the ternary hyperfluorescent emissive layer in multi-stacked devices, thereby enhancing overall OLED performance. This advanced exciplex-driven device engineering is expected to enhance device performance further and enable new functionalities.

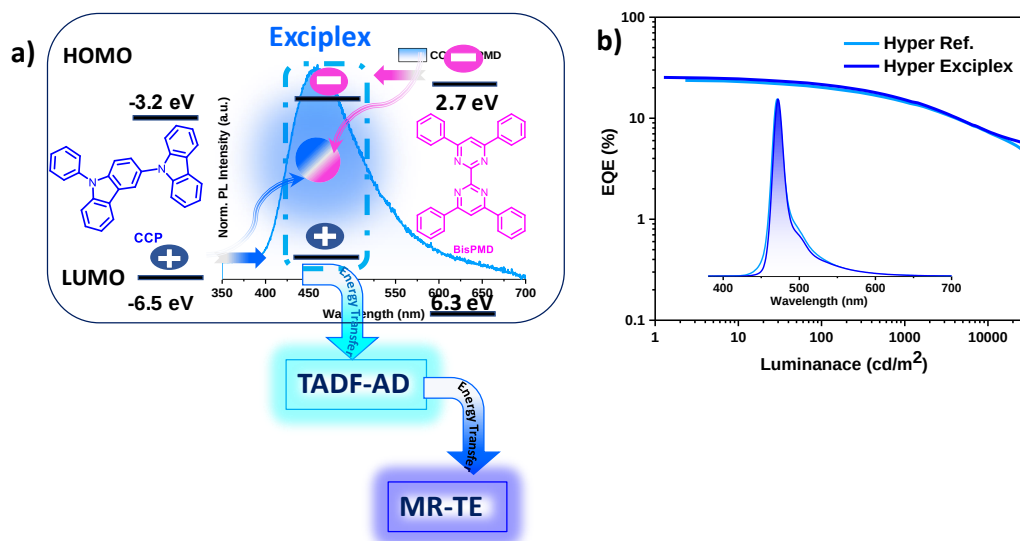


Fig. 1. (a) Schematic presentation of donor-acceptor structures, exciplex formation, and energy transfer mechanism, (b) EQE vs luminescence graph for exciplex-driven Hyperfluorescence OLED.

- References:**
1. Barman, D., Tsuchiya, Y. & Adachi, C., *Nat. Commun.* **2025**, *16*, 5023.
 2. Goushi, K., Yoshida, K., Sato, K., & Adachi, C., *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 253-258.

熱活性化遅延蛍光を示す青色アルミニウム錯体と塗布型有機 EL A blue aluminum complex exhibiting TADF for solution-processed OLED

○千葉祐大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, 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 を実現した。これらの金属錯体 TADF 材料は、多重共鳴型 TADF 材料の増感剤としても利用でき、外部量子効率 20% 超と発光スペクトルの狭い半値全幅を実現する³⁻⁶。しかしながら、開発した金属錯体 TADF 材料は、ほぼ緑色発光に限られる。本研究では、未開拓である青色発光を示す新規 Al 錯体 TADF 材料を設計・合成し、塗布型有機 EL への応用を行った。

【実験】新たに設計した Al 錯体 TADF 材料 AIB-1 の化学構造を Fig. 1 に示す。配位子には、電子供与性基のトリフェニルカルバゾール、電子受容性基のジベンゾイルメタンを選択した。本材料は、対応する臭化物を合成したのち、鈴木宮浦クロスカップリング、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 26DCzPPy に 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)、蛍光寿命測定装置にて過渡減衰 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。

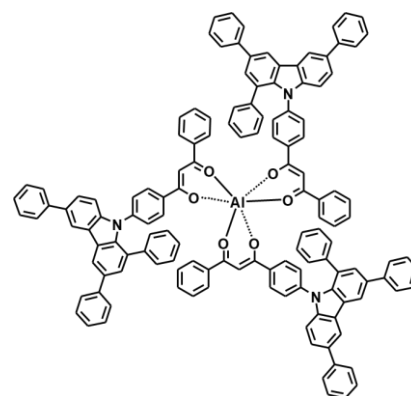


Fig. 1 AIB-1 の化学構造

【結果と考察】熱物性評価の結果、5% 熱分解温度は 498°C と高い熱安定性を示した。トルエン希薄溶液の光学物性評価の結果、PLQY は 42%、発光ピーク波長 452 nm の純青色発光を示した (Fig. 2)。さらに、カルバゾール誘導体ホスト材料に Al 錯体をドープした薄膜の光学物性を評価したところ、PLQY は 100% を示した。ドープ膜の発光ピーク波長は 476 nm の水色発光を示した (Fig. 2)。蛍光寿命測定装置によるドープ膜の測定より、一桁マイクロ秒の遅延蛍光寿命を確認し、低温 6K と比較して室温 300K にて遅延蛍光強度の増加も確認した。当日は、塗布型有機 EL 素子の特性についても報告する。

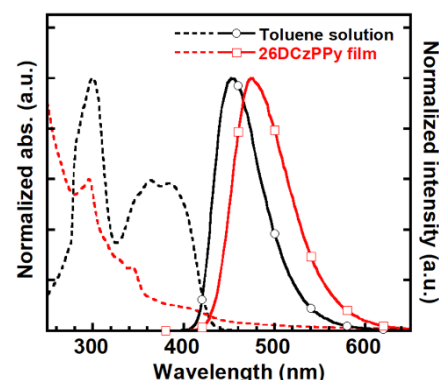


Fig. 2 溶液/ドープ膜の UV-vis 吸収、PL スペクトル

【参考文献】 1) H. Uoyama *et al.*, *Nature* **2012**, 492, 234. 2) A. Farokhi *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2025**, 54, 266. 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. 6) Y. Chiba, J. Kido, H. Sasabe *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2025**, 2425759.

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 (基盤研究 B 23H02032) の助成を受けたものです。

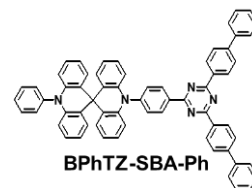
π 共役拡張型トリアジン/アクリジン誘導体水色 TADF 材料と高効率有機 EL
 π -Expanded triazine/acridine conjugated sky-blue TADF emitter
for high efficiency OLEDs

○佐藤大斗¹、寒河江友紀¹、荒井博貴¹、吉田波音¹、横山大輔^{1,2,3}、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)

○Hiroto Sato¹, Yuki Sagae¹, Hiroki Arai¹, Naoto Yoshida¹, Daisuke Yokoyama^{1,2,3}, 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】有機 EL の効率を飛躍的に向上させる手法の1つとして、発光材料の分子配向制御技術がある。発光材料の遷移双極子モーメントを基板水平方向に配向させることにより、ランダム配向と比べ、1.5 倍の効率向上が可能になる¹。当研究室では、これまでにトリアジン/アクリジン誘導体発光材料 TZ-SBA-Ph を用いて、高い基板水平配向度と外部量子効率 35%超を実現している²。本研究では、さらなる水平配向度と素子の効率向上を目指し、電子受容性部位のトリフェニルトリアジン部位の π 共役を拡張した新たなトリアジン/アクリジン誘導体発光材料 BPhTZ-SBA-Ph を設計・合成し、分子配向とデバイス特性を比較検証した。



【実験方法】新たな発光材料 BPhTZ-SBA-Ph を設計し、量子化学計算にて電子物性を見積もった。目的物是对应するトリアジン誘導体の塩化物とアクリジン誘導体のアミノ化反応により合成し、¹H-NMR、質量スペクトルおよび元素分析にて同定した。熱物性は熱重量分析 (TGA)、示差走査熱量測定 (DSC) にて、光学特性評価は UV-vis 吸収スペクトル、PL スペクトル、光電子収量分光法 (PYS) 及び角度依存 PL にて評価した。また、2種類のホスト分子 mCBP と mCBPCN に発光材料を分散させた薄膜の光学特性を評価した。最後に、蒸着型有機 EL 素子を作製し、評価した。素子構造は、[ITO (50 nm)/TAPC (60 nm)/mCP (10 nm)/10 wt% BPhTZ-SBA-Ph : host (10 nm)/3TPYMB (50 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)]とした。

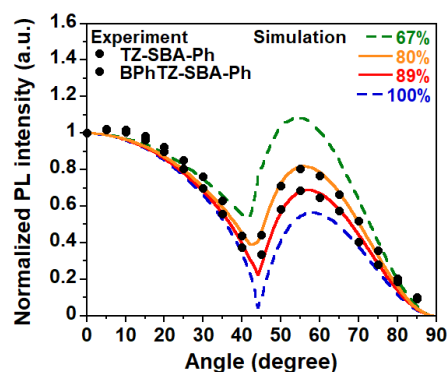


Figure 1. 発光材料の水平配向度比較

【結果・考察】共蒸着膜の光学特性を評価した結果、ホスト材料 mCBP、mCBPCN 中での発光量子効率は 100%であった。配向度 Θ は mCBP ($\Theta = 86\%$)、mCBPCN ($\Theta = 89\%$)と大きく基板水平配向しており、シアノ基を有する mCBPCN 中で水平配向度の向上が確認された。電子受容性部位の π 共役を拡張をすることにより、mCBPCN 中での水平配向度は $\Delta\Theta = 9\%$ と大きく向上した。素子の評価した結果、ホスト材料に mCBPCN を用いた場合、最大外部量子効率 38.2%が得られた。

Table 1. トリアジン/アクリジン誘導体発光材料の物性、及び素子特性

Compound	$T_g/T_m/T_{d5}$ [°C] [a]	$I_p/E_a/E_g$ [eV] [b]	PLQY [%][c]	Θ [%][d]	EQE _{max} [%][e]
TZ-SBA-Ph ²	60/n.d./355	-6.01/-2.63/3.49	100	84/80	-
BPhTZ-SBA-Ph	n.d./373/436	-6.20/-2.76/3.44	100	86/89	38.2

[a] T_g and T_m were measured using DSC, and T_{d5} was measured using TGA. [b] I_p was measured using PYS; E_g was considered as the point of intersection of the normalized absorption spectra; E_a was calculated using I_p and E_g . [c] Photoluminescence quantum yield of the 10 wt% TZ-SBA-Ph doped host film. [d] Orientation data obtained from angle-resolved photoluminescence measurements in mCBP/mCBPCN. [e] External quantum efficiency (EQE) at maximum in mCBPCN.

【結論】本研究では、電子受容性部位のトリフェニルトリアジン部位の π 共役を拡張した新たなトリアジン/アクリジン誘導体発光材料 BPhTZ-SBA-Ph を設計・合成し、分子配向とデバイス特性を比較検証した。その結果、ホスト材料に mCBPCN を用いた場合、水平配向度 $\Theta = 89\%$ と最大外部量子効率 38.2% が得られた。今後、ホスト材料とデバイス構造を検証し、さらなる素子効率の向上を目指す。

【参考文献】1) D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 19187. 2) N. Yoshida, H. Sasabe, H. Arai, Y. Sagae, Y. Yagi, K. Hoshi, D. Yokoyama, J. Kido, *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2302382.

【謝辞】本研究は、科研費 (基盤研究 B 23H02032)、岩谷科学技術特別研究助成の支援を受けたものです。

アルミニウムとアクセプター分子との相互作用を利用した 高仕事関数電極の開発

Development of High Work Function Electrode Utilizing the Interaction Between Aluminum and Acceptor Molecules

千葉大融合理工¹, 信州大工², 東ソー株式会社³, 千葉大先進⁴, 千葉大 MCRC⁵

○(M1) 田附 冬帆¹, 大原 正裕², 岡田 壮史³, 新井 信道³, 石井 久夫^{1,4,5}, 深川 弘彦^{1,4,5}

GSSE Chiba Univ.¹, F.Eng. Shinshu Univ.², Tosoh Corporation.³, CFS⁴, MCRC⁵, Chiba Univ.

○(M1) K. Tatsuki¹, M. Ohara², T. Okada³, N. Arai³, H. Ishii^{1,4,5}, H. Fukagawa^{1,4,5}

E-mail: 25wm2240@student.gs.chiba-u.jp

【序論】発光・発電材料として用いられる有機半導体、ペロブスカイト、量子ドットなどは、一般に 5~6 eV のイオン化エネルギー(E_{ie})を有する。これらの材料を用いたデバイスにおいて効率的に電荷を注入・収集するためには、各種半導体の E_{ie} に整合した約 6 eV の仕事関数(Φ)を持つ電極が必要である。高 Φ 電極の作製手法として、HAT-CN などのアクセプター分子を電極上に成膜する方法が知られているが、HAT-CN によって実現される Φ は最大でも約 5.4 eV であり、十分な整合は得られない。一方、HAT-CN を一般的な電極材料であるアルミニウム(Al)電極上に蒸着することで、ITO 電極上に蒸着した場合よりも高い Φ が得られることが報告された[1]。この高い Φ は、HAT-CN と Al との化学的相互作用に起因することも報告されている。本研究では、Al と HAT-CN 等のアクセプター分子との相互作用がもたらす Φ 増大のメカニズムを調べることを目的とした。

【実験】HAT-CN を含むアクセプター分子 7 種を ITO 上、及び ITO/Al(1 nm)上に真空蒸着しながら、回転型 Kelvin Probe を用いて Φ の膜厚依存性を測定し、Al が Φ 変化に与える影響を評価した。アクセプター分子には、DFT 計算から見積もった電子親和力(E_{ea})が 4 eV 以上の分子を選定した。

【結果・考察】Fig.1 に HAT-CN、CN-1、 $F_{16}\text{CuPc}$ の膜厚に対する Φ 変化を示す。赤丸は ITO 上、青三角は Al 上のデータを示す。HAT-CN 及び CN-1 は、Al 上に 3 nm 蒸着した時点で 1 eV 以上の Φ 変化が観測された。一方、 $F_{16}\text{CuPc}$ は、Al 上の Φ 変化量が他 2 分子に比べ小さい。一般に、金属上にアクセプター分子を成膜した際には、電極のフェルミ準位からアクセプター分子の LUMO へ電子が移動することで Φ が増加すると考えられる。しかし、Fig.1 に示すように、3 分子の中で E_{ea} の計算値が最大である $F_{16}\text{CuPc}$ の Φ 変化が最小であったことから、HAT-CN 及び CN-1 で観測された大きな Φ の変化は、

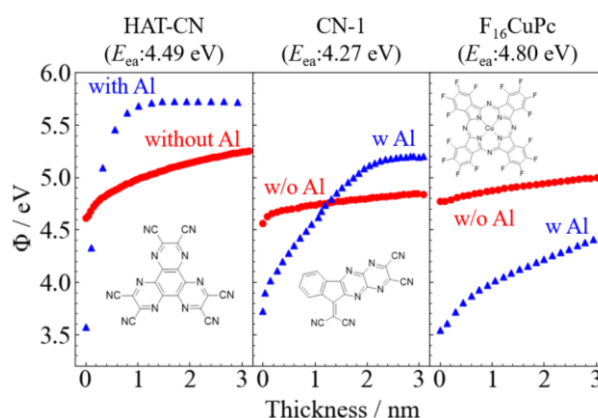


Fig.1 Work Function as a function of film thickness

アクセプター分子の LUMO への電荷移動に起因したものではないと考えられる。本講演では、Al とアクセプター分子が引き起こす Φ 増大のメカニズムを詳細に議論するとともに、デバイス応用の可能性について紹介する。[1] Zheng-Hong Lu *et al.*, 28 August 2024, PREPRINT (Version 1) available at Research Square.

変位電流評価法による HAT-CN を用いた有機発光ダイオードへの 正孔注入過程の評価

Evaluation of hole injection process in organic light-emitting diodes
utilizing HAT-CN by displacement current measurement

群馬大院理工¹, [○](M1)川守 洸喜¹, 小池 遼¹, 高田 裕司¹, 鈴木 孝明¹, 田中 有弥¹

Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.¹,

[○]Koki Kawamori¹, Ryo Koike¹, Yuji Takata¹, Takaaki Suzuki¹, Yuya Tanaka¹

E-mail: t251f024@gunma-u.ac.jp

有機発光ダイオード (OLEDs) において陽極からのホール注入効率はその性能を左右する重要な要素であり, その向上のために陽極と正孔輸送層 (HTL) の間には通常正孔注入層 (HIL) が挿入される. HAT-CN は典型的な HIL 材料であり深い LUMO を有しているため[1], 隣接する HTL との間で電荷移動が生じることによって, OLED に正孔が供給されると考えられている[2]. そのため今後電荷発生機構を深く理解するためには, 発生した正孔量 (Q) を定量的に評価することが重要である. 変位電流評価法 (DCM) は静電容量-電圧 (CV) 測定の一環であり[3], 一般に電荷量は CV 曲線を積分することで求めることができる. しかし正孔が OLED に供給される際は, HAT-CN/HTL 界面での電荷発生に加えて, HAT-CN を介した陽極からの直接注入も生じることから, 前者の Q のみを抽出することは容易ではない. そこで本研究では外部コンデンサを用いた新しい DCM 測定系を提案し, Q を定量的に評価した.

本研究では, Fig. 1(a) に示す OLED を作製し, その陽極側にコンデンサ (1 nF) を直列に接続して DCM を行った. この系では外部からの正孔注入はコンデンサによって制限される. DCM では素子に三角波電圧 (V) を印加し, その際の応答電流 (I) を計測する. 定常状態では $I = C \, dV/dt$ (C : 静電容量) となるため, C を得ることができる. 今回の測定系では, 作製した OLED が空乏化した場合 (C_{dep}) は 0.44 nF, 正孔が TAPC/Alq₃ 界面に蓄積した場合 (C_{acc}) は 0.79 nF となる.

Figure 1(b) に順方向掃引 ($dV/dt > 0$) 時の DCM 波形を示す. 低電圧領域の C は C_{dep} とほぼ一致しており, 素子は空乏化していることがわかる. 電圧を増やすと 4.5 V 付近で C が増加しはじめ (図中の V_g), その後一定値となるが, その値は C_{acc} と近い. この結果は素子内でホールが発生し, TAPC/Alq₃ 界面に蓄積していることを示唆している. さらに興味深いことに, 掃引回数を増やすにつれて, Fig. 1(c) に示すように, V_g が高バイアス側にシフトしていき, 50 周目にはほぼ飽和することがわかった. これは Fig. 1(c) に示すように, 発生した電子のコンデンサへの蓄積に起因していると考えられる. 講演では発生する電荷量を算出し, その周波数依存性とあわせて詳細に議論する.

本研究の一部は, JSPS 科研費 (25K01283, 24K03113, 23K04877) の支援を受けたものです.

[1] S. Lee et al., Org. Electron. 13, 2346 (2012). [2] J. K. Yuan et al., Org. Electron. 83, 105745 (2020). [3] Y. Noguchi et al., Appl. Phys. Lett. 92, 203306 (2008)

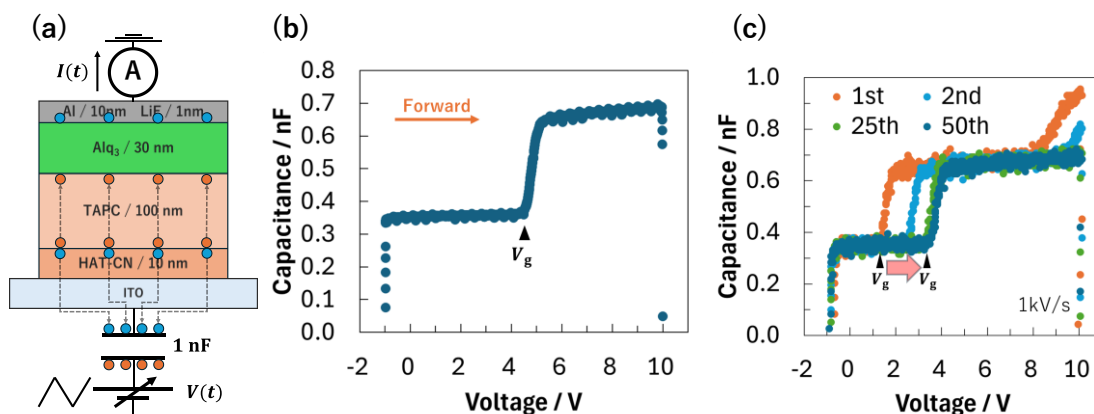


Fig. 1(a) Device structure and DCM setup, (b) DCM curve, (c) Cycle dependence of DCM curves.

正孔易動度改善を志向した 不純物ドーピングコロイダルシリコン量子ドット発光ダイオードの創製

Rational Impurity Doping for Enhanced Hole Mobility in Silicon Quantum

Dots for Light-Emitting Diodes



物質材研¹, 北大総化², 中大理工³, 北大理物⁴ ○(PC)山田 博之¹, 白幡 直人^{1,2,3},
長尾 忠昭^{1,4}

NIMS¹, Hokkaido Univ. Chem.², Chuo Univ. Phys.³, Hokkaido Univ. Phys.⁴ ○(PC)Hiroyuki Yamada¹,
Naoto Shirahata^{1,2,3}, Tadaaki Nagao^{1,4}

E-mail: YAMADA.Hiroyuki2@nims.go.jp

1991 年の量子閉じ込め効果に起因するナノ構造シリコン結晶からの赤色発光の発見以降、フォトルミネッセンス (PL) スペクトルが 500~1050 nm の広い波長域をカバーすることが確立され、2011 年には世界初の電流駆動型シリコン量子ドット発光ダイオード (Si-QLED) が報告された。その後、オレンジ、イエロー、白色発光 Si-QLED の実現が相次ぎ、赤色 Si-QLED の外部量子収率 (EQE) は 16.5 %まで向上したものの、依然として発光層内の正孔易動度不足が輝度向上の大きな阻害要因として残されている。[1,2]

本研究では、シリコン量子ドット (SiQD) 合成時にホウ素を添加することで p 型伝導性を付与し、発光層における電子・正孔キャリアバランスの改善を試みた。ホウ素ドーピング SiQD を用いた Si-QLED と無ドーピング SiQD デバイスを比較評価した結果、前者は EQE が 12 倍、光出力密度が 2.65 倍に向上した。(図 1 参照)。電気伝導特性評価からは、ドーピングにより正孔易動度が大幅に増強され、キャリア注入および輸送効率の飛躍的改善が性能向上の主因であることが示唆された。

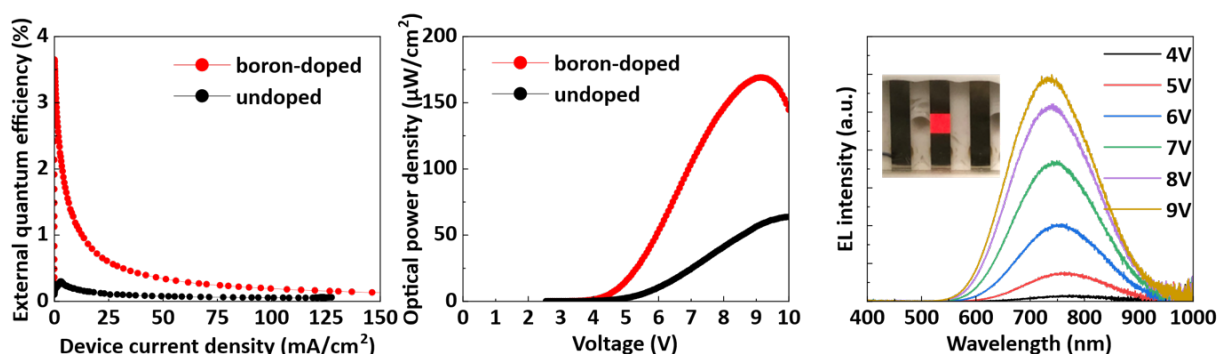


図 1. ホウ素ドーピング及びノンドープ Si-QLED における (左) デバイス電流密度に対する EQE 特性、(中央) 印加電圧に対する光出力密度及び (右) 駆動電圧に対する EL スペクトル。インセットは印加電圧 9 V におけるデバイス駆動中の様子。

[1] H.Yamada, J.Watanabe, K.Nemoto, H.Sun, N.Shirahata, *Nanomaterials*, 12, pp.4314, 2022.

[2] H.Yamada, N.Saitoh, B.Ghosh, Y.Masuda, N.Yoshizawa, N.Shirahata, *J. Phys. Chem. C*, 124, 42, 23333–23342, 2020.

多機能有機半導体デバイスの作製及び特性評価

Fabrication and characterization of multifunctional organic semiconductor devices

公立諏訪東京理科大 ○(M2)店橋 空, 江頭 雅之, 渡邊 康之

Suwa University of Science. °Sora Tanahashi, Masayuki Egashira, and Yasuyuki Watanabe

E-mail: gh24521@ed.sus.ac.jp

現在世界中で研究開発が進められている有機半導体デバイスとして、有機 EL、有機太陽電池、有機トランジスタが存在する。これらは機能としてそれぞれ発光、発電、電流制御を持つが、その使われ方はかなり限定的となっている。そこで、これらの機能を1つの素子にすべて組み込むことにより今までにない利用ができると考えた。具体的には、太陽光発電したエネルギーで駆動できるディスプレイや薄膜フォトリフレクタとしての利用である。本研究では、その前段階として発光、発電、電流制御の3つの機能を持つ有機半導体デバイスを作製し、評価を行った。

Fig. 1 に作製した多機能有機半導体デバイスを示す。

素子作製では基板洗浄、UV/O₃ 処理を行った ITO ガラス基板上に、PEDOT:PSS をスピンコート、真空蒸着機内を真空引き後、Rubrene と EH44 を共蒸着、約 20 μ m 幅のマスクに変更後 Al を蒸着し、再度 Rubrene と

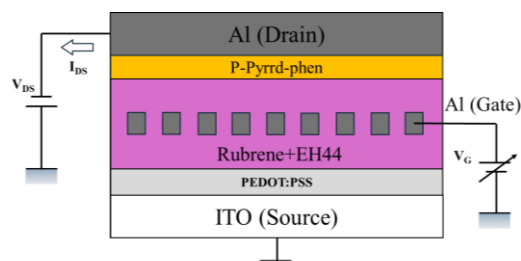
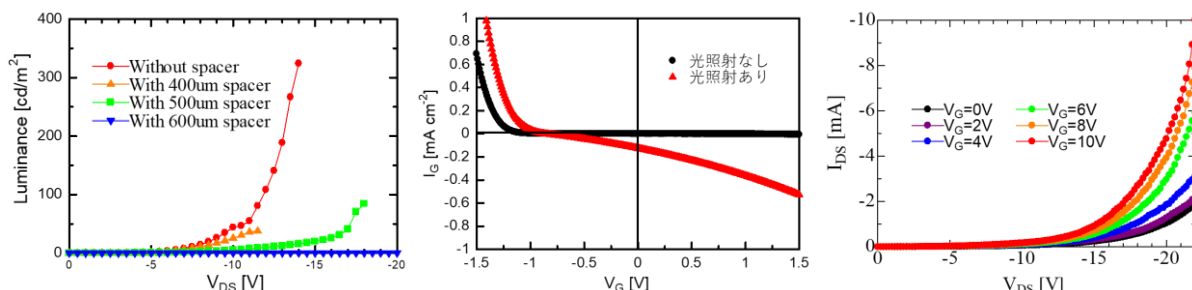


Fig. 1 Device structure of multifunctional organic semiconductor device.

またゲートの Al 蒸着時、電流制御のため基板とマスクの間に 400~600 μ m のスペーサーを用いた。^[1]

作製したデバイスの発光、発電、電流制御の特性を Fig. 2(a), (b), (c)にそれぞれ示す。Fig. 2(a)より、各スペーサーを用いない場合に一番輝度が高くなり、ディスプレイに必要な 300cd/m² を満たせるのが確認できた。Fig. 2(b)より、疑似太陽光を照射すると変換効率約 0.02%であるが発電特性を確認できた。Fig. 2(c)より、ドレイン-ソース間に流れる電流がゲート電圧により制御可能な特性を得ることができた。今後は各特性向上のため、使用する材料や作製条件の変更を行っていく。



(a) L-V characteristics of devices.

(b) J-V characteristics.

(c) I_{DS}-V_{DS} characteristics.

Fig. 2 Device characteristics of multifunctional organic semiconductor device.

[1] Watanabe, Yasuyuki, Masakazu Nakamura, and Kazuhiro Kudo. "Vertical-Type Organic Transistors." *Organic Electronics*. CRC Press, 2009. 307-332.

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

[7p-N304-1~16] 12.4 有機EL・トランジスタ

[7p-N304-1]

[第23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] 室内自立駆動型単色光源に向けた超柔軟ペロブスカイトナノ粒子LEDの開発

○甚野 裕明^{1,2,3,4}、横田 知之²、Shih Chih-jen⁵ (1.JAXA宇宙研、2.東大院工、3.JST ACT-X、4.JST FOREST、5.ETH Zurich)

[7p-N304-2]

層状有機半導体における分子混合を用いた面内極性単層二分子膜の発現

○黒田 清太¹、二階堂 圭¹、井上 悟¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工)

[7p-N304-3]

段階的結晶構造予測の力場計算による高速化とBTBT系層状配列構造の包括的最適化

○(D)大野 亮汰¹、都築 誠二¹、井上 悟²、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.山形大INOEL)

[7p-N304-4]

段階的結晶構造予測のパーフルオロアセン層状分子配列構造への適用

○(M1)三好 真生¹、大野 亮汰¹、都築 誠二¹、二階堂 圭¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工)

[7p-N304-5]

π拡張芳香族分子の結晶構造制御：メチルカルコゲノ化コロネンの結晶構造とOFET特性

○Bulgarevich Dmitrievich Kirill¹、Prasanta Pal^{1,2}、花木 亮太³、瀧宮 和男^{1,2,3} (1.理研、2.東北大 AIMR、3.東北大)

[7p-N304-6]

等方的なレンガ塀構造を持つ高移動度n型有機半導体の電子輸送特性

○熊谷 翔平¹、石井 宏幸²、荒井 勇太郎³、竹谷 純—^{3,4,5}、岡本 敏宏^{1,5} (1.東京科学大物質理工、2.筑波大数物、3.東大院工、4.東大院新領域、5.JST-CREST)

[7p-N304-7]

シクロヘキシル類非対称置換n型有機半導体の合成・集合体構造・電荷輸送特性

○(M2)小澤 悠馬¹、熊谷 翔平¹、岡本 敏宏^{1,2} (1.東京科学大物質理工、2.JST CREST)

[7p-N304-8]

[第58回講演奨励賞受賞記念講演] フレキシブル信号処理回路を用いた低ノイズ汗連続測定の実現

○碓本 修佑^{1,2,3}、植村 隆文^{2,3}、秋山 実邦子^{1,2}、難波 直子²、別府 克哉^{1,2}、脇田 慎—^{2,3}、荒木 徹平^{1,2,3}、関谷 毅^{1,2,3} (1.阪大院工、2.阪大産研、3.産総研先端フォトバイオ)

[7p-N304-9]

表面修飾した金電極を転写した単分子層有機単結晶トランジスタ

○守本 蒼生¹、山下 侑^{1,2}、牧田 龍幸⁴、佐藤 香代子⁴、小林 祐貴⁴、渡邊 峻一郎¹、竹谷 純—^{1,2,3,4} (1.東大院新領域、2.物材機構、3.JST CREST、4.パイクリスタル)

[7p-N304-10]

フローティングゲート型有機アンチ・アンバイポーラトランジスタを用いた多値ロジックインメモリの開発

○木島 大河^{1,2}、早川 竜馬^{1,2}、片山 健二²、若山 裕¹ (1.物材機構、2.中央大)

[7p-N304-11]

Molecular Mimicry-Driven Phase Transformation and Remarkable Mobility Enhancement in Solution-Processed n-Type Organic Semiconductor Cocrystals

○(D)Ruoxi Huang^{1,2}, Shohei Kumagai², Jun Takeya^{1,3}, Toshihiro Okamoto^{2,3} (1.The Univ. of Tokyo, 2.Science Tokyo, 3.JST CREST)

[7p-N304-12]

バンク構造による高誘電率ゲート絶縁膜のリーク低減

○栗原 一徳¹、日下 靖之¹ (1.産総研)

[7p-N304-13]

SiO₂表面のプラズマ窒化処理による有機MOSのホール侵入長の向上

○織山 剛¹、富士谷 大生¹、岩崎 好孝¹、上野 智雄¹ (1.農工大工)

[7p-N304-14]

High-k絶縁膜によるOTFTのチャネル層のキャリア蓄積能力の改善

○富士谷 大生¹、織山 剛¹、岩崎 好孝¹、上野 智雄¹、並木 美太郎¹ (1.農工大院工)

[7p-N304-15]

ZrO₂高誘電率ゲート絶縁膜を用いた有機3値論理回路の低駆動電圧化

○関口 遥花^{1,2}、早川 竜馬¹、野口 裕²、若山 裕¹ (1.物材機構、2.明治大)

[7p-N304-16]

静電スプレー堆積法によるPh-BTBT-10/PMMAブレンド膜の直接描画印刷

○親松 謙臣¹、佐藤 祐¹、徐 晋¹、小野島 紀夫¹ (1.山梨大)

室内自立駆動型単色光源に向けた超柔軟ペロブスカイトナノ粒子 LED の開発

Ultraflexible Perovskite Nanocrystal LED for Indoor Self-Powered Monochromatic Light Sources

JAXA 宇宙研¹, 東大院工², JST ACT-X³, JST 創発⁴, ETH Zurich⁵

○甚野 裕明^{1,2,3,4}, 横田 知之², Chih-Jen Shih⁵

ISAS/JAXA¹, Univ. of Tokyo², JST ACT-X³, JST FOREST⁴, ETH Zurich⁵

○Hiroaki Jinno^{1,2,3,4}, Tomoyuki Yokota², Chih-Jen Shih⁵

E-mail: jinno.hiroaki@jaxa.jp

研究概要 近年、厚さ $1.5\ \mu\text{m}$ の超薄型プラスチック基板上へ作製されたペロブスカイトナノ粒子 (PNC: Perovskite Nanocrystal) を用いた発光デバイスは、高効率、低消費電力、高色純度といった特性から、次世代ナノ材料発光素子として注目を集めている¹。本研究では、高い蛍光特性を有する $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbBr}_3$ 系 PNC を発光層へ用い、超薄型プラスチック基板上へ高効率のペロブスカイトナノ結晶 LED (PNC-LED) を作製した結果について報告する。

実験手法 PNC-LED は、ITO/PEDOT:PSS/x-TAPC/PNC/3TPyMB/Liq/Al 構造で作製し、基板にはガラス支持基板上に成膜した厚さ $1.5\ \mu\text{m}$ のパリレン C/SU-8 の積層プラスチックを用いた²。作製後、ガラス支持基板からの剥離によりデバイスを Freestanding 化し、光電特性を評価した (図 1a)。

結果 図 1b に示す通り、作製した超柔軟 PNC-LED は、電流効率 $15.2\ \text{cd/A}$ (外部量子効率: 3.8%) という高い変換効率を示した。 $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbBr}_3$ 系 PNC は、薄膜状態においても高い PL 量子効率と長いキャリア寿命を有することを確認しており、これが高効率の主たる要因と考えられる。さらに、本デバイスは、EL スペクトルにおいて半値幅 $23\ \text{nm}$ という急峻な発光ピークを示し、優れた色純度も達成した。これにより、我々の PNC-LED は、超薄型基板に由来する光干渉効果の影響を受けず、機械的変形下でも発光色が変化しないという特徴の実現も確認した。本デバイスは、室内光駆動型の自立発光素子として、従来の超柔軟 LED では達成困難であった高色純度かつ低消費電力な単色光源として、室内用ウェアラブル光源としての応用が期待される。

参考文献 [1] Y. Li, *et al. Adv. Mater.* **1807516**, 31 (2019). [2] H. Jinno, *et al. Adv. Mater.* **2304604**, 1 (2023).

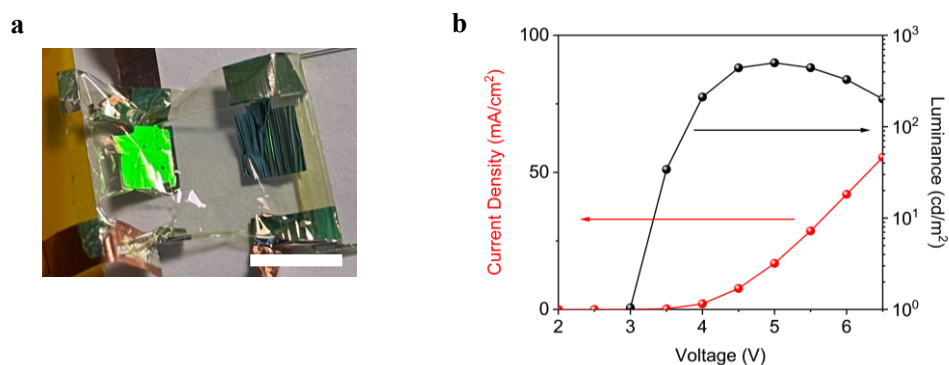


図1 Ultraflexible Perovskite Nanocrystal LEDs (PNC-LEDs) with High Efficiency. **a.** A photograph of an ultraflexible PNC-LED peeled off from a glass supporting substrate. The ultraflexible PNC-LED was operated with a constant voltage of 4 V. Scale bar: 1 cm. **b.** Current density/luminance-voltage (J - L - V) curves of the ultraflexible PNC-LED.

層状有機半導体における分子混合を用いた面内極性単層二分子膜の発現

Constructing In-plane Polar Molecular Bilayers with Layered Organic Semiconductors by Molecular Mixing

東大院工¹, 山形大 INOEL², [○](M2)黒田 清太¹, 二階堂 圭¹, 井上 悟², 長谷川 達生¹

U. Tokyo.¹, INOEL, Yamagata Univ.²,

[○]Seita Kuroda¹, Kiyoshi Nikaido¹, Satoru Inoue², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: seita@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

パイ電子骨格をアルキル鎖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、溶液塗布による大面積単結晶薄膜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、非対称な棒状分子が層間方向にすべて同一向きに並んだ極性層状構造の発現が報告された[1]。また層間方向は上向き／下向きの2分子単位でありながら、層内には中心対称を持たない極性層状構造を示すものも、Ph-BTNT- C_n (n =奇数)で報告されている[2]。これら極性有機半導体は、圧電効果・電気光学効果・バルク光起電力効果などの極性を活かした新たなデバイス機能の発現や、半導体内部の極性を用いた薄膜トランジスタ (TFT) の界面キャリア注入制御等への活用が期待できる。これまでに、極性層状結晶は分子層間の繋ぎ目の噛み合わせによって発現し、特にアルキル鎖の炭素数 n の偶奇により極性／反極性が入れ替わる顕著な性質を示すことが明らかになっている。今回、単体では極性構造を取らない Ph-BTNT- C_n (n =偶数) において、鎖長が異なる分子の混合により、面内極性を持つ単層二分子膜が発現することを見出したので報告する。

層状有機半導体 Ph-BTNT- C_{10} と、鎖長の異なる Ph-BTNT- C_{12} をモル比 9:1 で混合した溶液を用い、ブレードコート法により薄膜を作製した。Ph-BTNT- C_{10} 単体では、図(a)に示すように膜厚の異なる複数層が形成されたのに対し、混合系 Ph-BTNT- $C_{10}+C_{12}$ では図(b)のように膜厚が均一な単層の2分子膜が得られた。これは、鎖長の異なる分子の混合により、図(c)のようにアルキル末端面に幾何学的フラストレーションが生じ、層間積層が抑制されたためと考えられる[2]。作製したこれら薄膜に対し垂直入射による SHG 測定を行った結果、Ph-BTNT- C_{10} 単体では SHG が検出されなかったが、混合系 Ph-BTNT- $C_{10}+C_{12}$ では面内分極に起因する SHG 信号が観測された (図(d))。講演では、単層2分子膜において単体では見られない面内極性が発現する機構について考察するとともに、極性単層2分子膜を用いたトランジスタ特性および圧電特性について議論を行う。

[1] S. Inoue *et al.*, *Adv. Sci.* **11**, 2308270 (2024). [2] 井上等, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 24a-22B-2

[3] S. Arai *et al.*, *Adv. Mater.* **30**, 1707256 (2018).

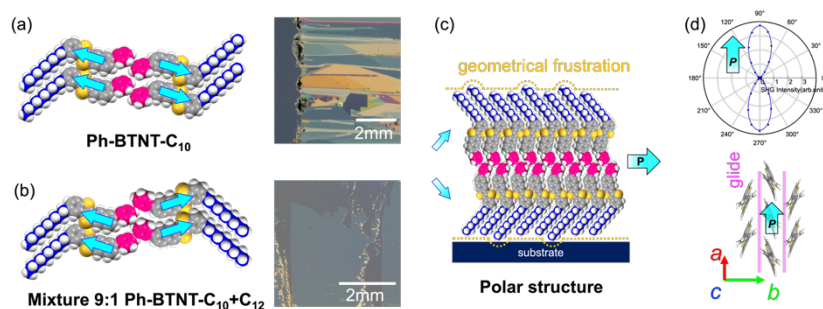


Fig. (a)(b) Illustration of the crystal structure and optical image of the thin film (c) Schematic of a single bilayer molecular film (d) Polar plot of in-plane SHG

段階的結晶構造予測の力場計算による高速化と BTBT 系層状配列構造の包括的最適化

Acceleration of stepwise crystal structure prediction by force field calculation and comprehensive optimization of BTBT-based layered molecular packing structures.

東大院工¹, 山形大 INOEL² ^{○(D)}大野 亮汰¹, 都築誠二¹, 井上 悟², 長谷川達生¹

Univ. of Tokyo¹, Yamagata U.² [○]Ryota Ono¹, Seiji Tsuzuki¹, Satoru Inoue², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: ono-ryota628496@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

有機半導体の高性能化に向けて半導体骨格の改良や置換基の導入が種々試みられているが[1]、キャリア輸送を決定づける分子の結晶構造を把握するには多大な時間と労力を要することが、研究開発のボトルネックとなっている。結晶構造予測はこのような課題に応えるものであり、我々は層状有機半導体に適した段階的結晶構造予測法を提案し、これまでに既知材料の結晶構造が、その構造起源の理解も含め精密に再現できることを示してきた[2]。一方で、本手法は密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた分子間相互作用計算を用いているため、新たな置換基の探索や変数増加に対しては計算コストの増大が課題となる。本研究では、最適化計算過程に力場計算を適宜導入することで、DFT のみの場合と比べて同程度の計算精度を保ちながら計算コストを大幅に削減する手法を開発し、BTBT 系層状分子配列の最適化に適用したので報告する。

力場計算はポテンシャル関数を用いたエネルギー計算[3]であり、self-consistent field (SCF) 計算を行う DFT 計算と比べて大幅な高速化が可能である一方、計算精度は劣る。そこでまず力場計算による分子配列の最適化精度について BTBT 分子(図(a))を用いて検証した。力場計算による最適化は DFT 計算で得られたポテンシャルマップ[2]や実験構造の安定性を再現しなかったが、各 2 面角での安定解は DFT 計算による最適化結果と同等であった。また力場計算で得られた最適配列のエネルギーを DFT で計算すると、DFT による最適化結果を精度よく再現できることを確認した(図(b))。さらにこの手法を活用し、BTBT 等の拡張 π 電子骨格による層状配列構造の最適化について再検討を行った。すなわち、ヘテロ環を含む π 電子骨格では分子長軸方位が一意に決まらないことが段階的最適化を複雑にすることが課題であった。そこで分子長軸の傾きとねじれを含めた層内分子配列構造の包括的な最適化を試みた。その結果、従来手法と比較し変数の次元が増加するものの、力場計算の導入により現実的な計算時間での最適化が可能ながった。

[1] T. Hasegawa et al., *STAM* **25**, 2418282 (2024). [2] R. Ono et al. under review, 大野等, 2023 年春季応用物理学会 16p-E502-3. [3]例として GAFF J. Wang et al., *J. Comp. Chem.*, **25**, 1157 (2006).

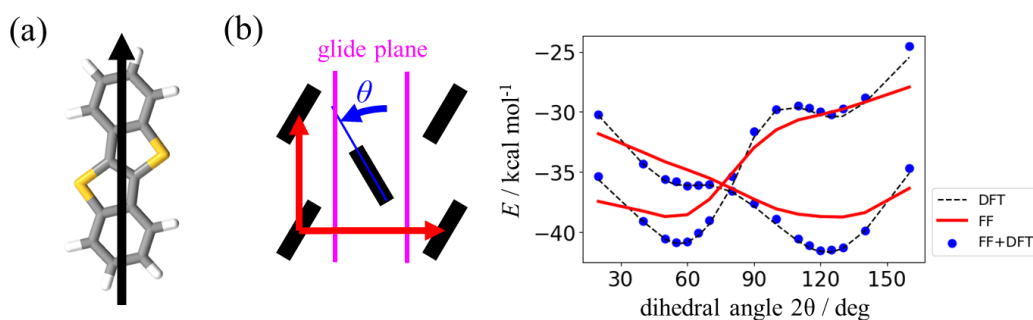


Figure (a) BTBT molecule and its first principal component.

(b) Energy potential map of BTBT HB arrangement calculated by DFT and force fields.

段階的結晶構造予測のパーフルオロアセン層状分子配列構造への適用 Application of Stepwise Crystal Structure Prediction of Perfluoroacene-based Molecular Packing Structures

東大院工¹, [○](M)三好 真生¹, (D)大野 亮汰¹, 都築 誠二¹, 二階堂 圭¹, 長谷川 達生¹

Univ. Tokyo¹, [○]Mao Miyoshi¹, Ryota Ono¹, Seiji Tsuzuki¹, Kiyoshi Nikaido¹, Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: miyoshi-mao0920@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

有機半導体では、 π 共役系分子が層状に自己集積した結晶構造を取ることで、2次元的な優れたキャリア輸送特性を得ることができる。このため新規半導体分子の設計には、分子結晶構造の予測と、その構造決定要因を理解することがきわめて重要となる。われわれは層状有機半導体に特有な層状性と対称性に着目し、まず結晶構造を規定する少数の配置パラメータを抽出した後に、分子間相互作用エネルギー計算をもとに各パラメータを段階的に最適化する手法を開発してきた[1]。

本手法を代表的な層状有機半導体であるポリアセンに適用し、層内のヘリンボーン(HB)型配列構造を含む実構造が精密に再現できることを明らかにした(Fig. 1a)。そこでは、まず層内配列に対する相互作用エネルギーを最小化し、続いて層間の配置を考慮することで、結晶全体としてエネルギーが最小となる構造が得られる。ポリアセンでは、分子面どうしの二面角(HB角)が約 50° であり、隣接分子とのT字型接触において水素原子が相手分子のベンゼン環中心に入り込み、分散力の利得により安定化する構造が得られることが明らかになっている(Fig. 1b)。

本研究ではこの手法を、ポリアセンの水素原子をすべてフッ素に置換したパーフルオロアセンに拡張することを試みた。両者は分子骨格が非常に類似しているにも関わらず、パーフルオロアセン結晶ではHB角が約 90° であり(Fig. 1c)、ポリアセンとは大きく異なる結晶構造が得られている[2]。さらに隣接分子間の接触様式も異なり、パーフルオロアセンではフッ素同士の重なりを避けるように、長軸方向にベンゼン環半個分(約 $1.3 \text{ \AA}$)だけずれた構造をとる(Fig. 1d)。

この構造差の起因を明らかにするため、長軸方向のずれを含めた層内配列の最適化とポテンシャルマップ解析を行い、さらにSAPT計算により相互作用エネルギーの成分別解析を行った結果、パーフルオロアセンではフッ素の原子半径が大きいためT字型接触で強い交換反発が生じ、分散力の安定化を打ち消すことにより構造差が生じていることが明らかになった。[1] R. Ono, under review、[2] M. Klues and G. Witte, CrystEngComm. 2018, 20, 63-74 (2018)

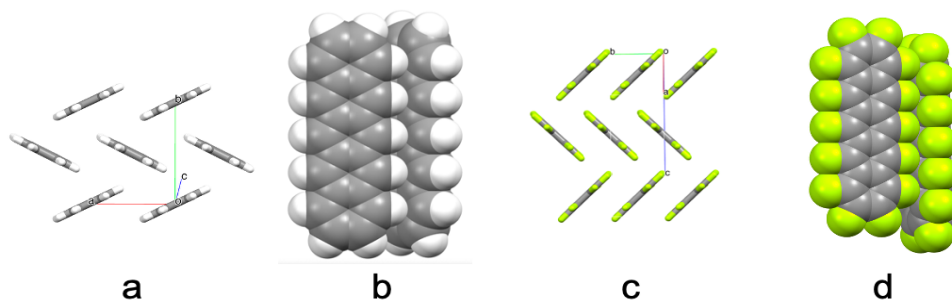


Fig1. Intralayer order (a, c) and T-shaped contacts (b, d) of pentacene and perfluoropentacene

π 拡張芳香族分子の結晶構造制御： メチルカルコゲノ化コロネンの結晶構造と OFET 特性

Crystal Structure Control of π-Extended Polycyclic Aromatic Hydrocarbons:

Crystal Structure and OFET Properties of Methylchalcogeno-Coronene

理研¹, 東北大 AIMR², 東北大³ °Bulgarevich Kirill¹, Prasanta Pal^{1,2}, 花木亮太³, 瀧宮和男^{1,2,3}

RIKEN¹, AIMR Tohoku Univ.², Tohoku Univ.³

°Kirill Bulgarevich¹, Pal Prasanta^{1,2}, Ryota Hanaki³, 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における分子間軌道重なりに強く依存する。我々はこれまで、ピレンやペロピレンに対して位置選択的なメチルカルコゲノ化を行うことで、分子間の二次元的 π スタックを有する brickwork 構造を合理的に誘起し、超高移動度 ($> 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示す有機電界効果トランジスタ (OFET) を実現してきた[1]。本研究では、π 共役がより拡張されたコロネン骨格を対象に、1,4,7,10-位にメチルチオ基を導入した MT-coronene およびメトキシ基を導入した MO-coronene を合成し、それらの結晶構造および電気的特性を評価した(図 1a)。

MT-coronene の結晶構造は予想通り brickwork (P-1, Z=1) であったものの(図 1b)、MO-coronene は意外にも二量体型 herringbone 構造 (P2₁/n, Z=4) を示した(図 1c)。単結晶 OFET を用いたデバイス評価により、MT-coronene の移動度は $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度と、拡張 π コアの大きさに反して低かったものの、温度依存性は 230–300 K の範囲でほとんど見られず、ホッピング伝導とバンド的伝導の境界領域にあることが示唆された。一方、MO-coronene では全体としてゼロ次元的な電子構造を持つことから、移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と著しく低かった[2]。当日はメチルカルコゲノ基による分子間相互作用と結晶構造への影響および、アセン、ピレン、ペリレン、ペロピレン、コロネンからなる一連のメチルカルコゲノ化化合物の結晶構造と電子構造の関係について議論する。

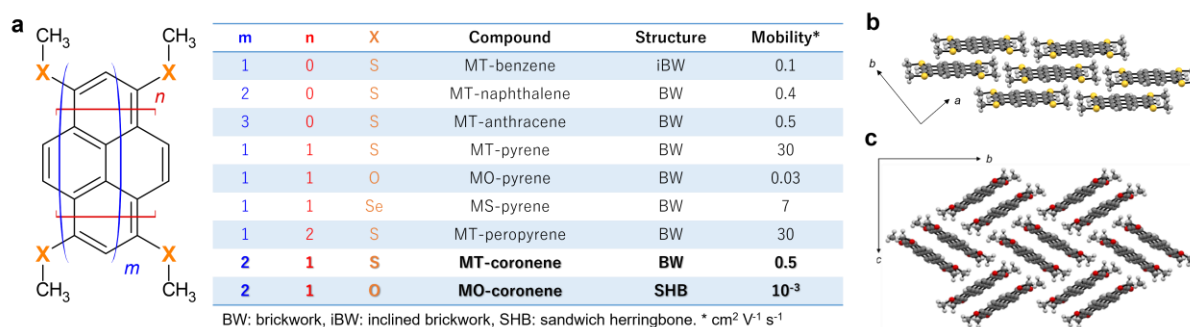


図 1. (a) メチルカルコゲノ化芳香族分子の分子構造、結晶構造の分類と OFET 移動度。
(b) MT-coronene と (c) MO-coronene の結晶構造。

[1] K. Takimiya, K. Bulgarevich et al., *Adv. Mater.* **33**, 2102914 (2021); K. Bulgarevich et al., *Adv. Mater.* **35**, 2305548 (2023).

[2] P. Pal, K. Bulgarevich, R. Hanaki, K. Kawabata, K. Takimiya, (Submitted).

【謝辞】 本研究の一部はJSPS科研費 JP20H05865, JP23H00307, JP24KK0113の助成を受けて行われたものである。

等方的なレンガ塀構造を持つ高移動度 n 型有機半導体の電子輸送特性

Electron-Transport Properties of High-Mobility n-Type Organic Semiconductors in Balanced Brickwork Packing Structures

東京科学大物質理工¹, 筑波大数物², 東大院工³, 東大院新領域⁴, JST-CREST⁵ ○熊谷 翔平¹,

石井 宏幸², 荒井 勇太郎³, 竹谷 純一^{3,4,5}, 岡本 敏宏^{1,5}

Science Tokyo¹, Univ. of Tsukuba², Grad. Sch. of Engineering, The Univ. of Tokyo³, GSFS, The Univ.

of Tokyo⁴, CREST, JST⁵ ○Shohei Kumagai¹, Hiroyuki Ishii², Yutaro Arai³, Jun Takeya^{3,4,5},

Toshihiro Okamoto^{1,5}

E-mail: kumagai.s.ee54@m.isct.ac.jp

有機半導体の電子デバイス応用, 特に薄膜トランジスタでは, キャリア移動度の向上は重要な課題の一つである。特に n 型有機半導体におけるキャリア移動度は p 型有機半導体に比べて約一桁低い。そのため, その電子輸送機構の理解や改善に向けた分子設計指針の創出が求められる。当グループでは, ベンゾ[*de*]イソキノリノ[1,8-*gh*]キノリンジイミド (BQQDI) 骨格を開発し, 様々なイミド置換基により $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電子移動度を示す n 型有機半導体を報告してきた^[1]。これら BQQDI 誘導体はレンガ塀構造に基づく二次元的な電子輸送能を有し, 特にシクロヘキシル類置換基を導入することで, 等方的なレンガ塀構造による理想的な二次元電子輸送を示すことが期待された^[2]。中でも, MeCy₆-BQQDI (Fig. 1a) は良好な塗布製膜性を有し, バンドライク電子伝導性により約 $4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高電子移動度を示す^[3]。また, 塗布製膜法により形成されるミリメートル級の単結晶を利用し, 異方的な電子移動度が見出された。MeCy₆-BQQDI の等方的なレンガ塀構造 (Fig. 1b) において, 従来の強束縛近似によるバンド計算をおこなうと, 二次元的な電子伝導面に等方的な有効質量が算出される。よって, 実験的に得られた異方的な電子移動度とは合致せず, 詳細な電子輸送機構の理解が必要であった。

今回, 低波数分子内振動を考慮した部分ポーラロン効果^[4]を取り入れることで, 有効質量に実験結果同等の異方性が生じることが明らかとなった (Fig. 1c)。部分ポーラロン効果を考慮した有効質量を用いると, 電子移動度の理論計算値も実測とよく一致した。当日は, 分子内振動モードなども交えて詳細を議論する。

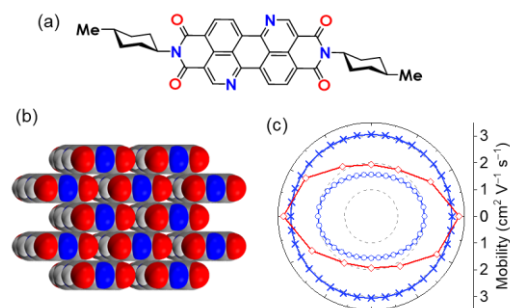


Fig. 1 (a) Chemical structure of MeCy₆-BQQDI. (b) Balanced brickwork structure. (c) Azimuthal plot of experimental mobility ($\diamond$), and inverse of effective masses in arbitrary unit without ($\times$) and with ($\circ$) partially dressed polaron effect. Angle corresponds to (b).

[1] T. Okamoto *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **55**, 660 (2022)

[2] T. Okamoto *et al.*, *Commun. Chem.*, **4**, 155 (2021)

[3] 熊谷ら, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022, 20p-B104-15.

[4] H. Yoshida *et al.*, *Nat. Mater.*, **21**, 910 (2022)

シクロヘキシル類非対称置換 n 型有機半導体の合成・集合体構造・電荷輸送特性 Synthesis, Aggregated Structures and Electron-Transport Properties of n-Type Organic Semiconductors Asymmetrically Functionalized by Cyclohexyl-Type Substituents

東京科学大物質理工¹, JST-CREST² ○(M2) 小澤悠馬¹, 熊谷翔平¹, 岡本敏宏^{1,2}

Institute of Science Tokyo¹, CREST, JST², °Yuma Ozawa¹, Shohei Kumagai¹, Toshihiro Okamoto^{1,2}

E-mail: ozawa.y.e78a@m.isct.ac.jp

IoT 技術の実現・普及のためには低コストで大量生産可能な集積回路が求められ、室温付近での塗布プロセス可能な有機半導体は有望な半導体材料である。大気安定かつ $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高いキャリア移動度を示す p 型有機半導体に対し、n 型有機半導体の開発は遅れている。大気下で安定な電子輸送には深い最低空軌道 (LUMO) を持つパイ電子系分子が要求されるが、この要件を満たすため電気陰性な元素や結合を導入することで、高キャリア移動度を示す集合体構造の構築が容易でなかったことが挙げられる。これを克服するためには、パイ電子系骨格と側鎖置換基との総合的な分子設計が必要である。

我々の研究グループでは、大気安定な n 型半導体特性を示すベンゾ[de]イソキノリノ[1,8-gh]キノリンジイミド (BQQDI) 骨格を開発し、イミド部位への様々な側鎖置換基導入による集合体構造や有機半導体特性の発現を報告してきた^[1]。例えば、2つのイミド基部分に対し、対称にシクロヘキシル基を置換した Cy₆-BQQDI では、二次元電子輸送に有利な集合体構造が形成されたものの、溶解性が低く、塗布による良質な単結晶薄膜の作製が難しく分子設計の改善が必要であった^[2]。一方、最近では非対称系 BQQDI の合成法を開発し、適切な置換基の組み合わせで導入することによる、集合体構造および電子輸送能を保ちつつ塗布製膜性を向上することに成功した^[3]。

本研究では、上記知見に基づき、シクロヘキシル基を中心とした非対称系 BQQDI の合成法を確立し、有機半導体特性の評価を行った。Cy₆-BQQDI-Cy₆R (R: Me, Et) (Fig.1) を合成したところ、Cy₆-BQQDI と同様の集合体構造が観測された。本発表では、集合体構造に加え、基礎物性や塗布型単結晶トランジスタにおける電荷輸送能などについて議論する。

[1] T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eaaz0632 (2020).

[2] T. Okamoto *et al.*, *Commun. Chem.* **4**, 155 (2021).

[3] T. Okamoto *et al.*, *Adv. Sci.* **10**, 2207440 (2023).

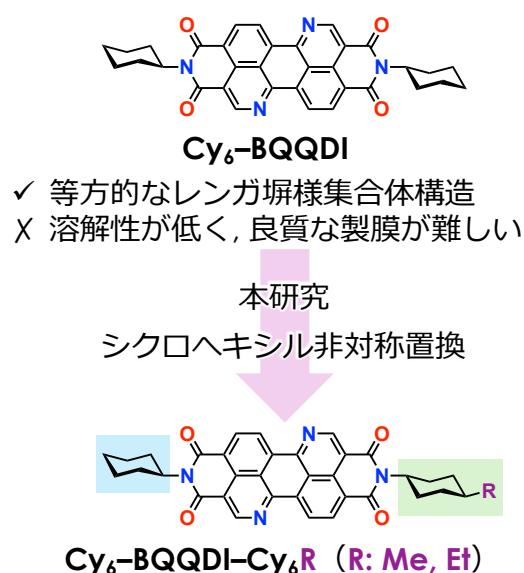


Fig. 1 本研究における分子設計。

フレキシブル信号処理回路を用いた低ノイズ汗連続測定の実現

Low-Noise Continuous Sweat multi-sensing with Flexible Organic Circuits

阪大院工¹, 阪大産研², 産総研先端フォトバイオ³○碓本 修佑^{1,2,3}, 植村 隆文^{2,3}, 秋山 実邦子^{1,2}, 難波 直子², 別府 克哉^{1,2},脇田 慎一^{2,3}, 荒木 徹平^{1,2,3}, 関谷 毅^{1,2,3}Grad. Sch. Eng., UOsaka.¹, SANKEN, UOsaka.², PhotoBio-OIL, AIST.³○Shu Ikarimoto^{1,2,3}, Takafumi Uemura^{2,3}, Mihoko Akiyama^{1,2,3}, Naoko Namba²Katsuya Beppu^{1,2}, Shin-ichi Wakida^{2,3}, Teppei Araki^{1,2,3}, Tsuyoshi Sekitani^{1,2,3}

E-mail: ikarimoto-syu31@sanken.osaka-u.ac.jp

ヒトの肌に貼り付け、連続かつ非侵襲的に汗中の化学物質を測定するウェアラブル汗センサの研究が盛んに行われている。特にアスリートを対象にしたスポーツサイエンスの分野で、 Na^+ , K^+ は熱中症や心疾患などのバイオマーカーとされており積極的に測定されている。そうした汗センサはこれまでに、柔軟性^[1]・伸縮性^[2]など、ヒトの肌との親和性を重視したセンサが数多く報告されてきた。しかし、こうした柔軟なセンサの信号処理回路には Si などの硬い半導体からなる集積回路が用いられており、柔軟なセンサと硬い回路の接続部でのノイズ混入やセンサ自体の柔軟性の低下が課題であった^[3]。そこで本研究では、本質的に柔軟な有機材料からなる、軽量な有機信号処理回路をセンサの直近に貼り付け(Fig.1a)、センサの持つ柔軟性を損なわずに、ノイズ耐性を大幅に高めた汗センサの開発に着手した。

イオンセンサは、電極(Ag/AgCl)を印刷した PEN 基板上に、汗中の Na^+ と K^+ を検出する 2 種類の作用極と 1 種類の参照極で構成されており、作用極と参照極の電位差を測定することでイオン濃度を検出できる。作製したセンサは理想的なネルンスト応答($\sim 60 \text{ mV/dec}$)かつ広い検出範囲($10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$)と優れた特性を示す(Fig.1b)。また、有機信号処理回路は、PEN 基板上に有機半導体(P 型:DNTT, N 型:TU-1)と金属(Au)を集積することで、ボルテージフォロアを作製した。この回路は入力電圧をそのまま出力し(Fig.1c)、入力信号のインピーダンスを低減する回路である。実際に、イオンセンサの高いインピーダンス($\sim 40 \text{ M}\Omega$)を 100 倍以上低減($\sim 300 \text{ k}\Omega$)し、運動中のヒトに貼り付けた状態で 83 %以上のノイズ低減を実証した(Fig.1d)。本発表ではこれ以外にも、被験者実験での汗の連続測定の結果と共に、我々の汗センサの詳細を報告する。

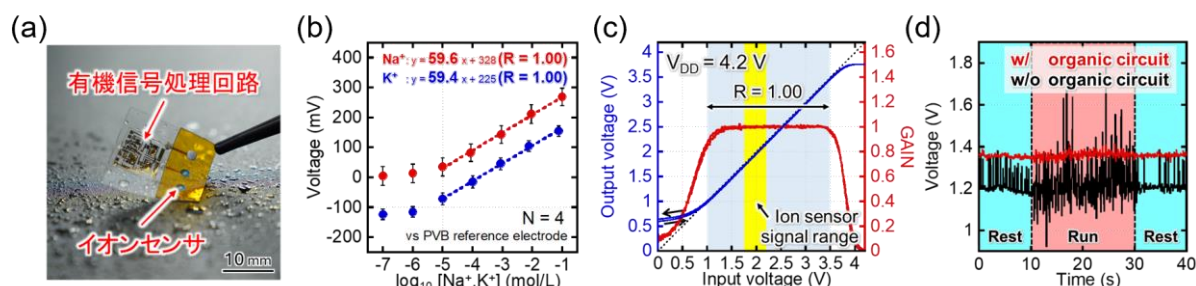


Fig. 1 (a) Overall view of our Low-Noise sweat sensors. (b) Characteristics of Na^+ , K^+ sensors. (c) DC characteristic of voltage follower. (R: Ratio of Output voltage to Input voltage) (d) Demonstration of Low-Noise sensing (comparison w/ and w/o organic circuit)

参考文献

[1] S. Imani, *et al. Nat. Commun.* (2016). [2] G. Xu, *et al. Adv. Mater. Technol.* (2019). [3] N. Brasier, *et al. Nature* (2024).

表面修飾した金電極を転写した単分子層有機単結晶トランジスタ

Monolayer organic single-crystalline transistors with surface-modified gold electrodes transferred

東大院新領域¹, 物材機構², JST CREST³, パイクリスタル⁴ ○(D)守本 蒼生¹, 山下 侑^{1,2},

牧田 龍幸⁴, 佐藤 香代子⁴, 小林 祐貴⁴, 渡邊 峻一郎¹, 竹谷 純一^{1,2,3,4}

Univ. of Tokyo¹, NIMS², JST CREST³, PI CRYSTAL⁴ ○Aoi Morimoto¹, Yu Yamashita^{1,2,3},

Tatsuyuki Makita⁴, Shun Watanabe¹, Jun Takeya^{1,2,3,4}

E-mail: a.morimoto23s@ams.k.u-tokyo.ac.jp

単結晶有機半導体は、優れたキャリア移動度、機械的柔軟性、軽量性といった特異な特性を併せ持つ次世代エレクトロニクス材料である。近年、溶液プロセスによる大面積単結晶薄膜の低コストな作製が可能となったことで^[1]、これを活性層とする有機電界効果トランジスタ (OFET) のフレキシブルデバイスへの応用が有望視されている。汎用的な回路デバイスの実現に向けた OFET のさらなる高速化を図る上で、電極-半導体界面に生じる接触抵抗の低減が克服すべき重要な課題である。これまでに接触抵抗の低減に向けた多様なアプローチが報告されてきたが、デバイスの微細化と両立し、かつ高い汎用性とスケーラビリティを有する手法は未だ確立されていない^[2]。

本研究では、構造乱れの少ない電極-半導体界面を形成可能な電極転写手法^[3]をリソグラフィプロセスと統合した新たな OFET 作製プロセスを検討し、高速化・集積化された OFET の作製を志向した。p 型半導体に C₉-DNBDT-NW (Fig. a) の単分子薄膜を使用し、これの直上全面に pentafluorobenzenethiol (PFBT) (Fig. b) により表面修飾することで仕事関数を 5.5 eV まで変調した Au 薄膜を大面積に転写した。続いて、有機半導体に適合したフォトリソグラフィ技術を用いて精密な電極パターンを形成し、Fig. c に示した最終的なデバイス構造を得た。本手法により作製した OFET を TLM 法により評価した結果、67 Ω・cm という極めて低い接触抵抗が得られた (Fig. d)。さらに、μm オーダーでアラインメントされた精密な電極構造を有する素子において、75 MHz というカットオフ周波数を達成した (Fig. e)。これらの成果は、本手法が次世代有機エレクトロニクスにおける高周波応用に向けて、本手法が極めて高い実用的可能性を有することを示唆している。

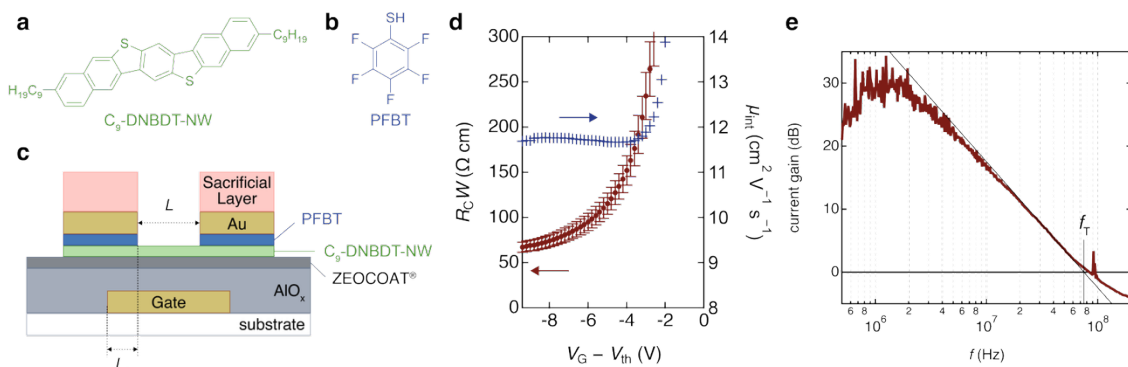


Fig. (a) Chemical structure of C₉-DNBDT-NW and (b) pentafluorobenzenethiol (PFBT). (c) Schematic illustration of the top-contact, bottom-gate OFET architecture employed in this study. (d) Extracted contact resistance and intrinsic mobility as a function of $V_G - V_{th}$, obtained using the transfer length method (TLM). Linear regime data used for TLM analysis were measured at $V_D = -0.1$ V. (e) Current gain plotted as a function of frequency; the cutoff frequency (f_T) was estimated to be 75 MHz. The device geometry was $L = 2$ μm, $W/2 = 100$ μm, $L_C = 1$ μm, with measurements conducted at $V_G = V_D = -10$ V

References

[1] S. Kumagai, J. Takeya *et al.*, *Sci. Rep.* **9**, 15897 (2019). [2] J. W. Borchert, H. Klauk. *et al.*, *Adv. Mater.* **34**, 2104075 (2022). [3] Y. Liu *et al.*, *Nature* **557**, 7707 (2018).

フローティングゲート型有機アンチ・アンバイポーラトランジスタを用いた多値ロジックインメモリの開発

Multivalued logic-in-memory based on a floating-gate-type organic antiambipolar transistor

物材機構¹, 中央大² ○木島 大河^{1,2}, 早川 竜馬^{1,2}, 片山 健二², 若山 裕¹
NIMS¹, Chuo Univ², Taiga Kijima^{1,2}, Ryoma Hayakawa^{1,2}, Kenji Katayama², Yutaka Wakayama¹
E-mail: KIJIMA.Taiga@nims.go.jp

【はじめに】AIの普及やIoT社会の実現に向け、柔軟性と軽量性を併せ持つ高性能な有機集積回路の開発が希求されている。この課題に対して、我々は演算値の「多値化による情報処理能力向上」と「ロジックインメモリ (Logic In Memory: LIM)によるフォンノイマンボトルネックの解決」に取り組んできた。本講演では、アンチ・アンバイポーラトランジスタ (AAT)と呼ばれる特殊な有機トランジスタを用いて3値論理回路と不揮発性メモリ機能を一体化した多値LIM素子を実証したので報告する。AATは半導体層にPN接合を有し、室温でゲート電圧 (Gate Voltage: V_G)の増加に伴い、ドレイン電流 (Drain Current: I_D)が増加から減少に転じる負性微分トランスコンダクタンス (Negative Differential Transconductance: NDT)を示す^[1]。これまで、このAATに不揮発性メモリ層を組み込みフローティングゲート (Floating Gate: FG)型に拡張したFG-AATを用いて、光照射により3値LIM動作を単一素子で実現できることを実証してきた^[2]。本研究では、不揮発性メモリ層にAu-FG、トンネル絶縁膜にHfO₂を用いることで光照射が不要かつ駆動電圧に対して大きなシフト量を有する3値LIMを実現した。

【実験及び結果】FG-AATの素子構造をFig.1 (a)に示す。N型半導体としてPhC₂H₄-benzo[de]isoquinolino[1,8-h]quinolone diimide (PhC₂-BQQDI)、P型半導体として2-Decyl-7-phenyl[1]benzothiophene [3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-C₁₀)を用い、FG-AATを作製した。メモリ機能を付与するためにAu-FGをボトムゲート (Bottom Gate: BG)絶縁膜 (HfO₂)とトンネル絶縁膜 (HfO₂)の界面に挿入した。BGへの印加電圧を制御することでAu-FGにキャリアが蓄積していない状態 (Initial State)、正孔が蓄積した状態 (Hole Trapped State)および電子が蓄積した状態 (Electron Trapped State)を電氣的に制御した。上記操作により、入力電圧 (V_{in})の掃引に従い (0, 1/2, 1)に対応する3つの異なる出力電圧 (V_{out})を観測し、3値演算素子の実証に成功した (Fig. 1 (b))。さらに、メモリ層の電荷蓄積状態に対応して V_{in} - V_{out} 特性はシフトし、全体として2Vの駆動電圧に対して1.4Vの大きなシフト量を得られた。これにより読取電圧を0.8Vとすると、(0, 1/2, 1)に対応する3つの異なる V_{out} を読み取り、3値メモリ素子の実証に成功した (Fig.1 (c))。以上、演算とメモリを単一素子上で動作させ、さらにこれらを同時に多値化した3値LIMを実証した。これはフォンノイマンボトルネックの解決につながる成果である。

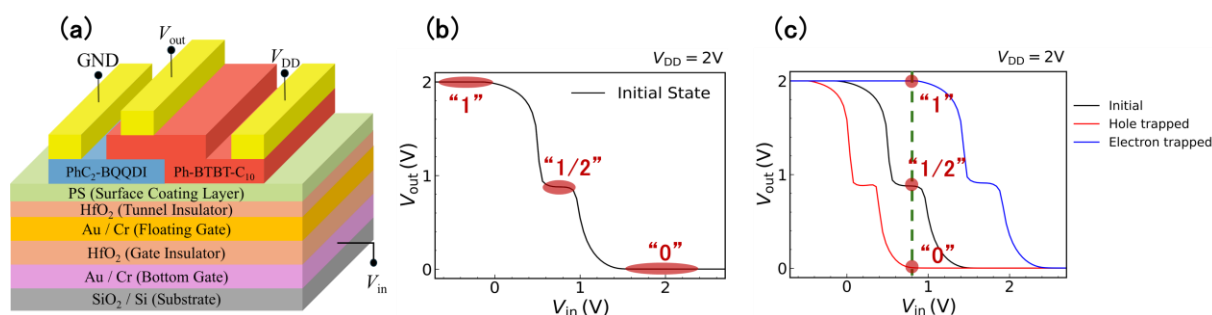


Fig.1. a) Schematic illustration of the FG-AAT. b) Voltage transfer characteristic of the ternary inverter at $V_{DD} = 2$ V. c) Voltage transfer curves of the ternary logic-in-memory at the initial, hole-trapped and electron-trapped states.

【参考文献】 [1] K. Kobashi et al., *Adv. Electron. Mater.* 3, 1700106 (2017). [2] D. Panigrahi et al., *Nano Lett.* 23, 319-325 (2023).

Molecular Mimicry-Driven Phase Transformation and Remarkable Mobility Enhancement in Solution-Processed n-Type Organic Semiconductor Cocrystals

The University of Tokyo¹, Institute of Science Tokyo², JST CREST³

◦ (D)Ruoxi Huang^{1,2}, Shohei Kumagai², Jun Takeya^{1,3}, Toshihiro Okamoto^{2,3}

E-mail: huang-ruoxi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Organic semiconductors (OSCs) are promising materials for next-generation electronics due to their lightweight nature, flexibility, and solution processability. Among n-type OSCs, 3,4,9,10-benzo[*de*]isoquinolino[1,8-*gh*]quinolinetetracarboxylic diimide (BQQDI) have drawn particular interest for their robust performances. Our group previously developed symmetrically phenethyl-substituted BQQDI (**PhC₂-BQQDI**) which exhibits high electron mobilities (μ_e).¹ Although **PhC₂-BQQDI** shows low solubility in conventional organic solvents, an asymmetric substitution with pentyl group (**PhC₂-BQQDI-C₅**) improved the drawback². In **PhC₂-BQQDI-C₅**, the pentyl chain adopts a conformation that mimics the phenethyl group, namely, molecular mimicry behavior, which leads to the packing structure comparable to that of **PhC₂-BQQDI**.

To verify more details of the role of molecular mimicry in **PhC₂-BQQDI-C₅**, we synthesized symmetrically pentyl-substituted **C₅-BQQDI** in this work (Fig. 1a). Single crystal structure analyses revealed that the **C₅-BQQDI** alone can have molecular mimicry conformation, and hence, high μ_e were anticipated. However, solution-processed single-crystal thin films exhibited lower μ_e by an order of magnitude. By means of X-ray diffraction, the thin-film phase was estimated to adopt the all-anti alkyl conformation contrasting to the molecular mimicry. To tackle such a behavior, we attempted mixing **PhC₂-BQQDI** into the **C₅-BQQDI** processing solution. Interestingly, only 20% mixing of **PhC₂-BQQDI** resulted in a drastic enhancement of μ_e by an order of magnitude, and with increasing the **PhC₂-BQQDI** mixing ratio, μ_e was monotonically increased (Fig. 1b). The drastic enhancement of μ_e was attributed to a structural transformation from **C₅-BQQDI** to **PhC₂-BQQDI** lattice by X-ray diffraction, while X-ray photoelectron spectroscopy revealed that more **PhC₂-BQQDI** was doped to the single-crystal thin films with increasing the **PhC₂-BQQDI** mixing ratio. Hence, **C₅-BQQDI** and **PhC₂-BQQDI** are co-crystallized accompanied by the molecular mimicry behavior.

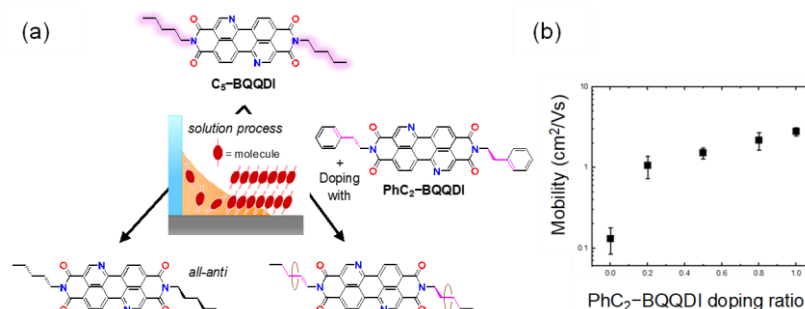


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the co-crystallization of **C₅-BQQDI** and **PhC₂-BQQDI** by solution process. (b) Extracted μ_e as a function of **PhC₂-BQQDI** mixing ratio.

[1] T. Okamoto et al., Sci. Adv. **6**, eaaz0632 (2020)

[2] T. Okamoto et al., Adv. Sci. **10**, 2207440 (2023)

バンク構造による高誘電率ゲート絶縁膜のリーク低減

Reduction of leakage current through high-k gate dielectric film with bank structure

産総研¹ ○栗原 一徳¹, 日下 靖之¹

AIST¹, °Kazunori Kuribara¹, 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。前回の発表で我々は、ディップコート法と表面処理技術を組み合わせることで高誘電率ポリマー薄膜を Au 電極表面に製膜可能であることを示した[1]。表面処理により歩留まりの改善は見られたが、大面積化にはリークを低減し歩留まりをさらに改善する必要がある。本研究では、高誘電率ポリマー絶縁膜のリークの原因が塗布対象の電極厚みに由来する膜厚の不均一性と仮定し、バンク構造でもトランジスタ作製が可能かを検討したのでこれを報告する。

実験結果 ポリイミド基板上に Au ゲート電極を形成し、その上から 1 μm 厚のパリレンを製膜した。メタルマスクを用いて、20 分間酸素プラズマ処理をして、パリレンの一部に電極エッジ部分をカバーするようにバンク構造を形成した。露出した Au 表面にアルカンチオールを製膜し濡れ性を改善したのち、高誘電高分子の p-VDF 系ターポリマーをディップコートでおよそ 200 nm 製膜した。その後、トリブチセン系自己組織化単分子膜 3 nm で表面改質を行い DNNT とソースドレイン電極を製膜した (Fig.1)。トランジスタは 2.5 V での駆動に成功し移動度は前回のゲート埋没型の $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $9.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで改善した (Fig. 2)。しかし、オフ電流が高く On/Off 比は 5 となった。オフ電流の上昇は、半導体成膜時のパターンずれにより一部の半導体がパリレン膜上に製膜され電氣的に浮遊状態になったことによるフリンジ電流のためと考えられる [2]。

[1] 第 72 回春季応物 17p-K404-1. [2] *IEEE Journal on Flexible Electronics* 3.3 (2024) pp.100-107.

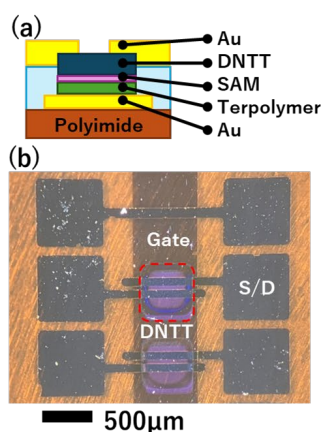


Fig.1 (a) Schematic cross section image (b) Optical image of organic TFTs

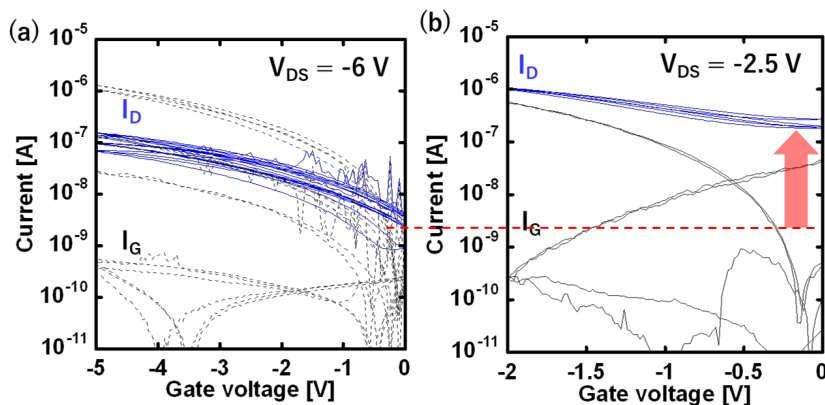


Fig.2 Transfer curves of oTFTs with (a) embedded gate structure [1] and (b) parylene bank structure. Blue lines show current of drain electrode. Black lines show gate leakage.

SiO₂ 表面のプラズマ窒化処理による有機 MOS のホール侵入長の向上

Improvement of hole penetration depth in organic MOS by plasma nitridation on SiO₂ surface

東京農工大学大学院¹, [○]織山 剛¹, 富士谷 大生¹, 岩崎 好孝¹, 上野 智雄¹

Tokyo univ. of Agri & Tech¹, [○]Go Oriyama¹, Taiki Fujitani¹, Yoshitaka Iwazaki¹, Tomo Ueno¹

E-mail: s256780w@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、その性能にはチャンネル層となるペンタセン/絶縁膜界面でのホール蓄積が容易であることが重要となっている。また、ホール蓄積効率向上の一因としてホール侵入長増加があげられる。そこで、我々は現在 OTFT の MOS 構造に着目し、チャンネル層のホール侵入長向上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 100nm においてのホール侵入長は平均的に 47nm 程度で、膜厚を 10nm に薄くしても平均的に 2nm 程度の侵入長で界面までは到達しないことがわかっている⁽¹⁾。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 ひいては OTFT のホール侵入長増加には有機半導体を堆積させる絶縁膜表面の物理的欠陥の修復が重要である。表面欠陥の原因として、SiO₂ 表面の OH 基による、堆積後の有機半導体層の乱れが考えられ、それによりホールが深くまで侵入し難くなっていると考えられる。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 °C、30 分の熱酸化を行い、SiO₂ 膜を成膜した。成膜した基板の表面にペンタセン 10nm、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 °C、30 分のアニール処理を行う(anneal)。2 種類目は 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&100°C 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 °C、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&400°C100°C anneal)。また、有機 MOS の蓄積容量値の最大である、絶縁膜容量(C_{ox})を測定するため、同様の酸化条件で MIM を作成する。作成した 4 種類の有機 MOS に対して、測定周波数を 1000 k, 800k 500 k, 200 k, 100 kHz で C-V 測定を行い各有機 MOS の周波数特性を調査した。

3. 実験結果および考察

本実験の結果を Fig1 に示す。ペンタセンのホールの移動度が低いことから、全手法において低周波になるほど最大蓄積容量値が上昇していくと予想したが、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。その一方で、各手法において最大蓄積容量値の変化が見られた。最大蓄積容量値が絶縁膜容量に近い値を取ることは、ホールが界面付近まで到達できていることと同義である。それを踏まえて各手法における最大蓄積容量値を比較すると、anneal サンプルと plasma サンプルでは最大蓄積容量値が近く、ホール侵入長は差が小さいことがわかる。このことからプラズマ窒化処理による有機 MOS のホール侵入長は anneal サンプルの手法と同程度向上すると考えられる。そして、plasma&100°C anneal サンプルの最大蓄積容量値が、前述の 2 サンプルより高く、plasma&400°C100°C anneal サンプルが全手法のうち最も高い最大蓄積容量値であった。そのため、プラズマ窒化処理とその後の SiO₂ とペンタセンに対するアニール処理が有機 MOS のホール侵入長の向上、つまりホール蓄積効率の向上に有効であると考えられる。

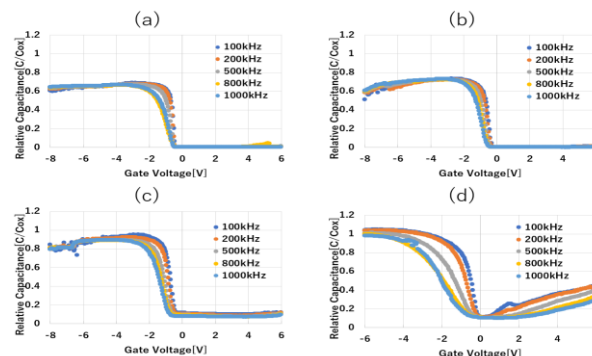


Fig 1 C-V measurement (a)anneal (b)plasma (c)plasma&100°C anneal (d) plasma&400°C100°C anneal

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ポンスの調査，応用物理学会，2022。

High-k 絶縁膜による OTFT のチャネル層のキャリア蓄積能力の改善

Improvement of carrier accumulation capability in OTFT channel layer using high-k insulating film

東京農工大学大学院○富士谷大生、織山剛、岩崎好孝、上野智雄、並木美太郎

Tokyo univ. of Agri & Tech. ○Taiki Fujitani, Go Oriyama, Naoki Goto, Yoshitaka Iwazaki, Tomo Ueno, Mitaro Namiki

E-Mail : s247685w@st.go.tuat.ac.jp

1. 研究背景・目的

近年、有機半導体は軽量・柔軟といった特性から次世代エレクトロニクス材料として注目されている。有機薄膜トランジスタ (OTFT) は、印刷プロセスによる低コスト・大面積製造やフレキシブルデバイス応用が期待される一方、低いキャリア移動度により高駆動電圧などの課題を抱える。先行研究では、OTFT に対し 100°C ・30 分の窒素雰囲気アニールを施すことで、ペンタセンの電気伝導性が向上し、ドレインソース電流が約 3 桁増加する一方、リーク電流は抑制されることが確認された。この結果から、チャネルへのキャリア蓄積増加が特性改善に寄与すると示唆された。本研究では、さらなるキャリア蓄積向上を目的に、MOS 構造において高誘電率材料 Al_2O_3 および HfO_2 をゲート絶縁膜に用い、アニール処理との相乗効果を検証する。

2. 実験方法

本研究では、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を絶縁膜とする MOS 構造を作製し、電気特性を比較した。作製手順は Fig.1 に示す通りである。 n^+ -Si 基板上に、反応性スパッタリングで HfO_2 および Al_2O_3 、熱酸化で SiO_2 を形成し、膜厚調整により絶縁性をそろえた。その上にペンタセン (10 nm) を成膜し、その後 Fig.1 に示すように表面、裏面それぞれに Au と Al 電極を真空蒸着した。各試料に対し、 100°C ・30 分の窒素雰囲気アニール処理の有無で C-V 特性を測定し、キャリア蓄積を評価した。また、膜質評価として反応性スパッタリング直後の HfO_2 および Al_2O_3 の酸化状態を確認するために、X 線光電子分光 (XPS) 測定を実施した。比較試料として、金属膜、酸化膜、追酸化した酸化膜を作製した。各高誘電率材料の作成手順を Fig.2 に示す。追酸化 (O_2 アニール) は、酸素雰囲気下で、 HfO_2 : 600°C 30 分、 Al_2O_3 : 500°C 60 分のアニール処理を行った。

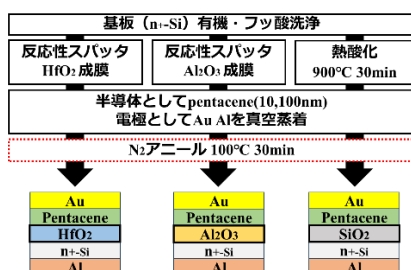


Fig.1 Methods for creating MOS structure

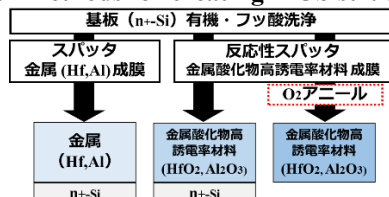


Fig.2 Sputtering Deposition and Annealing Process Flow for Oxidation State Comparison Samples

3. 実験結果

同程度の絶縁性となるよう膜厚を調整した試料に対し、測定周波数 1 MHz で C-V 測定を行った。Fig.3(a) に示すアニール前の結果では、 HfO_2 および Al_2O_3 をゲート絶縁膜とする MOS 構造が、 SiO_2 を用いた構造よりも高い蓄積容量を示した。なかでも HfO_2 試料は最大容量を示し、High-k 絶縁膜の導入によってチャネル層のキャリア蓄積能力が向上したことが示唆される。さらに、アニール後の試料では Fig.3(b) に示すとおり、 HfO_2 と Al_2O_3 の両膜で容量が向上し、 SiO_2 に対する既存の知見と同様の結果が確認された。一方、 HfO_2 と Al_2O_3 の膜厚を SiO_2 と同等の絶縁性となるよう調整した場合、理論上の容量比 (SiO_2 基準) と実測値を Fig. 4 に示す。結果として、両材料とも実測値は理論値を下回った。

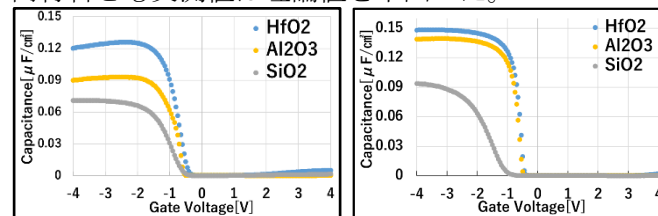


Fig.3 C-V characteristics of MOS using High-k insulating films

Fig.4 Capacitance Gain Factors of High-k Dielectrics ($\text{SiO}_2 = 1$)

	Al_2O_3	HfO_2
理論値	1.8	1.9
実測値 (アニール前)	1.5	1.7
実測値 (アニール後)	1.6	1.5

この原因を解明するため、各絶縁膜を XPS で評価した結果を Fig. 5 に示す。(a) HfO_2 と、(b) Al_2O_3 の両膜とも、反応性スパッタ直後の膜は、大気曝露で形成される自然酸化膜と同程度の化学状態を示している。すなわち、不完全酸化の状態にあったといえる。不完全酸化は膜中の極性を低下させ、実効誘電率を劣化させる要因となり、容量値の減少につながると考えられる。以上より、高誘電率膜を用いることで SiO_2 と同等の絶縁性を保ちながらキャリア蓄積能力を高めることは可能であるものの、性能を最大化するには成膜プロセスおよびアニール条件を最適化し、酸化の完全性を確保することが不可欠である。

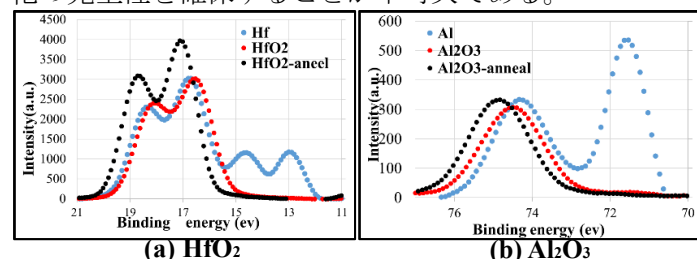


Fig.5 XPS Analysis of Oxidation States for Film Quality Evaluation

ZrO₂ 高誘電率ゲート絶縁膜を用いた有機 3 値論理回路の低駆動電圧化

Low voltage operation of organic multivalued logic circuits

using high-k ZrO₂ gate insulators

物材機構¹, 明治大² °関口 遥花^{1,2}, 早川 竜馬¹, 野口 裕², 若山 裕¹

NIMS¹, Meiji Univ.², °Haruka Sekiguchi^{1,2}, Ryoma Hayakawa¹, Yutaka Noguchi²,

Yutaka Wakayama¹

E-mail: SEKIGUCHI.Haruka@nims.go.jp

【はじめに】IoT 技術の進展に伴い、軽量かつ柔軟な特徴を持つ高性能な有機演算素子の開発が求められている。これに対し我々は、ゲート電圧の掃引に対して負性微分トランスコンダクタンス (NDT) を示す有機アンチ・アンバイポーラトランジスタ (AAT) に着目した^[1]。この NDT 特性を利用することにより単一素子で複数の論理状態を示す多値論理回路の構築を行ってきた。これまで、AAT と N 型トランジスタを直列接続した回路を形成し、3 つの論理状態を表現できる 3 値論理回路を実証してきた^[2]。しかし、従来の 3 値論理回路は駆動電圧が 14~60 V と高く^[2,3]、実用化に向けてはさらなる低駆動電圧化が不可欠である。そこで本講演では、一般的な高誘電率材料である Al₂O₃ ($\epsilon_r \sim 9$) や HfO₂ ($\epsilon_r \sim 25$) と比較して、さらに高い誘電率 ($\epsilon_r \sim 35$) を有する ZrO₂ を AAT および 3 値論理回路のゲート絶縁膜として採用し、動作電圧の低減効果を検討した。

【実験及び結果】3 値論理回路の素子構造を Fig. 1(a)に示す。基板には SiO₂ (200 nm)/Si を使い、ゲート電極として Cr (5 nm)/Au (30 nm)を真空蒸着した。次にゲート絶縁膜として HfO₂ (30 nm)または ZrO₂ (30 nm)を原子層堆積法により形成し、PS (10 nm)をスピコート法により成膜した。ZrO₂ の効果を評価するため、比較対象として従来使用していた HfO₂ を用いた。その後、P 型有機半導体として Ph-BTBT-C10 (20 nm)、N 型有機半導体として PhC₂-BQQDI (20 nm)を順次真空蒸着により成膜した。最後に S-D 電極および出力電極として Au (30 nm)を真空蒸着により形成した。

Fig. 1(b)に HfO₂ および ZrO₂ をゲート絶縁膜とした AAT および N 型トランジスタにおける I_D - V_G 特性を示す。いずれのゲート絶縁膜においても、AAT ではドレイン電流が減少する NDT が観測された。HfO₂ 使用時の NDT 領域の幅は 0.28 V であったのに対し、ZrO₂ 使用時には 0.48 V に増加した。これは、ZrO₂ を絶縁膜とした場合、ゲート容量の増大により、AAT を形成する P 型および N 型チャネルの閾値電圧が低減したためだと考えられる。この特性変化により、Fig. 1(c)に示す 3 値論理回路の I_{out} - V_{in} 特性において、1.5 V の駆動電圧下で中間論理値 “1/2” を示す V_{in} が増加し、全印加電圧 (1.5 V) の 33 % (0.5 V) を占めることが確認された。これは、3 値論理回路の低駆動電圧化に寄与する成果だと考えられる。

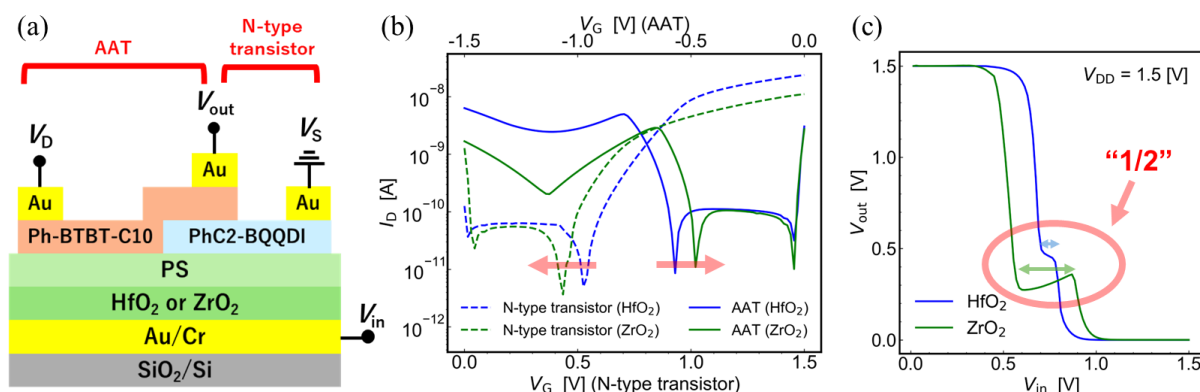


Fig.1 (a) Device structure of the ternary inverter. (b) Transfer characteristics of the AAT device and N-type transistor with HfO₂ or ZrO₂ gate dielectrics at $V_D = 1.5$ V. (c) Voltage transfer characteristics of the ternary inverters obtained at $V_{DD} = 1.5$ V.

【参考文献】 [1] K. Kobashi, et al., *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1700106 (2017). [2] D. Panigrahi, et al., *J. Mater. Chem. C* **10**, 5559–5566 (2022). [3] D. Panigrahi, et al., *Adv. Mater. Technol.* **8**, 2301049 (2023).

静電スプレー堆積法による Ph-BTBT-10/PMMA ブレンド膜の直接描画印刷

Direct-writing printing by electrostatic spray deposition of

Ph-BTBT-10/PMMA blend films

山梨大¹ ○(M2) 親松謙臣¹, 佐藤祐¹, 徐晋¹, 小野島紀夫¹

Univ. of Yamanashi¹, °Kenshin Oyamatsu¹, Yu Sato¹, Xu Jin¹, Norio Onojima¹

E-mail: g24te006@yamanashi.ac.jp

【はじめに】我々はこれまでに、roll to roll 印刷へ応用可能な静電スプレー堆積(Electrostatic Spray Deposition; ESD)法のマルチジェットモードを用いて低分子/ポリマーブレンド膜を堆積し、低分子半導体と絶縁性ポリマーの垂直相分離を利用して OFET の作製を行ってきた[1]。また、親撥処理を行った基板やマスクを用いた ESD 法によりブレンド膜を堆積することでパターンニングや分子配向制御を行ってきた[2,3]。しかし、これらは工程数が多いことやマスク形状に依存したパターンニングしか行えないという問題点がある。そこで今回、ESD 法のコーンジェットモードで成膜を行うことにより、ステージ移動を制御することでブレンド膜の直接描画印刷を行った。

【実験】有機洗浄、UV/O₃ 処理を行った Si 基板上にステージを移動させながら(100 mm/sec)、直線状に Ph-BTBT-10/PMMA ブレンド膜を堆積した。Ph-BTBT-10:PMMA(0.1 wt%:1.0 wt%)を α -キシレンと酢酸ブチルの混合溶媒(1:1 v/v)に溶解してブレンド溶液を作製した。成膜イメージを Fig. 1 に示す。

【結果】光学顕微鏡を用いて、直線状に一樣な成膜が行えたことを確認した(Fig. 2)。今後、OFET を作製して電気的特性を測定するとともに、断面 SEM を用いて垂直相分離の確認を行いたい。

[1]小幡ら, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-G205-4 (2018)

[2]須貝ら, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10a-M111-7 (2019)

[3]小林ら, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-C106-6 (2022)

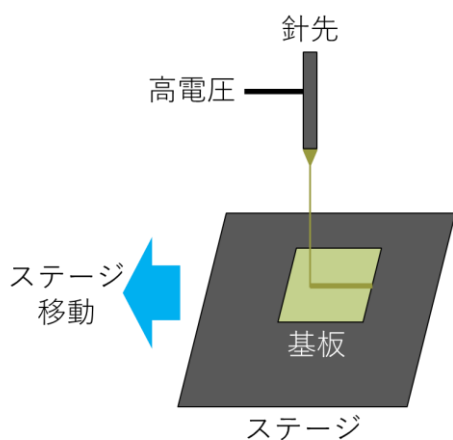


Fig. 1 成膜イメージ

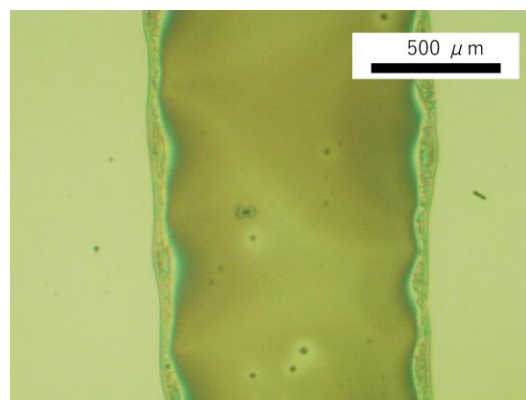


Fig. 2 成膜結果(光学顕微鏡画像)

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

[9a-N306-1~10] 12.4 有機EL・トランジスタ

[9a-N306-1]

[第58回講演奨励賞受賞記念講演] 対称／非対称アルキル置換有機半導体の溶融混合による超層構造形成と無溶媒塗布製膜

○二階堂 圭¹、黒田 清太¹、井上 悟¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工)

[9a-N306-2]

ボトムゲート・ボトムコンタクト型有機FETの3元界面近傍の仕事関数に依存したホール蓄積とキャリア輸送

○(D)土田 真嗣¹、村田 啓人¹、井上 悟²、松井 弘之³、二階堂 圭¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.山形大INOEL、3.山形大ROEL)

[9a-N306-3]

非対称電極を用いた有機トランジスタのキャリア注入／抽出機構の解明

○(D)村田 啓人¹、土田 真嗣¹、坂下 直輝¹、井上 悟²、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.山形大INOEL)

[9a-N306-4]

n型高分子BBLを用いた有機電気化学トランジスタにおける電荷キャリア挙動と分子配向のESR研究

○山崎 渉吾¹、坂口 泰基¹、何 文皓¹、下位 幸弘^{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)

[9a-N306-5]

n型低分子有機半導体PhC₂-BQQDIを用いた有機電気化学トランジスタの電荷蓄積に関するESR研究

○(M1)川久保 怜¹、岡部 紗代¹、坂口 泰基¹、下位 幸弘^{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)

[9a-N306-6]

黄色発光 dendritic 型TADF LECに対するオペランドESRを用いた電荷状態の解明

○(M1C)五十住 武久¹、高橋 優羽¹、南藤 理花¹、下位 幸弘^{1,2}、山岡 敬子³、アルブレヒト 建³、丸本 一弘^{1,2,4} (1.筑波大数物、2.筑波大量子スピン研、3.九大先導研、4.筑波大エネ物質科学セ)

[9a-N306-7]

多重共鳴TADF材料を用いた青色LECのスピン状態のオペランドESR研究

○高橋 優羽¹、南藤 理花¹、中島 美華¹、下位 幸弘^{1,2}、畠山 琢次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、3.京大院理、4.筑波大エネ物質科学セ)

[9a-N306-8]

環状多重共鳴型青色TADF材料群の置換基が有機EL特性に与える効果

○(M1)志賀 啓央¹、熊田 健吾¹、三村 龍之介¹、佐々木 翔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)

[9a-N306-9]

多重共鳴型熱活性化遅延蛍光材料を基盤とした光電相互変換素子の設計

大野 拓¹、青木 悠佑²、岡田 拓也¹、清水 貴央¹、畠山 琢次³、○深川 弘彦^{4,5} (1.NHK技研、2.東理大院先進工、3.京都大学、4.千葉大先進、5.千葉大MCRC)

[9a-N306-10]

Dipyrimidylpyridine-containing electron-transporter for efficient and long lifetime OLEDs

○Yuhui Chen¹, Takeshi Sano^{1,2}, Taisei Kotaka¹, Junji Kido^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{1,3} (1.Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2.Innovation Center of Organic Electronics, Yamagata Univ., 3.Frontier Center for Organic Materials, Yamagata Univ.)

対称／非対称アルキル置換有機半導体の溶融混合による 超層構造形成と無溶媒塗布製膜

Melt-Mixed Superlayer Formation Using Symmetric and Unsymmetric Alkylated Organic Semiconductors and Solvent-Free Film Fabrication

東大院工, °二階堂 圭, 黒田 清太, 井上 悟, 長谷川 達生

U. Tokyo, °Kiyoshi Nikaido, Seita Kuroda, Satoru Inoue, Tatsuo Hasegawa

E-mail: nikaido@ap.t.u-tokyo.ac.jp

剛直なパイ電子骨格(π コア)を柔軟なアルキル鎖で置換した有機半導体は、適度な溶媒溶解性に加えて種々の優れた特質を示し、プリンテッドエレクトロニクスに向けた中核的材料を与える。特にアルキル鎖の導入により、これら分子の層状結晶構造が著しく安定化することで、高性能な薄膜トランジスタ(TFT)が得られる[1]。またアルキル鎖の運動自由度のため、結晶相より秩序度の低い層状液晶相が準安定相となることが、溶液塗布プロセスによる高均質な結晶性薄膜の形成過程で本質的な役割を担うことが多くの実験的証拠により明らかになりつつある[2]。本講演では、 π コアとアルキル鎖の協奏により、分子単位とは異なる新たな層状秩序相が発現することを示す。具体的には、BTBT 骨格を対称・非対称にアルキル置換した *di*-C₈-BTBT および *mono*-C₈-BTBT (図 a)に注目し、これら分子のモル比 1:1 の混合による高秩序な層状液晶相の発現、および π コアとアルキル鎖が独立に層を形成した特異な層状結晶相が誘起されることを見出した[3]。

図 b は示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察、粉末 X 線回折測定から同定した *di*-C₈-BTBT / *mono*-C₈-BTBT 混合系の相図を示す。等モル比付近の組成において、単一成分系では発現しない高秩序な液晶相(Smectic-E)を発現することが分かる。また粉末 X 線回折測定にもとづく積層方向の電子密度分布解析から、等量混合系は融液からの結晶化により2分子が層間で交互に積層し、 π コアとアルキル基が独立に層を形成した「超層構造」を形成することが分かった(図 c)。さらに混合系では融液からの液晶相を介した結晶化により有機半導体層の無溶媒塗布製膜が可能であり、TFT(図 d)において 1 cm² V⁻¹ s⁻¹ 程度の移動度を示した。講演ではこれら超層構造の結晶化機構について議論を行う。

[1] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **27**, 3809 (2015).

[2] K. Nikaido *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **9**,

2201789 (2022). [3] K. Nikaido *et al.*, *Sci. Adv.* **11**, eadv1878 (2025).

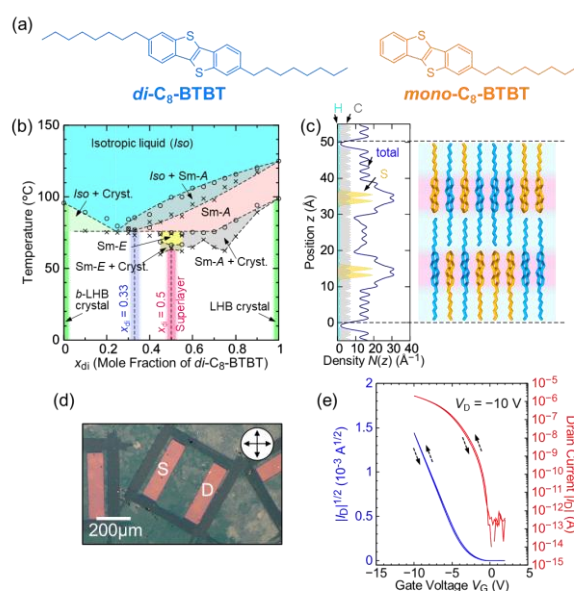


Fig. (a) Chemical structure of *di*- and *mono*-C₈-BTBT. (b) Phase diagram of the mixture. x_{di} represents the mole fraction of *di*-C₈-BTBT. (c) Electron density profile and the schematic of the superlayer crystalline phase of the mixture ($x_{di} = 0.5$). (d, e) Micrograph of the polycrystalline thin film transistor and a typical transfer characteristic of the mixture ($x_{di} = 0.5$).

ボトムゲート・ボトムコンタクト型有機 FET の 3 元界面近傍の仕事関数に依存したホール蓄積とキャリア輸送

Work-Function-Dependent Hole Accumulation and Carrier Transport at the Ternary Interface in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Type Organic Field-Effect Transistors

東大院工¹, 山形大 INOEL², 山形大 ROEL³

○(D) 土田 真嗣¹, 村田 啓人¹, 井上 悟², 松井 弘之³, 二階堂 圭¹, 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, INOEL, Yamagata Univ.², ROEL, Yamagata Univ.³, °Shinji Tsuchida¹, Keito Murata¹,

Satoru Inoue², Hiroyuki Matsui³, Kiyoshi Nikaido¹, 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 (OFET) は有機半導体／電極／絶縁層が接する 3 元界面におけるキャリア注入効率が低くなりやすいが、その注入機構は十分に明らかになっていない。前回われわれは、電極の仕事関数および絶縁層のトラップがキャリア注入に及ぼす影響を実験的に検証し、3 元界面近傍のキャリア蓄積が良好な注入に不可欠なことを示唆する結果を得た[1]。そこで今回、BGBC 型 OFET を真性半導体からなるショットキー MISFET として捉えなおし、3 元界面のキャリア密度分布に着目した数値シミュレーションをもとに、注入機構の解明を試みた。結果、絶縁層上に形成した電極の表／裏側の仕事関数が 3 元界面近傍のホール密度分布や注入効率に強く影響し得ることを示唆する結果を得たので報告する。

シミュレーションは、有限要素法を用いてポアソン方程式を自己無撞着に解くことで行った。図 a に示すセットアップのもと、電極の仕事関数を変えながら半導体／絶縁層界面におけるホール密度分布を調べた結果を図 b に示す。このとき電極から離れた領域 ($x > 30$ nm) では電極の仕事関数によらずホール密度は一定であり、

(a) ゲート電界と絶縁層のキャパシタンスに応じたキャリアが蓄積していることが確認される。一方で 3 元界面近傍では、仕事関数に応じてホール密度分布が著しく変調する様子が確認された。これより 3 元界面近傍のキャリア蓄積においては、電極仕事関数の影響が支配的になっていると示唆される。講演では、電極仕事関数に起因したホール密度分布の空間的な変調スケールに着目しながら、3 元界面のキャリア蓄積や注入機構について議論を行う。[1] 土田他、第 72 回応用物理学会春季学術講演会 17p-K404-3。

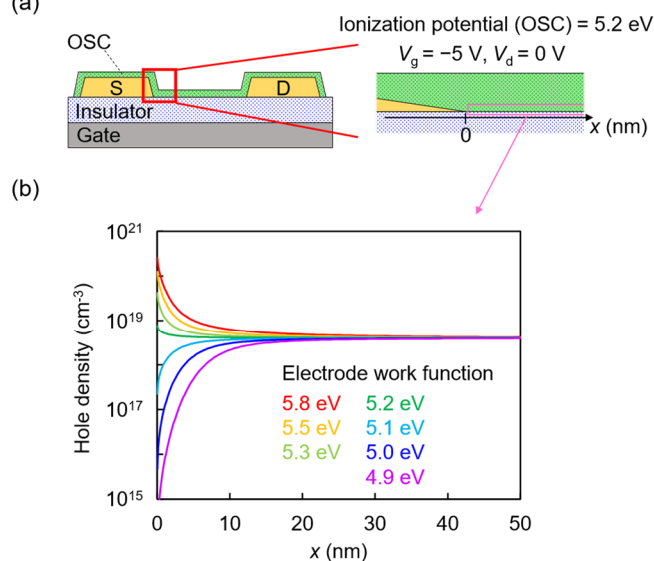


Fig. (a) Schematic cross section of a BGBC OTFT and its ternary interface. **(b)** Hole density distribution at the ternary interface with various electrode work functions.

非対称電極を用いた有機トランジスタのキャリア注入／抽出機構の解明

Mechanistic Study of Carrier Injection and Extraction in Organic Transistors with Asymmetric Electrodes

東大院工¹, 山形大 INOEL², [○]村田 啓人¹, 土田 真嗣¹, 坂下 直輝¹, 井上 悟², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, INOEL, Yamagata Univ.²

[○]Keito Murata¹, Shinji Tsuchida¹, Naoki Sakashita¹, Satoru Inoue², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: ballmrtk@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

有機トランジスタ (OFET) の高性能化には、半導体チャネルのキャリア輸送に加え、電極からのキャリア注入/抽出の高効率化が重要である。しかしそこでは、半導体・電極・絶縁膜の各部材が複合的に影響しあうため複雑であり、その機構は十分明らかになっていない。これまでに我々は、高撥液なCytop絶縁層と単結晶半導体薄膜からなるきわめてトラップの少ない理想的な半導体界面を有するボトムゲート・ボトムコンタクト (BGBC) 型OFETを対象として、キャリア注入/抽出機構解明に取り組んできた[1,2]。前回、電極の仕事関数がキャリア注入/抽出効率に及ぼす効果を報告したが[3]、そこでは注入/抽出時のそれぞれで生じる接触抵抗を合算した値を用いていた。ただ本来、キャリア注入と抽出は別の現象であり、これらを分離して評価すべきである。そこで今回、仕事関数が非対称なソース・ドレイン (S/D) 電極を用いてBGBC型OFETを作製し、キャリア注入と抽出を分離して測定を行ったので報告する。

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 (図a)。蒸着法により金によるドレイン電極をCytop層上に形成し、さらに電極仕事関数を高める効果のあるPentafluorobenzenethiol (PFBT) により電極表面を処理した。次にフォトリソ層を用いてドレイン電極上に保護膜を作製し、次の表面処理による影響を受けないようにした。続いて、蒸着法により金によるソース電極を形成し、今度は電極仕事関数を低くする効果のある2-fluorobenzenethiol (2FBT) により電極表面を処理した。最後に保護膜をアセトンにより除去した。この上に、Ph-BTNT-C₁₀とPh-BTNT-C₁₂の溶液を体積比98:2で混合した半導体溶液を用いて拡張メニスカス塗布法[1]により層数制御した半導体単結晶薄膜を形成した。得られたTFTは高急峻なスイッチングを示しつつ、ドレイン電圧の正負により整流比100倍以上に及ぶ著しい整流性を示した (図b)。これは低仕事関数の電極において、抽出より注入の効率が著しく低いショットキー型接触の形成を示唆する。講演では、デバイス特性の温度依存性や局所表面電位分布をふまえて、キャリア注入/抽出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] 土田、村田他、第72回応用物理学会春季学術講演会17p-K404-3.

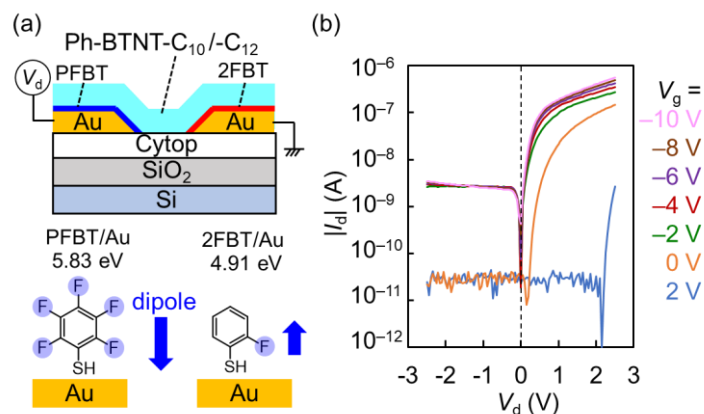


Fig. (a) Schematic of device structure of OFETs with asymmetric S/D electrodes. The energy values indicate the work functions of each electrode. **(b)** Output characteristics. The 2FBT functionalized electrode is grounded.

n 型高分子 BBL を用いた有機電気化学トランジスタにおける 電荷キャリア挙動と分子配向の ESR 研究

ESR study on charge carrier behavior and molecular orientation
in organic electrochemical transistors using n-type polymer BBL

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

[○](M1)山崎 渉吾¹, 坂口 泰基¹, 何 文皓¹, 下位 幸弘^{1,2}, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

[○]Shogo Yamazaki¹, Taiki Sakaguchi¹, Wenhao He¹, Yukihiro Shimoi^{1,2}, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2520399@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機トランジスタは、その軽量性や柔軟性、低コストなどから注目されている。電子がキャリアを担う n 型有機半導体は、p 型に比べ移動度や安定性で劣り、材料開発で後れを取っている。非フラーレン n 型有機半導体の代表例としてラダー型高分子 BBL (Fig. 3 挿入図) が挙げられる。本研究では、BBL を用いた有機電気化学トランジスタ (OECT) を作製し、素子のオペランド ESR 計測によって電荷キャリア挙動や分子配向を解明したので報告する。これをもとに、素子の電荷の蓄積機構を微視的な観点から議論する。

【実験】作製した OECT の構造を Fig. 1 に示す。石英基板上にソースおよびドレイン電極を、プラスチック基板上にゲート電極を真空蒸着した (いずれも Ni/Au を使用)。半導体 BBL 層を大気下でスピンコート法により、電解質層をドロップキャス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用いた。配線を窒素雰囲気下でおこない、ESR 試料管に封止した後、室温条件下で ESR 測定をおこなった。

【結果・考察】正方向にゲート電圧 (V_G) を印加すると ESR 信号が観測された。Fig. 2 に、デバイス動作中の ESR 信号から求めたスピン数 (N_{spin}) を V_G に対してプロットした。図には、同時に測定した伝達特性も合わせて示した。 V_G 印加に伴い、 N_{spin} が増加することがわかる。同様の結果が文献[1]に報告されている。BBL オリゴマーの密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた g 因子の解析から、ESR 信号の起源を BBL ラジカルアニオン (負ポーラロン) と同定した。したがって、 V_G により電子キャリアが注入され、負ポーラロンが形成されることを直接観測した。Fig. 3 に、外部磁場の印加方向を変化させて測定した ESR スペクトルの g 因子の変化を示す。横軸の磁場印加角度 θ は基板の法線方向と磁場の方向とのなす角である。DFT 計算で求めた g テンソルの異方性と比較し、BBL は主に edge-on 配向をとることがわかった。より詳しくいうと、edge-on 配向と face-on 配向の存在比を 4:1 に仮定した場合、 g 因子の角度依存性をよく再現する。この結果は GIWAXS 測定と整合する^[2]。現在、ESR 線幅の解析やオリゴマー長を変えた DFT 計算を進めている。

[1] K. Xu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **32**, 211276 (2022). [2] H. Wu *et al.*, *Adv. Mater.* **34**, 2106235 (2022).

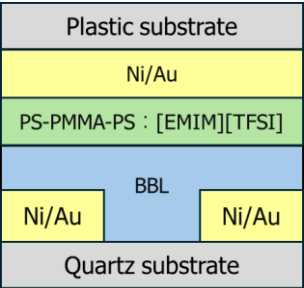


Fig. 1. Device structure of a BBL OECT in this study.

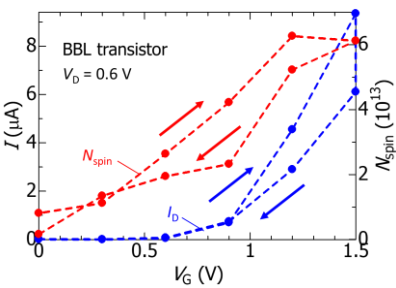


Fig. 2. V_G dependence of N_{spin} and transfer characteristic in the BBL OECT.

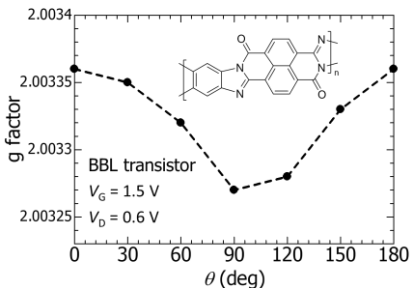


Fig. 3. Angle dependence of g -factor on the direction of external magnetic field in the BBL OECT.

n 型低分子有機半導体 PhC₂-BQQDI を用いた 有機電気化学トランジスタの電荷蓄積に関する ESR 研究

ESR study on charge accumulation in organic electrochemical transistors using PhC₂-BQQDI, an n-type low-molecular-weight organic semiconductor

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

○(M1)川久保 怜¹, 岡部 沙代¹, 坂口 泰基¹, 下位 幸弘^{1,2}, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, OIQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³,

°Rei Kawakubo¹, Sayo Okabe¹, Taiki Sakaguchi¹, Yukihiro Shimoi^{1,2}, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2520356@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機半導体は、印刷技術などを利用して大面積かつフレキシブルなデバイスを容易に作製可能なため注目されている。正孔を輸送する p 型有機半導体では、高い移動度と高い安定性を併せ持つ材料が多く存在する。一方、電子輸送性 (n 型) 有機半導体は p 型と比較して性能が低く、さらなる材料開発が望まれている。近年、優れた性能を持つ n 型有機半導体として BQQDI 骨格を持つ低分子材料が岡本らにより報告された^[1]。本研究では、PhC₂-BQQDI (Fig. 1 中の分子構造参照) を用いた有機電気化学トランジスタ (OECT) を作製し、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて電荷蓄積と分子配向を微視的な観点から研究したので報告する。OECT 構造を採用することで高濃度の電荷キャリア注入が可能である。

【実験】作製した OECT の構造を Fig. 1 に示す。PhC₂-BQQDI 半導体層と電解質層を、大気下でドロップキャス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用いた。ゲート電極 (Ni/Au) ならびにソースおよびドレイン電極 (各 Au) 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おこない、ESR 試料管に封入した後、室温で ESR 測定をおこなった。

【結果】Fig. 2 にゲート電圧 (V_G) を変化させて得られた ESR スペクトルを示す。 V_G を正方向で増加させると信号強度が増加し、ESR 測定から電子蓄積を確認した。特に、 $V_G = 1.4$ V で顕著に信号強度が増加した。さらに、 g 因子に対して密度汎関数理論計算と比較した結果、信号が PhC₂-BQQDI アニオン由来と同一で、電子蓄積が支持された。Fig. 3 に外部磁場 H の印加方向を変化させた角度変化 ESR スペクトルを示す。図で H が基板垂直時を $\theta = 0^\circ$ とした。図に示すように、スペクトルは明瞭な角度依存性を示し、PhC₂-BQQDI の分子配向性が観測された。当日は、分子配向に関する解析を含め詳細な議論する予定である。

[1] T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eaaz0632 (2020).

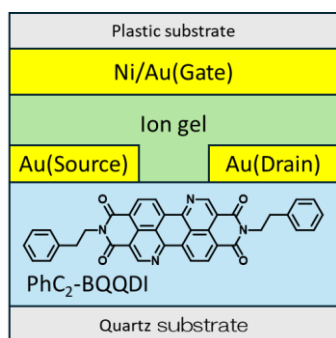


Fig. 1. Device structure of the PhC₂-BQQDI OECT used in this study.

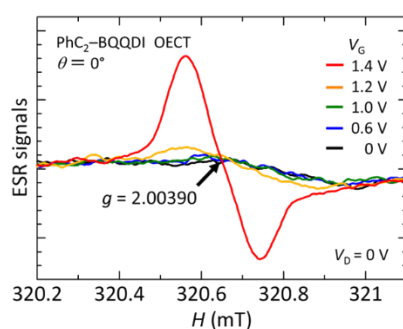


Fig. 2. V_G -dependence of ESR spectra for the PhC₂-BQQDI OECT.

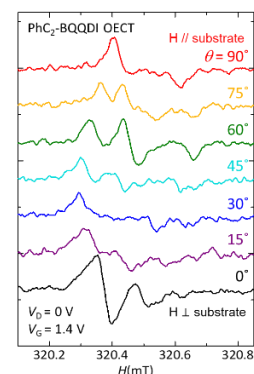


Fig. 3. Angle dependence of ESR spectra for the PhC₂-BQQDI OECT.

黄色発光 dendrimer 型 TADF LEC に対する オペランド ESR を用いた電荷状態の解明

Operando ESR study of charge states in yellow-emitting dendrimer-based TADF LECs

筑波大数物¹, 筑波大量子スピン研², 九大先導研³, 筑波大エネ物質科学セ⁴

○(M1)五十住武久¹, 高橋優羽¹, 南藤理花¹, 下位幸弘^{1,2}

山岡敬子³, アルブレヒト建³, 丸本一弘^{1,2,4}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, OIQSST, Univ. Tsukuba², Kyushu Univ.³, TREMS, Univ. Tsukuba⁴

○Takehisa Isozumi¹, Yu Takahashi¹, Rika Nanto¹, Yukihiro Shimoi^{1,2}

Keiko Yamaoka³, Ken Albrecht³, Kazuhiro Marumoto^{1,2,4}

E-mail: s2520345@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】発光電気化学セル (LEC) は、単層構造であるため製造プロセスが容易かつ安価であることから、有機発光ダイオードに代わる次世代発光デバイスとして注目されている。しかし、LEC は発光効率や素子寿命に課題があり、性能向上が求められている。近年、高効率かつメタルフリーな熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子が発光材料として注目されている。溶解性が高い dendrimer 型 TADF 材料を用いた LEC では、優れた動作安定性が報告されている^[1]。本研究では、黄色発光する dendrimer 型 TADF 材料を用いた LEC における素子駆動中の電荷状態を明らかにするため、オペランド電子スピン共鳴 (ESR) 計測を用いて、微視的な観点から研究したので報告する。

【実験】本研究では、MeOG2TAZ (Fig. 1) を発光材料として用いた LEC を作製した (Fig. 2)。ITO 陽極基板上に、MeOG2TAZ と電解質からなる発光層をスピコート法により成膜した後、Al 陰極を真空中で蒸着し、素子を作製した。ESR 測定は、活性面積 0.20 cm² の素子を、窒素雰囲気下で配線・封止した後、室温でおこなった。また、電流密度-電圧-輝度 (J - V - L) 測定と EL スペクトル測定には、活性面積 0.16 cm² の素子を用いた。

【結果】電圧駆動時のオペランド ESR 測定により、本研究で作製した LEC 素子では印加電圧 6 V 付近から ESR 信号が増加し、電荷ドーピングの進行が示唆された (Fig. 3)。これは、 J - V - L 測定で、発光開始電圧 10.5 V より低電圧から電流密度が増加することと対応する。ESR スペクトルのフィッティングと密度汎関数理論計算の比較から、観測された ESR 信号が MeOG2TAZ のカチオン・アニオンに由来すると特定した。また、ESR 信号強度から、発光後も電荷ドーピングが進行することが判明した。当日は、ESR 測定結果と J - V - L 特性の詳細な検討をもとに素子の動作原理について議論するとともに、電圧駆動と電流駆動の違いについても言及する予定である。

[1] L. M. Cavinato *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2302483 (2023).

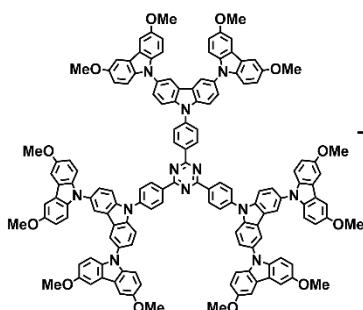


Fig. 1. Chemical structure of MeOG2TAZ.

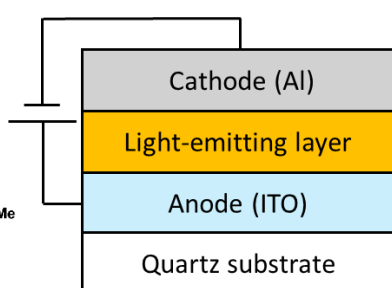


Fig. 2. Device structure of the dendrimer-based TADF LEC with MeOG2TAZ used in this study.

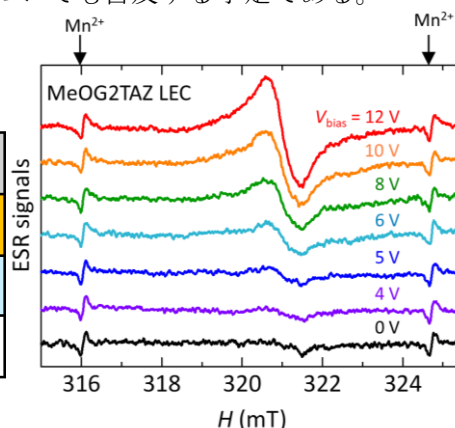


Fig. 3. Driving voltage dependence of the ESR spectra for the dendrimer-based TADF LEC with MeOG2TAZ.

多重共鳴 TADF 材料を用いた青色 LEC のスピン状態のオペランド ESR 研究 Operando ESR study of spin states in blue-emitting LECs using MR-TADF materials

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 京大院理³, 筑波大エネ物質科学セ⁴

○高橋優羽¹, 南藤理花¹, 中島美華¹, 下位幸弘^{1,2}, 畠山琢次³, 丸本一弘^{1,2,4}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, OIQSST, Univ. Tsukuba², Kyoto Univ.³, TREMS, Univ. Tsukuba⁴

○Yu Takahashi¹, Rika Nanto¹, Mika Nakajima¹, Yukihiro Shimoi^{1,2}, Takuji Hatakeyama³,

Kazuhiro Marumoto^{1,2,4}

E-mail: s2420368@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機発光ダイオード (OLED) に代わる発光デバイスとして、発光電気化学セル (LEC) がある。LEC は発光層を電極で挟んだ単純な構造を持ち、OLED と比べて低コストで低電圧駆動という利点を持つ。一方、欠点として短寿命や遅い応答速度が挙げられる。近年、多重共鳴熱活性化遅延蛍光 (MR-TADF) 材料が、発光帯域幅の狭い発光材料として注目されている[1-3]。しかし、MR-TADF を用いた LEC の動作原理や電荷状態は詳しく調べられていない。本研究では、MR-TADF を用いた青色発光 LEC のさらなる高性能化の指針を得ることを目指し、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて素子駆動中の電荷状態を非破壊かつ分子レベルの微視的な観点で研究したので報告する。

【実験】MR-TADF 発光材料 V-DABNA (Fig. 1) または ν -DABNA を用いた 2 種類の LEC を作製した。本素子の発光層は MR-TADF ゲスト材料、ホスト高分子 F8-arylester ならびにイオン液体の混合膜で、スピコート法により透明陽極 ITO がパターンニングされた石英基板上に成膜した。これに Ag 陰極を真空蒸着し、素子を作製した。活性面積 0.20 cm^2 の素子を窒素雰囲気下で配線後、ESR 試料管内に封止し、室温で ESR 測定を行った。EL スペクトル測定ならびに電流-電圧-輝度 (J - V - L) 特性には活性面積 0.16 cm^2 の素子を用いた。

【結果】本研究で作製した 2 種類の LEC はどちらも青色発光した。Fig. 1 に V-DABNA 素子の EL スペクトルを示す。 J - V - L 測定では、電圧の増加に伴い、輝度と電流の増加が観測された (Fig. 2)。電流増加はイオン液体による電気二重層の形成ならびに電荷ドーピングに起因すると考えられる。V-DABNA を用いた LEC の ESR スペクトルを Fig. 3 に示す。ESR 信号強度は、印加電圧の増加とともに増加した。特に、4 V から 5 V で急な増加が観測された。ESR 信号強度はラジカル数を直接反映するため、電荷ドーピングの進行の様子を電子スピンでモニタリングしたことを意味する。また、実験で得られた g 因子を密度汎関数理論計算と比較することにより、ESR 信号は主にホスト材料に由来すると判断した。現在、信号の解析を進めており、詳細は当日報告する。

[1] T. Hatakeyama *et al.*, *Adv. Mater.* **28**, 2777 (2016). [2] Y. Tanaka *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **11**, 2301119 (2023).

[3] S. Oda *et al.*, *Adv. Sci.* **10**, 2205070 (2023).

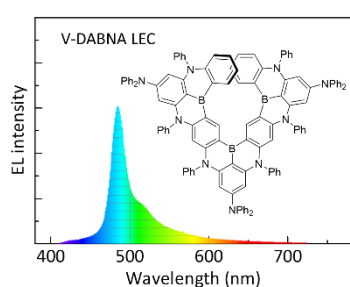


Fig. 1. EL spectrum at the maximum luminance in the LEC using V-DABNA.

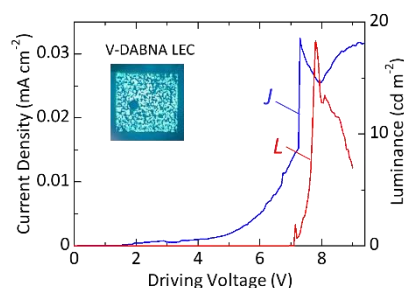


Fig. 2. J - V - L curves of the LEC using V-DABNA.

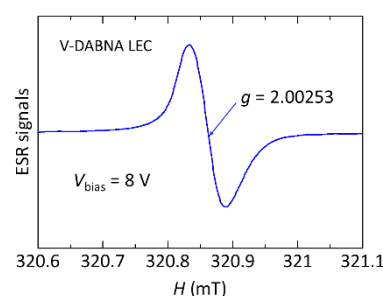


Fig. 3. ESR spectrum of the LEC using V-DABNA at $V_{\text{bias}} = 8 \text{ V}$.

環状多重共鳴型青色 TADF 材料群の置換基が有機 EL 特性に与える効果

Effect of substitutions of cyclic multiresonance-TADF-blue-emitters on OLED performance

○志賀 啓央¹、熊田 健吾¹、三村龍之介¹、佐々木翔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)

○Haruaki Shiga¹, Kengo Kumada¹, Ryunosuke Mimura¹, Tsubasa Sasaki¹, 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 材料は、発光スペクトルの半値全幅 (FWHM) が 100 nm 程度と広く、これに起因する低い色純度を示す課題がある。これを改善する方法として、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。MR-TADF 材料は、軌道が原子上に分布することにより 40 nm 以下の極めて狭い半値全幅と平面性の高い剛直な分子構造から高い発光量子収率 (PLQY) を示す。しかしながら、有機 EL の駆動寿命が従来の材料と比べて短い問題がある。ホウ素含有 MR-TADF 材料は、芳香族ボランと芳香族アミンから構成される。本研究では、ホウ素含有 MR-TADF 材料の電気化学的な安定性の向上のために、ケイ素架橋により環状の分子構造をもたせ、芳香族アミン部位の共役長を拡張した分子 DPSi-Ar-BN を設計・合成した。有機 EL への応用を行い、芳香族アミン部位の置換基の効果を検証した。

【実験】Fig.1 に目的とする発光材料の合成スキームを示した。最終目的物は、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。¹H-NMR、質量分析、元素分析により同定したのち、Train Sublimation 法により高純度化した。熱物性は TGA, DSC にて評価し、光学物性は UV-vis 吸収スペクトル、PLQY、PL スペクトルおよび PYS にて評価した。

【結果と考察】ORCA を用いた DH-TDDFT 計算により、3つの誘導体のエネルギー準位は、 $S_1=2.61$ eV、 $T_1=2.45$ eV、 $\Delta E_{ST}=0.15$ eV 程度と見積もられ、青色発光と TADF 性が期待された。フロンティア軌道では、ジベンゾフランおよびジベンゾチオフェン上に LUMO の分布が見られた。熱物性評価の結果、5% 熱分解温度はいずれの材料においても、500°C 程度を示し、良好な熱安定性を示した。また、 1.0×10^{-5} M のトルエン希薄溶液では、PLQY 73-81%、発光波長 462-464 nm、20 nm 程度の狭い半値全幅の純青色発光を示した。当日は固体薄膜の光学特性評価と有機 EL 素子の特性評価の結果についても詳細を報告する。

【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、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、特別研究員奨励費 24KJ0451)、岩谷科学技術特別研究助成の支援を受けたものです。

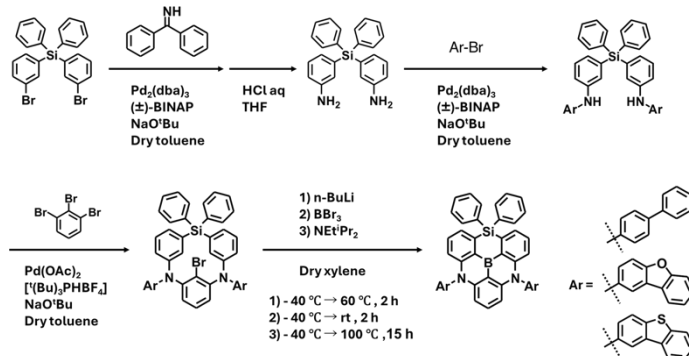


Fig. 1 DPSi-2Ar-BN の合成スキーム

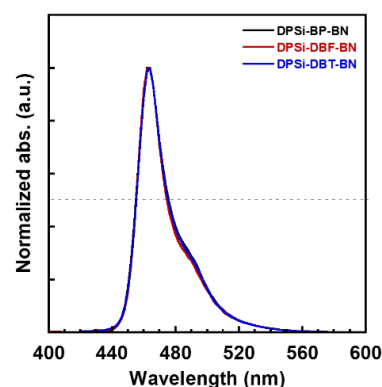


Fig. 2 PL スペクトル

多重共鳴型熱活性化遅延蛍光材料を基盤とした光電相互変換素子の設計

Design of Photoelectric Interconversion Devices Based on MR-TADF Materials

NHK 技研¹, 東理大院先進工², 京都大学³, 千葉大先進⁴, 千葉大 MCRC⁵

大野 拓¹, 青木 悠佑², 佐々木 翼¹, 岡田 拓也¹, 清水 貴央¹, 畠山 琢次³, [○]深川 弘彦^{4,5}

NHK STRL¹, Tokyo Univ. of Science², Kyoto Univ.³, CFS⁴, MCRC⁵, Chiba Univ.

T. Oono¹, Y. Aoki², T. Sasaki¹, T. Okada¹, T. Shimizu¹, T. Hatakeyama³, [○]H. Fukagawa^{4,5}

E-mail: hiro.fukagawa@chiba-u.jp

現在、光と電気の相互変換技術は、エネルギー変換、情報通信、センシングなど多岐にわたる分野で中核的な役割を果たしている。特に、太陽電池やLEDに代表される「光→電気」および「電気→光」変換技術の高性能化が求められている。しかし、これまでに開発されたダイオードの多くは、発電または発光のいずれかに特化しており、両機能を高効率で両立させる「光電相互変換(photoelectric interconversion)素子(PI素子)」の実現には至っていない。発電(電荷の分離)と発光(電荷の再結合)は相反するプロセスであり、特性の両立が困難であった。過去に報告されたPI素子の発光の外部量子効率(EQE_{EL})と光電変換効率(PCE)を図1に示す(○, △)。ルブレンをを用いたPI素子は多数報告されており、1%を超えるPCEを示す一方、EQE_{EL}は0.001%未満である[1]。可視光発光を得るためには三重項-三重項消滅(TTA)が必要であり、低いEQE_{EL}は主にTTAの効率が低いことに起因する。TTAを必要としないPI素子も報告されたが、EQE_{EL}は1.5%、PCEは0.7%である[2]。量子ドットを用いたPI素子は8%のEQE_{EL}を実証しているが、PCEは0.2%である[3]。また、全ての素子で赤色～橙色の発光に限られており、緑色や青色発光の素子は未報告であった。

本研究では、発光特性と光吸収性の両方に優れた多重共鳴型の熱活性化遅延蛍光(MR-TADF)材料を用いることで、高いEQE_{EL}とPCEとの両立に成功したので報告する[4]。最適化されたPI素子は、青・緑・黄・橙・赤・白を含む可視全域にわたる発光を示した(図1)。緑および橙色発光のPI素子では、EQE_{EL}が8.5%を超え、PCEは約0.5%を達成した。一方、青色および赤/白色発光のPI素子では、EQE_{EL}は約2%、PCEは1%を超える値を示した。これらの高いEQE_{EL}・PCEと様々な発光色実現の鍵となったのは、MR-TADF材料(donor)と電子受容性分子(acceptor)との界面における電荷移動(CT)状態の精密な制御である。また、これまでに開発してきた電子注入層(EIL)などを活用することで、主に「陽極、正孔注入層、donor、acceptor、EIL、陰極」から構成される高性能なPI素子を実現した[5]。素子設計に関する詳細について、当日報告する。

[1] S. Engmann *et al.*, *Nat. Commun.* 10, 227, (2019).

[2] S. Ullbrich *et al.*, *Nat. Mater.* 18, 459, (2019).

[3] N. Oh *et al.*, *Science* 355, 616, (2017).

[4] Y. Kondo *et al.*, *Nat. Photon.* 13, 678, (2019).

[5] H. Fukagawa *et al.*, *Appl. Phys. Rev.* 12, 011338 (2025).

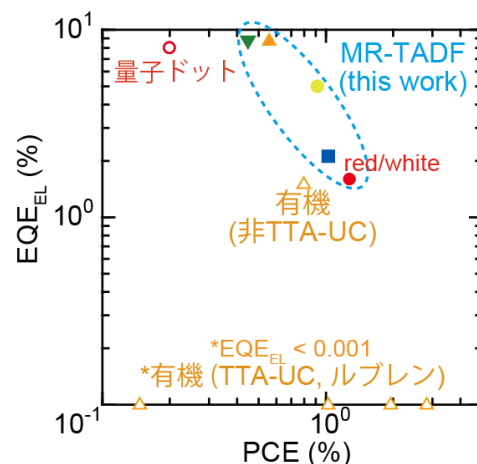


Figure 1: Comparison of PI devices in terms of PCE and EQE_{EL}. The color of each symbol corresponds to the EL emission color.

ジピリミジルピリジン含有電子輸送材料と高効率・長寿命有機 EL Dipyrimidylpyridine-containing electron-transporter for efficient and long lifetime OLEDs

山形大院有機¹、山形大 INOEL²、山形大 FROM³

○(D)陳宇輝¹、佐野健志^{1,2}、(B)小高 太誠¹、城戸淳二^{1,2,3}、笹部久宏^{1,3}

○Yuhui Chen¹, Takeshi Sano^{1,2}, Taisei Kotaka¹, Junji Kido^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{1,3}

Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ.¹, Innovation Center of Organic Electronics,

Yamagata Univ.², Frontier Center for Organic Materials, Yamagata Univ.³

E-mail: takeshi.sano@yz.yamagata-u.ac.jp, h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】近年、大気中で安定な銀とフェナントロリン化合物の相互作用により優れた電子注入性が得られることが報告され¹、アルカリ金属の代替として注目されている²。我々は、ジピリミジルピリジン(DPmPy)骨格を有する新規電子輸送材料の開発を行っている³。DPmPyは三座配位を特徴とし、誘導体の一つである DPmPy-BP では、銀との相互作用による優れた電子注入性や大気安定性を示すことが確認された。本研究では、さらに実用性の高い材料の実現を目指し、メタ結合による柔軟な化学構造中にジベンゾフラン部位を導入し、薄膜の高い熱安定性に加え、銀との相互作用による優れた電子注入性、高い三重項エネルギーを兼ね備えた電子輸送材料の開発を行った。

【実験】今回設計・合成した電子輸送材料 DPmPy-DBF の化学構造を Fig. 1 に示す。DPmPy-DBF は、Kröhnke 型閉環反応と鈴木・宮浦カップリング反応により合成し、NMR、MS 及び元素分析により同定した。次に、TGA、DSC にて熱物性を評価し、UV-vis 吸収、PL スペクトル及び PYS にて光学物性を評価した。加えて、電子オンリー素子及び紫外光電子分光法 (UPS) により電子注入性に関する解析を行った。本材料を電子輸送・注入材料として用いた有機 EL 素子 [ITO/polymer buffer (20 nm)/NPD (10 nm)/4DBFHPB (10 nm)/EML (20 nm)/ETL (45 nm)/Ag-doped ETL (5 nm)/Al (100 nm)] と [ITO/polymer buffer (20 nm)/NPD (10 nm)/4DBFHPB (10 nm)/EML (20 nm)/ETL (50 nm)/Liq (1 nm)/Al (100 nm)] を作製し、素子特性と信頼性の評価を行った。

【結果と考察】熱物性評価の結果、DPmPy-DBF は 450 °C を超える高い熱分解温度 (5%重量減少) と 127 °C のガラス転移温度を示した。光学物性評価を行ったところ、2.9 eV を超える高い三重項エネルギーを示した。有機 EL 素子に応用した結果、銀との共蒸着による電子注入層を用いることで、一般的な電子注入材料である Liq を用いた場合と同等の低い駆動電圧 (2.2 V @ 1 cd/m²) を実現した。また、DPmPy-BP と TPy-BP に比べて、低い駆動電圧と優れた素子寿命を実現した。諸物性や素子性能の詳細は当日報告する。

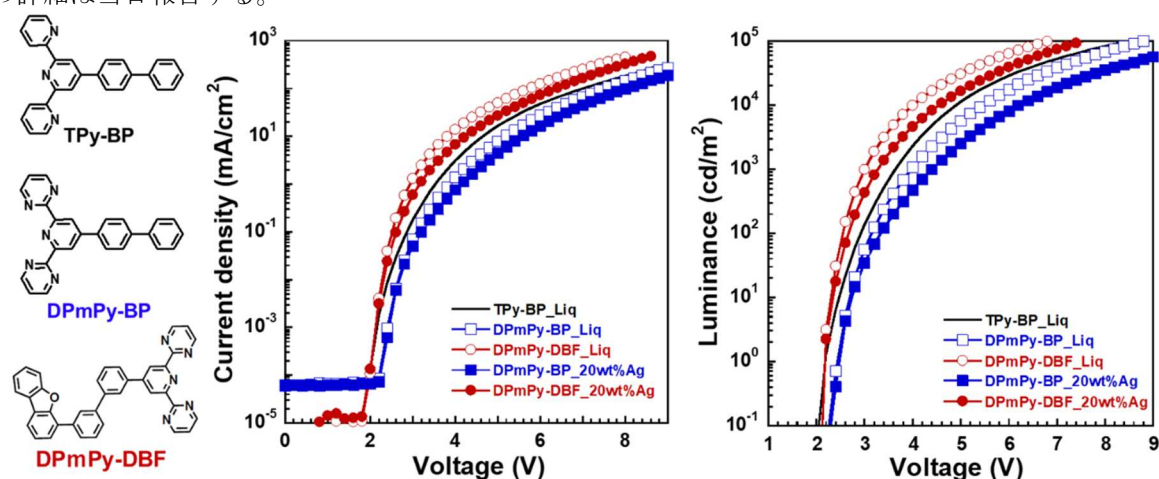


Fig 1. Chemical structure of ETLs, performances of OLEDs.

【参考文献】 1) H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 24459. 2) Z. Bin, L. Duan *et al.*, *Nat. Commun.* 2019, 10, 866. 3) Y. Chen, T. Sano, H. Sasabe *et al.*, *J. Mater. Chem. C* 2024, 12, 19274-19280.

【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。

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

[10a-P03-1~22] 12.4 有機EL・トランジスタ

[10a-P03-1]

長鎖・短鎖アルキルを混合した有機半導体薄膜の分子動力学シミュレーション

○鈴木 陸央¹、宮田 稜²、井上 悟³、長谷川 達生²、松井 弘之¹ (1.山形大ROEL、2.東大院工、3.山形大INOEL)

[10a-P03-2]

ペロブスカイト有機電気化学トランジスタのオペランドESR測定による動作機構解明

○坂口 泰基¹、岡部 沙代¹、下位 幸弘^{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)

[10a-P03-3]

PEDOT:PSSチャネル有機電気化学トランジスタにおけるアスコルビン酸検出過程に関するESR研究

○(D)何 文皓¹、王 佳曦¹、坂口 泰基¹、下位 幸弘^{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)

[10a-P03-4]

有機電気化学トランジスタを用いた有機半導体の構造異性体の電荷状態のESR研究

○宗宮 若葉¹、何 文皓¹、下位 幸弘^{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)

[10a-P03-5]

有機薄膜トランジスタにおけるキャリア注入初期過程の時間分解観測

○松本 陸飛¹、中島 大希¹、徳山 琉一¹、稲川 竜也¹、石松 勇人¹、張 若雪¹、大森 達也¹、酒井 正俊¹ (1.千葉大院工)

[10a-P03-6]

900 nm超の近赤外光から可視光への固体光アップコンバージョンの開発

○吉野 凌平¹、可児 龍之介¹、岡本 大河²、酒井 隼人²、真島 豊¹、羽曾部 卓²、伊澤 誠一郎¹ (1.東京科学大フロンティア研、2.慶應大理工)

[10a-P03-7]

低電圧駆動青色UC-OLEDの発光スペクトルの狭線化

○中東 大喜¹、Shui Qingjun¹、可児 龍之介¹、真島 豊¹、伊澤 誠一郎¹ (1.東京科学大フロンティア研)

[10a-P03-8]

三角波と微小交流電圧を用いた変位電流評価法によるC₆₀ MIS型素子の電荷注入・放出過程の評価○井上 恵¹、伊藤 蒼生¹、高田 裕司¹、鈴木 孝明¹、田中 有弥¹ (1.群馬大院理工)

[10a-P03-9]

液晶相における不純物の電界はき寄せ条件による電流密度制御

○中野 博貴¹、飯野 裕明¹ (1.東京科学大未来研)

[10a-P03-10]

傾め切削μ-PLとGCIB-XPS/REELSを用いたOLEDの劣化要因解析

○五十嵐 陽彦¹、沖野 隼之介¹、白倉 大地¹、藤本 弘²、高野 皓¹、柴森 孝弘¹、宮本 隆志¹、原田 健太郎² (1.東レリサーチセンター、2.OPERA Solutions)

[10a-P03-11]

転写法を用いて多層化した逆構造型ポリマー系LEDの電子輸送性改善による性能向上

○皆川 祐毅¹、鎌田 泰成¹、伊東 栄次¹ (1.信大工)

[10a-P03-12]

溶媒に分散した鉛ハライドペロブスカイト量子ドット間の異種ハロゲンイオン交換特性

○(M1)清水 寛太¹、朽名 要¹、鎮目 邦彦¹、濱中 泰¹ (1.名工大院)

[10a-P03-13]

鉛ハライドペロブスカイト量子ドット間の固相における異種ハロゲンイオン交換特性

○(M2)朽名 要¹、清水 寛太¹、鎮目 邦彦¹、濱中 泰¹ (1.名工大院)

[10a-P03-14]

純青色発光を示す小粒径CsPbBr₃の結晶成長制御による高収率化

○佐藤 興隆¹、五十嵐 優奈²、千葉 貴之^{1,2} (1.山形大工、2.山形大院有機)

[10a-P03-15]

Top-Emission Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with Reduced Angular Dependence via Layer Thickness Engineering

○Mian Wei¹, Chengyi Chen¹, Yumeng Song¹, Yuqi Liang¹, Lei Wang¹, Huaibin Shen¹ (1.Henan Univ.)

[10a-P03-16]

有機半導体の結晶軸伸縮による高移動度結晶構造の探索

○本間 友¹、岡田 智悠¹、尾沢 昂輝¹、松井 弘之¹ (1.山形大ROEL)

[10a-P03-17]

ヘリングボーン交互積層構造を形成したテトラベンゾポルフィリンの電荷輸送特性

○(D)宮崎 和哉¹、山本 恵太郎¹、山内 光陽¹、水畑 吉行¹、荒谷 直樹²、山田 容子¹ (1.京大化研、2.奈良先端大先端科技)

[10a-P03-18]

フッ化アルキル基を持つシアノ修飾含窒素ペリレンジイミド誘導体の集合体構造と電荷輸送特性

○(M1)北岡 由宇¹、小熊 威²、熊谷 翔平¹、三谷 真人¹、竹谷 純—^{2,3}、岡本 敏宏^{1,3} (1.東京科学大物質理工、2.東大院新領域、3.JST CREST)

[10a-P03-19]

効率的に有機半導体の混合比を最適化する手法の開発

○(M2)櫻井 優大¹、小林 亮太¹、井上 悟²、長谷川 達生³、松井 弘之¹ (1.山形大ROEL、2.山形大INOEL、3.東大)

[10a-P03-20]

電子写真プリンテッドエレクトロニクスによるOFET作製

○松岡 政暁¹、押田 陽¹、上月 魁人¹、ウ チェンイ¹、酒井 正俊¹ (1.千葉大院工)

[10a-P03-21]

ジナフトチエノチオフェンを用いた有機フローティングゲートメモリの
電荷蓄積特性に対する可溶性フラーレン添加の効果

○山崎 蛍太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)

[10a-P03-22]

MR-TADF材料を活用した発電可能なOLEDの特性向上

○庄司 陽翔¹、大野 拓²、佐々木 翼²、岡田 拓也²、青木 優歩¹、深川 弘彦^{3,4}、畠山 琢次⁵、清水 貴央^{1,2} (1.東理大、2.NHK技研、3.千葉大先進、4.千葉大MCRC、5.京都大)

長鎖・短鎖アルキルを混合した有機半導体薄膜の分子動力学シミュレーション Molecular Dynamics Simulations of Binary Organic Semiconductor Thin Films with Long and Short Alkyl Chains

山形大 ROEL¹, 東大院工², 山形大 INOEL³ ○鈴木陸央¹, 宮田稜², 井上悟³, 長谷川達生², 松井弘之¹

ROEL, Yamagata Univ.¹, Dept. Eng., Univ. Tokyo², INOEL, Yamagata Univ.³

○Rikuo Suzuki¹, Ryo Miyata², Satoru Inoue³, Tatsuo Hasegawa², Hiroyuki Matsui¹

E-mail: t231542d@st.yamagata-u.ac.jp; h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

【序論】非対称液晶有機半導体 Ph-BTBT- C_n は、異なる鎖長 $n = 6, 12$ の分子を長鎖モル分率 $0.1 < \chi < 0.6$ で混合すると、余剰アルキル鎖が表面に存在する単層二分子膜型の単結晶薄膜を形成できることが知られている^[1]。また、このモル分率範囲では AFM 探針との摩擦係数の増大が観測されている^[2]。これらの物性には膜表面のアルキル鎖の運動が重要であると考えられているが詳細は不明である。本研究では、分子動力学 (MD) 計算を用いて Ph-BTBT-C6,12 混合膜のアルキル鎖の微視的挙動を解析し、特異的な物性の発現メカニズムを調査した。

【手法】単結晶 X 線構造解析に基づき、Ph-BTBT-C6,12 分子からなる二分子層薄膜を全原子モデルで再現した。長鎖モル分率 χ を 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 とし、長鎖分子はランダムに配置した (Fig. 1)。MD 計算には LAMMPS、General Amber Force Field、RESP 電荷を用いた。フェニル環と BTBT 骨格間のねじれポテンシャルは Pizzirusso らの手法により求めた^[2]。Berendsen thermostat を用いて 303, 323 K で MD 計算を実行した。

【結果】長鎖アルキルのゴーシュ、トランス確率 P_G, P_T から遷移エネルギーを $\Delta E_{GT} = k_B T \ln(P_T/P_G)$ として算出し、長鎖モル分率 χ に対してプロットしたところ、 χ の増加とともに ΔE_{GT} が増大することが分かった。また、 k 本の長鎖アルキルと隣接する長鎖アルキルのトランス分率 p_t を算出したところ、隣接数 k の上昇とともに p_t が増加した (Fig. 2)。これらの結果はいずれも、長鎖分子の密度の上昇によってアルキル鎖が周囲の鎖と隣接・会合し、二面角がトランスに固定されることによって秩序が上昇したためと解釈できる。さらにアルキル鎖の運動性の指標としてゴーシュ・トランス遷移頻度の χ 依存性を求めたところ、 $\chi = 0.3$ と $\chi = 0.5$ の間で大きく減少した (Fig. 3)。このことは、配座の秩序化によってアルキル鎖の運動性が低下していると解釈できる。以上より、長鎖アルキル鎖のモル分率が膜表面のアルキル鎖の秩序状態および運動性と密接に相関していることが判明した。発表当日は、膜表面の秩序状態による単層二分子膜および摩擦発現メカニズムについても詳細に議論する。

[1] S. Arai et al., *Adv. Mater.* **30**, 1707256 (2018). [2] 宮田等, 第 72 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-K404-10 (2025).

[3] A. Pizzirusso et al., *ChemPhysChem* **15**, 1356 (2014).

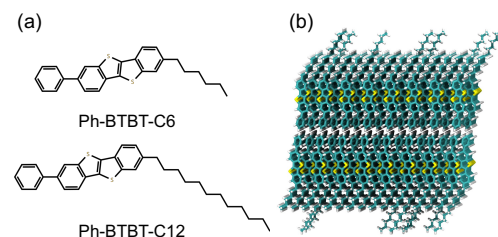


Fig. 1 (a) Chemical structures and (b) full-atom model of Ph-BTBT-C6,12 mixed film.

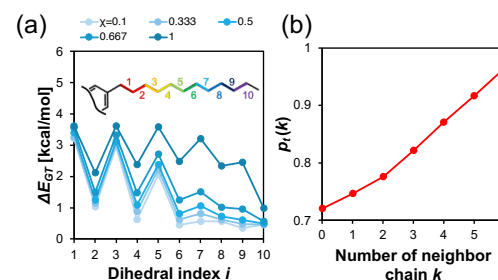


Fig. 2 (a) χ and dihedral index dependence of ΔE_{GT} , and (b) k dependence of p_t .

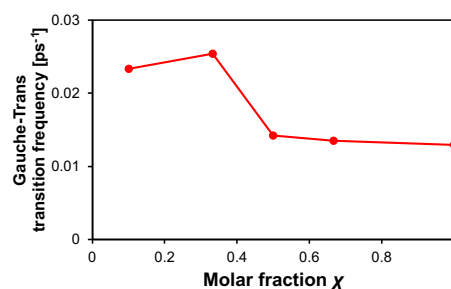


Fig. 3 χ dependence of Gauche-Trans conformation transition frequency.

ペロブスカイト有機電気化学トランジスタの オペランド ESR 測定による動作機構解明

Mechanism Elucidation of Perovskite Organic Electrochemical Transistors Using Operando ESR Measurements

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)坂口 泰基¹, 岡部 沙代¹, 下位 幸弘^{1,2}, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

○Taiki Sakaguchi¹, Sayo Okabe¹, Yukihiro Shimo^{1,2}, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2420354@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】近年、溶液プロセスにより低コストで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。そのひとつがペロブスカイトトランジスタである。ペロブスカイトは溶液プロセスが利用可能な移動度の高い材料である。しかし、化学的安定性が低く、誘電体層の選択性が低い。そのため、しきい値電圧が高くなる傾向にある。そこで、ペロブスカイト層上に共役系高分子を積層することで、誘電体層として電解質を用いた低電圧駆動と高移動度を両立可能にしたトランジスタ構造が提案された^[1]。しかし、その動作機構は詳細に解明されていない。そこで、本研究では、ペロブスカイトと共役高分子の2つの半導体層をもつ有機電気化学トランジスタ (OECT) を作製し、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて電荷蓄積を直接的に観測することで、素子の微視的な挙動と伝達特性との関係性を研究したので報告する。

【実験】作製した素子構造を **Fig. 1** に示す。Al₂O₃ をスパインコートした石英基板に Ni/Au 電極を蒸着後、ペロブスカイト層 (MAPbI₃)、共役系高分子層 (P3HT) の順にスパインコート法により成膜した。Ni/Au 電極を蒸着させたプラスチック基板に、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し、最後に貼り合わせて素子を完成させた。窒素雰囲気下で配線し、ESR 試料管に封入後、室温で ESR 測定をおこなった。また、比較のためペロブスカイト層を含まない素子も同様の手順で作製と測定をおこなった。

【結果・考察】**Fig. 2** は、作製したトランジスタの伝達特性である。MAPbI₃ 層を用いることにより、移動度と On/Off 比の向上が確認された。**Fig. 3** に示す ESR 信号の起源は P3HT の正ポーラロンと同定した。ゲート電圧 (V_G) の増加に伴い、電荷蓄積が進行するにもかかわらず ESR 信号が減少する。これは、ポーラロンに代わり、スピンを持たないバイポーラロンが生成したためと理解できる。また、MAPbI₃ 層を含む素子では $|V_G|$ を小さくする過程で ESR 信号強度が増加し、電荷キャリア誘起の機構が MAPbI₃ 層の有無によって異なることを示す。当日は、組成の異なるペロブスカイトを用いた素子を含め、詳細な比較により素子の微視的な動作機構について議論する。

[1] V. Nketia-Yawson *et al.*, *ACS Mater. Lett.* **5**, 388 (2023).

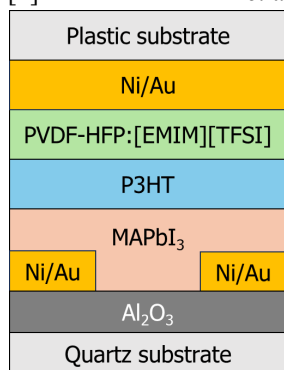


Fig. 1. Schematic structure of a perovskite OECT.

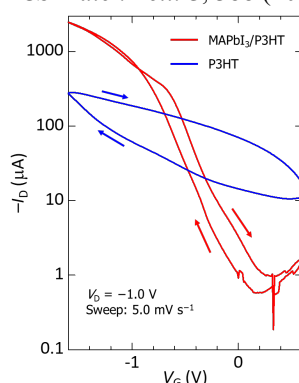


Fig. 2. Transfer curves of OECTs.

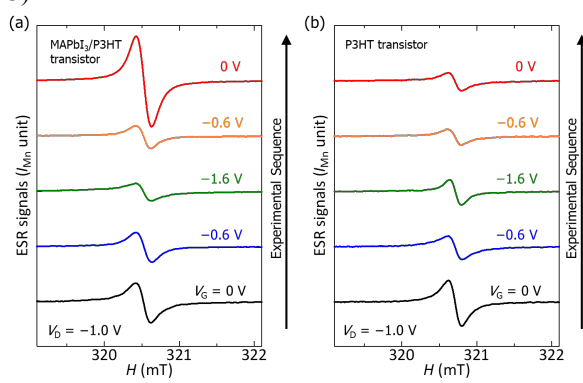


Fig. 3. Changes of the ESR spectra by V_G for the OECTs (a) w/ MAPbI₃ and (b) w/o MAPbI₃.

PEDOT:PSS チャンネル有機電気化学トランジスタにおける アスコルビン酸検出過程に関する ESR 研究

ESR study on the processes of ascorbic acid sensing

in organic electrochemical transistors with PEDOT:PSS channel

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

○(D)何 文皓¹, 王 佳曦¹, 坂口 泰基¹, 下位 幸弘^{1,2}, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, OIQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³

○Wenhao He¹, Jiayi Wang¹, Taiki Sakaguchi¹, Yukihiro Shimoi^{1,2}, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2530100@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】 PEDOT:PSS をチャンネル材料とした有機電気化学トランジスタ (OECT) 構造のバイオセンサが活発に研究されている^[1]。その中に、重要な生体物質であるアスコルビン酸 (AA、Fig. 1; ビタミン C) 検出センサの報告がある^[2,3]。しかし、AA 検出過程における AA と PEDOT:PSS の相互作用について分子レベルでの理解は十分でない。そこで、本研究では、デバイス動作中に AA が PEDOT:PSS に与える影響を電子スピン共鳴 (ESR) 法により研究したので報告する。

【実験】 作製した OECT 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 を真空蒸着法により成膜した。有機導電層として PEDOT:PSS をスピコート法により成膜した。電解質層として、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 (50 mM) を添加したのを用いた。これ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おこない、ESR 試料管に封入した後、ESR 測定を行った。AA の影響を明らかにするため、AA 無添加の OECT も同様に作製した。

【結果】 作製した OECT の伝達特性を比較した結果、AA 添加により on/off 応答が速くなり、ヒステリシスが顕著に増大した。これは、電圧駆動下でイオンゲル中の AA が PEDOT:PSS チャンネルに注入され、PEDOT を還元 (脱ドーブ) する一方で、再ドーピングには負バイアス下で一定時間のゲート電圧 (V_G) 印加が必要なためと考えられる。さらに、ドレイン電圧 (V_D) を -0.3 V に固定してゲート電圧 V_G を変化させ ESR 測定を実施した。Fig. 3 に $V_G = 1.6$ V における ESR スペクトルを示す。AA 添加 OECT では、信号強度の増加とともに線幅が明確に狭くなった。信号強度の増加は、脱ドーブにより PEDOT 中の正バイポーラロンが正ポーラロンに変化したためと理解できる。線幅の尖鋭化は、ポーラロンの運動性の向上を示唆する。当日は、これらの結果に加え、X 線回折解析も併用し、AA の添加と PEDOT:PSS の相互作用について詳しく議論する予定である。

[1] M. Sophocleous *et al.*, *IEEE Sensors Journal* **21**, 3977 (2021). [2] I. Gualandi *et al.*, *J. Mater. Chem. B* **3**, 6753 (2015). [3] Xi *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1905361 (2020).

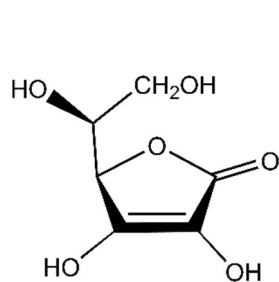


Fig. 1. Chemical structure of ascorbic acid (AA).

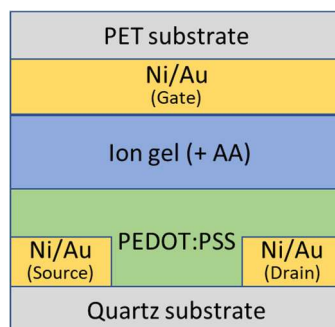


Fig. 2. Device structure of the OECTs used in this study.

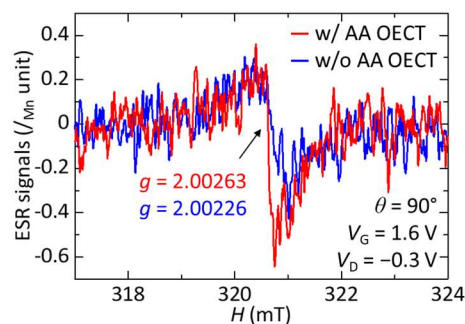


Fig. 3. ESR spectra for the OECTs with and without AA.

有機電気化学トランジスタを用いた有機半導体の構造異性体の電荷状態の ESR 研究

ESR study on the effects of structural isomers to charge states of organic semiconductors in organic electrochemical 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

○宗宮若葉¹, 何文皓¹, 下位幸弘^{1,2}, 丸本一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

○Wakaba Somiya¹, Wenhao He¹, Yukihiro Shimoi^{1,2}, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2420367@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機半導体は柔軟な材質と半導体特性を合わせ持つため、フレキシブルな新規のデバイスへの応用が期待されている。また、自由な分子設計により、多様な特性を付与できる特長がある。これまで、分子構造と物性の相関は有機半導体の重要な課題として研究されてきた。例えば、本研究で取り上げる dimethylantradiithiophene (DMADT) は、syn 型と anti 型の構造異性体が存在し (Fig. 1)、両者で有機トランジスタにおける伝達特性の相違が報告されている^[1]。本研究では、DMADT を用いた有機電気化学トランジスタ (OECT) に対し、デバイス駆動中の電子スピン共鳴 (ESR) 測定、いわゆるオペランド ESR 計測法を適用した。この手法は、有機半導体薄膜中の電荷の挙動を微視的に観測可能な手法である。本研究ではこの手法により DMADT の 2 種の構造異性体が、デバイス中の電荷注入量やその分布などのミクロ的な物性に与える影響を明らかにする。

【実験】作製した OECT 素子の構造を Fig. 2 に示す。活性層は syn-DMADT または anti-DMADT である。高誘電層にはイオン液体 ([EMIM][TFSI]) と共重合体高分子 (PS-PMMA-PS) を混合したイオンゲルを用いた。石英基板は HMDS の液浸によって撥水加工をおこなった。ゲート電極は、Ni/Au、ソースおよびドレイン電極は Au を真空蒸着法により成膜した。ゲート電圧 (V_G) 印加中のオペランド ESR 測定を室温条件下でおこなった。 V_G 依存性から有機半導体層の電荷蓄積の情報を得た。さらに、石英基板に対する外部磁場の方向を変化させて ESR 測定を実施し、2 種の DMADT 薄膜中に対する各々の電荷の蓄積箇所についても解析した。

【結果と考察】syn-DMADT と anti-DMADT を用いた 2 つの素子とも、ゲート電極に負の V_G を印加することにより ESR 信号が観測され、デバイスは p 型挙動を示した。 $|V_G|$ の増加に伴い、信号強度が単調に増加し、ゲート電圧による注入電荷の増加を電子スピンから確認した。また、基板平面に対して平行方向の磁場を印可した時の 2 種の素子の ESR スペクトルを Fig. 3 に示す。2 つのスペクトルで g 因子に有意な差が見られ、さらに g 因子の印加磁場方向依存性を解析することで、異性体間で薄膜中の電荷の蓄積箇所に相違があることも明らかにした。

[1] M. Mamada, T. Minamiki, H. Katagiri, S. Tokito, *Org. Lett.*, **14**, 4062 (2012).

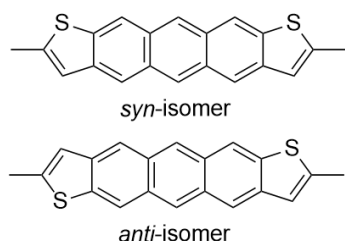


Fig. 1. Chemical structures of two isomers of DMADT (dimethylantradiithiophene).

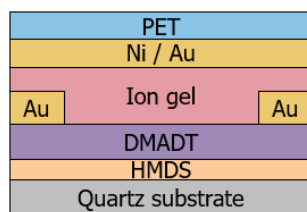


Fig. 2. Schematic structure of OECTs using DMADT.

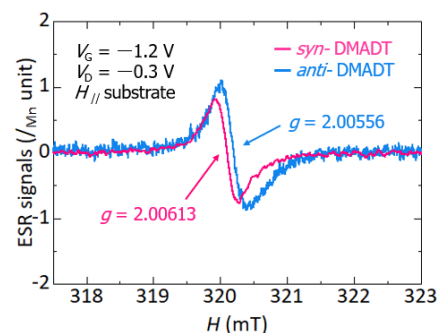


Fig. 3. ESR spectra of the OECTs using syn-DMADT and anti-DMADT.

有機薄膜トランジスタにおけるキャリア注入初期過程の時間分解観測

Time Resolved Observation of Initial Carrier Injection Process in Organic Thin Film Transistors

千葉大院工, [○]松本 陸飛, 中島 大希, 徳山 琉一, 稲川 竜也,石松 勇人, 張 若雪, 大森 達也, 酒井 正俊¹

Department of Electrical and Electronic Engineering, Chiba University,

Rikuto Matsumoto, Haruki Nakashima, Ryuichi Tokuyama, Ryuya Inakawa,

Yuto Ishimatsu, Ruoxue Zhang, Tatsuya Omori, Masatoshi Sakai

E-mail: sakai@faculty.chiba-u.jp

有機薄膜トランジスタ(OTFT)は薄くて軽量、柔軟という特徴から次世代エレクトロニクスの要素素子として期待されている。OTFTにおいてコンタクト電極から半導体層へキャリアが注入される過程は、デバイス動作のファーストステップであり、その速さはデバイスの動作速度の上限を規定する。我々はこのキャリア注入の初期過程について、タイムドメインリフレクトメトリ[1-5]を用いて解析を行った。有機半導体層には Ph-BTBT-10、絶縁体層にパリレン SR、コンタクト電極に Au を用いたトップゲートボトムコンタクト構造の試料を使用した。Ph-BTBT-10 層は基板温度を高くしたスピンコート法によって形成した膜厚 20 nm の薄膜であり、この膜厚は Ph-BTBT の 4 分子層ペアに相当する。得られた薄膜はクロスニコル顕微鏡観察により、10 mm 以上の均一ドメインが観測された。図 1 (a), (b) は印加ゲート電圧を -1 V, -2 V としたときの Time Domain Transmission (TDT) 波形のパルス幅依存性とその波形に対するシミュレーション結果を重ね描きしたものである。縦軸は絶対値の対数をとっている。各パルス幅の TDT 波形はシミュレーション結果とよく一致する。カーブフィッティングによって各パルス幅におけるキャリアの侵入深さを抽出し、電圧印加時間とキャリア侵入深さの関係を表したものを図 2 に示す。このグラフは時刻ゼロでコンタクト電極から半導体層へのキャリア注入が開始され、絶縁体層との界面に到達するまでのキャリア侵入深さの時間変化を表している。図 2 より、印加ゲート電圧が高いほうがキャリアの注入が速く進行する。コンタクト電極と半導体層の界面をショットキー障壁モデルで考えた場合、外部電圧の大部分はショットキー障壁に印加され、障壁高さを低下させる。このような効果を考慮してキャリア注入の初期過程を議論する。

[1] R. Tokuyama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 64, 050902 (2025).

[2] T. Mashiko et al., Phys. Status Solidi A 220, 2300142 (2023).

[3] W. Liao et al., IEICE Trans., E106-C, 236 (2023).

[4] M. Sakai et al., J. Appl. Phys. 128, 085502 (2020).

[5] M. Sakai et al., APEX 12, 051004 (2019).

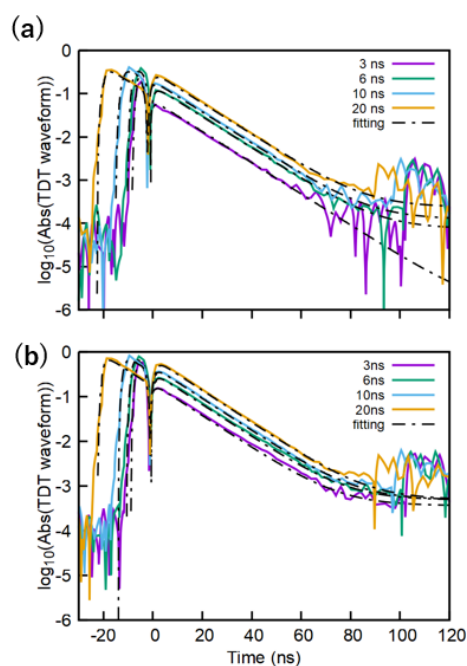
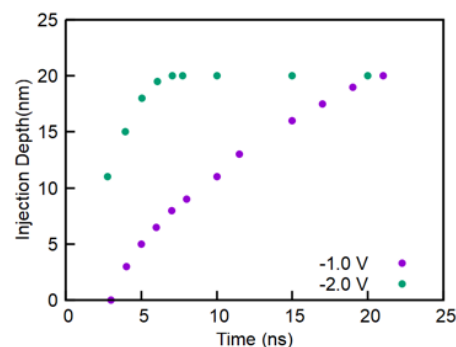
図1. TDT波形とシミュレーション波形
(a)印加電圧 -1 V (b)印加電圧 -2 V

図2. キャリア注入長の時間変化

900 nm 超の近赤外光から可視光への固体光アップコンバージョンの開発

Development of Solid-State Photon Upconversion from

Near-Infrared above 900 nm to Visible Light

東京科学大フロンティア研¹, 慶應大理工²○吉野 凌平¹, 可児 龍之介¹, 岡本 大河², 酒井 隼人², 真島 豊¹, 羽曾部 卓², 伊澤 誠一郎¹Science Tokyo.¹, Keio Univ.²○Ryohei Yoshino¹, Ryunosuke Kani¹, Taiga Okamoto², Hayato Sakai², Yutaka Majima¹,Taku Hasobe², Seiichiro Izawa¹

E-mail: izawa.s.ac@m.titech.ac.jp

光アップコンバージョン（光 UC）は、低エネルギー（長波長）の光を高エネルギー（短波長）の光に変換する技術である。光 UC は、光触媒や有機太陽電池などのエネルギー変換応用、またオプトジェネティクスやバイオイメージング等の生体医療分野での応用が期待されている。特に生体応用に向けては、生体分子による光の吸収と散乱の影響が小さい近赤外領域から可視光への光 UC を応用上重要な固体中で実現することが求められている。

従来、光 UC は重原子効果による項間交差で三重項を生成し、三重項—三重項消滅（TTA）により高エネルギーの一重項を生成させ UC 発光を実現してきた。しかし、分子の拡散が必要であり溶液中でしか実現できないといった課題があった。最近我々のグループでは、感光体と発光体の界面での電荷の分離と再結合によって、入射光子を三重項に変換し、TTA を起こすことで、重原子フリーかつ固体での高効率な光 UC を報告した[1]。ここでは、感光体として Y6、発光体として Rubrene を用い、850 nm から可視光への光 UC を実現した。そこで本研究では、さらに長波長の近赤外光から可視光への光 UC を実現するために、Rubrene よりも三重項準位が低い TTA 発光体である anthra-di-thiophene（ADT）を用い、光 UC 特性を調査した。Fig. 1a のように発光体として 2PhTES-ADT を用い、感光体として COi8DFIC を用いた場合、904 nm の近赤外光照射で 669 nm の UC 発光を確認できた（Fig. 1b）。

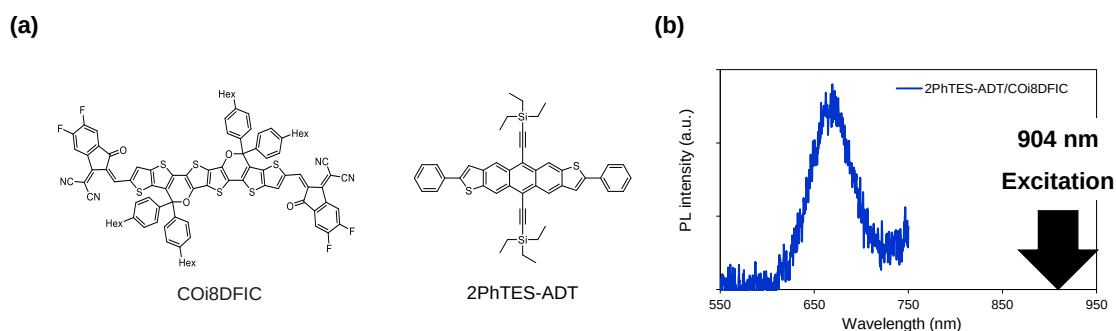


Fig. 1 (a) Chemical structures of sensitizer and donors used in this work. (b) PUC emission spectrum excited by 904 nm laser irradiation.

[1] Izawa, S., *et al. Nat. Photonics.* **2021**, *15*, 895-900.

低電圧駆動青色 UC-OLED の発光スペクトルの狭線化

Narrow-band Deep Blue UC-OLED with Low Driving Voltage

東京科学大フロンティア研¹

○(M2)中東 大喜¹, (D)Shui Qingjun¹, 可児 龍之介¹, 真島 豊¹, 伊澤 誠一郎¹

Science Tokyo¹

°Daiki Nakahigashi¹, Shui Qingjun¹, Ryunosuke Kani¹, Yutaka Majima¹, Seiichiro Izawa¹

E-mail: izawa.s.ac@m.titech.ac.jp

有機発光ダイオード (OLED) は、薄くて軽い、高いコントラスト比、面発光といった特長を有しており、大画面テレビやスマートフォンディスプレイ等で実用化されている。しかし、光の三原色 (赤・緑・青) の中で最もエネルギーが高い青色発光 (~ 3 eV) には、発光エネルギー以上の高い電圧印加が必要であり、消費電力の増加および材料の劣化を引き起こす。このような背景から、低電圧駆動青色 OLED の開発は、低消費電力、長寿命化の観点から重要である。さらに高品質なフルカラーディスプレイの実現には発光スペクトルの狭線化が必要不可欠である。

我々のグループでは、ドナー/アクセプター分子の界面で生じる電荷移動 (CT) 状態を利用し、三重項→三重項消滅 (TTA) を経たアップコンバージョン発光 (UC) を利用することで、青色 OLED の駆動電圧を大幅に低減できることを報告した¹⁾。

そこで本研究では青色 UC-OLED の発光スペクトルの狭線化を試みた。indolo[3,2,1-jk]carbazole (ICz) 誘導体は、高い分子剛性と平面性により C/N-多環芳香族炭化水素 (PAH) として最近注目されており、狭い帯域幅での発光が可能である。そこで dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-bc]indolo[1,2,3-lm]carbazole (DICz) を蛍光ドーパントとして用い UC-OLED デバイスを作製すると、超低電圧 (1.5 V) から発光を開始し (Fig. 1a)、ピーク波長 450 nm (2.76 eV)、半値全幅 (FWHM) 13 nm の狭帯域青色発光を観測した (Fig. 1b)。一方で、ドーパント濃度を増やすと、凝集に起因する長波長側の発光ピークが顕著に現れ、スペクトル変化が観測された。

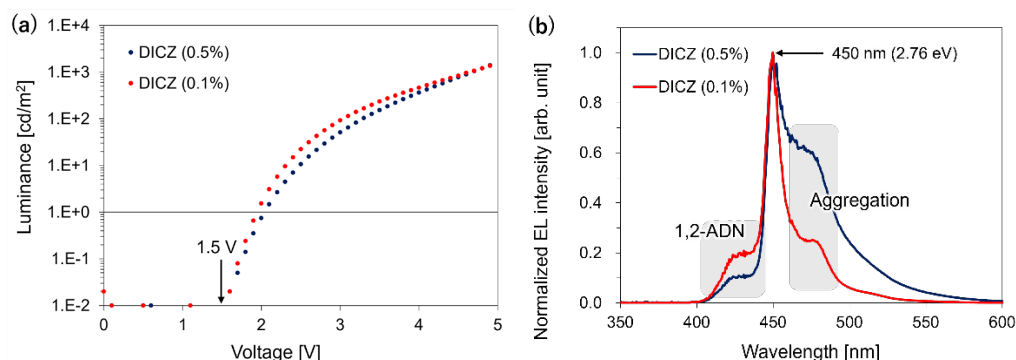


Figure 1. (a) EL spectra of devices with 0.5 wt% and 0.1 wt% doping concentration of DICz under a constant current flow (100 mA/cm²). (b) L - V curves of the devices.

1) Izawa, S., Morimoto, M., Fujimoto, K. *et al. Nat. Commun.* **2023**, 14, 5494.

三角波と微小交流電圧を用いた変位電流評価法による C₆₀ MIS 型素子の電荷注入・放出過程の評価

Evaluation of charge injection and discharge processes in C₆₀ MIS devices by
displacement current measurement using triangular waves and small AC voltages

群馬大院理工¹, °(M1)井上恵¹, 伊藤蒼生¹, 高田 裕司¹, 鈴木 孝明¹, 田中 有弥¹

Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.¹,

°Megumi Inoue¹, Aoi Ito¹, Yuji Takata¹, Takaaki Suzuki¹, Yuya Tanaka¹

E-mail: t251f010@gunma-u.ac.jp

有機トランジスタは電極から注入した電荷により駆動するため、素子の高性能化には注入特性の理解が不可欠である。素子内の電荷の挙動を評価するために、インピーダンス分光法 (IS) ⁽¹⁾ や変位電流評価法 (DCM) ⁽²⁾⁻⁽⁴⁾ が用いられてきた。IS は微小な AC 電圧 (V_{ac}) を印加して応答電流からインピーダンス (Z) を得ることができるが、注入と放出のプロセスを分離することは容易ではない。それに対し DCM は三角波電圧 (V_{tri}) を使用するため、順方向 ($dV/dt > 0$) と逆方向 ($dV/dt < 0$) 掃引時の応答電流を分離して評価することが可能である。これにより電荷の注入と放出過程をそれぞれ観測できるが、 Z の抽出は難しい。そこで我々は、印加電圧波形として三角波電圧に微小な交流電圧を重ねた波形を用いる変位電流評価法 (AC-DCM) を提案している⁽⁵⁾。本研究では、C₆₀ を使用した Metal/Insulator/Semiconductor (MIS) 型素子に AC-DCM を適用し、電子の注入と放出過程を調べた。

実験では Fig. 1 に示す C₆₀-MIS 型素子を作製し、DCM と AC-DCM を適用した。DCM では素子に V_{tri} を印加し電流 (I_{tri}) を計測するが、 I_{tri} は定常状態では容量 C に比例する ($I_{tri} = C dV/dt$)。作製した素子の空乏状態の C (C_{dep}) は 0.73 nF、蓄積状態の C (C_{inj}) は 1.4 nF である。AC-DCM では V_{tri} と I_{tri} に交流成分が重畳されるため (それぞれ V_{ac} と I_{ac} とする)、それより Z を得た。Fig. 2(a) に縦軸を C 、横軸を V_{tri} とした DCM 波形を示す。順方向掃引時の波形を見てみると、負電圧領域の C は C_{dep} とほぼ一致しており、空乏状態であることがわかる。電圧を増加させると 0 V 付近で C が増加して C_{inj} に近い値で一定となることから、電子が注入し TTC/SiO₂ 界面で蓄積したと考えられる。また逆方向掃引時は、電子の放出と空乏化が現れた。Fig. 2(b) に AC-DCM より算出した $Re Z$ の V_{tri} 依存性を示す。空乏状態における $Re Z$ の値は掃引方向に依存しないが、注入 (もしくは放出) 中と蓄積時においては差が生じることが分かった。講演では周波数依存性を含めて解析し、その起源について議論する。

本研究の一部は JSPS 科研費 (25K01283, 24K03113, 23K04877) の支援を受けたものです。

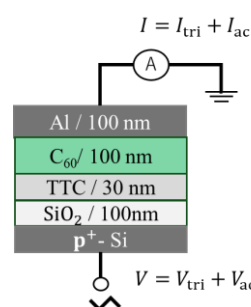


Fig. 1 Device structure and measurement setup for AC-DCM.

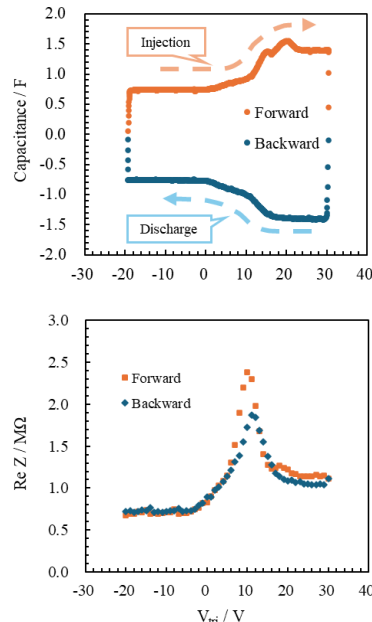


Fig. 2(a) DCM curve. (b) $Re Z$ plot

- [1] T. Okachi et al., Thin Solid Films 517, 1331–1334 (2008). [2] S. Ogawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42, L1275 (2003). [3] Y. Noguchi et al., Appl. Phys. Lett. 92, 203306 (2008). [4] Y. Tanaka et al., Org. Electron. 12, 1560-1565 (2011). [5] 阿部ら, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 22p-B104-1 (2022).

液晶相における不純物の電界はき寄せ条件による電流密度制御

Control of current density by condition of electric-field-induced dopant sweeping

at liquid crystal phase

東京科学大未来研, °中野 博貴, 飯野 裕明

Science Tokyo, °Hiroki Nakano, Hiroaki Iino

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

有機トランジスタや有機 EL などの有機電子デバイスにおいて、電極/有機半導体界面の接触抵抗の低減は、デバイス性能の向上と微細化の両面で極めて重要な課題である。接触抵抗の一つの低減手法として、電極と半導体の界面におけるヘビードーピングが考えられる。液晶性有機半導体 Ph-BTBT-10 (2-Phenyl-7-decyl-benzothienobenzothiophene) では、電子アクセプタ分子 F4-TCNQ (2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) を用いた界面ドーピングにより、接触抵抗低減が確認されている【1】。F4-TCNQ を Ph-BTBT-10 に添加すると、分子間電荷移動が発生し、Ph-BTBT-10 側に正孔が生成され、F4-TCNQ は負イオン F4-TCNQ⁻となる。

さらに、液晶材料は、興味深いことに、液晶相において電子性伝導とイオン伝導のパスが共存することが過渡光電流測定により確認されており【2】、アルキル鎖の柔軟性が高い液晶相ではイオン伝導が発現する一方、結晶相ではこのイオン伝導は消失するという特性を有する (Fig.1 (a))。我々は、この液晶材料固有の特性を積極的に利用し、液晶相において電界を印加することで、薄膜中に均一に分散したイオン化したドーパント F4-TCNQ⁻を一方の電極に向かってはき寄せ、その後冷却により結晶化させることで分布を固定する、新しい界面ドーピング技術“電界はき寄せ工程”を考案した。本研究では、電圧印加や冷却条件等のはき寄せ工程を調整することで電荷注入状態の制御を試みた。

Au 電極が蒸着された2枚のガラス基板を貼り合わせ厚さ約2 μ mのサンドウィッチ型セルを作製し、F4-TCNQ を1%含む Ph-BTBT-10 を等方相温度で毛細管現象により熔融注入した。スメクチック E 相を示す 160 °Cにおいて、10 V もしくは 1 V の電圧を印加した状態で、はき寄せ時間および冷却条件として、5 分後徐冷 (Slow: Fig.1 (b))、2 秒後急冷 (Rapid: Fig.1 (c)) を行い結晶化した多結晶薄膜において、電流密度 (-1 V $\sim$ 1 V) を測定した。

F4-TCNQ⁻をはき寄せた側の電極を正バイアスにして、正孔注入させた場合、素子作製直後 (As-fabricated) と電界はき寄せ工程後である (Swept) を比較すると、3 桁程度の電流密度の増加が確認された (Fig.1 (d))。このはき寄せ工程前後における正電界側の電流密度増加は、負にイオン化された F4-TCNQ⁻がはき寄せられ、電極付近でヘビードーピングが実現されたことに起因する。

加えて、電界はき寄せ工程における印加電圧、印加時間および冷却条件を変化させ電流密度の変化を調べたところ、電流密度は 10^{-6} から 10^{-4} A/cm² まで制御できた (Fig.1 (d))。印加電圧が高く、印加時間および冷却時間が長いほど、はき寄せられる F4-TCNQ⁻が多くなり、電流密度が大きくなった。さらに、低電圧および徐冷条件 (1V 5min Slow) と、高電圧および急冷条件 (10V 2s Rapid) で同程度の電流密度向上が実現できており、F4-TCNQ⁻の分布制御、すなわち電界はき寄せ工程のプロセス条件の柔軟性が高いことが示された。

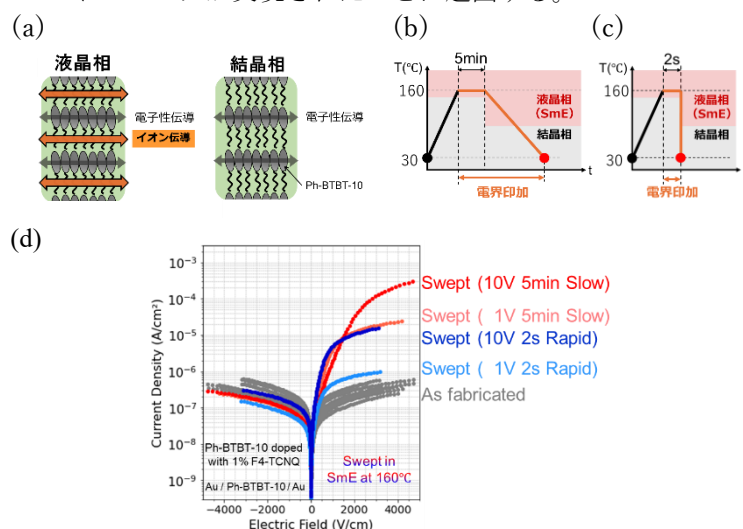


Fig.1 (a) 液晶相と結晶相におけるイオン伝導性、(b)徐冷条件 (Slow)、(c)急冷条件(Rapid)、(d) 電界はき寄せ工程条件による電流密度 - 電界強度依存性

[1] S. Takamaru, J. Hanna, H. Iino, Jpn. J. Appl. Phys. 60, SBBG08 (2021)

[2] H. Iino, J. Hanna. J. Phys. Chem. B 109, 22120 (2005)

傾め切削 μ -PL と GCIB-XPS/REELS を用いた OLED の劣化要因解析

Degradation Analysis of OLED

by Utilizing μ -PL with Gradient Shaping Preparation and GCIB-XPS/REELS株式会社東レリサーチセンター¹, OPERA Solutions 株式会社²○五十嵐 陽彦¹, 沖野 隼之介¹, 白倉 大地¹, 藤本 弘², 高野 皓¹,柴森 孝弘¹, 宮本 隆志¹, 原田 健太郎²Takahiko Ikarashi¹, Shunnosuke Okino¹, Daichi Shirakura¹, Hiroshi Fujimoto², Hikaru Takano¹,Takahiho Shibamori¹, Takashi Miyamoto¹ and Kentaro Harada²¹Toray Research Center, ²OPERA Solutions, Inc.

E-mail: takahiko.ikarashi.r8@trc.toray

有機 EL (OLED) ディスプレイは、従来の液晶ディスプレイと比較して薄型・軽量であり、低消費電力、高コントラスト、優れた応答速度といった特長から、広く実用化が進んでいる。OLED は、電子輸送層 (ETL)、正孔輸送層 (HTL)、発光層 (EML) など、複数の機能層から構成されており、これらの界面では組成や化学状態の変化、真空準位のシフト、バンド湾曲などが生じる。これらは、EML へのキャリア注入効率など、デバイス性能に直接的な影響を及ぼすため、各層の深さ方向プロファイリングによる界面および膜内の組成・化学状態・電子状態の解析は、OLED デバイスの性能評価において極めて重要である。本研究では、劣化前後の OLED 素子に対し、斜め切削法^[1]と組み合わせた顕微フォトルミネッセンス分光法 (μ -PL)、ガスクラスターイオンビーム (GCIB) を用いた X 線光電子分光法 (XPS) および反射電子エネルギー損失分光法 (REELS) によるデプスプロファイリングを実施し、素子の劣化要因を調査した。

図 1a に使用デバイスの層構成を示す。EML には Ir(ppy)₃ と 2,4-diphenyl-6-(3'-(triphenylen-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,3,5-triazine (AH)、9-[1,1'-Biphenyl]-3-yl-9'-[1,1'-biphenyl]-4-yl-3,3'-bi-9H-carbazole (DH) を用い、AH は正孔ブロッキング層 (HBL) としても使用した。サンプルは初期品と、3000 cd/m² で 1843 時間動作させた劣化品の 2 試料を測定した。

図 1b に μ -PL のデプスプロファイルを示す。517、413、448、397 nm の波長において発光強度の低下が確認され、これは EML 中の Ir(ppy)₃ や DH、HTL-2 の劣化に起因すると考えられる。図 1c に GCIB-XPS および GCIB-REELS の結果を示す。劣化前後で組成比には大きな変化は見られなかった。一方で、電子状態については、EML/HTL-2 界面近傍で、劣化後の HOMO 準位が初期品よりもエネルギー準位が浅くなることが明らかとなった。これが、デバイスの輝度低下に影響を及ぼしている可能性が示唆された。今後、他手法の深さ方向分析との比較を通して、より詳細な劣化機構の解明に取り組む予定である。

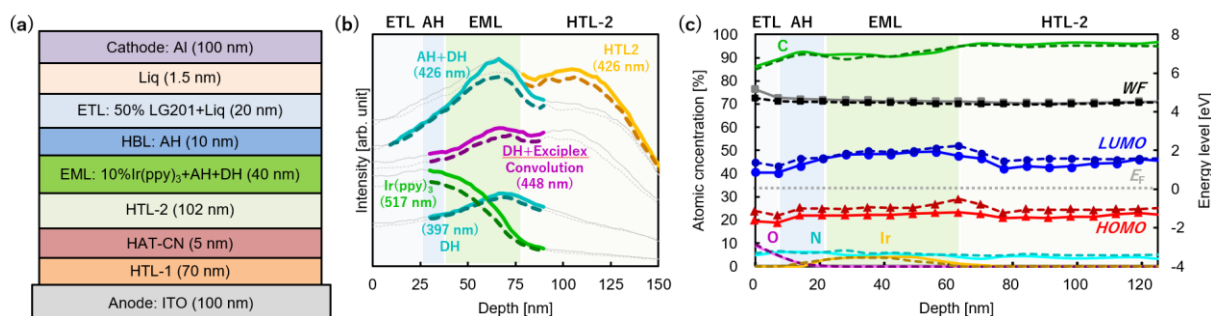


Figure 1: (a) device architecture, (b, c) Depth profile of (b) μ -PL and (c) GCIB-XPS/REELS. The solid and dotted lines indicate the fresh and degraded, respectively, samples.

[1] Man N, Okumura H, Oizumi H, Nagai N, Seki H, Nishiyama I. Appl. Surf. Sci. 2004;231-232:353-356.

転写法を用いて多層化した逆構造型ポリマー系 LED の電子輸送性改善による性能向上

Improvement in performance of iOLED through improved electron transport properties using a multilayer structure fabricated by a transfer method

信州大学 ○皆川祐毅、鎌田泰成、伊東栄次

E-mail : 25w2020a@shinshu-u.ac.jp

塗布型材料を用いて作製した逆型有機 EL (iOLED) は、低コストで大気安定性のある有機 EL を実現に有効と考えられている。ITO/有機半導体界面における大きな電子注入障壁は、ZnO ナノ粒子 (NPs) と 4,7-dimethoxy-1,10-phenanthroline (p-MeO-Phen) を電子注入層 (EIL) として組み合わせることで、効果的に低減できる。我々はこれまで、直交溶剤、メニスカスコート法、および転写法を用いて、多層構造を有する低コストのポリマーベースの iOLED を開発してきた。PDMS を用いた転写法と組み合わせたメニスカスコート法により、ポリマー発光層 (EML) およびポリマー正孔輸送層 (HTL) の材料使用量と製膜時間は、従来のスピコート法と比較して 1/10~1/20 に削減可能である。ただし、リン酸モリブデン酸水和物 (PMAH) や MoO_3 などの金属酸化物正孔注入層 (HIL) は直接発光層にふれると励起子消光を引き起こし、銀 (Ag) 上部電極の蒸着はデバイスの導通を生じやすい。そこで、poly[9,9-dioctylfluorene-alt-N-[4-sec-butylphenyl]-diphenylamine] (TFB) (HTL) を厚くするか $\text{Al}(\text{acac})_3$ や $\text{Zr}(\text{acac})_4$ などを追加すると高効率改善するが、特に青色発光ポリマー (poly(9,9-dioctylfluorene, F8, PF0) を用いた青色 iOLED の発光開始電圧は 5V を超えた。そこで本研究では、デバイス構造の改善と EML および HTL の薄型化により、3V 以下の電圧で動作する青色発光型 iOLED の開発を目指した。EIL/EML 界面における導通や励起子消光を低減するため、EIL と EML の間に非常に薄い $\text{Al}(\text{acetylacetonate})_3$ ($\text{Al}(\text{acac})_3$) または $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 層を挿入した。また、F8 や 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl] benzene (TmPyPB) の混合膜を用いた電子輸送層 (ETL) の挿入効果を調査した。

深紫外線 (172nm) オゾン処理をパターンニングされた ITO (インジウム・スズ酸化物) 基板に施した後、ZnO-NP:p-MeO-Phen 混合溶液をメニスカスコート法で塗布し、その後 120~150°C で熱処理を行った。 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ または $\text{Al}(\text{acac})_3$ 層は、メニスカスコート法により EIL 上に製膜し、不溶化処理を行った。PF0 と TmPyPB の混合物 (溶媒: クロロホルム) を ETL として塗布した。EML (F8 または F8:TmPyPB 混合物) と TFB (HTL) は、PDMS スタンプを用いたメニスカスコート法と転写法を組み合わせることで積層した。最後に、 MoO_3 と Ag または Al の電極を真空蒸着法で堆積した。

Fig 1 は 1: ITO/ZnO:p-MeO-Phen/ $\text{Al}(\text{acac})_3$ /F8 (90nm) /TFB (40nm) / MoO_3 /Ag, 2: ITO/ZnO:p-MeO-Phen/ $\text{Al}(\text{acac})_3$ /F8:TmPyPB (3:1) (70nm) /TFB (40nm) / MoO_3 /Ag, 3: ITO/ZnO:p-MeO-Phen/ $\text{Al}(\text{acac})_3$ /F8:TmPyPB (3:1) (30nm) /F8 (30nm) /TFB (40nm) / MoO_3 /Ag, 構造のデバイスの J-V-L 特性を示す。電極面積は 16mm² である。電子輸送層を挿入した三層型において、発光開始電圧 (@1cd/m²) は 2.7V に低下し、輝度は電圧に対して急峻に増加しており電圧ロスの改善が見られ、約 2.3% の最大 EQE を記録した。詳細は応用物理学会にて発表する。

【参考文献】

- 1) H.Fukagawa,K.Hasegawa,Y.Arimoto,T.Kamada: APEX7,082104(2014).
- 2) Y-H.Kim,T-H.Cho,S.y.Min,C.I.Lee,T.W.Lee: Advanced Functional Materials 24,3808-3814(2014).
- 3) C.E.Small,S-W.sang,J.Kido,S.K.So F.So: Advanced Functional Materials 22,3261-3266(2012).
- 4) E.Itoh,R.Taguchi and K.Fukada, JJAP 59,SDDC08(2020).
- 5) H.Fukagawa et al.,Nature Comm.11,3700(2020).
- 6) T,Kamada,M.Kato,E.Itoh, JJAP 63,02SP24(2024).

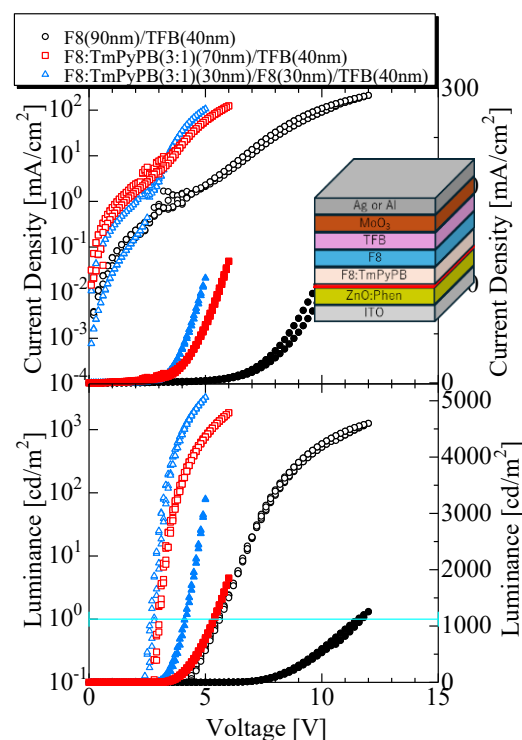


Fig. 1

溶媒に分散した鉛ハライドペロブスカイト量子ドット間の 異種ハロゲンイオン交換特性

Investigation of halide ion exchange characteristics between lead halide perovskite quantum dots dispersed in solvent

名工大 院 〇(M1)清水 寛太, (M2)朽名 要, 鎮目邦彦, 濱中 泰

Nagoya Inst. Tech., 〇K. Shimizu, K. Kutsuna, K. Shizume, Y. Hamanaka

E-mail : cmt12042@ict.nitech.ac.jp

【背景】鉛ハライドペロブスカイト CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の結晶中ではハロゲンイオンが容易に拡散し、異種ハロゲン相間でのイオン交換や混合ハロゲン系における光誘起相分離などの現象が起きることが知られている [1]。近年、ハロゲン種が異なる CsPbX_3 量子ドット (QD) を溶媒中で混合すると、混合ハロゲン QD が形成されることが報告されている [2]。このような QD 間の、ハロゲンイオン交換の詳細なメカニズムは未解明であるが、容易に混合ハロゲン QD を合成することができるので注目されている。本研究でも、異種ハロゲンの CsPbX_3 QD の溶媒中でのハロゲンイオン交換特性を調査した。

【実験方法】ホットインジェクション法により、粒径 11 nm の CsPbI_3 QD と粒径 10 nm の CsPbBr_3 QD を合成した。二種の QD をトルエン中に $\text{Br}:\text{I}=x:1-x$ の混合比で分散させた。吸収/発光スペクトルを測定し、混合比に依存した光学特性の変化を調査した。

【結果と考察】Fig.1 に様々な混合比で作製した QD 溶液の吸収スペクトルと発光スペクトルを示す。単一の発光ピークが観測され、 CsPbBr_3 QD の割合 x の増加とともに、吸収端と発光ピークは高エネルギー側へ連続的にシフトした。先行研究と同じく、異種 QD 間でハロゲンイオン交換が進行し、混合ハロゲン組成の $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ QD が生成したと考えられる。これらの QD の吸収端直上の吸光度を Fig.2 に示す。吸光度は x に依存して系統的に変化し、 $x=0.5$ 付近が最小となるような挙動を示した。この結果は、QD 間でのハロゲンイオンの移動に伴い、QD 数が減少することを示している。大量のハロゲンイオンが QD から脱離する際に空孔が形成されることをきっかけとして、格子を維持できなくなり分解するのだと考えられる。QD 濃度や QD サイズなどの条件を検討し、イオン交換機構について考察する。

[1] M. C. Brennan et al., *ACS Energy Lett.* 3, 204 (2018).

[2] C. Bi et al., *J. Phys. Chem. C* 122, 5151 (2018).

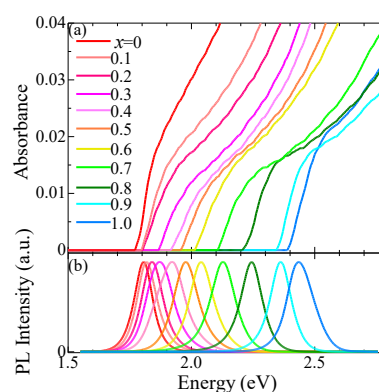


Fig.1 (a)Absorption and (b)PL spectra of the QDs after mixing.

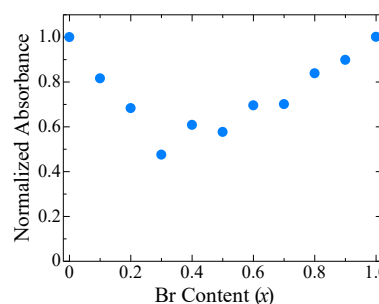


Fig.2 Absorbance of the QDs with different halogen compositions.

鉛ハライドペロブスカイト量子ドット間の 固相における異種ハロゲンイオン交換特性

Investigation of halide ion exchange characteristics between lead halide perovskite quantum dots in solid films

名古屋大院 ○(M2)朽名 要, (M1)清水 寛太, 鎮目 邦彦, 濱中 泰

Nagoya Inst. Tech., ○K. Kutsuna, K. Shimizu, K. Shizume, Y. Hamanaka

E-mail : cmj12029@ict.nitech.ac.jp

【背景】鉛ハライドペロブスカイト CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の結晶中ではハロゲンイオンが容易に拡散し、異種ハロゲン相の間でのイオン交換や、混合ハロゲン相における光誘起相分離などの現象が起きることが知られている[1]。 CsPbX_3 量子ドット(QD)において、異なるハロゲン相の QD を溶媒中で混合するだけで、混合ハロゲン QD が形成されることが報告されている[2]。しかし、ハロゲンイオンの交換機構について、異なる QD の接触界面だけで生じるのか、QD から溶媒中へのイオン拡散が関与しているのか等の詳しい機構は不明である。この点を明らかにするためには、固相状態での QD 間ハロゲンイオン交換特性を調査する必要がある。

【実験方法】ホットインジェクション法により、 CsPbI_3 QD (粒径 11 nm) と CsPbBr_3 QD (粒径 10 nm) を合成した。それぞれの QD をガラス基板上に薄膜状に堆積した。QD 薄膜どうしが接触するように 2 枚を合わせて固定し、80~120 °C のホットプレート上で加熱した。

【結果と考察】例として、Fig.1 に 80 °C で加熱中の試料の発光スペクトルを示す。加熱前(0 min)には、 CsPbI_3 QD と CsPbBr_3 QD に由来する発光ピークが、1.80 eV (●) と 2.43 eV (■) に観測された。加熱すると、新しい発光ピーク(▲)が両者の間に出現し、時間の経過とともに高エネルギーにシフトし成長した。360 min 後には、ピークは混合ハロゲン相の $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ QD に対応する 1.96 eV に達した[2]。Fig.2 に各発光ピークの面積強度の挙動を示す。 CsPbI_3 QD と CsPbBr_3 QD の発光強度の減少とともに、混合ハロゲン QD の発光強度は増加している。この結果は、固相においても CsPbX_3 QD 間でハロゲンイオン交換が進行することを示している。また、加熱温度が高いほど、イオン交換の進行が加速されることが確認された。スペクトルの変化を詳細に調べて、ハロゲンイオン交換のメカニズムについて考察する予定である。

[1] M. C. Brennan et al., *ACS Energy Lett.* 3, 204 (2018).

[2] C. Bi et al., *J. Phys. Chem. C* 122, 5151 (2018).

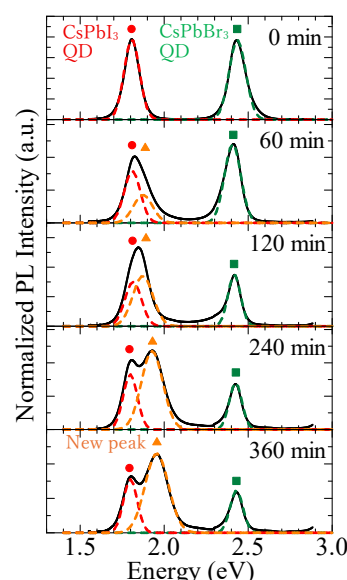


Fig.1 PL spectra of paired $\text{CsPbI}_3/\text{CsPbBr}_3$ QD films after various processing times at 80 °C.

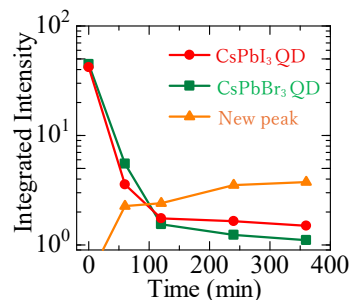


Fig.2 Temporal evolutions of integrated intensities of the PL peaks.

純青色発光を示す小粒径 CsPbBr₃ の結晶成長制御による高収率化

Crystal Growth Control for High-Yield Synthesis of Small-Sized Pure Blue Emission CsPbBr₃ Quantum Dots

山形大工¹, 山形大院有機² 佐藤興隆¹, 五十嵐優奈², 千葉貴之^{1,2}

[○]Koryu Sato¹, Takayuki Chiba, Yamagata Univ.¹, Grad. Schl. of Org. Mater. Sci.²

E-mail: T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp

【諸言】

ペロブスカイト量子ドット (PeQD) は、高い蛍光量子効率と狭い発光半値幅を兼ね備え、塗布型プロセスによる成膜が可能なることから、次世代ディスプレイへの応用が期待されている。中でも純青色発光を実現する材料の開発は、色域拡張や高精細表示に不可欠であり、特に注目を浴びている。単一ハロゲン組成の CsPbBr₃ は、スペクトル安定性に優れるが、小粒径化に伴う合成の難しさと収率の低さが問題となっている。本研究では、量子サイズ効果によって純青色発光を示す小粒径 CsPbBr₃ の高収率化を目的に、前駆体溶液の滴下量および攪拌時間、精製条件を体系的に検討した。精製過程で沈殿物として除去される粗大結晶が収率低下の一因であることを in situ PL 計測と粒径分布解析により明らかにし、均一な結晶成長を促すプロセス設計により、発光波長 462 nm、半値全幅 13.77 nm、平均蛍光寿命 19.56 ns、蛍光量子効率 86.9% という高い光学特性を示す CsPbBr₃ トルエン分散液の高収率化を達成した。

【実験方法】

良溶媒に溶解した 250 μL の前駆体溶液を 8 mL の貧溶媒中に 6 秒間隔で滴下し、溶解度の差を利用して結晶を析出させ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 (Fig. 1a)。DL-Malic Acid は量子ドットのやつ角に配位し、小粒径化を促す目的で添加した。小粒径 CsPbBr₃ は体積に対する表面積比が大きく反応性が非常に高いため、制御困難な核形成・成長過程を経て大半が粗大結晶として析出し、精製過程で除去されることから、従来の手法では高収率化が課題となっていた^[1]。また、単純なバッチ数の増加は攪拌時間の延長に伴い貧溶媒の影響を受けやすくなり、蛍光量子効率は 90.5% から 77.9% まで低下した (Fig. 1b)。本研究では精製過程で除去される粗大結晶の存在に着目し、核形成直後の結晶サイズを均一化することで粗大結晶の生成を抑え、最終的に得られる CsPbBr₃ の収率向上を図った。Hendricks^[2]らの報告によれば、形成される核の数と結晶サイズはモノマーの供給速度に依存することが示されており、前駆体の濃度を下げることによりモノマーの供給速度を抑制し、結晶サイズが均一化されると仮定した。

【結果・考察】

反応速度の低下は in situ PL 測定により確認され、短時間における過剰な核形成が抑制されたことにより、成長段階にある各核へのモノマー供給が安定したことで粒子の均一性も向上した。従来の条件と比較しても光学特性に大きな変化が見られず (Fig. 1c)、粗大結晶の生成も抑制された。この条件で作成した薄膜の発光波長は 462 nm、半値全幅 13.77 nm、平均蛍光寿命 19.56 ns、蛍光量子効率は 86.9% と高い発光性能を示し、最終的な収率は同体積の試料から得られた固体成分の質量をもとに評価し、従来の 2 倍以上に達した。

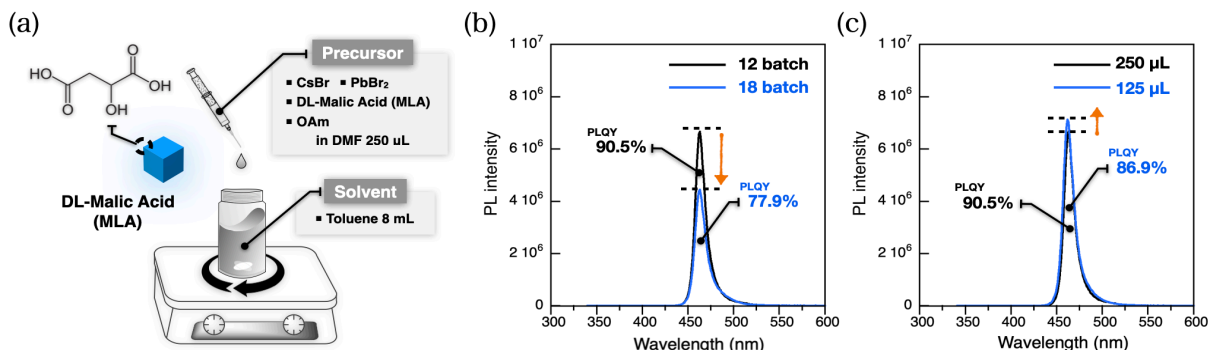


Figure. 1(a) Synthesis method (b) The optical properties of the simple scale-up (c) the optical properties under reduced precursor concentration

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 (25K01615)、NEDO 若サポの支援を受けて行われた。

[1] O-Chevalier et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 21146-21156.

[2] M-Hendricks et al., *Science* 2015, 348, 1226-1230.

Top-Emission Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with Reduced Angular Dependence via Layer Thickness Engineering

Henan Univ.¹, °Mian Wei¹, Chengyi Chen¹, Yumeng Song¹, Yuqi Liang¹, Lei Wang¹ and Huaibin Shen¹

Email: wm3256@gmail.com

Top-emitting QLEDs (TE-QLEDs) offer high aperture ratios and superior light extraction, making them promise for next-generation displays. ^[1,2] However, strong microcavity effect introduces angle-dependent emission, limiting image consistency in wide-viewing-angle applications. ^[3]

Here we present a simple yet effective strategy to mitigate this issue by tuning the thickness of the top electrode. High-performance TE-QLEDs were successfully fabricated using an all-solution process. By optimizing thickness of Ag electrode, the resulting TE-QLEDs achieve a current efficiency of 30 cd A⁻¹ and a peak brightness of 57,100 cd m⁻². The emission peak shifts by less than 2 nm as the viewing angle increases from 0° to 60°, and the color coordinate variation ($\Delta u'v'$) is significantly reduced compared to control devices. Our findings provide an effective approach toward high-efficiency, angle-stable TE-QLEDs for practical display applications.

References

- [1] L. Shi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 30039 (2022).
- [2] H. Li *et al.*, *Laser Photonics Rev.* **17**, 2300371 (2023).
- [3] M. Li *et al.*, *Nat. Commun.* **15**, 5161 (2024).

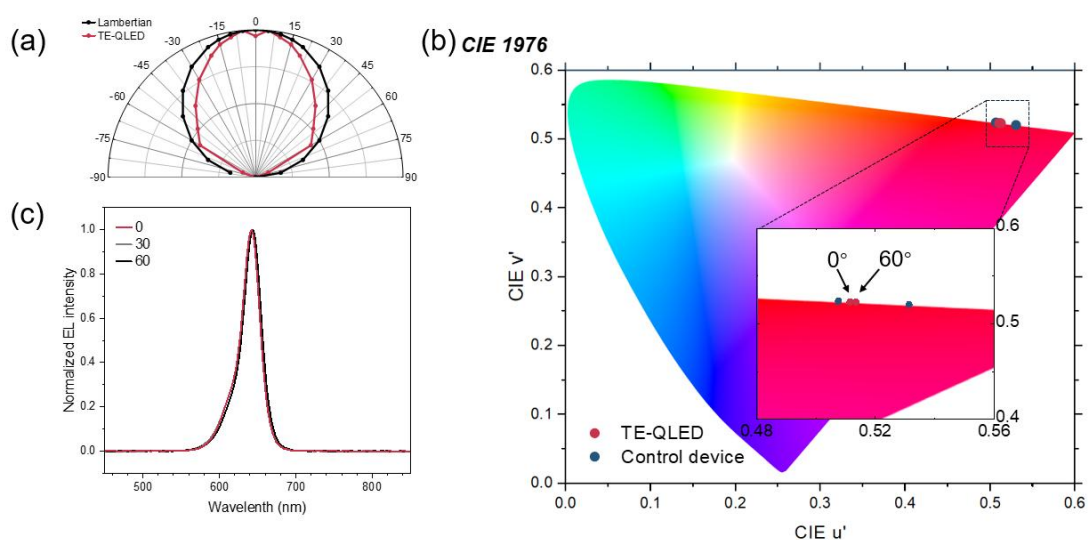


FIG. The viewing angle dependence of TE-QLED. a. Normalized emission intensity; **b.** Color coordinates in the CIE 1976 uniform (u', v') diagram and **c.** Normalized emission spectra.

有機半導体の結晶軸伸縮による高移動度結晶構造の探索

Searching for high-mobility crystal structures by lattice axis length engineering

山形大 ROEL, ○ 本間 友, 岡田 智悠, 尾沢 昂輝, 松井 弘之

ROEL, Yamagata Univ., ○ Yu Homma, Tomoharu Okada, Koki Ozawa, Hiroyuki Matsui

E-mail: h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp, t241745d@st.yamagata-u.ac.jp

有機半導体材料では、共役コア間で電子が移動するため、その移動度は共役コアの結晶構造に依存する。有機半導体の共役コアであるベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) などにおいても、置換基を変えることで共役コア構造が変化し、移動度も変化することが知られている^[1,2]。結晶構造の変化が移動度に影響を与えることを示唆しており、置換基による結晶構造制御が移動度を向上させ得ることを示している。そこで本研究では、BTBT の結晶軸を伸縮させて構造最適化し、移動度の指標である有効質量を求めることで、共役コアの移動度の理論限界を探索することを目的とした。

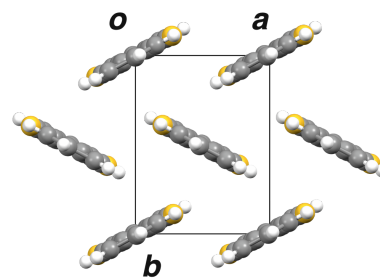


Fig1. Crystal structure of BTBT

有機トランジスタでは二次元面内の移動度が重要であるため、BTBT の結晶構造 (Fig.1) に対して、二次元周期境界条件で結晶軸を伸縮させた。伸縮範囲は単位格子面積を考慮し、実験構造を元に短軸 a と中軸 b の長さの比 a/b を 1~3、かつ単位格子面積 ab を実験構造の 0.5~2 倍と設定した。これらの軸伸縮条件に基づき、General AMBER Force Field2 の力場を用いた General Utility Lattice Program^[3] での分子力学計算により二次元結晶構造の分子構造最適化を行い、結晶軸長が異なる 718 種の結晶構造を生成した。生成した構造に対して、Gaussian16 (HSE06/6-31G(d,p)) を用いてバンド計算を行い、2つの有効質量 m_1, m_2 ($m_2 > m_1$) を算出した。

Fig.2 A に計算結果を示す。縦軸は有効質量の比 m_1/m_2 であり、1に近いほど等方的な移動度となる。横軸は電子質量 m_e と有効質量 m_1 の比 m_e/m_1 であり、大きいほど高い移動度が見込める。これら2つの指標のバランスを最適化したパレート解 (赤線) は、BTBT コアの移動度の理論限界を示唆している。赤線上の構造例を Fig.2 B, C, D に示す。これらは C8-BTBT など既知構造より等方性に優れる、または一方向への高移動度が期待できる。この結果は、幅広く探索されている BTBT においても移動度向上の余地があることを示唆している。

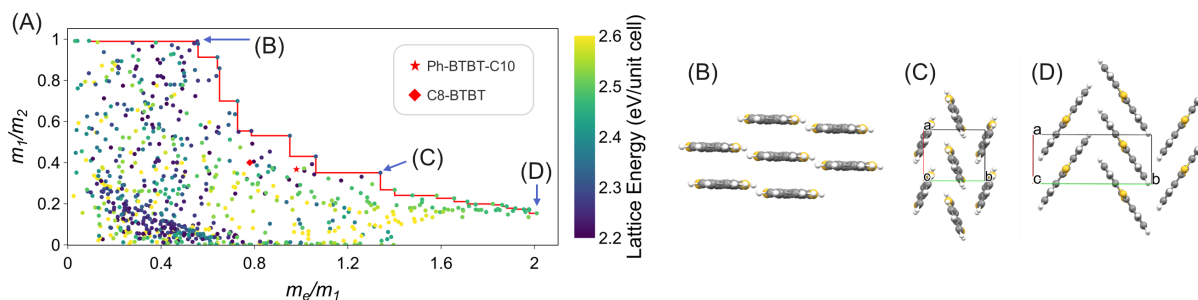


Fig2. (A) Effective mass of various BTBT crystal structures. (B) brickwork (C) herringbone (D) slip-stacked

[1] H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.* **29**, 1245 (2017). [2] S. Inoue *et al.*, *Chem. Sci.* **11**, 12493 (2020). [3] J.D. Gale *et al.*, *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).

ヘリングボーン交互積層構造を形成したテトラベンゾポルフィリンの電荷輸送特性

Charge Transport Properties of a Tetrabenzoporphyrin Derivative with the Alternating Layered Herringbone Structure

京大化研¹, 奈良先端大先端科技² ○(D)宮崎 和哉¹, 山本 恵太郎¹, 山内 光陽¹, 水畑 吉行¹,
荒谷 直樹², 山田 容子¹

ICR, Kyoto Univ.¹, Grad. Sch. Sci. Tech. NAIST², [○]Kazuya Miyazaki¹, Keitaro Yamamoto¹,

Mitsuaki Yamauchi¹, Yoshiyuki Mizuhata¹, Naoki Aratani², Hiroko Yamada¹

E-mail: miyazaki.kazuya.83e@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】有機電界効果トランジスタ (OFET) の活性層材料開発において、結晶構造を制御し電荷輸送可能方向を2次元的にすることは電荷移動度の向上のために重要である。代表的な2次元パッキングのヘリングボーン (HB) 構造は、一般的に高い電荷移動度を示すことが知られており、その構造を構築するための分子設計指針が研究されてきている。当研究室ではこれまでに、テトラベンゾポルフィリン (TBP) の5,15位に対する置換基導入に基づいた結晶構造制御により (HB) 構造を形成させ、高い OFET ホール移動度を報告している。本研究では、新たに発見した2種類の異なる HB 構造が互いにパッキング方向を直交させて交互に積層した特異な結晶構造「HB 交互積層構造」の電荷輸送特性について報告する。

【実験と結果】5,15位にフェニル基を有する **Ph-TBP** は、*o*-ジクロロベンゼン (*o*-DCB) から低温で再結晶化により、HB パッキング構造の **Ph-TBP** 分子層と *o*-DCB 分子層が交互に積層した共結晶を形成した (図 1(a))。この共結晶を真空下で加熱すると *o*-DCB 層が除去され、それに伴い **Ph-TBP** 分子層が一層置きに 90°回転する構造変化が起こり、「HB 交互積層構造」が形成した (図 1(b))。この結晶構造に基づき Marcus のホッピングモデルによる理論移動度を求めたところ、Layer 1 及び Layer 2 の両方において、2次元性の HB パッキング構造に基づく良好な電荷移動度が予測された (図 1(d))。「HB 交互積層構造」に基づく **Ph-TBP** 単結晶を Si/SiO₂ 基板上に形成させ、0 度方向と 90 度方向 (図 1(d)) に Au 電極を配置する BGTC 型 OFET を作製し、ホール電荷移動度の異方性を評価したところ、b 軸方向で $3.7 \pm 1.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、c 軸方向で $1.5 \pm 0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が得られた。本発表では、詳細なデバイス作製条件、測定、及び解析結果について報告する。

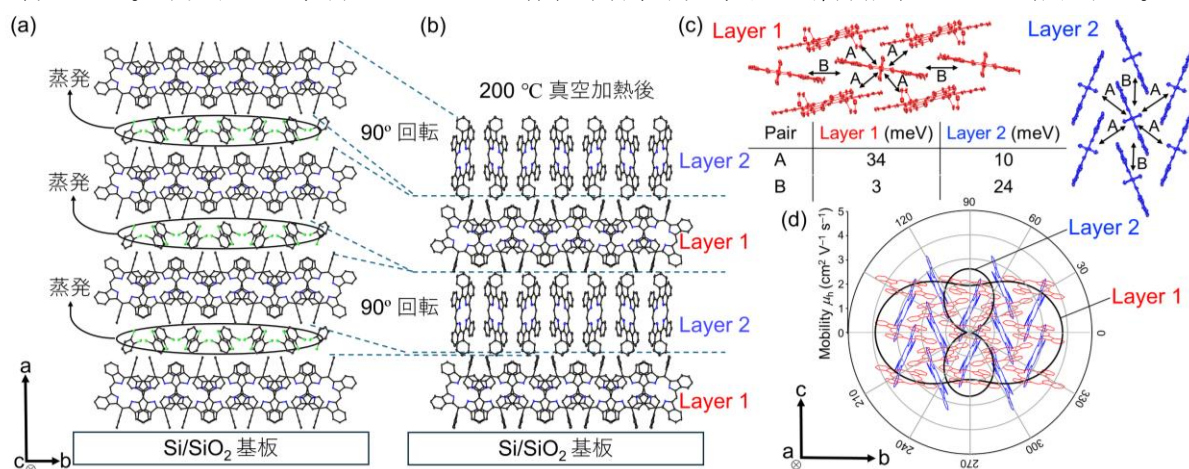


図 1. (a) **Ph-TBP** と溶媒との共結晶, (b) 基板上での HB 交互積層構造, (c) 電荷移動積分の計算値, (d) Marcus のホッピングモデルで計算した理論移動度。

フッ化アルキル基を持つシアノ修飾含窒素ペリレンジイミド誘導体の 集合体構造と電荷輸送特性

Aggregated Structures and Electron-Transport Properties of Cyano-Functionalized Nitrogen-Doped Perylene Diimide Analogue with Fluoroalkyl Substituents

東京科学大学物質理工¹, 東大院新領域², JST CREST³

○(M1)北岡 由宇¹, 小熊 威², 熊谷 翔平¹, 三谷 真人¹, 竹谷 純一^{2,3}, 岡本 敏宏^{1,3}

Science Tokyo.¹, The Univ. of Tokyo.², CREST, JST³

○Yu Kitaoka¹, Takeru Koguma², Shohei Kumagai¹, Masato Mitani¹, Jun Takeya^{2,3},

Toshihiro Okamoto^{1,3}

E-mail: kitaoka.y.8bd2@m.isct.ac.jp

高キャリア移動度および環境ストレス耐性を兼ね備えた有機半導体は、有機電界効果トランジスタ (organic field-effect transistor: OFET) を基盤として次世代の IoT 技術を支える有機半導体デバイスへの応用が期待される。CMOS 型集積回路の高性能化において、特に n 型有機半導体の高性能化が不可欠であり、分子軌道や分子間相互作用、集合体構造の制御を通じた分子設計の深化が必要とされる。近年、我々のグループでは、ベンゾ[de]イソキノリノ[1,8-gh]キノリンジイミド (BQQDI) パイ電子系骨格を開発し、n 型有機半導体特性を報告してきた[1]。また、BQQDI 骨格のベイ位にシアノ基を修飾することで、溶解性の向上や分子軌道準位の低下を見出している[2]。しかしながら、シアノ修飾 BQQDI 骨格に対しアルキル側鎖置換基を導入すると、アルキル鎖間のインターディジテートにより電子移動度は $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度に止まっていた。よって、本研究では、シアノ修飾 BQQDI の深い分子軌道準位をいかすため、側鎖置換基による集合体構造制御を試みた。

本研究では、シアノ修飾ペリレンジイミド (PDI) において有用な側鎖置換基として知られる[3]、フッ化アルキル基を導入した $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{-BQQDI-CN}_2$ を合成した。分子構造の類似性から、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{-BQQDI-CN}_2$ は PDI 類縁体である $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{-PDI-CN}_2$ と同様のブリックワーク構造を形成すると期待される。量子化学計算により、BQQDI 骨格ではベイ位の電気陰性な窒素元素の影響で、PDI 骨格よりも静電ポテンシャルの偏りが大きいことが示唆された (Fig. 1)。そのため、静電相互作用に起因する分子間相互作用の増大が期待された。実際に、結晶構造解析による π スタック距離の縮小や熱膨張係数の減少、重量減少温度の上昇、溶解性の低下などが見られた。当日は、OFET 評価なども併せて報告する予定である。

[1] T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.*, **6**, eaaz0632 (2020). [2] S.

Kumagai *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 953 (2022).

[3] T. J. Marks, M. R. Wasielewski *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6363 (2004).

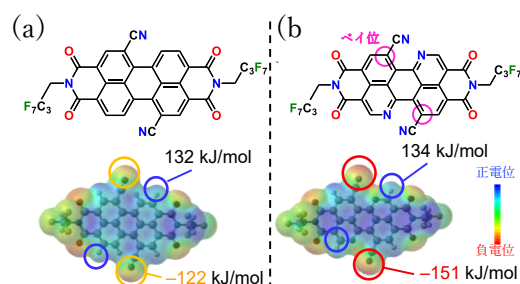


Fig. 1. Chemical structures and electrostatic potential maps of (a) $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{-PDI-CN}_2$ and (b) $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{-BQQDI-CN}_2$.

効率的に有機半導体の混合比を最適化する手法の開発

Simultaneous Fabrication of Organic Transistors with Different Mixing Ratios

山形大 ROEL¹, 山形大 INOEL², 東大³

°(M2)櫻井優大¹, 小林亮太¹, 井上悟², 長谷川達生³, 松井弘之¹

ROEL, Yamagata Univ.¹, INOEL, Yamagata Univ.², Univ. of Tokyo³,

°Yuta Sakurai¹, Ryota Kobayashi¹, Satoru Inoue², Tatsuo Hasegawa³, Hiroyuki Matsui¹

E-mail: t241870m@st.yamagata-u.ac.jp, h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

有機薄膜トランジスタ(OTFT)は、食品ラップのような柔軟性を持ち、フレキシブルエレクトロニクスや環境センサなど多様な分野への応用が期待されている。OTFT の性能の一つであるキャリア移動度の向上には、複数の物質の混合による有機半導体層の結晶性制御が有効であることが知られている。一方、最適な混合比を探索するには、網羅的に様々な混合比の溶液を調整する必要があり、多大な時間と労力がかかるという課題がある。そこで本研究では、OTFT の有機半導体層に用いる複数の材料の最適な混合比を効率的に探索するため、複数のスプレーノズルから異なる材料を噴射することでグラデーション薄膜を作製する装置を自作し、混合比実験の効率化を試みた (Fig. 1)。

二つの二流体ノズル (BIMV8002SS303) を仰角-45 度で向かい合わせて固定し、ソレノイドバルブと Arduino により吐出時間を制御した (Fig. 2)。事前にガラス基板上にゲート電極、ゲート絶縁層、ソース・ドレイン電極を作製した後、Ph-BTBT-C₈ と Ph-BTBT-C₁₂ の 0.1 wt%アニソール溶液をそれぞれ用意し、スプレー装置で噴射した。この時の基板温度はホットプレートで 90 度に制御した。

マルチノズルスプレー装置の利用により、二つの溶液から様々な混合比の OTFT の一括作製が可能となり、作業時間を約 1/10 に短縮した。左から Ph-BTBT-C₈、右から Ph-BTBT-C₁₂ を噴射して作製した 12 × 10 の OTFT アレイの正孔移動度の分布を Fig. 3 に示す。左ほど Ph-BTBT-C₈ の割合が多く、上ほど膜厚が大きくなっている。結果より、膜厚が厚く、かつ Ph-BTBT-C₁₂ の割合が多い領域ほど、正孔移動度が高くなることが明らかとなった。さらに、この基板上の歩留まりは 100% であり、マルチノズルスプレーで安定した OTFT 作製が可能であることが示された (Fig. 3)。



Fig. 1 Concept of the method

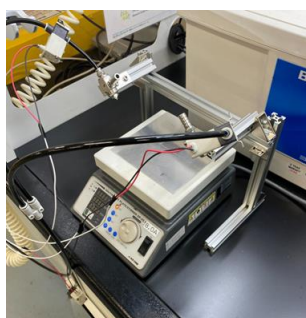


Fig. 2 Custom equipment

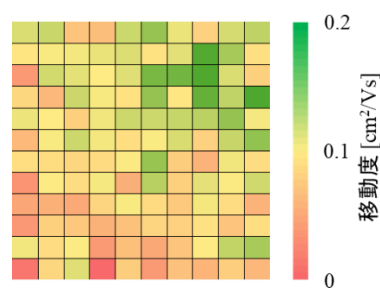


Fig. 3 Distribution of mobility for 12×10 OTFT array

本研究は JSPS 科研費 23K23199 の助成を受けたものです。

電子写真プリントドエレクトロニクスによる OFET 作製

Fabrication of Organic Field-Effect Transistors with Electrophotographic Printing

千葉大院工

松岡政暁, 押田陽, 上月魁人, ウ チェンイ, 酒井正俊

Department of Electronical and Electronic Engineering, Chiba University,

Masaaki Matsuoka, Hinata Oshida, Kaito Kozuki, Chen Yi Ngu and Masatoshi Sakai

Phone: +81-43-290-3874 E-mail : sakai@faculty.chiba-u.jp

エレクトロニクスの発展に伴い、電子デバイスを真空・高温プロセスを用いずに生産する手法としてプリントドエレクトロニクスが注目されている。現在主流のプリントドエレクトロニクスはインクを用いた手法であるが、インクに使用される有機溶媒による環境負荷や安定性の課題がある。この課題を解決するため、我々は電子写真技術を応用したトナー型印刷により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実現してきた[1 - 4]。

本研究では電子写真プリントによって形成した Ag 電極を用いて OTFT を作製し、その動作を実証した結果について報告する。作製した OTFT の全体像を Fig.1 に示す。Ag ナノ粒子を線幅 70 μm の楕円ソース・ドレイン電極の形状に印刷して光焼結[1]したうえで、その表面に PFBT-SAM 処理を施した PET フィルム基板上と、ITO 付き PET フィルムにパリレン SR を 1 μm 成膜することでゲート電極及び絶縁層とした基板との間に $\text{C}_8\text{-BTBT}$ トナーを挟んで加熱・溶融することによって半導体層を形成した[3]。溶融・薄膜化した $\text{C}_8\text{-BTBT}$ は透明な薄膜になるので、Fig.1 の写真では見えないが、赤い破線内の領域に半導体薄膜が形成されている。作製した OTFT は暗所・大気下で p 型 FET 動作を示し (Fig.2)、電子写真プリントドエレクトロニクスによる Ag 電極を用いた OTFT で初めて FET 動作を実証した。本研究は特許 7640063 号および 6731624、I703746 に基づいて実施されています。本研究は JST の A-STEP (JPMJTM22B3) の支援のもとで遂行されました。

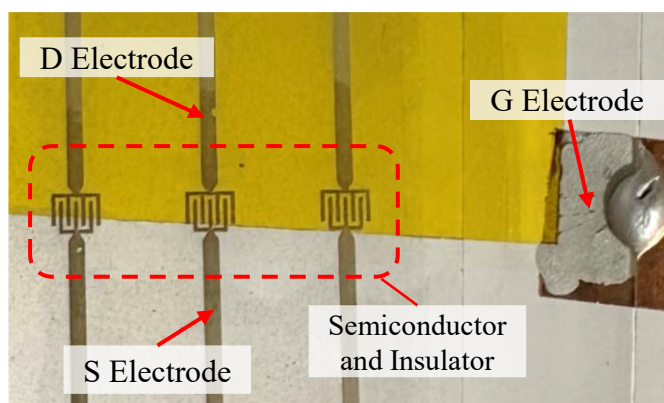


Fig. 1 作製した OTFT の全体像

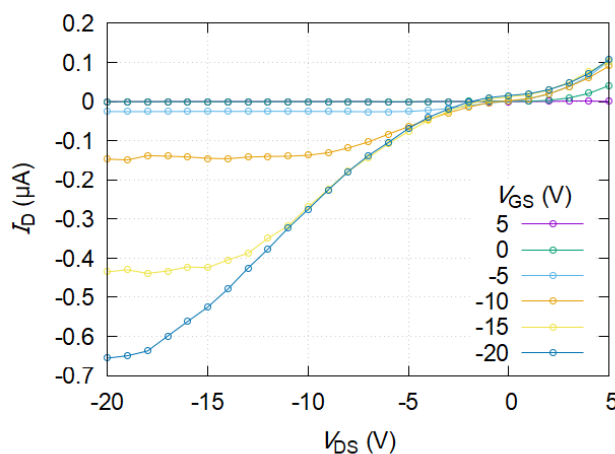


Fig. 2 作製した OTFT の出力特性

[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).

ジナフトチエノチオフェンを用いた有機フローティングゲートメモリの電荷蓄積特性に対する可溶性フラーレン添加の効果

Effect of adding soluble fullerene derivatives on the charge storage characteristics of organic floating-gate memory using dinaphthothienothiophene

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

○山崎 蛍太¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, RIMED, Osaka Metropolitan Univ.², RISA, Ritsumeikan Univ.³

○Keita Yamazaki¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3}, Takashi Nagase^{1,2}

E-mail: sr25629y@st.omu.ac.jp

1. 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を利用することで溶液プロセスによって有機フローティングゲート (FG) 層を有する OFET メモリを作製し、青色光照射下で大きな閾値電圧シフト (V_{th} 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]。また、有機半導体層に dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) を用いたメモリを赤色光照射下で動作させた際にはイメージセンサの画像の前処理に適したシナプス特性を示すことを明らかにした[2,3]。本研究では、図 1(a) に示す DNTT メモリにおいて、有機 FG 層への可溶性フラーレン誘導体 (PCBM、ICBA 等) の添加効果を調べ、正孔蓄積に起因したメモリ動作が得られることが分かったので報告する。

2. 結果および考察

図 1(b) に示す様に、重量比 80:20 の PMMA:TIPS-ペンタセンの混合膜 (有機 FG 層) に用いた DNTT メモリでは良好な立ち上がりを示す伝達特性が得られるが、赤色 LED 光 (660 nm、1 mW/cm²) の照射下の書込みでは殆ど V_{th} シフトを示さない。一方、有機 FG 層に少量の可溶性フラーレンを混合した際には赤色光照射下の V_{th} シフト量が増加し (図 1(c) 及び 1(d))、更に負電圧を印加した際に負側への V_{th} シフトが現れ、特に ICBA を混合した際には 20 V 程度の大きな値が得られることが分かった。これは TIPS-ペンタセンから成るフローティングゲートに正孔が蓄積されていることを意味しており、ICBA の良好な正孔輸送特性に起因したものと考えられる。このような正孔蓄積特性は両極性有機半導体を用いたメモリでは観測されており、メモリ素子の直列接続による NAND 型メモリの作製[4]や正孔蓄積によるシナプスデバイスへの応用が期待できる。

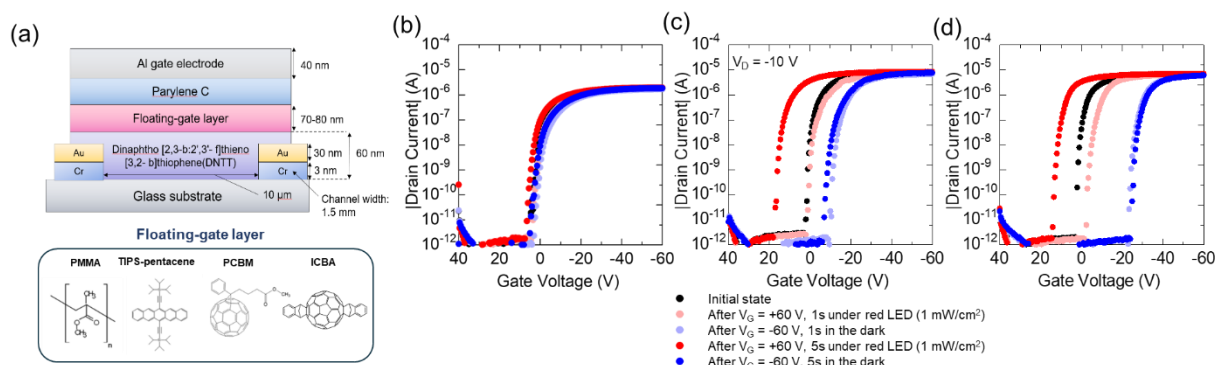


Fig 1. (a) Structure of top-gate DNTT FET memory. Transfer characteristics of DNTT FET memory using organic floating-gate layers composed of (b) PMMA:TIPS-pentacene (80:20), (c) PMMA:TIPS-pentacene:PCBM (80:17:3), and (d) PMMA:TIPS-pentacene:ICBA (80:17:3).

参考文献 [1] F. Shiono *et al.*, Org. Electron. **67**, 109 (2019). [2] 服部他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 11-072 (2023). [3] 服部他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 11-282 (2024). [4] M. Higashinakaya *et al.*, Proceedings of the International Display Workshops **27**, 882 (2020).

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。

MR-TADF 材料を活用した発電可能な OLED の特性向上

Performance Enhancement of Power-Generating OLEDs Utilizing MR-TADF Materials

東理大¹, NHK 技研², 千葉大先進³, 千葉大 MCRC⁴, 京都大⁵○庄司陽翔¹, 大野 拓², 佐々木 翼², 岡田 拓也², 青木優歩¹, 深川 弘彦^{3,4}, 畠山 琢次⁵, 清水 貴央^{1,2}Tokyo Univ. of Science¹, NHK Sci. & Tech. Res. Labs.², CFS³, MCRC⁴, Kyoto Univ⁵○H.Shoji¹, T. Oono², T. Sasaki², T. Okada², Y.Aoki¹, H. Fukagawa³, T.Hatakeyama⁵, T. Shimizu^{1,2}E-mail: 1225536@ed.tus.ac.jp

【序論】発電機能を有する有機 EL(発電 OLED) は、環境光下での電力回収や、バッテリー消費の抑制を目的とした省電力デバイスの実現の可能性を持っている。このようなデバイスは Donor 分子及び Acceptor 分子によって形成される電荷移動 (Charge-Transfer : CT) 励起子を介した過程により、発光と発電を両立している^[1]。先行研究では、紫外~可視光吸収を持つ材料を Donor とした PN 接合型デバイスにより、両機能の切り替えが可能であることが示されている^[2]が、CT 状態における非輻射失活の寄与が大きく、発光効率が著しく低下することが課題であった。一般的に、エネルギーギャップ則により CT 状態の発光エネルギー(${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$)が高いほど非輻射失活を抑えることが可能である^[3]が、一方で青色~緑色発光といった ${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$ が大きい領域では、Fig1.(a)に示すような材料の三重項エネルギー(${}^3\text{LE}_{\text{D}}$)を経由する非輻射失活経路の影響も大きいことが予想される^[4]。そこで本研究では、 ${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$ から ${}^3\text{LE}_{\text{D}}$ へのエネルギー移動を防ぐ、高い三重項を持つ Donor 材料として多重共鳴型熱活性化遅延蛍光(MR-TADF) 材料を導入した。MR-TADF 材料を採用することにより、高い三重項エネルギー(${}^3\text{LE}_{\text{MR D}}$)による発光効率の向上に加え、 $\pi-\pi^*$ 遷移による高い吸収強度を活かした発電性能も期待できる。本研究では、先行研究で用いられた Donor 材料及びいくつかの MR-TADF 材料に対して、異なる電子親和力(EA)を持つ Acceptor 材料を組み合わせることで ${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$ を変化させ、 ${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$ が混合層の PLQY(Photo-Luminescence Quantum Yield)に影響を与える因子を解析した。得られた知見に基づき、Donor/Acceptor の組み合わせ及び素子構造を最適化することで、発光および発電の両性能において高い効率を示す素子を実現したので報告する。

【実験】MR-TADF Donor 材料に対して、電子親和力(EA)や光学特性の異なる 6 種の Acceptor 材料を組み合わせ、CT 発光がみられる系において混合層の PLQY を測定した。従来の PN 接合デバイスに加え、PN 界面にバルクヘテロ接合(共蒸着) 層を差し込んだデバイス(Anode/HIL/Donor/Bulk hetero layer/Acceptor/EIL/Cathode)を作製し、発光及び発電特性を比較した。Donor 及び Acceptor 材料は真空蒸着法を用いて製膜した。

【結果】Fig1.(b)に従来の Donor 材料及び本研究で用いた MR-TADF 材料の一部における混合層の PLQY の ${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$ 依存性を示す。どちらも ${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$ が大きくなるとエネルギーギャップ則に従って PLQY は増加するものの、従来の Donor 材料では PLQY の値は非常に小さくなっているのに対し、MR 材料では 60%を超える比較的高い PLQY が得られた。このことから、MR-TADF の高い三重項エネルギーは大きな ${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$ に対しても、励起子の非輻射失活経路を効果的に抑制可能であるといえる。さらに、移動度の高い Acceptor 材料と組み合わせることにより、発光における外部量子効率 (EQE) は 6.5%、発電における変換効率 (PCE) が 0.52%、という高効率なデバイスを得た。このことから、高い三重項エネルギーと強い光吸収を持つ MR-TADF 材料の導入は、発電 OLED の設計において非常に有用であることが示された。他の MR-TADF 材料やデバイス特性、Acceptor 材料の三重項エネルギーが及ぼす影響の詳細については当日報告する。

[1] S. Engmann *et al.*, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 227

[2] 青木悠佑ほか, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 19a-C302-1

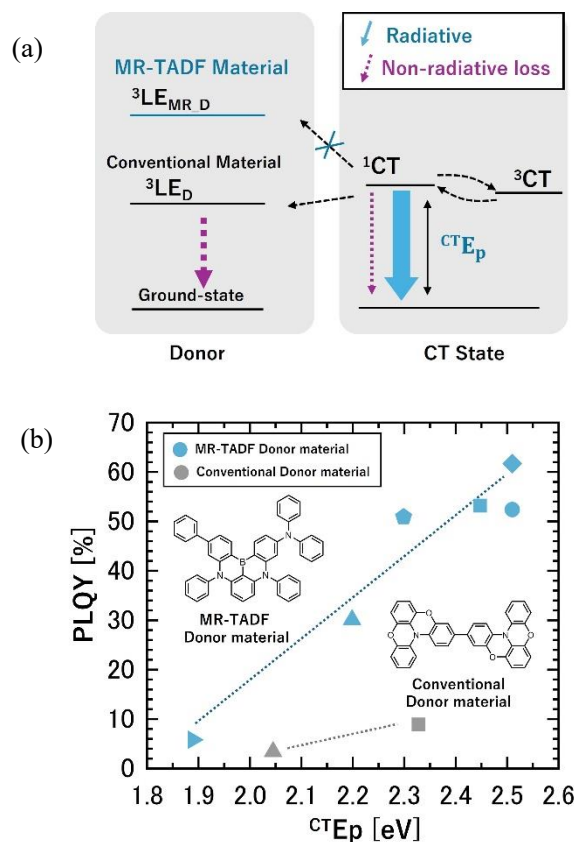
[3] R. Englman and J. Jortner, *Mol. Phys.*, 1970, **18**, 145 -164[4] Peisen Yuan, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 5721721

Fig1. (a) Approach to reduce non-radiative process in this study (b) PLQY dependence of ${}^{\text{CT}}E_{\text{p}}$ on various acceptor materials for MR-TADF Donor material and Conventional Donor material

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

[7p-S201-1~19] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[7p-S201-1]

励起子拡散長・電荷生成効率の同時評価法

○中野 恭兵¹、加地 由美子¹、但馬 敬介¹ (1.理研 CEMS)

[7p-S201-2]

DCM-PL法による有機薄膜太陽電池の電荷蓄積挙動とデバイス特性との相関評価

○宮澤 佑騎¹、野口 裕¹ (1.明治大学院理工)

[7p-S201-3]

NiO_x上のカルバゾール誘導体単分子膜の電子準位と分子配向

○(D)赤塚 有杜¹、Garcia Romero David²、Loi Maria Antonietta²、吉田 弘幸^{1,3} (1.千葉大院工、2.University of Groningen、3.千葉大MCRC)

[7p-S201-4]

Grating-coupled Surface Plasmon Resonance Enhancement in Organic Thin-film Solar Cells

○(M2)Thanapol Khamhla^{1,2}、Kanet Wongravee²、Sachiko Jonai¹、Kazunari Shinbo¹、Sanong Ekgasit²、Akira Baba¹ (1.Niigata Univ., 2.Chulalongkorn Univ.)

[7p-S201-5]

ELデバイスに向けたCsPbBr₃薄膜のレーザー蒸着プロセス

熊谷 龍之介¹、小口 廉¹、太宰 卓朗¹、佐藤 利弘²、鯉沼 秀臣³、加藤 隆二¹、○高橋 竜太¹ (1.日大工、2.VP、3.SCT)

[7p-S201-6]

Biハライド系太陽電池の高効率化に向けた電荷輸送層の検討

○(M2)塩見 浩人¹、原 康祐¹、Aditya Wahyu Anugrah¹、來福 至²、河西 秀典¹、浦岡 行治¹ (1.奈良先端大、2.青山大)

[7p-S201-7]

Tuning the energy band gap of formamidinium lead iodide quantum dots

○Svrcek Vladimir¹、McDonald Calum¹、Mierzaaihemaiti Abuduhebaier¹、Mariotti Davide²、Takuya Matsui¹ (1.National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),, 2.University of Strathclyde, U.K.)

[7p-S201-8]

Response Time of Quasi-2-dimensional Epitaxially Connected Quantum Dots Superlattice Photodetectors

○(D)Dadan Suhendar¹、Chisa Nishiyama¹、Ricky Dwi Septianto^{2,1}、Satria Zulkarnaen Bisri^{1,2} (1.Tokyo University of Agriculture and Technology, 2.RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS))

[7p-S201-9]

High-Performance Photodetectors of Phase-Pure AgBiS₂ Nanocrystals

○(M2)Fidya Mawaddah¹、Dadan Suhendar¹、Yuta Tanaka¹、Keishi Kitada¹、Toshiki Shimizu¹、Hiroki Minoda¹、Satria Zulkarnaen Bisri¹ (1.Tokyo Univ. Agri. & Tech.)

[7p-S201-10]

気固相反応による高品質SbSI薄膜とパッシベーション手法の開発

○村山 彰祐¹、西久保 綾佑¹、佐伯 昭紀¹ (1.阪大院工)

[7p-S201-11]

[第58回講演奨励賞受賞記念講演] 減圧乾燥法による基板の大きさや濡れ性の影響を受けにくいスズペロブスカイト成膜手法の開発

○原田 布由樹¹、中村 智也¹、Truong Minh-Anh¹、Murdey Richard¹、若宮 淳志¹ (1.京大化研)

[7p-S201-12]

Universal, Stoichiometrically-Neutral Pseudo-Halide Additives for Suppressed Halide Segregation in Wide Bandgap Perovskite Solar Cells

○(D)Aly Aly¹、Richard Murdey¹、Wan Linbo¹、Minh Anh Truong¹、Tomoya Nakamura¹、Atsushi Wakamiya¹ (1.Kyoto University)

[7p-S201-13]

ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層におけるフラーレン優位性の要因

○戸崎 椋太¹、岩澤 柁人²、赤塚 有杜¹、吉田 弘幸^{1,3} (1.千葉大院工、2.(株)日産化学、3.千葉大MCRC)

[7p-S201-14]

スルホニウム塩を界面修飾に用いた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

○渡辺 陽太¹、金子 慎太郎¹、陳 奕舟¹、佐藤 睦¹、楊 彦秋¹、下位 幸弘^{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)

[7p-S201-15]

自動成膜システムによるペロブスカイト太陽電池の再現性向上及びベイズ最適化による組成・プロセス条件の最適化

○江口 直人¹、深澤 太郎¹、神田 広之¹、山本 晃平¹、Santa Mondal¹、三宅 隆¹、村上 拓郎¹ (1.産業技術総合研究所)

[7p-S201-16]

金属吸着材を使用したペロブスカイト太陽電池からのPbおよび有価金属回収

○(D)矢澤 児海¹、Shahiduzzaman Md^{1,2}、中原 悠吾¹、黄 国宏¹、眞塩 麻彩実¹、西村 達也¹、中野 正浩¹、辛川 誠^{1,2}、Nunzi Jean Michel²、前田 勝浩¹、長谷川 浩¹、當摩 哲也^{1,2} (1.金大院自然、2.NanoMaRi)

[7p-S201-17]

Unveiling the Impact of RbX (X = I, Br, Cl) Intercalation on the Stability and Performance of MAPbI₃-Based Perovskite Solar Cells

○(DC)Neng Hani Handayani¹、Md. Shahiduzzaman¹、Masahiro Nakano¹、Makoto Karakawa¹、Koji Tomita²、Jean Michel Nunzi¹、Tetsuya Taima¹ (1.Kanazawa Univ., 2.Tokai Univ.)

[7p-S201-18]

TiCl₄水溶液を用いたペロブスカイト太陽電池用TiO₂電子輸送膜の開発

○張 乃偉¹、Shahiduzzaman Md.^{1,2}、杉山 博則¹、中野 正浩¹、辛川 誠^{1,2}、Nunzi J. M.²、落合 三三³、兼平 真悟³、當摩 哲也^{1,2} (1.金沢大、2.NanoMaRi、3.株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ)

[7p-S201-19]

Cesium Halide-Gradient Intercalation Stabilized Perovskite Solar Cells

○(DC)YUE FENG¹、Md. Shahiduzzaman¹、Neng Hani Handayani¹、Peng Liu¹、Masahiro Nakano¹、Makoto Karakawa¹、Jean-Michel Nunzi¹、Yoshinori Kimoto²、Takuya Kato²、Hiroaki Nakamura²、

Tetsuya Taima¹ (1.Kanazawa Univ., 2.Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

励起子拡散長・電荷生成効率の同時評価法

Simultaneous evaluation of exciton diffusion length and charge generation yield

理研 CEMS, ○中野 恭兵, 加地 由美子, 但馬 敬介

RIKEN CEMS, ○Kyohei Nakano, Yumiko Kaji, Keisuke Tajima

E-mail: kyohei.nakano@riken.jp

有機半導体中の励起子拡散長 (L_D) はその重要性に反して評価されることの少ない物性値である。本研究では平面積層ヘテロ構造を利用して L_D を評価する手法を報告する。本手法は、拡散長と同時にヘテロ界面での電荷生成効率も評価できる利点がある。

評価に用いる素子構造は、アクセプタ薄膜の上にドナー薄膜を積層したヘテロ構造である。まず素子を構成するすべての材料の光学定数 (n, k) を角度可変分光エリプソメトリーで決定し、光学シミュレーションで素子内部の光吸収プロファイルを数値計算する。得られた光吸収プロファイルを使い、1次元の拡散方程式を解くことでヘテロ界面に到達する励起子フラックスが計算できる。この計算をドナー・アクセプタ層の L_D 値をそれぞれ 1~50 nm の範囲で 1 nm ステップで変化させて繰り返す。励起子フラックス×電荷生成効率=EQE であることを利用して、実測したEQEスペクトルを一番良く説明する L_D と電荷生成効率を探す、というのが本評価法のアルゴリズムである。

Figure 1 が本研究で評価したドナー、アクセプタ材料の L_D である。各材料について膜厚の異なる3つのデバイスを用いて評価を行い、 L_D と電荷生成効率が素子の膜厚に依存しなかったことから、評価結果が妥当であると判断した。Y シリーズ (Y6, L8BO, N3) と呼ばれる非フラーレンアクセプタの L_D は ITIC や IDTBR などのアクセプタよりも長く、Y シリーズが優れた太陽電池特性を示す一つの要因であると考えられる。本手法は時間・労力の面で効率的に有機分子薄膜の L_D を評価できるので、太陽電池用材料のスクリーニングや分子構造と L_D の関連の探求などに有用であると考えられる。

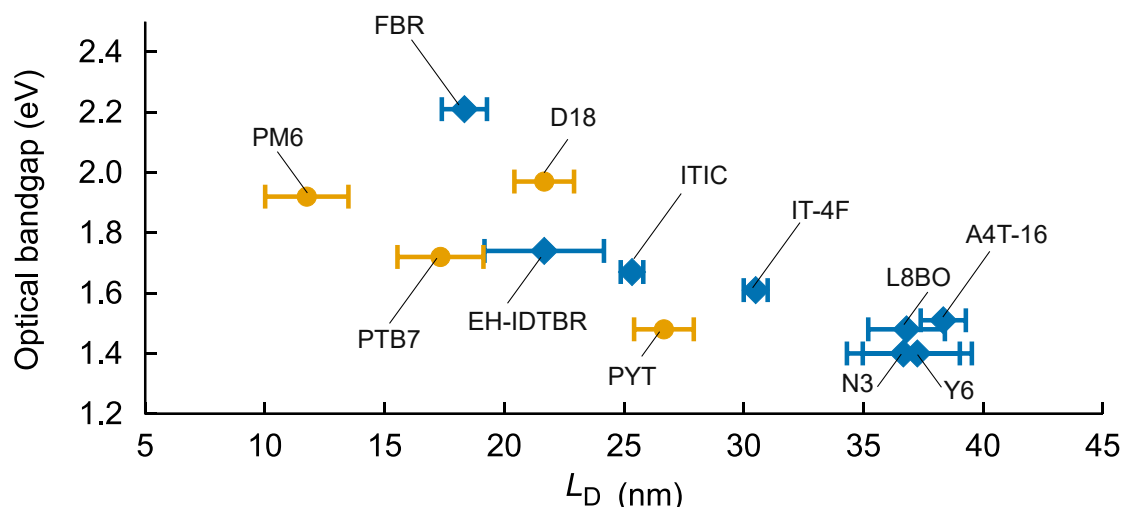


Figure 1. The exciton diffusion length (L_D) of the donor and acceptor materials evaluated in this study.

DCM-PL 法による有機薄膜太陽電池の電荷蓄積挙動とデバイス特性との相関評価 Correlation between charge accumulation behavior and device performance of organic solar cells studied using the DCM-PL method

明治大院理工¹, °宮澤 佑騎¹ 野口 裕¹
Meiji Univ.¹, °Yuki Miyazawa¹, Yutaka Noguchi¹
E-mail: ce241077@meiji.ac.jp

変位電流評価法 (DCM) は、素子に三角波電圧を印加し、その応答電流に含まれる変位電流と実電流を同時に評価することで、電荷注入・蓄積・トラップ特性等、素子内部の電荷挙動と素子特性との相関を解析することができる手法である。我々は、DCM と光励起発光 (PL) 強度を同時測定する DCM-PL 法を提案し、有機 EL 素子における励起子-電荷消光 (EPQ) 特性の評価に有用であることを示してきた [1-3]。本研究では、DCM-PL 法を有機薄膜太陽電池に適用し、電荷蓄積や EPQ などのエネルギー変換効率損失機構の解析を試みた。

光電変換層に P3HT:PCBM (1:1) 混合膜を用いたバルクヘテロ接合型有機太陽電池を作製し、DCM-PL 法によりその特性を評価した (Fig.1a)。Fig.1b に、三角波電圧の掃引速度 200 V/s にて測定された DCM 特性を示した。励起光波長を 520 nm とし、相対的な照射強度を変化させた。光電子増倍管を用いて 550 nm 以上の PL 光強度を測定した。Fig.1c, d は、DCM 特性から分離した実電流と変位電流特性である。Fig.1d に、同時に測定した PL 強度特性を示した。

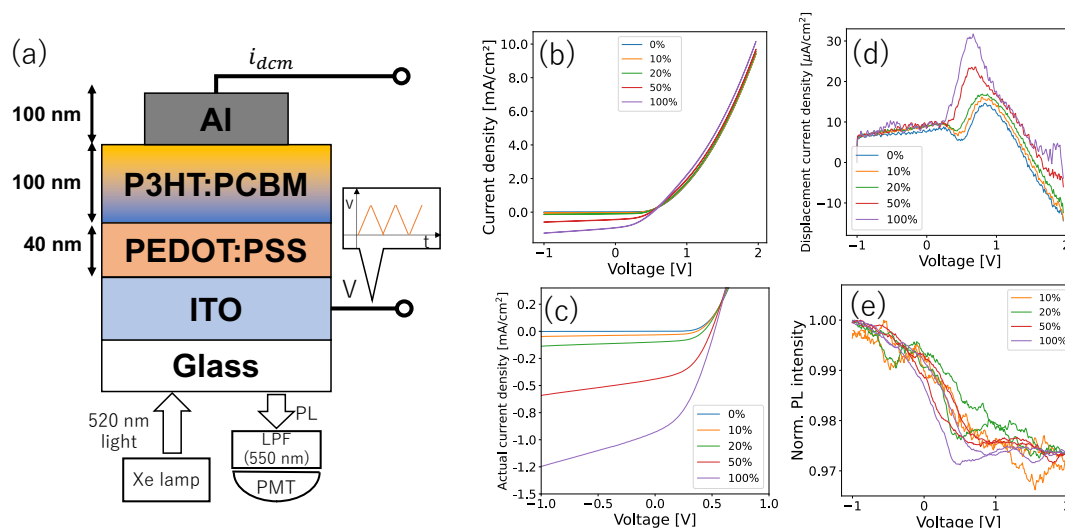


Fig. 1. (a) Schematic of device structure and experimental setup for DCM-PL measurements. (b) DCM curves. (c) Actual and (d) displacement current densities derived from the DCM curves. (e) Normalized PL intensity curves.

Fig.1c, d より電流-電圧特性と静電容量-電圧特性が同時に評価できたことがわかる。変位電流特性には、開放電圧 (約 0.6 V) 付近に明瞭なピークが観測され、その大きさは励起光強度に伴って増大した。この挙動は、デバイス内部に生成したキャリアの蓄積傾向を反映していると考えられ、実電流特性から見積もられたフィルファクターと負の相関を示した。一方、PL 強度特性は印加電圧に伴い減少するが、開放電圧付近で減少傾向は緩和した。素子内部の電荷蓄積が PL 消光を引き起こしている可能性が考えられるが、励起光強度に対する依存性は小さく、変位電流特性とは傾向が異なる。PL に寄与する励起子周辺の局所的な電荷分布を反映したものと考えられる。

参考文献

- [1] Y. Noguchi, K. Ninomiya, and K. Sato, J. Phys. Chem. C 126, 18520 (2022)
- [2] M. Takeda, A. Hofmann, W. Brütting, Y. Noguchi, Adv. Electron. Mater. 11, 2400788 (2025).
- [3] S. Nakano, Y. Noguchi, ACS Appl. Electron. Mater. 7, 4182 (2025).

NiOx 上のカルバゾール誘導体単分子膜の電子準位と分子配向

Energy Levels and Molecular Orientation of Carbazole Derivative Monolayers on NiOx

千葉大院工¹, University of Groningen², 千葉大 MCRC³

赤塚有杜¹, David Garcia Romero², Maria Antonietta Loi², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Univ. of Groningen²

Aruto Akatsuka¹, David Garcia Romero², Maria Antonietta Loi², Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: aruto830@chiba-u.jp

近年、逆型ペロブスカイト太陽電池の正孔回収層に、安定性や導電性、光透過性が高いことから、カルバゾール誘導体の単分子膜 (HCM) が注目されている^[1]。我々は、電極/HCM/ペロブスカイト層の界面電子準位接続モデルを構築し、未解明であった、HCM 分子の違いによる太陽電池性能の違いを説明することに成功した^[2]。このモデルでは、HCM とペロブスカイト層の仕事関数

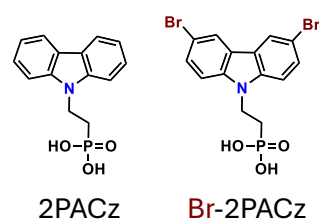


Fig.1 Molecular structures of 2PACz and Br-2PACz

(WF) とイオン化エネルギー (IE) により界面電子準位接続が決定される。このうち、HCM の WF は、電極の WF と HCM の作る界面電気二重層により決まる^[2]。電極に ITO を選択した場合には、この電気二重層の大きさは、孤立分子の双極子モーメント、分子配向、吸着密度で決まった。しかし、電極に NiOx を選択した場合には、分子の吸着密度によらず、HCM の WF が一定になる結果が得られたので、報告する。

ITO と ITO 上に成膜した NiOx を基板として、2PACz と Br-2PACz (Fig.1) を成膜した。Fig.2 は紫外光電子分光法 (UPS) によって測定した吸着密度の異なる 2PACz のエネルギーダイアグラムである。ITO 上では、分子の吸着密度の増加に伴い、WF が 3.89 eV から 5.34 eV に増加した。一方で、NiOx 上

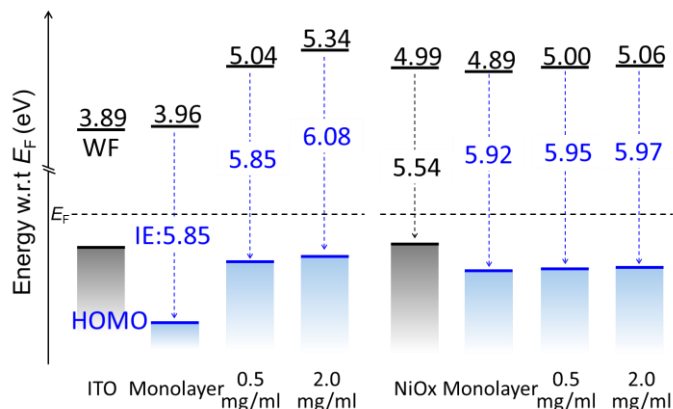


Fig.2 Energy level diagram of 2PACz on ITO and NiOx

WF が NiOx の WF 5 eV と同程度であった。どちらの場合でも、IE は、ほぼ一定だった。

このように、2PACz の吸着によって WF が変化しない要因として、(1) NiOx 上では HCM の分子配向がランダムである、(2) NiOx の表面欠陥準位に HCM のフェルミ準位のピン止めされている、(3) NiOx と HCM の界面で電子移動による双極子の生成が考えられる。(1)は、UPS と準安定励起原子電子分光法を用いた分子配向の測定より、NiOx 上の 2PACz は、ITO 上と比較して、よりランダムに配向していた。(2)や(3)についても、現在、検証を進めている。

[1] V. Getautis, S. Albrecht, et al., *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1801892.

[2] A. Akatsuka, M. A. Truong, A. Wakamiya, G. Kapil, S. Hayase, H. Yoshida, submitted

Grating-coupled Surface Plasmon Resonance Enhancement in Organic Thin-film Solar Cells

Niigata Univ.¹, Chulalongkorn Univ.², [○] Thanapol Khamhla^{1,2}, Kanet Wongravee², Sachiko Jonai¹,

Kazunari Shinbo¹, Sanong Ekgasit², and Akira Baba¹

E-mail: ababa@eng.niigata-u.ac.jp

The light-trapping strategies are crucially required in organic solar cells where the thickness of active layer is extremely low, limiting their light absorption and lead to poor performance. In the recent year, there have been increasing interest in plasmonic enhancement to increase absorption of active layer by enhancing electromagnetic field intensity. Grating-coupled surface plasmon resonance (GCSPR) from periodic metal surface is promising approach to improve absorption by enhancing electromagnetic fields near the metal–dielectric interface. [1] In this work, we systematically investigate the effect of plasmonic enhancement from grating metal back reflector electrode on absorption of active layer in inverted OSCs.

Grating structures have been intensively studied to increase absorption of active layer via GCSPR effect which couples with incident light and hence traps more incident light in the structure[2, 3]. Figure 1a shows ratio of reflectivity under p- and s-polarised light. The attenuated reflectivity occurred at 647 nm in presence of grating implies that grating structure couples more incident light into OSCs. Ratio of reflectivity of the actual device aligned well with ones from FDTD simulation and prediction from GCSPR theory. To further investigate enhancement mechanisms, we analysed absorption enhancement in the active layer induced by the grating (Figure 1b). The analysis revealed that not all coupled light contributes to absorption enhancement; only the fraction overlapping with the intrinsic absorption spectrum of the active layer leads to a net increase in absorption. This finding highlights the importance of optimising the grating period to maximise spectral overlap with the active material's absorption. Figure 2 shows simulated electric field distribution of reference and grating device. It reveals enhanced electric field and polarisation dependent behaviour of grating structure. The enhanced electric field at the interface corresponds directly to the increased absorption observed in the active layer.

References

- [1] J. L. Wu *et al.*, ACS Nano, vol. 5, no. 2, pp. 959-67, 2011.
- [2] S. Nootchanat *et al.*, Nanoscale, vol. 9, no. 15, pp. 4963-4971, 2017.
- [3] C. Min, J. Li *et al.*, Applied Physics Letters, vol. 96, no. 13, 2010.

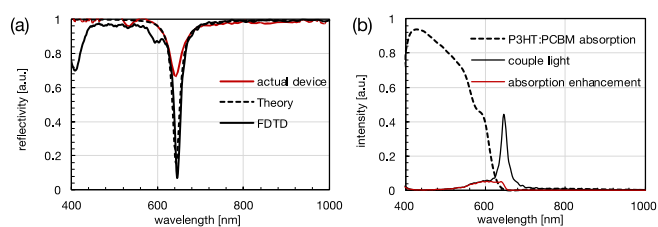


Figure 1. (a) Reflectance curves obtained from experiment, FDTD, and GCSPR theory, (b) Coupled light, absorption enhancement, and the original absorption of P3HT:PCBM.

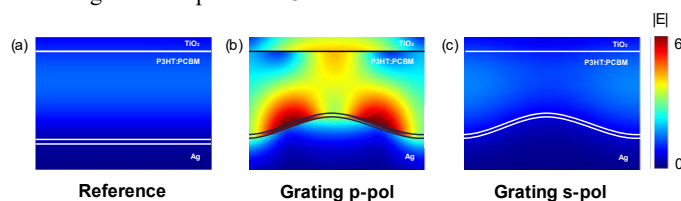


Figure 2. Simulated electric field intensity distribution in of (a) reference device, grating device under (b) p-, and (c) s-polarised light

EL デバイスに向けた CsPbBr₃ 薄膜のレーザー蒸着プロセス

Laser Ablation Process of CsPbBr₃ films for EL devices

日大工¹, VP², SCT³ (M)熊谷 龍之介¹, (M)小口 廉¹, (PD)太宰 卓朗¹,

佐藤 利弘², 鯉沼 秀臣³, 加藤 隆二¹, [○]高橋 竜太¹

Nihon Univ.¹, VP², SCT³, R. Kumagai¹, R. Koguchi¹, T. Dazai¹,

T. Sato², H. Koinuma³, R. Katoh¹, [○]R. Takahashi¹

E-mail: takahashi.ryota@nihon-u.ac.jp

ペロブスカイト材料を用いた太陽電池や EL 素子は酸化物の電子輸送層、ハライド材料の発電層（発光層）、有機材料のホール輸送層から構成され、多種多様な材料を組み合わせたヘテロ構造を作製しなければならない。異種ヘテロ構造の作製に適した真空薄膜合成手法として、紫外光¹や赤外光²を用いたレーザー蒸着手法があり、本研究では各材料に適したレーザーを選択し、ペロブスカイト材料の1つである CsPbBr₃ 薄膜を用いた EL 素子の作製を行った。

CsPbBr₃ 薄膜の作製には紫外光（266 nm）のパルスレーザーを使用した（図 1 a）。レーザーの照射に耐えるターゲット材料として、逆温度結晶化法により合成した CsPbBr₃ 単結晶を用いた。この単結晶を真空中でアブレーションし、高温に加熱した α -Al₂O₃(0001)基板上に CsPbBr₃ 薄膜を堆積した。EL デバイスを作製する際は、ITO/ガラス基板上に CsPbBr₃ 薄膜を電子輸送層の Mg_{0.3}Zn_{0.7}O 薄膜¹とホール輸送層の α -NPD で挟み込んだヘテロ構造をレーザー蒸着で作製した。

最適温度である 200 °Cで堆積した CsPbBr₃ 薄膜を時間分解マイクロ波伝導度測定したところ、ターゲット材料に用いた単結晶の測定結果と同様に、10 μ s を超える長いフォトキャリアの寿命値を計測することができた（図 1 b）。無輻射再結合の原因となる欠陥生成が抑制され、高い結晶性を有する薄膜を作製することができた。この蒸着プロセスを EL デバイスの作製に応用したところ、バンドギャップに相当する 2.3 eV に相当する 524 nm において強く発光する EL デバイスの作製に成功した。[謝辞] 本研究の一部は、日本大学 SDGs 研究プロジェクト（24SDG02）、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度（JPJ004596）の支援を受けたものである。

1. R. Takahashi et al. *J. Appl. Phys.* **131**. 175302 (2022)

2. T. Dazai, R. Takahashi et al, *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**. 3965 (2023)

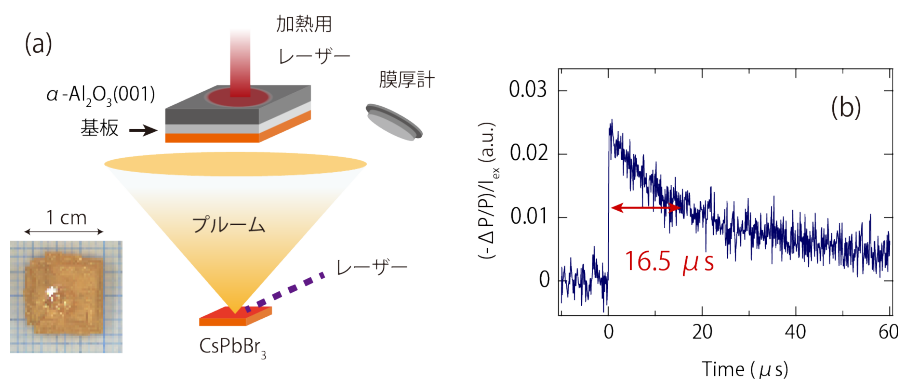


図 1 (a) レーザー蒸着プロセスとターゲット材料(単結晶)の写真

(b) 時間分解マイクロ波伝導度測定の結果

Bi ハライド系太陽電池の高効率化に向けた電荷輸送層の検討

Investigation of charge transport layer for improving the efficiency of Bi halide solar cells
奈良先端大¹, 青山学院大² ◯塩見 浩人¹, 原 康祐¹, Aditya Wahyu Anugrah¹, 来福 至²,
河西 秀典¹, 浦岡 行治¹

NAIST¹, Aoyama Gakuin Univ², ◯Hiroto Shiomi¹, Kosuke O. Hara¹,
Aditya Wahyu Anugrah¹, Itaru Raifuku², Hidenori Kawanishi¹, Yukiharu Uraoka¹

E-mail: hara.kosuke@naist.ac.jp, shiomi.hiroto.sg5@naist.ac.jp

1. 背景・目的

ペロブスカイト太陽電池は、作製プロセスが容易で優れた光電変換特性を示す一方、高効率なものは光吸収層に有毒な Pb を含んでいる。そこで Pb の代替として Bi を含むハライド系材料が注目されている。Bi は Pb と同程度の有効イオン半径をもち、環境負荷が小さいため光吸収材料として有望である^[1]。しかし BiI₃ はバンドギャップ(E_g)が 1.75 eV^[2]と大きく、高効率化が困難である。最近 BiI₃ に CsI および SnI₂ を添加することで、バンドギャップが太陽電池に適した 1.41 eV まで減少すると報告された。しかし、デバイス構造は最適化されておらず、エネルギー変換効率(PCE)は最大で 0.113 %^[2]と低い。本研究では、CsI および SnI₂ を導入した Bi ハライド系太陽電池の高効率化に向け、正孔輸送層(HTL)、電子輸送層(ETL)のバンド端準位が PCE に与える影響をデバイスシミュレーションによって調査した。

2. 研究方法

前面に ETL、裏面に HTL を配置し、光吸収層には CsI および SnI₂ の添加量が異なる 3 種類の BiI₃ を想定したダブルヘテロ接合型のデバイスを対象とした。光吸収層の材料特性には Aditya 氏らの報告値^[2]を用いた。HTL、ETL は仮想的な材料モデルとし、 E_g 、イオン化ポテンシャル(IP)、電子親和力(EA)を変化させ、それ以外の物性値は基本的に光吸収層と同一と仮定した。光吸収係数は、バンドギャップ以上の光に対しては 10^4 cm^{-1} または 10^5 cm^{-1} 、それ以下では 0 cm^{-1} と設定した。シミュレーションには wxAMPS を用いて、HTL または ETL の E_g およびバンド端準位(CBM、VBM)と PCE との関係を解析した。

3. 結果・考察

HTL の E_g 、HTL の IP、ETL の E_g 、ETL の EA をそれぞれ変化させたときの PCE の変化の様子を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (b)より HTL の IP が高いと PCE は下がることが分かる。これは HTL 吸収層界面でエネルギー障壁が発生しホール輸送が阻害されるためである。また、Fig. 1 (d)より、ETL の EA が高いと PCE は低下することが分かる。これは光吸収層の CBM が前面に向かって上昇するバンド曲がりが生じ、電子輸送が妨げられるためである。また、Fig. 1(c)から $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ の場合、PCE の飽和する閾値が高くなることが分かる。これは光吸収係数が大きいほど ETL で過剰キャリアが発生しやすく、それが表面再結合により消失するためである。Fig. 1(a)では光吸収係数の違いによる PCE の変化は見られないが、これは光吸収層を通過した低エネルギーの光のみが HTL に到達するためである。Fig. 1 の結果と先行研究のデバイス^[2] (HTL : Spiro-OMeTAD、ETL : TiO₂)を比較すると、先行研究では HTL、ETL のエネルギー準位が最適ではなかったことが示唆された。以上より光吸収層から効率的なキャリア輸送が可能なエネルギー準位を持つ HTL、ETL 材料の探索が、BiI₃ 系太陽電池の発電効率向上において重要である。

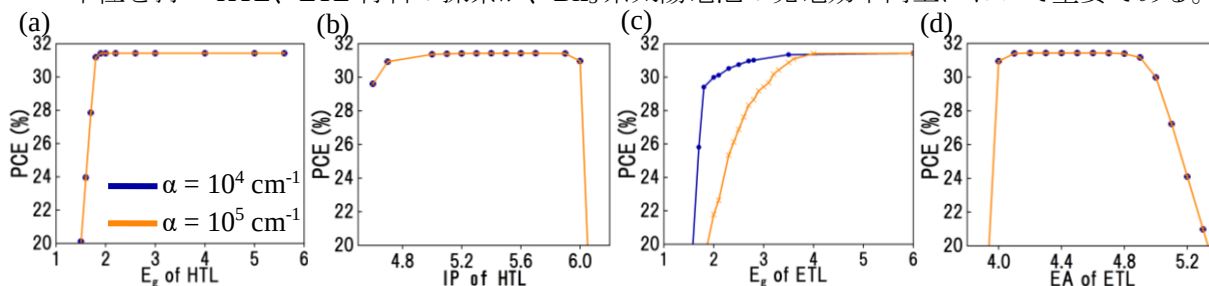


Fig. 1 Simulation results of PCE variations with respect to E_g of HTL, IP of HTL, E_g of ETL, and EA of ETL.

[1] M. R. Chetyrkina et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **252**, 112177 (2023)

[2] A. W. Anugrah et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **58**, 105106 (2025)

Tuning the energy band gap of formamidinium lead iodide quantum dots.

Vladimir Svrcek^{1*}, Calum McDonald¹, Abduheber Mirzehmet¹, Davide Mariotti², Takuya Matsui¹

¹Renewable Energy Advanced Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan

²Department of Design, Manufacturing & Engineering Management, University of Strathclyde, U.K.

E-mail: vladimir.svrcek@aist.go.jp

Formamidinium lead iodide quantum dots (FAPI QDs) shown great promise for single-junction solar cells, achieving power conversion efficiencies above 19%. For multi-junction cells targeting over 50% efficiency and energy-graded absorption layers, precise bandgap tuning is essential for optimal spectral matching. One strategy involves inducing quantum confinement by reducing QD size; however, this approach poses significant challenges. Small FAPI QDs are prone to phase instability, often converting to the non-perovskite δ -phase, and they exhibit a higher density of surface defects and non-radiative recombination losses. Moreover, due to weak confinement effects, significant bandgap shifts require extremely small and typically unstable QDs.

To overcome these limitations, we explored the incorporation of magnesium bromide (MgBr_2), sodium iodide (NaI) and tin acetate (SnAc) as precursors in the synthesis of FAPI QDs. This strategy enabled effective bandgap tuning, with room-temperature photoluminescence maxima and energy gaps ranging from 1.50 eV (FAPI + SnAc QDs) and 1.61 eV (pure FAPI) to 1.97 eV and 2.06 eV (FAPI + MgBr), reaching up to 2.21 eV with the combined addition of MgBr_2 and NaI . We confirmed that NaI incorporation contributes to bandgap widening in both pure FAPI QDs and MgBr -doped variants. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) revealed an average QD size of approximately 12 nm, suggesting that the observed bandgap changes primarily originate from HOMO–LUMO level shifts rather than quantum confinement. We also investigated QD stability as a function of precursor composition. QDs synthesized with tin acetate showed poor stability, degrading within a few days. In contrast, QDs incorporating NaI and MgBr_2 retained their structural and photophysical properties for several months, demonstrating superior environmental and chemical stability. We successfully fabricated thin-film QD devices, where ligand exchange facilitated the formation of continuous and uniform QD layers. These films are suitable for integration into energy-graded structures when combined with bulk FAPI films. The resulting graded layers were incorporated into single-junction n-i-p solar cells, and the influence of the opening bandgap will be discussed in detail.

Response Time of Quasi-2-dimensional Epitaxially Connected Quantum Dots Superlattice Photodetectors

[○]Dadan Suhendar¹, Chisa Nishiyama¹, Ricky Dwi Septianto^{2,1}, Satria Zulkarnaen Bisri^{1,2}

Tokyo Univ. Agri. & Tech¹, RIKEN CEMS²

E-mail: satria-bisri@go.tuat.ac.jp

Recently, there have been demands for a photodetector that exhibits high performance, a broad working spectral detection range, and a fast response time, suitable for next-generation electronic and optoelectronic applications. Colloidal quantum dots (CQDs) represent the most promising material to address these demands, offering a unique set of properties to tackle many of the vital challenges. The tunable band gaps of CQDs allow for precise control over light detection across a wide range of wavelengths. The discrete energy formation of CQDs may enhance quantum efficiency by potentially enabling multiple exciton generation (MEG) in response to high-energy photons. However, the spatial and energetic disorder within CQD assemblies often leads to low transport mobility properties and significant charge trapping,[1] which often hinders the translation of high quantum efficiency into practical performance, particularly in terms of response time. Instead of merely enhancing the charge mobility of quantum dots, some researchers combine CQDs with high-mobility materials such as graphene or 2D molybdenum disulfide to increase photodetector performance.[2,3] Recently, epitaxially connected quantum dots superlattices (QD-SLs) have been developed, featuring precise control over facet orientation and forming a highly ordered assembly.[4] These QD-SLs potentially minimize energetic disorder and facilitate band-like transport, resulting in significantly enhanced mobility. These QD-SLs also demonstrate the potential for delocalization charge transport due to the potential formation of electronic minibands. While increased transport mobility has potentially improved the responsivity and detectivity of photodetectors,[5] the implications of fast charge transport and reduced disorder for the response time have yet to be clarified.

Here, we present the fast response time of high-performance planar photodetectors built from a monolayer of quasi-2D epitaxially connected PbS quantum dot superlattices (QD-SLs) (Fig. 1a). The monolayer PbS QDSLs were prepared using assembly at liquid/air interfacial method with precise control of selective ligand stripping from the QD facets.[4] The photodetector demonstrates a stable on-off ratio and fast intrinsic rise and decay times (Fig. 1b). Remarkably, the response time of this device is comparable to that of hybrid QD-on-2D material photodetectors. [2,3] It further leverages the merits of PbS QDSL photodetectors, in addition to its high photoresponsivity and detectivity. The observed response time and overall performance can be attributed to the increased charge carrier transport stemming from a high degree of order that might promote the formation of electronic energy minibands. Insights into the impact of electronic delocalization on photocarrier extraction kinetics in this study will be beneficial for optimizing colloidal quantum dot photodetectors for applications that demand high sensitivity and fast optical signal processing, including high-speed imaging, communications, LIDAR systems, and many other ubiquitous technologies.

Reference :

- [1] Y. Xing, et al. ACS Appl. Electron. Mater. 2022, 4, 2, 631–642
- [2] G. Konstantatos, et al. Nature Nanotech 7, 363–368 (2012).
- [3] B. Kundu, et al. Adv. Optical Mater. 2021, 9, 2101378
- [4] R. D. Septianto, S. Z. Bisri, et al. Nat Commun. 14, 2670 (2023)
- [5] The 85th JSAP Autumn Meeting, 2024 [16p-C301-7]

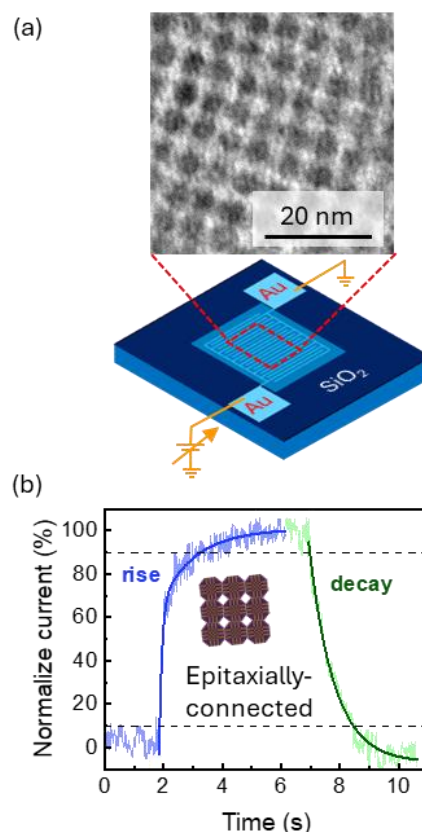


Figure 1. (a) Schematic of the PbS QDSL photodetector. (inset) Transmission electron microscopy image of the QDSL monolayer. (b) The normalized photocurrent under on/off light illumination switchings, from which its operational time responses can be analyzed.

High-Performance Photodetectors of Phase-Pure AgBiS₂ Nanocrystals

°Fidya Azahro Nur Mawaddah, Dadan Suhendar, Yuta Tanaka, Keishi Kitada, Toshiki Shimizu, Hiroki Minoda, and Satria Zulkarnaen Bisri

Tokyo University of Agriculture and Technology

Email: satria-bisri@go.tuat.ac.jp

Colloidal Nanocrystals (NCs) have garnered attention as a promising class of materials for a wide range of applications, including LEDs, displays, solar cells, and photodetectors, validating their versatility. The demand for low-cost, broadband photodetectors has driven the search for non-toxic semiconductor materials compatible with solution processing. AgBiS₂ NCs offer a compelling alternative to lead-, mercury- or cadmium-based compounds due to a broad absorption spectrum in the visible and near-infrared regions. Early studies of AgBiS₂-based solar cells demonstrated a power conversion efficiency (PCE) of 6% [1], with a theoretical potential efficiency exceeding 25% [2], suggesting that this compound is also suitable for high-performance photodetector applications. However, despite this initial promise, the full potential of AgBiS₂ NCs—especially in photodetectors—remains unrealized. Current AgBiS₂-based photodetectors exhibit suboptimal performance, including low responsivity and sensitivity in the visible and NIR range, primarily due to unresolved material challenges. These performance bottlenecks originate from the uncontrolled formation of AgBiS₂ NCs during synthesis, resulting in inconsistent crystal phases and stoichiometries, as well as a limited understanding of their electronic properties, including charge transport [3]. Furthermore, its synthesis chemistry is still underdeveloped – compared with the other compounds. Poor control over kinetics and precursor ratios often results in the formation of impurity phases (e.g., Ag₂S or AgBi₃S₅) [4]. Addressing these challenges through precise materials control represents the key to unlocking high-performance, solution-processed photodetectors.

Here, we demonstrate high-performance photodetectors based on phase-pure AgBiS₂ nanocrystals (NCs). The synthesis and formation control were performed via stoichiometry and synthesis temperature tuning via a one-pot method in an inert glovebox. This method precisely regulated reaction temperature and precursor concentration [5], revealing a clear link between synthesis conditions and nanocrystal phases (**Figure 1a**). Phase-pure AgBiS₂ was confirmed by Rietveld refinement, which also resolved previously ambiguous structural details of the AgBiS₂ NCs (**Figure 1b**). Having high-quality NC products enables the realization of photodetector devices of a few monolayers of AgBiS₂ NC thin film. Through conventional layer-by-layer spin-coating followed by 3-mercaptopropionic acid (3-MPA) ligand exchange, we obtained devices exhibiting remarkably high responsivity and low dark current (**Figure 1c**). This work highlights how synthetic precision serves as the foundation for high-performance AgBiS₂ photodetectors, offering a scalable pathway toward practical applications.

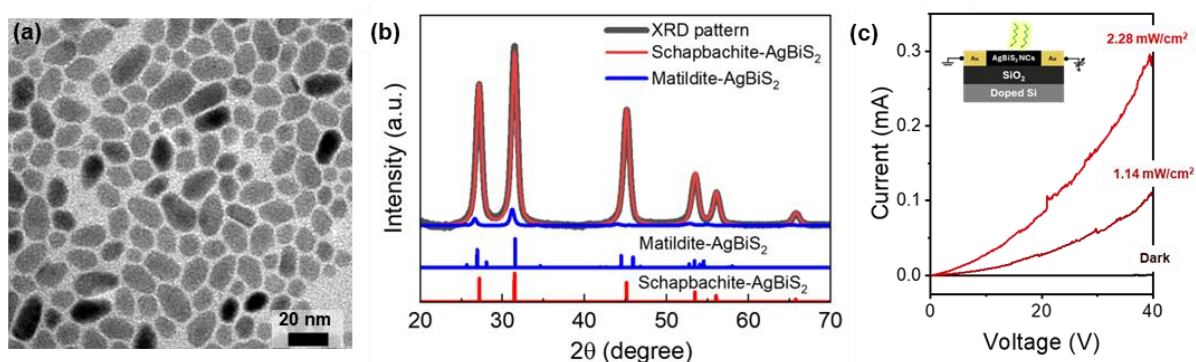


Figure 1 (a) Transmission electron microscopy image of AgBiS₂ NCs, (b) Diffraction spectra of the synthesized product showing a phase-pure AgBiS₂, and (c) I-V characteristics of the AgBiS₂ photodetector under different light conditions.

- [1] M. Bernechea et al., *Nat. Photonics*, 10 (8), 521-525 (2016). [2] Y. Wang, et al., *Nat. Photonics*, 16 (3), 235-241(2022). [3] F. A. N. Mawaddah and S. Z. Bisri. *Nanomaterials*, 14, 1328 (2024). [4] F. A. N. Mawaddah, D. Suhendar, Y. Tanaka, K. Kitada, T. Shimizu, H. Minoda, S. Z. Bisri. *Submitted* (2025). [5] R. Miranti, S.Z. Bisri et al., *J. Phys. Chem. C*, 126, 11, 5323 (2022).

気固相反応による高品質 SbSI 薄膜とパッシベーション手法の開発

Development of high-quality SbSI thin films via vapor-assisted crystallization and passivation techniques

阪大院工, (M2)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

鉛ペロブスカイト太陽電池は高効率と低コスト製造の可能性により注目されているが、鉛の毒性や長期安定性の課題が実用化への障壁となっている。このような背景において、環境適合性と高性能を両立する新規太陽電池材料の探索が急務となっている。鉛の代替元素の一つであり、低毒なアンチモン(Sb)を用いたカルコハライド系材料であるアンチモン—硫黄—ヨウ素(SbSI)は、バンド構造計算から比較的高い電荷移動度が期待され、ワイドギャップ材料 (~2.0 eV) 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](液相析出法による Sb₂S₃ 成膜と SbI₃ 溶液塗布・熱反応を用いた手法)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、溶液プロセスによる非晶質 SbS_xI_y 成膜と SbI₃ 原料ガスとの気固相反応による 2 段階プロセスを開発し、大粒径・高被覆性薄膜の実現に取り組んだ^[2]。上記の気固相反応により SbSI 薄膜を成膜したところ、従来の成膜手法に比べ結晶サイズと被覆性の両方を向上させることに成功した。さらに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)を用いて測定したところ、試料表面から励起光を入射した際の過渡伝導度信号が大幅に向上した。これは SbSI 自体の移動度向上に加え、TiO₂ への高効率な電子輸送を示している。そして、太陽電池素子を作成しそれぞれの評価を行ったところ、変換効率は溶液プロセスが 0.35%、気固相反応では 1.1%の変換効率となった。さらに、SbSI と電子輸送層に CdS、ホール輸送層との界面に MeO-2PACz を導入し、両面をパッシベーションする手法を開拓した。この手法によって界面トラップが抑制され、モルフォロジーが改善されたことで 1.6%の変換効率を達成した(Fig. 2)。

- [1] Y. C. Choi, E. Hwang, D.-H. Kim: APL Mater., **6**, 121108 (2018)
 [2] S. Murayama, R. Nishikubo, T. Kobayashi, A. Saeki: Manuscript submitted.

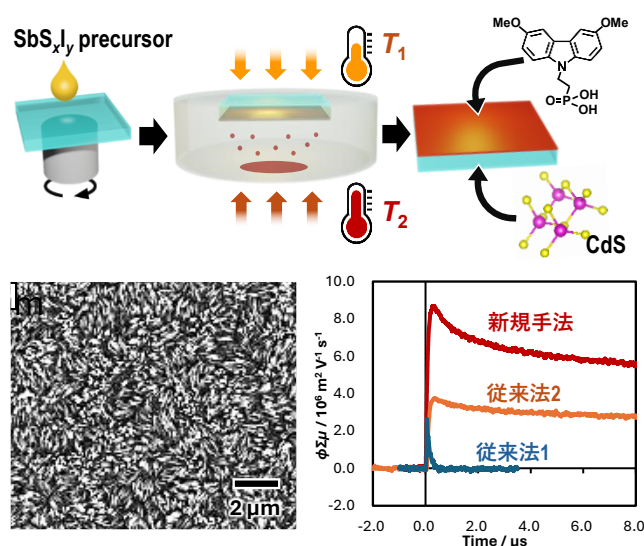


Fig. 1. (upper) Vapor-assisted crystallization method. (left) SEM image of SbSI. (right) TRMC transients.

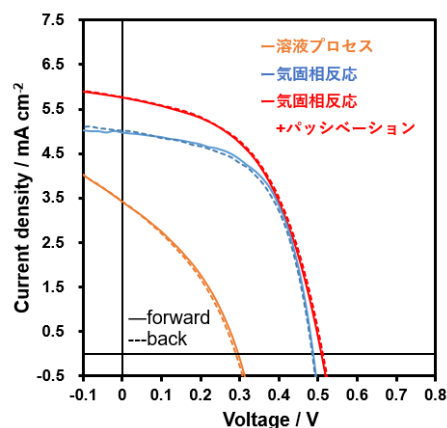


Fig. 2. J-V curves of solar cells.

減圧乾燥法による基板の大きさや濡れ性の影響を受けにくいスズペロブスカイト成膜手法の開発

Scalable and Substrate-independent Fabrication Method for Tin Perovskite Films by Vacuum Quenching Method

京大化研 ○原田 布由樹, 中村 智也, Minh Anh Truong, Richard Murdey, 若宮 淳志

Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.

○Fuyuki Harata, Tomoya Nakamura, Minh Anh Truong, Richard Murdey, Atsushi Wakamiya

E-mail: tomoya@scl.kyoto-u.ac.jp, wakamiya@scl.kyoto-u.ac.jp

スズペロブスカイト太陽電池は環境負荷の小さい塗布型太陽電池として注目を集めている。スズペロブスカイトの成膜手法としては、スピンコート時に貧溶媒を滴下する貧溶媒法が一般的である。しかし本手法は、大面積塗工への適用が難しく、また、ペロブスカイト組成や基板の濡れ性の違いに対して、その都度最適化が必要であった。そこで本研究では、スズペロブスカイトの結晶成長を配位性添加剤によって制御することで、貧溶媒を使用しない成膜法を開発した(図 a)。

配位性添加剤としては、 Sn^{2+} イオンへの高い配位力を有するビニルイミダゾールを選択した。添加剤を使用せずに成膜した場合には、ペロブスカイト薄膜の表面被覆率は 45%にとどまったのに対して、前駆体溶液にビニルイミダゾールを添加することで、表面被覆率が 100%に向上した。減圧乾燥によりビニルイミダゾールと Sn イオンの錯体を含む平坦な薄膜が形成されたのち、加熱によってビニルイミダゾールが除去されることで緻密なスズペロブスカイト薄膜が形成されることを明らかにした。本成膜法を用いることで、疎水性の高い正孔回収材料である MeO-2PACz 上にも緻密なスズペロブスカイト薄膜の形成が可能となり、11.6%の光電変換効率を示す太陽電池セル(活性面積 0.1 cm^2 , ITO/MeO-2PACz/EDA_{0.01}FA_{0.98}SnI₃/C₆₀/BCP/Ag)を作製できた(図 b)。また、活性面積 21.6 cm^2 の太陽電池モジュールにおいても、6.8%の光電変換効率を得られ、本手法が大面積塗工にも適用可能であることを明らかにした(図 c) [1]。

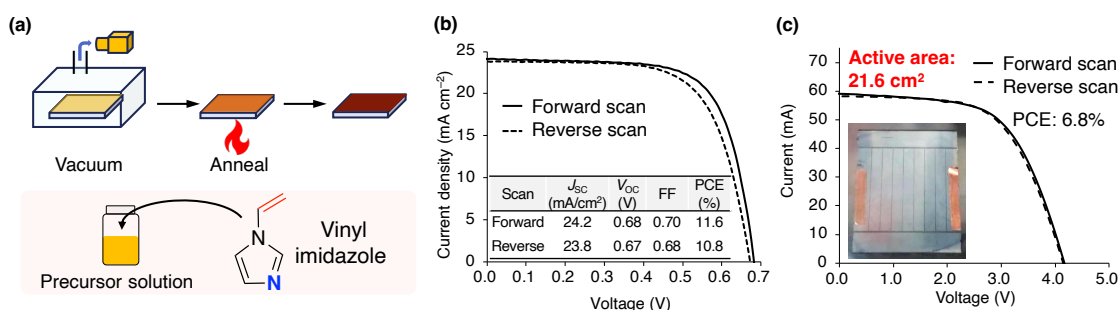


図 1 (a) 減圧乾燥法の模式図, (b) 疎水性の高い正孔回収材料 (MeO-2PACz) を用いて作製したスズペロブスカイト太陽電池セルの電流-電圧 (J - V) 曲線, (c) スズペロブスカイト太陽電池モジュールの J - V 曲線

[1] F. Harata, T. Nakamura, A. Wakamiya *et al.* Submitted.

Universal, Stoichiometrically-Neutral Pseudo-Halide Additives for Suppressed Halide Segregation in Wide Bandgap Perovskite Solar Cells

*Aly Aly, Richard Murdey, Wan Linbo,
Minh Anh Truong, Tomoya Nakamura, and Atsushi Wakamiya
Email: aly.al.y75k@st.kyoto-u.ac.jp

Metal halide perovskites have the formula ABX_3 , where A is a large organic or inorganic cation (methylammonium, MA^+ , formamidinium, FA^+ , or Cs^+), B is a small metal anion (Pb^{2+} , Sn^{2+}), and X is a halide (I^- , Br^- , or Cl^-). “Wide bandgap” refers to perovskite absorbers with bandgaps at 1.65 eV or more. They are used with narrow bandgap perovskite or silicon in tandem solar cells, where efficiencies higher than 29% have been reported for the all-perovskite tandem solar cells [1] and over 33% for perovskite/silicon tandem solar cells [2].

Wide bandgap perovskites are typically obtained by increasing the bromide-to-iodide ratio in the perovskite. However, these Br-rich compositions suffer from halide segregation, a phenomenon wherein the iodine and the bromide ions segregate into two different domains, which may negatively impact the long-term stability of the solar cells [3]. Lead thiocyanate, $Pb(SCN)_2$, when added to perovskite precursor solutions, can improve the performance and stability of the resulting solar cells [4, 5]. However, $Pb(SCN)_2$ increases the concentration of Pb^{2+} in the precursor solution. The resulting perturbation of the ABX_3 stoichiometry can lead to reduced crystallinity and increased defect density [6].

This issue is further exacerbated when combined with a Pb-containing co-additive such as $PbCl_2$. Ideally, “stoichiometrically-neutral” additives are desired, so that the ABX_3 ratio remains intact. One such additive is ammonium thiocyanate (NH_4SCN), which supplies SCN^- while leaving the A and B site cation balance intact. During annealing, NH_4SCN largely volatilizes as $NH_3(g)$ and $HSCN(g)$ [7]. In our evaluation, shown in Fig. 1a, NH_4SCN -treated wide-bandgap devices showed superior performance to other thiocyanate additives, including methylammonium thiocyanate (MASCN), formamidinium thiocyanate (FASCN), phenethylammonium thiocyanate (PEASCN), and $Pb(SCN)_2$. As seen in Fig. 1b, devices with NH_4SCN showed superior operational stability compared to the control, maintaining a ~ 40 meV higher V_{oc} over 100 h of maximum-power-point tracking under 1 sun. By preserving the intended 3D perovskite structure, NH_4SCN is found to be the preferred choice for stabilizing wide-bandgap perovskites.

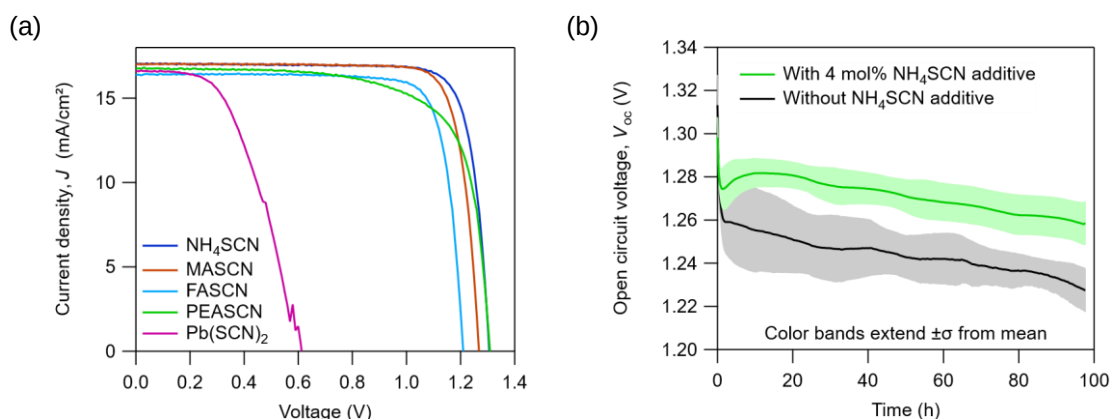


Fig. 1. a) Forward J - V scans (AM1.5G) of 1.78 eV bandgap perovskite solar cells with various thiocyanate additives, each providing 4 mol% SCN content with different counterions. b) Open-circuit voltage (V_{oc}) tracking over 100 h operation at maximum power under a 1 SUN equiv. white LED for devices with and without 4 mol% NH_4SCN additives.

References:

- 1) Z. Liu et al., *Nat. Mater.*, **2025**, 24, 252–259.
- 2) Best Research-cell Efficiency Chart (NREL, 2025): www.nrel.gov/pv/cell-efficiency
- 3) K. A. Bush et al., *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, 428–435.
- 4) Z. Zhang et al., *Nat. Energy*, **2024**, 9(5), 592–601
- 5) Wąsiak-Maciejak et al., *J. Mater. Chem. A*, **2025**, 13, 7335–7346
- 6) P. Y. Lin et al., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11, 2100818.
- 7) H. Dong et al., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(2), 1704836.

ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層におけるフラーレン優位性の要因

Uncovering the Origin of Fullerenes Superiority as Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells

千葉大院工¹, 日産化学株式会社², 千葉大 MCRC³

○戸崎 椋太¹, 岩澤 柁人², 赤塚 有杜¹, 吉田 弘幸^{1,3}

Chiba University^{1,3}, Nissan Chemical Corporation²

E-mail: 25wm2254@student.gs.chiba-u.jp

逆型ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層(ETL)には、C₆₀などのフラーレン誘導体が用いられており、高い光電変換効率(PCE)を実現している。ETL としては、電子親和力が 3.7~4.2 eV の物質ならペロブスカイト層との良好な電子準位接続が期待されるが、実際にはフラーレン誘導体のみが優れた PCE を示している。その理由については、先行研究で複数の仮説が提案されているものの、決定的な要因は明らかになっていない。そこで本研究では、電子親和力が 4.0 eV の C₆₀ と、4.2 eV で代表的な有機半導体である PTCDA を比較することで、C₆₀ の優位性の要因を解明することを目的とした。

先行研究では、フラーレンがペロブスカイト層 CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃)に侵入して欠陥を埋めることで、ヒステリシスが減少し PCE が向上することが報告されている[1]。そこで本研究では、MAPbI₃ 上に 10 nm の C₆₀ および PTCDA を蒸着し、準安定励起原子電子分光(MAES)スペクトルの時間経過を観測した。MAES は、準安定励起ヘリウム原子により測定する電子分光である。ヘリウム原子が試料に侵入しないことから、最表面の組成情報を取得できる。Fig.1 に示すように、C₆₀ に由来するスペクトルは、時間の経過とともに減少し、24 時間でほぼ消失した。一方、PTCDA では、168 時間でも表面に残っており、312 時間で消失する。この傾向は紫外光電子分光(UPS)においても同様であった。このことから、C₆₀ および PTCDA が MAPbI₃ 層内部へ侵入すること、そして C₆₀ の方が侵入しやすいことが明らかとなった。

次に、C₆₀ および PTCDA の侵入が価電子帯上端 (VBM) に与える影響を評価するため、検出深さの異なる 3 つの手法、紫外光電子分光(UPS、検出深さは約 3 nm)、X 線光電子分光(XPS、約 5 nm)、硬 X 線光電子分光(HAXPES、約 15 nm)を用いて VBM の深さ依存性を評価した。さらに、MAPbI₃ 層と ETL の界面の電子準位接続を、UPS と低エネルギー逆光電子分光²(LEIPS)により評価した(Fig.2)。その結果、C₆₀ および PTCDA のいずれにおいても、MAPbI₃ 層内部で電子収集およびホールブロックに適したバンドの曲がり観測された。すなわち、C₆₀ と PTCDA で、電子準位接続には大きな差異は認められなかった。

以上の結果から、両分子の違いは、C₆₀ が MAPbI₃ へより侵入しやすいことに起因すると考えられる。C₆₀ は MAPbI₃ 内部により深く広がることで、広範なバンドの曲がり形成し、その結果として電子収集特性が向上すると考えられる。

[1] Y. Shao, *et al*, *Nat. Commun.*, **5**, 5784, (2014).

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

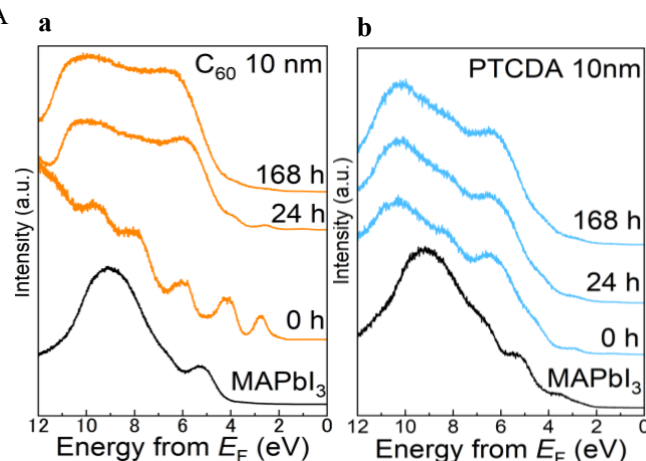


Figure 1 Time evolution of MAES spectra of
(a) C₆₀ 10 nm/ MAPbI₃, (b) PTCDA 10 nm/ MAPbI₃.

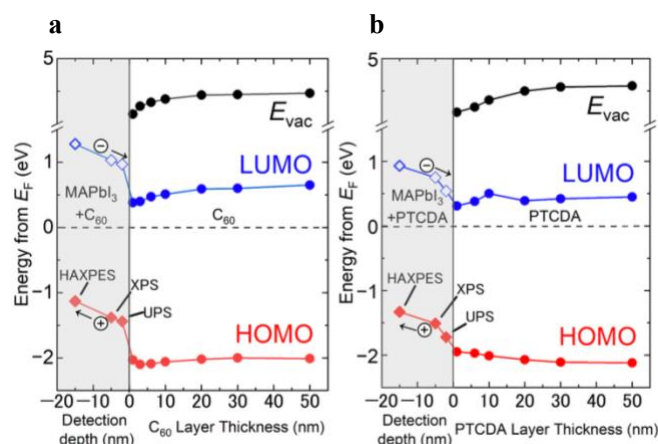


Figure 2 Energy level diagrams at the interface of
(a) C₆₀ /MAPbI₃, (b) PTCDA/MAPbI₃.

スルホニウム塩を界面修飾に用いた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 Lead Perovskite Solar Cells Using Sulfonium Salt as Interface Modifiers by Electron Spin Resonance

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

○渡辺 陽太¹, 金子 慎太郎¹, 陳 奕舟¹, 佐藤 睦¹, 楊 彦秋¹, 下位 幸弘^{1,2}, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

○Hinata Watanabe¹, Shintaro Kaneko¹, Yizhou Chen¹, Atsushi Sato¹, Yarqiu Yang¹,

Yukihiro Shimoi^{1,2}, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2520403@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】鉛ペロブスカイト太陽電池は高いエネルギー変換効率に加え、塗布低温プロセスによる容易な作製法、低コスト、軽量、フレキシブルなどの特徴のため注目を集めている。さらなるエネルギー変換効率の向上や寿命の改善に向けて、ペロブスカイト層およびその界面での欠陥制御が重要な課題となっている。近年、ペロブスカイト層と正孔輸送層の間の界面修飾層としてスルホニウム塩である dimethylphenethylsulfonium iodide (DMPESI; Fig. 1) を用いることで、開放電圧の上昇および安定性の向上が報告されている^[1]。本研究では、太陽電池とそのモデル積層膜に対し電子スピン共鳴 (ESR) 法により DMPESI 界面修飾層の影響を研究したので報告する。これをもとに素子の動作機構や劣化機構を微視的な観点から検討する。

【実験】太陽電池素子の作製は、FTO 基板上に compact-TiO₂ をスプレーコート法により成膜した後、mesoporous-TiO₂、FAPbI₃、DMPESI、spiro-OMeTAD をスピコート法により成膜し、Au を真空蒸着法により成膜することで太陽電池素子を作製した^[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、暗状態および疑似太陽光照射下で ESR 測定をおこなった。

【結果】Fig. 2 にモデル積層膜の ESR 信号を示す (a) ペロブスカイト/spiro-OMeTAD、(b) ペロブスカイト/DMPESI/spiro-OMeTAD)。ESR スペクトルの g 因子から、信号は spiro-OMeTAD のカチオン由来と同定した。暗状態では DMPESI 導入により信号が減少した (Fig. 2、黒線)。これは DMPESI の I⁻ が spiro-OMeTAD カチオンを還元したことを示す。光照射により ESR 信号が増加し、ペロブスカイトから spiro-OMeTAD への正孔移動が観測された (Fig. 2、赤線)。また、DMPESI の導入により光照射 ESR 信号の線幅が尖鋭化した。これは、光生成された電荷キャリアの運動性が向上したことを示唆し、DMPESI により界面が改質したためと考えられる。太陽電池においても、DMPESI の導入により短絡電流密度や開放電圧が増加し、素子性能の向上が確認された。

[1] J. Suo et al., *Nat. Energy* **9**, 172 (2024).

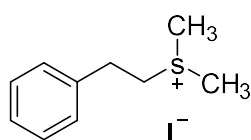


Fig. 1. Chemical structure of DMPEI.

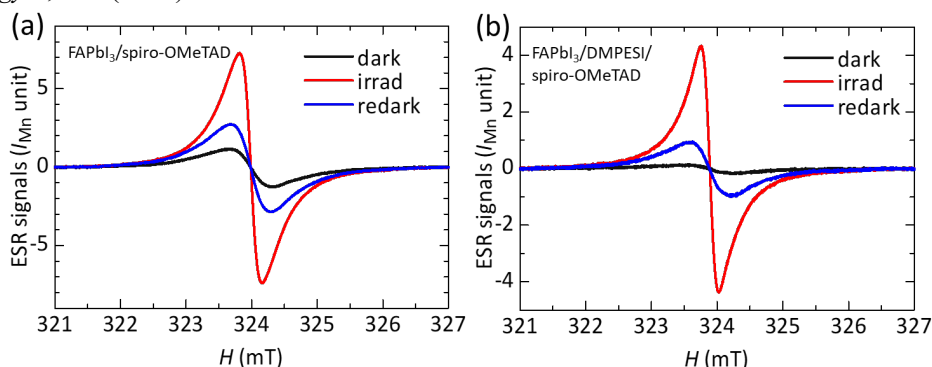


Fig. 2. ESR spectra of the multilayer films of (a) perovskite/spiro-OMeTAD and (b) perovskite/DMPEI/spiro-OMeTAD.

自動成膜システムによるペロブスカイト太陽電池の再現性向上及び ベイズ最適化による組成・プロセス条件の最適化

Improving the Reproducibility of Perovskite Solar Cells Using an Automated Spin Coating System and Optimization of Composition and Process Conditions via Bayesian Optimization

産業技術総合研究所 [○]江口 直人, 深澤 太郎, 神田 広之, 山本 晃平, Santa Mondal,
三宅 隆, 村上 拓郎

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

[○]Naoto Eguchi, Taro Fukazawa, Hiroyuki Kanda, Kohei Yamamoto, Santa Mondal, Takashi Miyake,
Takurou N. Murakami

E-mail: n-eguchi@aist.go.jp

ペロブスカイト太陽電池は高い吸収係数、長いキャリア拡散長、バンドギャップの調整性といった優れた特性を持つ為、次世代太陽電池として注目されている。研究室レベルではスピスコート法を用いて作製されることが多いが、わずかなプロセスの変動に敏感であり、同じ手順で作製しても太陽電池性能にばらつきが生じてしまう。特に、スピスコート中に貧溶媒を滴下するアンチソルベント法は結晶性が高く表面が平滑なペロブスカイト層を形成するために広く用いられているが、再現性よく太陽電池を作製するためには正確な貧溶媒の滴下タイミングや速度が求められる。そこで、貧溶媒の滴下工程を正確に制御可能な自動成膜システムを構築した。このシステムを用いることで、人の手で作製した場合よりも変換効率のばらつきを低減することに成功した。

また、この自動成膜システムとベイズ最適化を組み合わせて、ペロブスカイト太陽電池の組成及びプロセス条件の最適化を行った。ペロブスカイト太陽電池は組成条件とプロセス条件の多さから膨大な太陽電池作製条件の組み合わせが存在する為、探索空間が非常に広く最適化が難しい。そこで、ペロブスカイト太陽電池の条件探索にベイズ最適化を取り入れることにより、最適条件の効率的な探索を試みた。最適化するパラメータとしては、材料組成及びプロセス条件に関する4種類を選択した。実験データをもとにベイズ最適化アルゴリズムが次の実験条件を提案し、その条件で再び実験を行うというサイクルを繰り返した結果、短期間で従来の変換効率を上回る実験条件の組み合わせを発見した (Fig. 1)。最適化されたペロブスカイト層は、従来の最適条件で作製したペロブスカイト層よりも表面粗さが低減し、キャリア寿命が増加していることが示された^[1]。

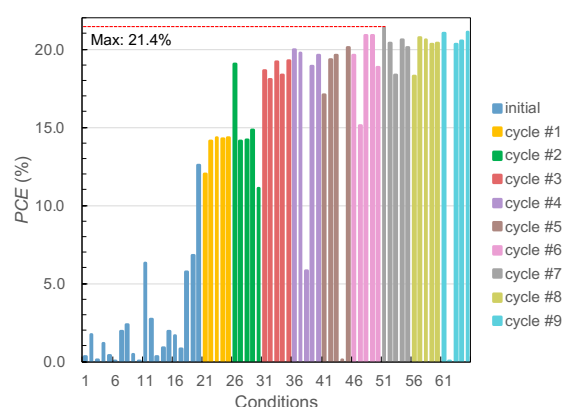


Fig. 1. Progression of power conversion efficiency in the reverse scan from the initial data to the 9th cycle.

[1] N.Eguchi, T. Fukazawa, H. Kanda, K. Yamamoto, T. Miyake, T. Murakami, EES Solar (2025).

金属吸着材を使用したペロブスカイト太陽電池からの Pb および有価金属回収 Recovery of Lead and Metals from Perovskite Solar Cells Through Acid Dissolution and Selective Adsorbents

○矢澤兒海¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2*}, 中原悠吾¹, 黄国宏¹, 眞塩麻彩実¹, 西村達也¹, 中野正浩¹,
辛川誠^{1,2}, Jean Michel Nunzi², 前田勝浩¹, 長谷川浩¹, 當摩哲也^{1,2*}

(1: 金大院自然, 2: NanoMaRi)

*E-mail: shahiduzzaman@se.kanazawa-u.ac.jp; taima@se.kanazawa-u.ac.jp

【緒言】ペロブスカイト太陽電池（PSC）は、最大変換効率 27.0%という高い性能を持ち、軽量かつ柔軟なデバイスを作製可能であることから次世代の太陽電池として注目されている。しかし、PSC には有毒な Pb や Au や In といった高価な金属類が使用されているため、廃棄による土壤汚染や製造コストの増加が懸念されている。したがって、廃棄デバイスからの金属回収技術の確立は PSC の社会実装に不可欠である。しかし、PSC はプラスチック基板を用いた太陽電池であり、現行のシリコン太陽電池に使用される粉碎・回収システムが利用できない。加えて、実際の工程では封止されたデバイスや破損したデバイス、PSC を焼却処分した残渣からのリサイクルも検討する必要がある。本研究では、封止されたプラスチック基板の PSC から酸溶媒によって金属を溶出し、金属吸着材の使用による Au, In, Pb の分離回収を検討した。

【実験】封止されたプラスチック基板 PSC デバイスを裁断し、塩酸と硝酸の混合物を加えて加熱攪拌することで PSC に含まれる金属を溶解した。この溶液にジチオカルバメート修飾セルロース吸着材（DMC-2）を加えて攪拌することで Au を回収した。キレート樹脂（DIAION CR11）を使用して Pb および In を吸着し、硫酸を使用して脱着を行い Pb と In を分離した。誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）を使用して金属濃度を測定し、各金属の回収率を計算した。

【結果と考察】ICP-AES の結果より、PSC に含まれる Au, In, Pb が加熱した塩酸と硝酸の混合物へ溶解したことを確認した。有価金属について、DMC-2 の使用により溶液中から Au を選択的に 85%以上吸着回収することができた。また、硫酸による脱着により、Pb, In が共に吸着した樹脂から In を選択的に溶液中に分離することができた。有毒金属である Pb について、吸着操作を行った後の溶液中の濃度は ICP-AES の検出限界値以下であり、溶液から固相へ 100%回収できたと考えられる。

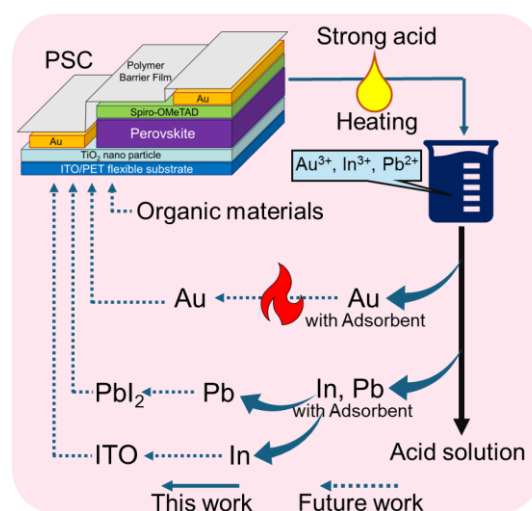


Fig. PSC分解・金属回収フロー

謝辞：本研究は、文部科学省の金沢大学ナノ精密医学・理工学卓越大学院プログラムの支援を受けたものです。

Unveiling the Impact of RbX (X = I, Br, Cl) Intercalation on the Stability and Performance of MAPbI₃-Based Perovskite Solar Cells

° (D3) N. H. Handayani¹, Md. Shahiduzzaman^{1*}, M. Nakano¹, M. Karakawa¹, K. Tomita², J. M. Nunzi¹, T. Taima^{1*}

Kanazawa University¹, Tokai University²

*E-mail: shahiduzzaman@se.kanazawa-u.ac.jp, taima@se.kanazawa-u.ac.jp

【Introduction】 Perovskite solar cells (PSCs) are regarded as highly promising for next-generation photovoltaics due to their outstanding efficiency and low fabrication cost. CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) has been widely studied perovskite material due to its favorable bandgap, excellent charge transport properties, and simple processing. However, its long-term stability remains a critical concern, primarily due to the presence of volatile organic A-site cations (CH₃NH₃⁺), which make the material prone to degradation under moisture, heat, and light. In our previous work, we successfully demonstrated that precise CsI intercalation on both sides of spin-coated MAPbI₃ via vacuum deposition significantly improve film quality, crystallinity, device performance, and stability [1]. Building on this strategy, we later applied the same approach using RbI, which further improved the efficiency and stability (moisture, light soaking, thermal stress) of MAPbI₃-based PSCs through enlarged grain size and reduced defect density. In this study, we extend this approach by investigating the intercalation of different rubidium halides (RbX; X = I, Br, Cl) into MAPbI₃ films. Owing to their varying ionic radii and halide characteristics, RbBr and RbCl are expected to differently influence crystallinity, lattice strain, defect passivation, and energy band alignment compared to RbI. By employing vacuum deposition to introduce RbX into MAPbI₃, we systematically evaluate the effects of each halide on the structural, optical, and photovoltaic properties of the resulting films and devices. This work aims to deepen the understanding of halide-dependent interfacial engineering toward more stable and efficient PSCs.

【Materials and Method】 TiO₂ compact layer and anatase TiO₂ nanoparticles were sequentially spin-coated onto FTO-patterned glass. A 10 nm RbX (X = I, Br, Cl) layer was vacuum-deposited, followed by spin-coating of 1.5 M MAPbI₃ and annealing at 140 °C for 10 minutes. Subsequently, a 10 nm RbX (X = I, Br, Cl) layer was deposited on top and annealed at 140 °C for 30 minutes. Spiro-OMeTAD was spin-coated as the HTL, and a 100 nm Au electrode was vacuum-deposited.

【Results and Discussion】 Fig. 1a-d present the surface morphology of pristine MAPbI₃, RbI-MAPbI₃-RbI, RbBr-MAPbI₃-RbBr, and RbCl-MAPbI₃-RbCl films. Denser and more uniform perovskite films with enlarged grain size were observed in RbX-MAPbI₃-RbX structures, particularly in the case of RbBr. Fig. 1e presents the box plots of PCE distributions for the pristine and RbX-MAPbI₃-RbX devices. The RbBr-based device achieved the highest PCE, followed by those incorporating RbCl and RbI, while the pristine MAPbI₃ device showed the lowest performance. These results indicate that RbX intercalation, particularly with RbBr, effectively enhances the photovoltaic performance of perovskite solar cells. To evaluate long-term operational stability, continuous light soaking tests were conducted under ambient conditions. As shown in Fig. 1f, all RbX-MAPbI₃-RbX devices demonstrated enhanced stability over pristine MAPbI₃ devices. After 200 minutes of light exposure in ambient air (RH 45%-60%), the RbI-MAPbI₃-RbI, RbBr-MAPbI₃-RbBr, and RbCl-MAPbI₃-RbCl devices retained over 80%, 75%, and 81% of their initial PCE, respectively. In contrast, the pristine MAPbI₃ device showed a significant decline, retaining only 53% of its initial efficiency. These findings highlight the effectiveness of RbX intercalation, in significantly improving the light stability of perovskite solar cells.

【Conclusions】 The intercalation of RbX (X = I, Br, Cl) notably enhanced both the efficiency and stability of MAPbI₃-based perovskite solar cells. Among the materials, RbBr showed the highest power conversion efficiency, while RbCl exhibited the most robust light soaking stability, highlighting the promise of halide-dependent RbX engineering for high-performance, durable devices.

【References】 [1] Md. Shahiduzzaman, T. Taima et al., Nano Energy 86 (2021) 10613.

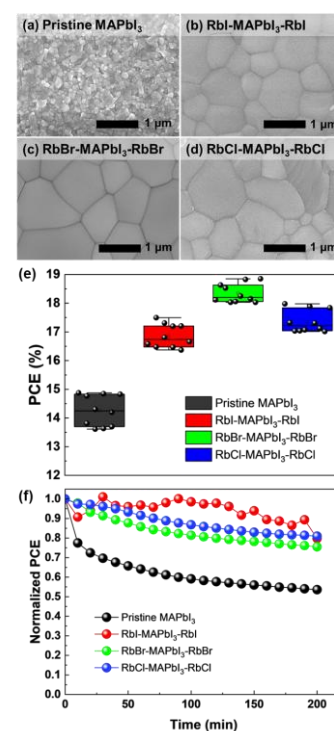


Fig. 1. Top-view SEM images of (a) pristine MAPbI₃, (b) RbI-MAPbI₃-RbI, (c) RbBr-MAPbI₃-RbBr, (d) RbCl-MAPbI₃-RbCl. (e) Box plots PCE of PSCs with different perovskite layer. (f) Light soaking stability of PSCs with different perovskite layer under continuous 1 sun irradiation in the ambient air at 45%-60% RH.

TiCl₄水溶液を用いたペロブスカイト太陽電池用 TiO₂電子輸送膜の開発 Development of TiO₂ Electron Transport Layer Using Aqueous TiCl₄ Solution for Perovskite Solar Cells

金沢大¹, NanoMaRi², 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ³

°(M2)張 乃偉¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2*}, 杉山 博則¹, 中野 正浩¹, 辛川 誠^{1,2},

Jean Michel Nunzi², 落合 三三³, 兼平 真悟³, 當摩 哲也^{1,2*}

Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi², OSAKA Titanium technologies Co.,Ltd.³,

°(M2)N. Zhang¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2*}, H. Sugiyama¹, M. Nakano¹, M. Karakawa^{1,2},

J. M. Nunzi², M. Ochiai³, S. Kanehira³, T. Taimai^{1,2*}

*E-mail: shahiduzzaman@se.kanazawa-u.ac.jp, taima@se.kanazawa-u.ac.jp

【背景・目的】ペロブスカイト太陽電池(PSCs)は高い光電変換効率(PCE)が報告されており、近年では軽量化および大量生産に適したフィルム型デバイスの実現を目指した研究が主流となりつつある。PSCsにおける電子輸送膜として広く用いられている酸化チタン TiO₂は、優れた電子輸送特性、環境適合性、化学的安定性を兼ね備えている。一般的に TiO₂コンパクト層は、有機チタン前駆体を用いたゾル-ゲル法により製膜され、450 °C以上の高温アニール処理で作製される^[1]。しかし、フィルム型 PSCs に用いられるプラスチック基板はこの温度に耐えられず、従来の TiO₂ベースの PSCs はフィルムデバイスへの展開に課題を残している。そこで本研究では、環境負荷の低い無機系前駆体である四塩化チタン(TiCl₄)水溶液に着目し、その加水分解に基づく高い反応性^{[2][3]}を活かして、高温アニール処理を必要としない TiO₂電子輸送膜の作製と、製膜環境湿度およびアニール条件がデバイス性能に与える影響を検討した。

【実験方法】洗浄した FTO ガラス基板に対して O₂プラズマ処理を行った後、TiCl₄水溶液を基板上に滴下しスピンコート法により製膜した。また、製膜環境湿度はそれぞれ lh (low humidity, < 20 %rh)と hh (high humidity, > 50 %rh)の条件下で製膜した。塗布後、100 °Cで 5 分間乾燥し、続いて 200 °C、250 °C、300 °Cの各温度で 30 分間アニール後、自然放冷することで電子輸送膜を作製した。得られた膜は GI-XRD で結晶性を評価した。電子輸送膜上にスピンコート法によりペロブスカイト吸光層(Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃)およびホール輸送層(Spiro-OMeTAD)を順次製膜し、最後に 100 nm の Au 電極を真空蒸着してデバイスを作製した。

【結果及び考察】Figure. 1(a)に各条件で作製した TiO₂膜の GI-XRD 測定結果を示す。hh 環境下で作製したサンプルの回析ピークは FTO 基板由来ピークのみであり、TiO₂膜由来のピークは見られなかった。これは、アニール温度に関わらず、hh 環境下で作製した TiO₂膜は結晶性が極めて低い若しくはアモルファス相であることを示している。一方、lh 環境で作製した全てのサンプルにおいて Anatase-TiO₂ (101)の特徴ピークが観察され、高い結晶性を表していることが分かった。

Figure. 1(b)は各 TiO₂膜を用いて作製した PSC デバイスの JV 特性を示す。hh の場合、200 °Cサンプルはほぼ 0 %、250 °Cサンプルは 6.14 %、300 °Cサンプルは 12.40 %の PCE であった。一方、lh の場合、200 °Cサンプルは 14.8 %、250 °Cサンプルは 14.5 %、300 °Cサンプルは 9.20 %の PCE であり、hh よりも高い特性を示すことが分かった。以上の結果より、lh 環境下で作製した TiO₂膜は、結晶性が高く、欠陥存在率が低いため、電子の輸送がスムーズになり、短絡電流密度や FF が向上されたと考えられる。

【参考文献】

[1] Q. Fatima, *et al.*, *Mater. Today Sustain.* **2024**, 27, 100857. [2] A. Yella, *et al.*, *Nano Lett.* **2014**, 14, 2591. [3] X. Dai, *et al.*, *J. Semicond.* **2015**, 36, 074003.

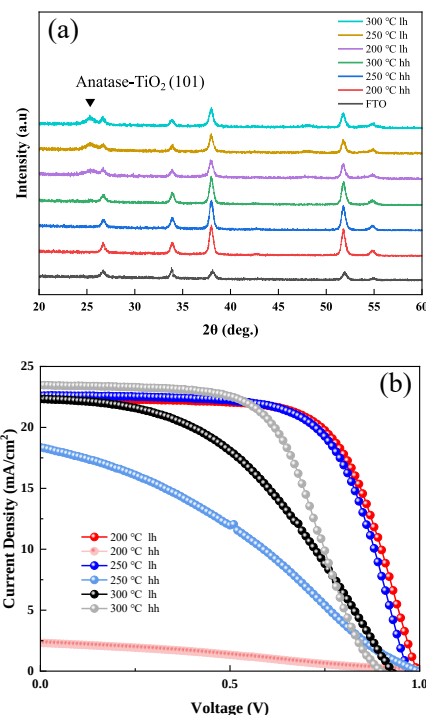


Figure.1 (a) GI-XRD patterns of TiO₂ films annealed at different anneal temperatures under lh/hh conditions. (b) J-V curves of champion cells under different thermal and lh/hh conditions.

Cesium Halide-Gradient Intercalation Stabilized Perovskite Solar Cells

°(D3) Y. Feng¹, Md. Shahiduzzaman^{1*}, N. H. Handayani¹, P. Liu¹, M. Nakano¹, M. Karakawa¹, J. M. Nunzi¹, Y. Kimoto², T. Kato², H. Nakamura², T. Taima^{1*}

Kanazawa University¹, Idemitsu Kosan Co., Ltd.²

*E-mail: shahiduzzaman@se.kanazawa-u.ac.jp, taima@se.kanazawa-u.ac.jp

[Introduction] Perovskite solar cells (PSCs) offer high power conversion efficiency (PCE) and low fabrication cost but face serious challenges with operational stability due to perovskite's intrinsically soft ionic crystal structures. PSCs degrade via changes in their structures and chemical compounds mainly when exposed to multiple factors like moisture, heat, and UV light. Among these, thermal instability is particularly critical, as elevated temperatures accelerate phase transitions and decomposition, severely impacting device performance. While $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) remains widely studied for its optoelectronic properties and ease of processing, its thermal instability limits its long-term reliability. Interfacial halide intercalation has emerged as a strategy to enhance crystallinity, reduce defects, and improve thermal stability [1]. To address stability challenges, we applied CsX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) intercalation at both the top and bottom interfaces of MAPbI_3 films, followed by comprehensive analysis of their device performance. This strategy was further extended to the more thermally stable double-cation perovskite composition, considering its potential for use in harsh space environments. This approach led to significantly improved durability under high-temperature and environmental stress, making it a promising candidate for space-grade PSCs.

[Method] A compact TiO_2 layer and anatase TiO_2 nanoparticle layer were sequentially deposited on FTO-patterned glass via spin coating. A 5 nm CsX interlayer was then vacuum-deposited, followed by spin-coating a 1.3 M MAPbI_3 precursor and annealing at 140°C for 15 min. A second 5 nm CsX layer was deposited on top of the perovskite and annealed at 140°C for 30 min. Spiro-OMeTAD was applied as the HTL via spin coating, and a 100 nm Au electrode was deposited by thermal evaporation. For CsI -intercalated CsFA films, a 10 nm CsX layer was first deposited on glass, followed by spin-coating a 1.1 M CsFA solution and annealing at 150°C for 5 min. A second 10 nm CsX layer was then deposited and annealed at 150°C for 10 min.

[Results and Discussion] CsX intercalation into MAPbI_3 led to the enhancement in device efficiency, with PCEs of 17.09% (CsI), 18.33% (CsBr), and 17.32% (CsCl), outperforming the pristine MAPbI_3 (16.13%). Environment stability tests revealed that Br^- and Cl^- intercalated devices retained approximately 85% of their initial power conversion efficiency after 640 hours of thermal aging and 4000 hours of humidity exposure, and around 90% under continuous light soaking. In contrast, the pristine devices exhibited substantial degradation, retaining only ~60%, ~60%, and ~40% of their original efficiency under thermal, humidity, and light stress, respectively. These improvements are attributed to enhanced film quality, effective defect passivation, evident by space charge limited current (SCLC) and impedance (EIS) measurements, which will be presented on the day of the conference. Building on this, the CsX intercalation strategy was further applied to the thermally stable CsFA composition to evaluate its potential for use in demanding environments such as space. Under Light soaking at 150°C high temperature (LSHT) conditions, pristine CsFA films exhibited δ -phase and PbI_2 formation, whereas CsI -intercalated films maintained their structural integrity, highlighting the effectiveness of interfacial halide intercalation in enhancing phase stability under harsh conditions.

[Conclusions] Halide intercalation significantly enhances both the efficiency and long-term stability of perovskite solar cells by improving crystallinity, reducing defects, and suppressing degradation.

[References] [1] L. Wang, M. Shahiduzzaman, E. Y. Muslih, M. Nakano, M. Karakawa, K. Takahashi, K. Tomita, J. M. Nunzi, T. Taima, Nano Energy, 2021, 86, 106135.

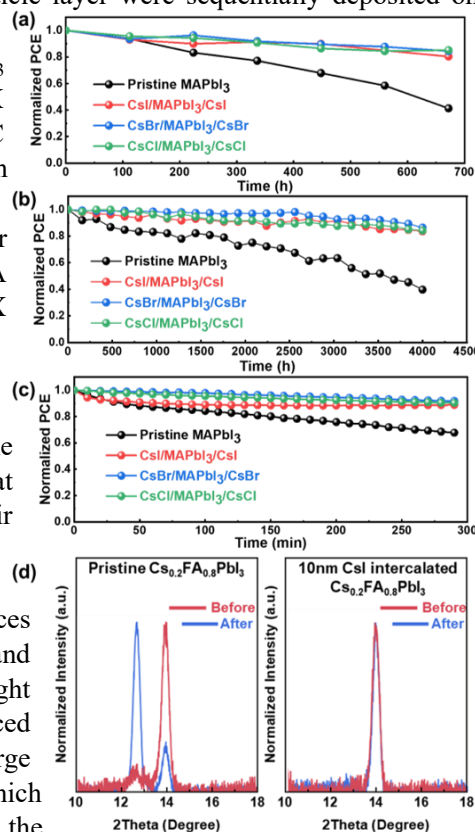


Fig. (a) Thermal stability of devices aged at 85°C in ambient air. (b) Moisture stability of CsX -intercalated MAPbI_3 devices under 30–40% RH. (c) Light soaking stability of CsX -intercalated MAPbI_3 devices under 30–40% RH. And (d) LSHT results of pristine and 10 nm CsI -intercalated $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_3$ films before and after heated at 140°C for 168 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): 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[8a-S202-1~10] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[8a-S202-1]

積層型三元系ポリマー太陽電池のナノスケール光起電力マッピング

○戸田 薫¹、Chitlada Mani-Lata¹、福澤 亮太¹、中村 雅一¹、辨天 宏明¹ (1.奈良先端大)

[8a-S202-2]

非フラーレン型有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ構造解析

○稲元 伸¹、浅原 千鶴¹、白倉 大地¹、国須 正洋¹、原 和佳子¹ (1.東レリサーチセンター)

[8a-S202-3]

太陽電池構造中における非フラーレン型アクセプタの配向性のESR分光法を用いた解析

○佐藤 睦¹、山口 世力^{1,2}、尾坂 格³、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、4.筑波大エネ物質科学セ)

[8a-S202-4]

ジチエノナフトビスチアジアゾール系ポリマーを用いた非フラーレン型有機薄膜太陽電池の特性

○羽田 百伽¹、三木江 翼¹、尾坂 格¹ (1.広大院先進理工)

[8a-S202-5]

チアゾール縮環骨格を有する新規半導体ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用

○(M2)富田 真由¹、山中 滉大¹、三木江 翼¹、尾坂 格¹ (1.広島大学大学院)

[8a-S202-6]

自発配向分極が有機太陽電池特性に与える影響の解明

○京極 晴太¹、地引 遥人¹、大原 正裕²、大野 拓³、清水 貴央³、岡田 壮史⁴、新井 信道⁴、石井 久夫^{1,5,6}、深川 弘彦^{5,6} (1.千葉大融合理工、2.信州大工、3.NHK技研、4.東ソー株式会社、5.千葉大先進、6.千葉大MCRC)

[8a-S202-7]

自己組織化単分子膜用カルボン酸誘導体の合成及び有機薄膜太陽電池への応用

○(M1)大友 梨瑚¹、佐藤 旭¹、小高 太誠¹、佐野 健志^{1,2}、笹部 久宏^{1,3} (1.山形大院有機、2.山形大INOEL、3.山形大FROM)

[8a-S202-8]

溶液系正孔輸送層を使用した非フラーレン系逆型有機薄膜太陽電池の効率及び安定性向上

○(M2)岩 花鈴^{1,2}、露露²、福田 憲二郎^{2,3}、染谷 隆夫^{2,4}、梅津 信二郎¹ (1.早大創造理工、2.理研、3.阪大院工、4.東大工)

[8a-S202-9]

ITOナノ粒子積層膜を用いた透明太陽電池の実現

○松本 渚¹、加藤 岳仁² (1.MAS、2.小山高専)

[8a-S202-10]

縮環系 π 共役分子薄膜における励起子解離○信岡 拓実¹、佐藤 友揮¹、キム ヒョンド¹、山本 俊介¹、大北 英生¹ (1.京大院工)

積層型三元系ポリマー太陽電池のナノスケール光起電力マッピング

Nanoscale Photovoltage Mapping in Planar-Heterojunction Ternary Polymer Solar Cells

奈良先端大, °戸田 薫, Chitlada Mani-Lata, 福澤 亮太, 中村 雅一 辨天 宏明

NAIST, °Kaoru Toda, Chitlada Mani-Lata, Ryota Fukuzawa, Masakazu Nakamura, Hiroaki Benten

E-mail: toda.kaoru.to5@naist.ac.jp

【緒言】 光活性層に三種類の有機半導体材料を用いる三元系有機薄膜太陽電池は、二種の電子ドナー (D1, D2) または電子アクセプタ (A1, A2) 材料のブレンド比に依存して開放端電圧 (V_{oc}) が変化する。一方で V_{oc} を予測し制御することは未だ難しい。高変換効率の三元系素子開発にはブレンド膜ごとに異なる構造的・エネルギー的特徴と V_{oc} とのつながりを理解することが重要になる。そこで本研究では D1, D2 のブレンド膜と電子アクセプタ (A) 膜を積層した積層型三元系素子を作製し、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) を用いて光活性層の光起電力を可視化することを目指した。

【実験】 A 材料に P(NDI2HD-T)を、D1, D2 材料に PBTB-T と PTO2 を用いた (図 1a)。Poly(ethylenimine) (PEI) をコートした ITO 透明電極上に光架橋剤を含む A 層をスピコートで製膜した。次に光架橋によって A 層を不溶化した後、D1:D2 ブレンド層をスピコートで積層した。最後に MoO_x/Au 電極を蒸着し積層型三元系素子を完成させた。電流-電圧 ($J-V$) 測定から素子の V_{oc} を決定し、光活性層上での KPFM 測定により D1:D2 ブレンド膜の表面形態と光起電力を評価した (図 1b)。

【結果・考察】 KPFM 測定では光照射下と未照射下で得られる表面電位 (SP) の差 $\Delta\text{SP} = \text{SP}(\text{light}) - \text{SP}(\text{dark})$ を光起電力とした。D1:D2 ブレンド比が異なる素子に対して ΔSP の平均値を V_{oc} に対してプロットした結果を図 2a に示す。各素子での ΔSP と V_{oc} はおよそ一致しており KPFM 測定により V_{oc} を評価できている。さらに D1:D2 = 10:90 素子での ΔSP 像を図 2b に示す。ここでは D1:D2 ブレンド膜表面に観測される数十 nm スケールでの微細構造に関連すると考えられる光起電力の分布を可視化できた。

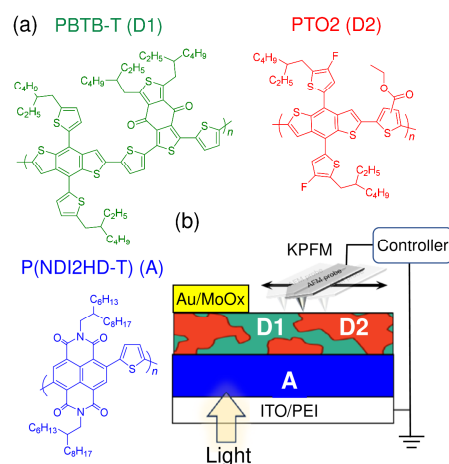


Fig. 1. (a) Chemical structures of D1, D2, and A. (b) Device structure for the $J-V$ and KPFM measurements.

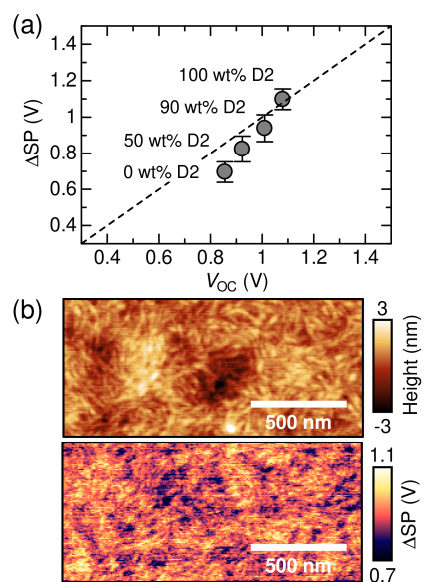


Fig. 2. (a) Correlation between V_{oc} and ΔSP for 0, 50, 90, and 100 wt% D2 ternary devices. (b) Height and ΔSP image of 90 wt% D2 ternary device.

非フラーレン型有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ構造解析

Structural Analysis of bulk heterojunction of non-fullerene solar cells

株式会社東レリサーチセンター, °稲元 伸, 浅原 千鶴, 白倉 大地, 国須 正洋, 原 和佳子

Toray Research Center, Inc., °Shin Inamoto, Chizuru Asahara, Daichi Shirakura,

Masahiro Kunisu, Wakako Hara

E-mail: shin.inamoto.a5@trc.toray

近年、有機薄膜太陽電池(OPV)のアクセプターに非フラーレン系有機材料を用いることで、発電効率が急速に向上している。OPV の発電性能を向上させるには、バルクヘテロ構造設計の最適化が重要になるが、ドナーとアクセプターが複雑な構造を形成するため、精密な評価が難しい。本研究では、PM6 と Y6 をそれぞれドナーとアクセプターに用いた OPV 発電層に対して、微分位相コントラスト走査透過型電子顕微鏡法(DPC STEM)を用いてドナー・アクセプターの相分離構造観察を行った。DPC STEM とは局所電場をマッピングする手法であり、得られた電場マップを積分することで、静電ポテンシャル像を算出することができる。静電ポテンシャル像では、電子散乱コントラストに基づいた従来 TEM 像よりもはるかに高いコントラストが得られ、有機材料同士の構造を明瞭に可視化することができる[1]。これに加えて、ガスクラスターイオンビーム(GCIB)を用いた飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)による深さ方向の成分分布評価、X 線吸収微細構造解析(XAFS)による分子配向性評価を行い、バルクヘテロ構造を総合的に評価した。

測定試料としては PM6 と Y6 を有機溶媒に溶解させ、ガラス基板上にスピコートによって薄膜を形成させた。有機溶媒としてはクロロホルム(CF)とジクロロベンゼン(DCB)の 2 種類を用いてそれぞれ試料を作製した。Fig. 1 に各試料の DPC STEM によって得られた静電ポテンシャル像を示す。従来 TEM 像ではコントラストの付きにくいバルクヘテロ構造が明瞭に観察される。両試料ともドナー／アクセプターは完全には相溶しておらず、相分離構造を形成している。また試料間で比較すると、CF よりも DCB を溶媒として用いた方が相分離構造サイズが大きくなっていることが分かる。さらに TOF-SIMS によって深さ方向のドナー／アクセプター分布を測定した結果、CF では均一であるのに対し、DCB では不均一な分布が確認された。また XAFS による分子配向性評価結果では、DCB でのみ配向が確認された。これらは有機溶媒の揮発性の違いによる相分離構造形成速度の差に起因すると推察される。

[1] S. Inamoto, et al. *Microscopy*, 2020, 69, 304-311.

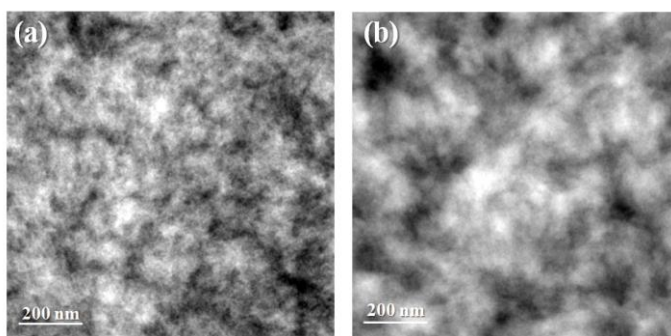


Fig. 1. (a) Electrostatic potential images of PM6:Y6 bulk heterojunctions prepared using (a) chloroform and (b) dichlorobenzene.

太陽電池構造中における非フラーレン型アクセプタの配向性の ESR 分光法を用いた解析

Analysis of Molecular Orientation of Non-Fullerene Acceptor in Solar Cell Structure by ESR Spectroscopy

筑波大数物¹, 筑波大量子スピ研², 広島大³, 筑波大エネ物質科学セ⁴

○佐藤 睦¹, 山口 世力^{1,2}, 尾坂 格³, 丸本 一弘^{1,2,4}

Dep. Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², Hiroshima Univ.³,

TREMS, Univ. of Tsukuba⁴ ○Atsushi Sato¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Itaru Osaka³,

Kazuhiro Marumoto^{1,2,4}

E-mail: marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機薄膜太陽電池はペロブスカイト太陽電池と並び有望な次世代型太陽電池である。非フラーレン型有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は21%を超えており^[1]、今後もさらなる向上が期待されている。エネルギー変換効率と並び、有機薄膜太陽電池の実用化に必要であるのが太陽電池特性の安定性である。非フラーレン型有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率向上に関する知見が多く報告されている一方で、太陽電池特性の劣化機構に関する知見は少なく^[2,3]、安定性の向上に向けた手法は十分に知られていない。そのため、本研究では、安定性向上に関する知見を得ることを目的として、代表的な光活性層であるPM6:Y6を用いた非フラーレン型有機薄膜太陽電池における擬似太陽光照射下でのアクセプタ材料Y6の分子配向の変化について、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いて研究を行ったので報告する。

【実験】Y6のESR信号を選択的に観測するために、石英/ITO基板に代わり石英基板を用い、PM6:Y6層にn型ドーパントN-DMBIを添加した積層膜試料 (石英/Br-2PACz/PM6:Y6:N-DMBI/PFN-Br/Ag) を作製した。作製した積層膜試料は、窒素雰囲気下でESR試料管へ封止し、擬似太陽光照射後にESR測定を行った。

【結果と考察】図1は擬似太陽光照射12時間後の積層膜から観測されたESR信号であり、外部磁場を試料基板と平行に印加した条件下において、 $g = 2.0036$ のESR信号が観測された。密度汎関数理論 (DFT) 計算で得られたg因子との比較から、図1のESR信号はY6アニオン由来であることが明らかになった (図2)。PM6:Y6混合膜中におけるY6アニオンのESR信号のg因子は、外部磁場印加方向に依存性をもつことが観測された。観測されたg因子の角度依存性から、PM6:Y6混合膜中におけるY6はface-on配向をとることが明らかになった。また、PM6:Y6混合膜中におけるY6の分子配向は、擬似太陽光照射下で経時変化することが明らかになった。当日は、これらのESRスペクトルの変化と、 J_{sc} や V_{oc} などの太陽電池特性の劣化との相関について議論する予定である。

[1] L. Wang *et al.*, *Adv. Mater.* **37**, 2419923 (2025). [2] Y. Zhao *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **9**, 13972 (2021). [3] X. Zhang *et al.*, *Small* **17**, 2102558 (2021).

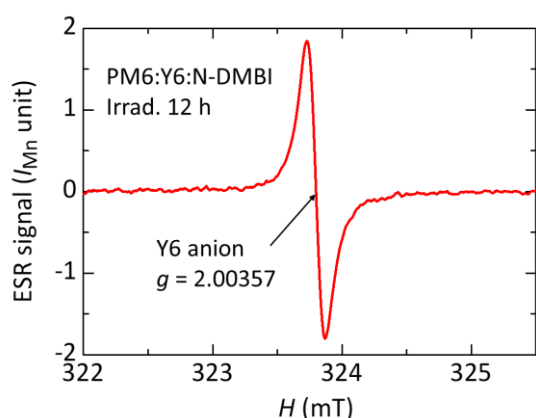


Fig. 1. ESR signal of Y6 anion in PM6:Y6:N-DMBI film.

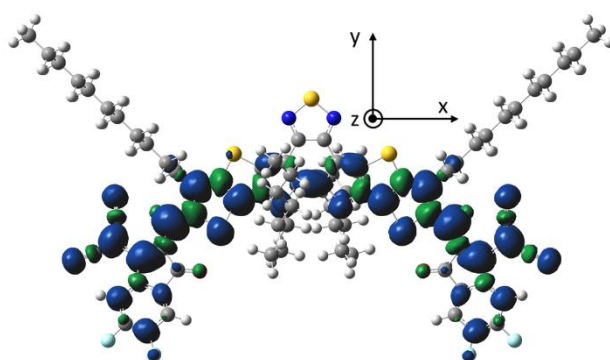


Fig. 2. Spin density distribution of Y6 anion obtained by DFT calculation.

ジエノナフトビスチアジアゾール系ポリマーを用いた 非フラーレン型有機薄膜太陽電池の特性

Nonfullerene Organic Photovoltaic Cells Based on A Dithienonaphthobisthiadiazole-Based Polymer

広大院先進理工 [○](M1)羽田 百伽, 三木江 翼, 尾坂 格

Hiroshima Univ., [○]Momoka Hada, Tsubasa Miki, Itaru Osaka

E-mail: iosaka@hiroshima-u.ac.jp

1. 緒言

有機薄膜太陽電池 (OPV) の変換効率 (PCE) は飛躍的に向上している。特に近年、半導体ポリマーに加えて非フラーレンアクセプター (NFA) の開発が進み、20% 以上の高い PCE が報告されている。一般的に NFA 型素子の最適膜厚は 100 nm 程度と薄い、さらなる PCE の向上と大面積化の観点から、発電層の厚膜化が求められる。しかし、OPV は厚膜化することによりフィルファクター (FF) が著しく減少するため、PCE は低下する。厚膜において高い FF を維持するためには、半導体材料の電荷移動度向上が一つの鍵である。当研究室では以前に、ナフトビスチアジアゾール (NTz, Fig. a) 骨格を有する半導体ポリマーが高い結晶性を示し、高い電荷輸送性を有することで、OPV において高い PCE を示すことを報告した[1,2]。さらに最近、NTz をさらに π 拡張したジエノナフトビスチアジアゾール (TNT, Fig. b) とそれを有する半導体ポリマー **PTNT2T** を開発した (Fig. c) [3]。

PTNT2T は、TNT 骨格に起因する剛直なポリマー主鎖と強い分子間相互作用により、NTz 系ポリマーよりもさらに高い電荷輸送性を示した。その結果、フラーレン型 OPV において、300 nm を超える厚膜で初めて 0.8 以上の FF を実現し、世界最高水準の 12% を超える PCE を示した。そこで本研究では、高性能な半導体ポリマー **PTNT2T** と近年高効率を示すベンチマーク NFA である Y シリーズを組み合わせた OPV 素子を作製し、光電変換特性を評価した。

2. 実験結果および考察

OPV 素子は順構造 (ITO/ホール輸送層 (HTL) /光活性層/電子輸送層 (ETL) /Ag) を採用し、NFA として代表的な、Y6 や Y12、L8-BO、BTP-eC9 を用いて作製した。種々素子作製条件を検討したところ、HTL にアルキルホスホン酸を有するカルバゾール系低分子化合物、ETL に PNDIT-F3N、NFA に Y12 を用いた素子において、最大 15.6% ($J_{SC} = 25.4 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.81 \text{ V}$, $FF = 0.76$) の PCE を示した。また、活性層の厚膜化を検討したところ、250 nm の膜厚においても 100 nm の膜厚と同様の 0.75 以上の FF を維持することが分かった。当日の講演では、HTL や NFA の種類、成膜時の添加剤や膜厚が素子特性に及ぼす影響についても詳細に議論する予定である。

3. 参考文献

- [1] I. Osaka, M. Shimawaki, H. Mori, I. Doi, E. Miyazaki, T. Koganezawa and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3498.
- [2] V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya and H. Murata, *Nat. Photonics* **2015**, 9, 403.
- [3] T. Miki, T. Morioku, S. Suruga, M. Hada, Y. Sato, H. Ohkita and I. Osaka, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 19991.

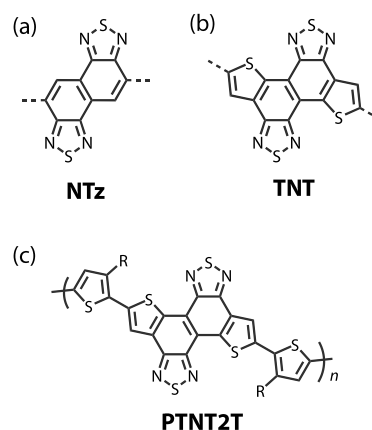


Fig. Chemical structures of (a) NTz, (b) TNT and (c) **PTNT2T**

チアゾール縮環骨格を有する新規半導体ポリマーの開発と 有機薄膜太陽電池への応用

Development of novel semiconducting polymers

with thiazole-fused ring structures for organic photovoltaics

広大院先進理工 [○](M2) 富田 真由, 山中 滉大, 三木江 翼, 尾坂 格

Hiroshima Univ., [○]Mayu Tomita, 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、発電材料の開発は重要である。これまでに当研究室では、高い電子欠損性と分子内非結合性相互作用を示すチアゾールを主鎖に有するドナーポリマーを開発してきた。その中でも、TBTz 骨格を有する PTBTzE は、主鎖の高い共平面性と深い HOMO 準位、高い溶解性によって、OPV において、最大で 17% を超える PCE を示した (Figure 1a) ^{1,2)}。また、TBTz 系ポリマーの結晶性を高め、PCE の向上を目指して、さらに π 拡張した *i*-TNTzE 骨格と TBTz 骨格を開発した。しかし、これらの骨格を主鎖に導入したポリマー (*Pi*-TNTzE と PTTBTzE, Figure 1b) は、その π 拡張部位の屈曲構造に由来した分子内の置換基同士の立体反発によって、ポリマー主鎖のねじれを引き起すことが示唆された。結果として PCE は最大でも 11% 程度にとどまった。³⁾ そこで、置換基同士の立体反発を解消するために、 π 拡張部位が直線状構造を有する PTNTzE (Figure 1c) を設計し、合成した。本研究では、PTNTzE の物性や薄膜構造、OPV 特性を調査した。

【結果】PTNTzE は、合成経路を種々検討することによって、購入可能原料から 11 ステップで合成することができた。PTNTzE は、大きな π 電子骨格が導入されているのにも関わらず、有機溶媒に対して高い溶解性を示した。吸収スペクトルを測定したところ、PTNTzE は PTBTzE や *Pi*-TNTzE、PTTBTzE に比べて、より長波長の吸収帯を示した。さらに、溶液状態の温度可変吸収スペクトルにおいて、PTNTzE は *Pi*-TNTzE などに比べて温度上昇によるスペクトル形状の変化が小さいことから、剛直な主鎖を有することが示唆された。PTNTzE と代表的な非フラーレン型アクセプターである L8-BO を組み合わせた 2 元系 OPV を作製したところ、*Pi*-TNTzE や PTTBTzE を用いた時に比べて、 J_{sc} や FF が向上し、最大で 17.8% と 18% に迫る高い PCE を示した。

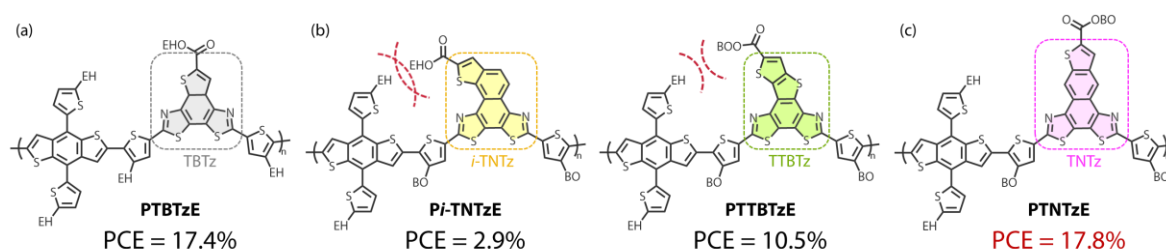


Figure 1. Chemical structures of the semiconducting polymers based on thiazole-containing fused rings.

【参考文献】 1) N. Nakao, *et al.*, *Adv. Sci.* **2023**, *10*, 2205682. 2) H. Iwasaki, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202409814. 3) 富田真由, 2024 年 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会

自発配向分極が有機太陽電池特性に与える影響の解明

Elucidation of the effect of SOP on organic photovoltaics characteristics

千葉大融合理工¹, 信州大工², NHK 技研³, 東ソー株式会社⁴, 千葉大先進⁵, 千葉大 MCRC⁶○(M1)京極 晴太¹, (D1)地引 遙人¹, 大原 正裕², 大野 拓³, 清水 貴央³,岡田 壮史⁴, 新井 信道⁴, 石井 久夫^{1,5,6}, 深川 弘彦^{5,6}GSSE¹, CFS⁵, MCRC⁶, Chiba Univ., F.Eng. Shinshu Univ.², NHK STRL³, Tosoh Corporation⁴○(M1)S. Kyogoku¹, (D1)H. Jibiki¹, M. Ohara², T. Oono³, T. Shimizu³,T. Okada⁴, N. Arai⁴, H. Ishii^{1,5,6}, H. Fukagawa^{5,6}E-mail: 25wm2207@student.gs.chiba-u.jp

【序論】有機薄膜太陽電池(OPV)の更なる性能向上には、ドナー・アクセプター界面での励起子や電荷の挙動についてより詳細な理解が必要不可欠である。我々は、平面積層構造の OPV における単純化された有機界面で、電荷挙動が発電特性に与える影響を解析してきた。先行研究では、電荷挙動は有機膜の自発配向分極(SOP)に大きな影響を受け、この有機層内の分極によって有機界面に蓄積した電荷が、太陽電池の発電特性を悪化させることを報告した[1]。本研究ではこの現象を体系的に理解することを目的に、Fig. 1 に示す類似な分子構造でありながら、異なる SOP を示す極性分子を新たにアクセプターとして用いることで、SOP と発電特性との相関を詳細に解析した。

【実験】ドナーには HN-D2^[2]を用い、アクセプターに Fig.1 に示す 3 種類を含む合計 6 種類を用いて作製した OPV について、回転型 Kelvin Probe (KP)を用いて有機膜の SOP を評価するとともに、変位電流評価法(DCM)を用いて電荷の挙動を評価し、OPV 特性に与える影響を解析した。

素子構造: ITO/PEDOT:PSS/HN-D2(30 nm)/Acceptor(30 nm)/Py-hpp₂(1.5 nm)/Al.

【結果】Fig. 2 にドナー・アクセプター界面における蓄積電荷密度と FF/光電変換効率(PCE)の相関関係を示す。回転型 KP を用いて、蒸着膜厚に対する表面電位変化を測定し、その電位勾配を用

いて、界面における分極電荷密度を求めると、(a) M2PT(0.25 mC/m²)、M3PT(-0.38 mC/m²)、M4PT(-1.37 mC/m²)であることが分かった。この分極電荷を打ち消すようにホールが有機界面に蓄積するため(図 2a 中の挿入図参照)、分極電荷が負の M4PT は蓄積電荷密度が最も大きく、一方で正の M2PT では最も小さくなった。また、Fig. 2 よりこの蓄積電荷が大きいほど FF や PCE (b) が減少する傾向が得られた。Fig.1 に示す 3 種の分子は構造や電子親和力がほぼ同じであるにも関わらず、PCE や FF に大きな違いが生じたことから、アクセプター層の SOP は発電特性に大きな影響を与えることが明らかになった。当日は、この現象のメカニズムについてより詳細に議論する。

[1] 京極、2025 年春季応用物理学会予稿集

[2] A. Wakamiya, et al., Angew. Chem. Int. Ed, 53, 5800 (2014).

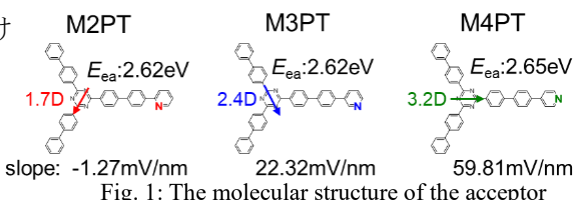


Fig. 1: The molecular structure of the acceptor

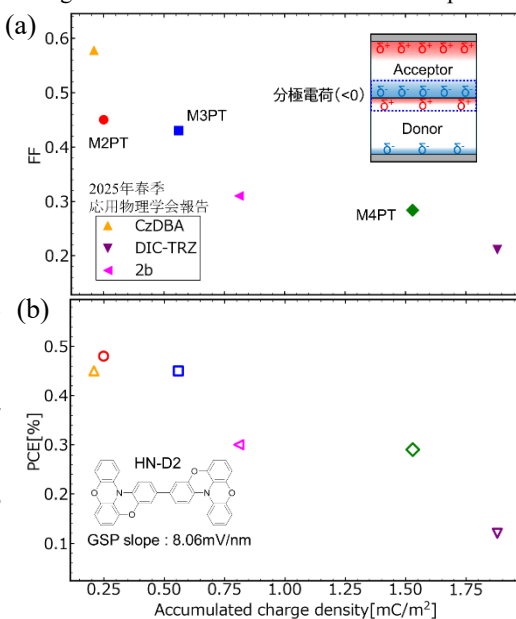


Fig. 2: Correlation between accumulated charge density and FF(a)/PCE(b) at organic interfaces

自己組織化単分子膜用カルボン酸誘導体の合成及び
有機薄膜太陽電池への応用

Synthesis of carboxylic acid derivatives for self-assembled monolayers and
their application to organic solar cells

山形大院有機¹, 山形大 INOEL², 山形大 FROM³

◦(M1)大友 梨瑚¹, 佐藤 旭¹, 小高 太誠¹, 佐野 健志^{1,2}, 笹部 久宏^{1,3}

Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ.¹, Innovation Center for Organic Electronics,
Yamagata Univ.², Frontier Center for Organic Materials, Yamagata Univ.³

◦Riko Otomo¹, Akira Sato¹, Taisei Kotaka¹, Takeshi Sano^{1,2}, Hisahiro Sasabe^{1,3}
E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, takeshi.sano@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】有機薄膜太陽電池は、近年、急速に変換効率の向上を遂げている。有機薄膜太陽電池のホール抽出層としては、従来、PEDOT:PSS や MoO₃ などが用いられていたが、PEDOT:PSS はスルホン酸の酸性や吸湿性の影響、MoO₃ は蒸着プロセスを必要とし工程が複雑化することなどが懸念されていた。それらに対し、自己組織化単分子膜 (SAM) は、簡便に形成でき、高効率化や長寿命化への寄与が報告され注目されている¹。電極と化学結合する SAM のアンカー部分には、一般的にホスホン酸が用いられているが、その合成には、例えばブロモトリメチルシランなど、空気中で高い反応性を持つ危険な試薬を使用する必要があるため、合成や精製の難易度が高い。そのため、デバイスに適したさまざまな誘導体の開発や、低コスト化、高純度化などを実現する上で課題があった。そこで本研究では、一般的に用いられるホスホン酸に代えて、簡便に合成が可能で、かつ、化学修飾による電子物性の制御が容易であるカルボン酸誘導体を用いた新たな SAM を設計・合成し、有機薄膜太陽電池に適用して評価した。

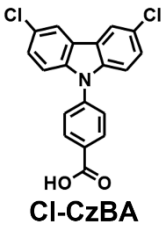


Fig. 1 Molecular structure for SAM.

【実験方法】新規のカルボン酸誘導体は、カルバゾール誘導体と 4-ブロモ安息香酸メチルを Buchwald-Hartwig アミノ化反応した後、加水分解して合成した。目的物は、Train Sublimation 法による昇華精製を行い、高純度化した後、¹H 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 にて評価した。次いで、カルボン酸誘導体をイソプロパノールに 3 mM で溶解させた溶液を、ITO 上にスピコートした後、10 分間、100℃ でベークすることにより、SAM を成膜した。接触角測定により、ITO 基板への被覆性を評価した。最後に、得られた材料を有機薄膜太陽電池 (順構造) のホール抽出層に適用し、太陽電池特性を評価した。素子構造は [ITO / SAM / PM6:Y6-12 (1:1.2) (~ 100 nm) / PDINN (5 nm) / Ag (100 nm)] とした。

【結果と考察】目的物のカルボン酸誘導体は、収率 51% の高い収率で得られた。本材料群は高い昇華性を有するため、昇華精製による高純度化が可能であった。熱物性評価の結果、Cl-CzBA では 5% 重量減少温度 T_{d5} = 306℃ を示した。また接触角測定などから、カルボン酸誘導体 SAM が ITO 基板上に形成されていることを確認した。有機薄膜太陽電池に応用したところ、Cl-CzBA をホール抽出層に用いた素子では、エネルギー変換効率 13.68% を得ることができた。置換基の効果や素子特性の詳細については当日報告する。

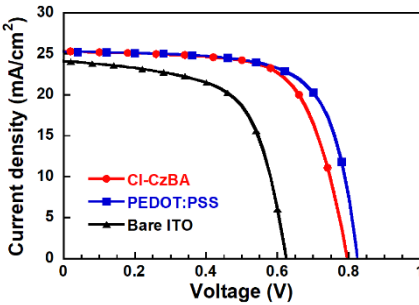


Fig. 2 Current density-voltage (*J-V*) curves of the cells.

Table 1. Photovoltaic parameters of the cells measured under AM 1.5G irradiation (100 mW/cm²).

	<i>J</i> _{sc} (mA cm ⁻²)	<i>V</i> _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Cl-CzBA	25.30	0.796	67.93	13.68
PEDOT:PSS	25.28	0.825	69.40	14.47
Bare ITO	24.14	0.624	62.35	9.39

【参考文献】 1) Y. Lin *et al.*, ACS Energy Lett. **2020**, 5, 2935-2944.

溶液系正孔輸送層を使用した 非フラーレン系逆型有機薄膜太陽電池の効率および安定性向上

Improving efficiency and stability of non-fullerene inverted organic photovoltaics with solution processed hole transport layer

早大創造理工¹, 理研², 阪大院工³, 東大工⁴,

○ (M2) 岩 花鈴^{1,2}, 孙 露露², 福田 憲二郎^{2,3}, 染谷 隆夫^{2,4}, 梅津 信二郎¹

Waseda Univ.¹, RIKEN², Univ. Osaka³, Univ. Tokyo⁴,

○Karin Iwa^{1,2}, Lulu Sun², Kenjiro Fukuda^{2,3}, Takao Someya^{2,4}, Shinjiro Umezumi¹

E-mail: bellflower.iwa@toki.waseda.jp

研究概要 有機薄膜太陽電池 (OPV) の構造には順型・逆型の二種類があり逆型デバイスがより安定であるとされている^[1]が、非フラーレン系材料を活性層に用いた非フラーレン系 OPV では順型構造が採用されることが多く、逆型構造を採用した場合は正孔輸送層 (HTL) として酸化モリブデン (MoO_x) が蒸着されることが一般的である。塗布系 HTL を非フラーレン系逆型 OPV に使用した報告が極めて少ない理由として、撥液性の非フラーレン系材料における溶液塗布が困難であることが挙げられるが、真空環境を要する蒸着は大面積製造に適さない成膜手法であり、溶液塗布による成膜の実現が望ましい。そこで、溶液系 HTL を使用した非フラーレン系 OPV の高性能化を目的とし本研究を進めてきた。代表的な塗布系 HTL 材料である PEDOT:PSS の成膜時、相対湿度 (RH) を 10%以下にすることで非フラーレン系活性層上に均一に成膜可能であり、 MoO_x を用いたデバイスと同等の効率を得ることができることをこれまでに発見し報告した^[2]。本講演では、乾燥環境で塗布された PEDOT:PSS HTL を用いたデバイスの安定性について報告し、PEDOT:PSS の不均一性の要因に関する議論を行う。

実験方法 ガラス基板上に非フラーレン系活性層 (PM6:Y6)、正孔輸送層 (PEDOT:PSS、PEDOT:F^[3] および MoO_x) を使用した OPV デバイスを作製した (Fig. 1 (a))。作製されたデバイスに疑似太陽光を照射して安定性試験を行った (測定条件: 1 sun、窒素雰囲気下、温度制御無し、封止層・UV カットフィルタ無し)。さらに、PEDOT:PSS スピンコート時に高速撮影による観察を行った。

結果 作製された OPV デバイスに光を照射し続けた際の電力変換効率 (PCE) の経時変化を Fig. 1 (b) に示す。初期性能測定時はほとんどすべてのデバイスが同等の効率を示したが、光照射後は PEDOT:PSS HTL を乾燥環境下で塗布された PEDOT:PSS 乾燥環境下で塗布したデバイスが最も高い効率を示した。講演当日は、より長時間露光されたデバイスの安定性や PEDOT:PSS の不均一性の要因について議論を行う。

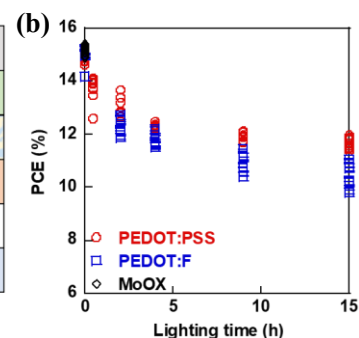
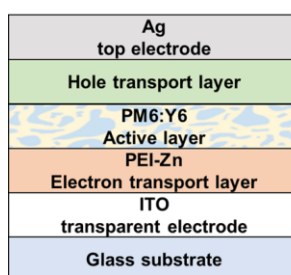


Figure 1. (a) Structure of the fabricated OPVs. (b) PCE changes of the devices with different HTLs (PEDOT:PSS spin-coated in N_2 glove box, PEDOT:F spin-coated in N_2 glove box, evaporated MoO_x) lighted for 15 hours.

参考文献 [1] S. Kundu, *et al. Org. Electron.* **14**, 3083-3088 (2013). [2] K. Iwa, *et al. M&BEI*, Matsue, (June 2024). [3] Y. Jiang, *et al. Nat. Energy.* **7**, 352-359 (2022)

ITO ナノ粒子積層膜を用いた透明太陽電池の実現

Realization of a new transparent solar cell using ITO nanoparticle layered film

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：

2024 年の秋の応用物理学会にて金属ナノ粒子積層膜を発電層とした、金属外観と発電が両立する新型の発電素子について報告した。その発電原理は 2023 年の秋学会にて報告した、稠密な銀ナノ粒子積層膜において局在表面プラズモン共鳴の消失と電子の非局在化現象を下敷きとし、銀のバンド間遷移からの電子の注入とホールが非局在化して拡散によるものと考えられる。金属ナノ粒子と物性的に似通った ITO ナノ粒子でも同様の原理で発電するのではないかと考え、今度は透明な光電変換素子を実現するべく本実験を実施した。

2. 実験と結果：

初めに ITO ナノ粒子分散液として大研化学工業製の DLIT-003(850℃加熱残量 27.6wt%)の原液を 2000rpm でスピンさせたガラス基材に対して 100 μ L 滴下し、100℃-5 分温風乾燥して溶剤を揮発させた積層膜サンプルを得た。反射透過スペクトルを測定し、先行研究[1]で見られた 2 μ m 付近の双極子モードのプラズモンカップリングが消失していることを、FE-SEM で焼結せずに独立状態であること(fig.1)を夫々確認し、銀ナノ粒子積層膜同様に電子が非局在化と判断した。

ITO 蒸着ガラスを基材に、ETL は Aldrich 酸化亜鉛ナノインク、チタン(IV)エトキシド(以下 TiOEt)、ITO ナノ粒子、HTL は HTLSolar3 または FK-209 を 4.5wt%添加してモノラジカル化した spiro-MeOTAD、有機電極として PEDOT:PSS をそれぞれ用いた。まず基本形として ITO /ZnO /TiOEt /ITONPs /PEDOT の構成で AM1.0 条件にて I-V カーブ測定を実施。0.1 μ A/cm²に満たないものの短絡電流を観測した。続いて ITO /ZnO /TiOEt /ITONPs /spiro-MeOTAD /PEDOT とした場合、0.15 μ A/cm²の短絡電流値が確認された。これらの発電挙動を調べるために分光感度測定機(分光計器株式会社 CEP-2000RS)にて EQE の測定を実施した(fig.2)。

最終的に ITO/ZnO:TiOEt=1:1mix/ITONPs/HTLSolar3/PEDOT の構成にて最大 1.7 μ A/cm²の短絡電流を観測し、ITO ナノ粒子積層膜が光電変換素子として機能することを確認した。

3. 考察：

EQE の結果から ITO ナノ粒子は銀ナノ粒子同様にバンド間遷移 $\sim$ 3.7eV に対応したピークが出現により、バンド間遷移からの電荷注入により発電していることが予想される。先の結果も含め、既知のプラズモン誘起電荷分離による ITO ナノ粒子の透明光電変換素子[2]とは異なる。

ベースとなる現象と発電原理が共通することから、銀ナノ粒子と ITO ナノ粒子は互換関係にあると判断される。これは湯川秀樹博士が提唱した同定理論において『同定』された状態と考える。金属ナノ粒子、導電性の金属酸化物ナノ粒子の両輪での展開の端緒に繋がるものと考え。

[1] *ACS Applied Materials & Interfaces* 2022, 14, 43, 49313-49325 (Surfaces, Interfaces, and Applications)

[2] *Nature Communications*, volume 10, Article number: 406 (2019)

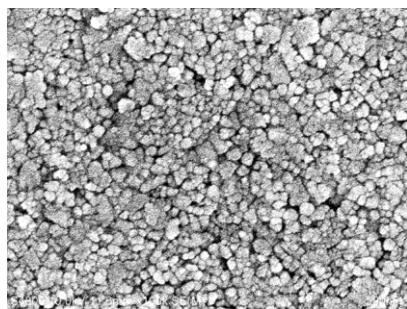


Fig.1 FE-SEM observation (100,000x)

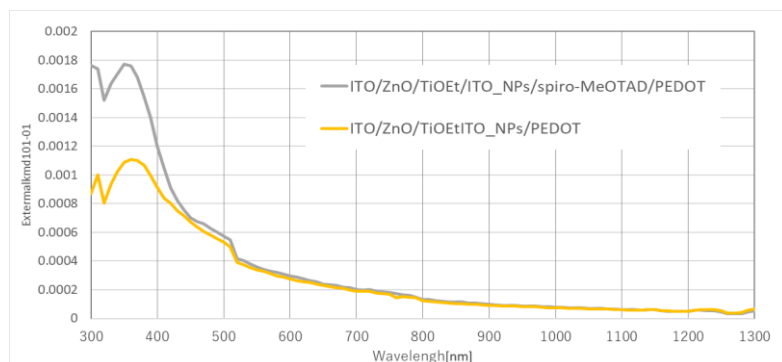


Fig.2 EQE measurement results for the element

縮環系 π 共役分子薄膜における励起子解離Exciton Dissociation in Fused-Ring π -Conjugated Molecular Films

京大院工 °信岡 拓実, 佐藤 友揮, キム ヒョンド, 山本 俊介, 大北 英生

Grad. Sch. of Eng, Kyoto Univ. °Takumi Nobuoka, Yuki Sato, Hyung Do Kim,

Shunsuke Yamamoto, Hideo Ohkita

E-mail: nobuoka23t@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

縮環構造が発達した π 共役分子である Y6 は単一成分のニート膜で構成される太陽電池において 4% 以上の変換効率が報告されており^[1], Y6 バルク内での電荷生成の可能性が示唆されている。しかしながら、このような単一成分有機薄膜太陽電池においても電子および正孔輸送層が用いられており、それらとの界面での電荷生成の可能性を排除できない。そこで本研究では、バルク内での励起子解離の可能性について、絶縁膜を導入したニート薄膜の蛍光消光率の電場依存性および短パルスレーザーを用いた時間分解分光測定法により検証した。

Y6 の絶縁ニート薄膜に対し、電場を印加した状態で定常発光スペクトル測定を行い、蛍光消光率を算出した。その結果印加電場の増加にともない蛍光消光率は増加することがわかった。続いて、この消光率の電場依存性を Braun–Onsager モデルを用いて解析した。同モデルによると外部電場 F 存在下における励起子の解離確率 $P(F)$ は以下の式で表される。

$$P(F) = \frac{k_{\text{dis}}(F)}{k_{\text{dis}}(F) + k_{\text{rec}}}$$

$$k_{\text{dis}}(F) = \frac{3q\langle\mu\rangle}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a^3} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \frac{J_1(2\sqrt{-b})}{\sqrt{-2b}}$$

ここで、 $k_{\text{dis}}(F)$ は電場 F における励起子解離速度定数、 k_{rec} は励起子の輻射・無輻射再結合速度定数、 a は電子・正孔対の初期距離、 ΔE は初期距離におけるクーロン束縛エネルギーである^[2]。図 1 に示すように、 $a = 2.0$ nm の時に実験結果を最も再現し、 ΔE は 0.20 eV と見積もられた。この値は室温の熱エネルギー $k_B T$ (0.025 eV) よりも 1 桁程度大きいことから、励起子からの直接解離は支配的ではないと考えられる。

次に、Y6 のニート薄膜のマイクロ秒過渡吸測定の結果を図 2 に示す。約 100 μs の長時間領域においても、基底状態褪色 (GSB) や電荷に由来するシグナルが観測されたことから、バルク内での励起子から自由電荷キャリアへの解離が起こっていることが示唆された。しかし、自由電荷生成効率は数%程度と極めて限定的であった。以上のことから、Y6 の単一成分有機薄膜太陽電池において、バルク内および Y6/電荷輸送層との界面の両方で励起子解離が起きていると考えられるが、電荷輸送層との界面での励起子解離が支配的であると示唆された。

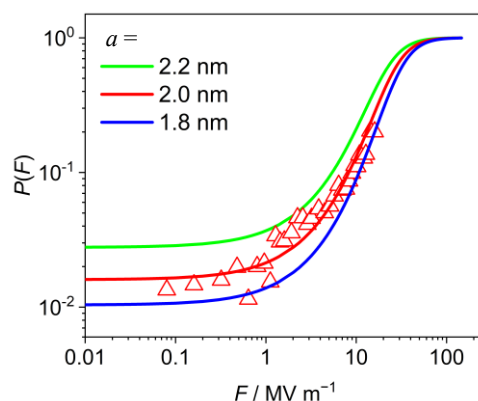


Figure 1. Charge dissociation probability $P(F)$ of the Y6 neat film at an electric field of F .

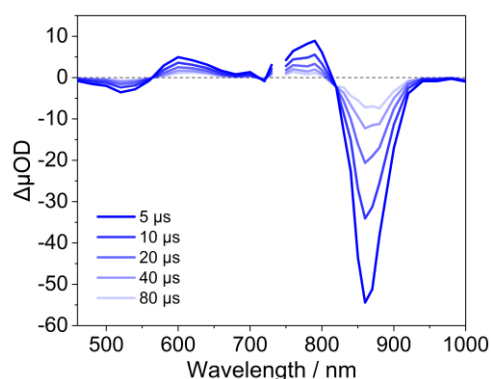


Figure 2. Transient absorption spectra of the Y6 neat film.

[1] E. Sağlamkaya *et al.*, *Mater. Horiz.*, **2023**, *10*, 1825. [2] C. L. Braun, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 4157.

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

[9p-P06-1~37] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[9p-P06-1]

片面にアミノ基を有する二面性トルキセンの合成と鉛ペロブスカイト太陽電池への応用

○藤原 大河¹、石割 文崇²、西久保 綾祐¹、佐伯 昭紀¹ (1.阪大院工、2.都立大院都市環境)

[9p-P06-2]

ペロブスカイト太陽電池用正孔輸送材料へのHAT-CNドーブ効果

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

[9p-P06-3]

Development of Highly Efficient Perovskite Solar Cells via Additive-Assisted Defect Passivation Using Structural Isomer Effect

Yu Na Choi¹, Yeon Woo Seok¹, Ji Yoon Kim¹, O Taewoong Kim¹ (1.Konkuk University)

[9p-P06-4]

ペロブスカイト太陽電池用PTAA正孔回収材料へのTPFBドーピング効果

○伊藤 駿¹、田岡 紀之¹、一野 祐亮¹、清家 義之¹、森 竜雄¹ (1.愛知工大)

[9p-P06-5]

ペロブスカイト太陽電池におけるPEAI界面修飾効果のESR解明

○(D)劉 李祺¹、陳 奕舟¹、佐藤 睦¹、山口 世力¹、丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大院数物、2.筑波大量子スピ研、3.筑波大エネ物質科学セ)

[9p-P06-6]

ポリスチレンナノ粒子を添加したペロブスカイト太陽電池の作製と評価

○(M2)岡本 浩一¹、田岡 紀之¹、一野 祐亮¹、清家 善之¹、森 竜雄¹ (1.愛知工大)

[9p-P06-7]

A systematic investigation of PVDF-HFP in perovskite solar cells for improved space mission reliability

○PeiYu Chen¹, Seoungjun Ahn¹, WeiHao Chiu¹, KunMu Lee¹ (1.Chang Gung Univ.)

[9p-P06-8]

ESR Study on PDINO Interfacial Modification Effects at ETL/Metal Interfaces

○Yizhou Chen¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Kaito Inoue¹, Atsushi Sato¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}
(1.Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba, 2.OIQSST, Univ. of Tsukuba, 3.TREMS, Univ. of Tsukuba)

[9p-P06-9]

D149色素を用いたダブルペロブスカイト太陽電池の劣化機構解析

○(M2)楊 彦秋¹、陳 奕舟¹、下位 幸弘^{1,2}、丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大数物、2.筑波大量子スピ研、3.筑波大エネ物質科学セ)

[9p-P06-10]

X線光電子分光(XPS)と硬X線光電子分光(HAXPES)を用いたCH₃NH₃PbI₃の深さ方向の電子準位及び組成評価○(B)澤井 鴻輝¹、赤塚 有杜²、戸崎 椋太²、岩澤 柁人³、吉田 弘幸^{1,2,4} (1.千葉大工、2.千葉大院工、3.日産化学株式会社、4.千葉大MCRC)

[9p-P06-11]

有機無機ペロブスカイトの低電子線量観察法の開発

○関口 尚夢¹、陳 佳昕¹、王 青¹、嶋田 雄介¹、飯久保 智¹ (1.九大)

[9p-P06-12]

B-Site Alloying with Tin for Enhanced Phase Stability in Wide Band Gap Perovskites

○(P)Safalmani Pradhan¹, Qing Shen¹, Shuzi Hayase¹ (1.UEC-Tokyo)

[9p-P06-13]

スズ鉛ペロブスカイト太陽電池の安定性向上メカニズムの解明に向けた界面修飾層のESR研究

○金子 慎太郎¹、佐藤 睦¹、下位 幸弘^{1,2}、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)

[9p-P06-14]

Sn-Geペロブスカイト太陽電池の界面における電荷移動の直接観測

○(M2)張 旭波¹、劉 李祺¹、陳 奕舟¹、佐藤 睦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)

[9p-P06-15]

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(IV) —Sn系擬二次元ペロブスカイトの導入—

○(M2C)小林 広奈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.物質・材料研究機構)

[9p-P06-16]

Influence of Diammonium Spacer Structure on the Properties of 2D and Quasi-2D Dion-Jacobson Tin Perovskites

○(D)Chunqing Li¹, Hirona Kobayashi¹, Masatoshi Yanagida², Yasuhiro Shirai², Masahiro Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹ (1.Sophia University, 2.NIMS)

[9p-P06-17]

層状ペロブスカイト(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇薄膜の貧溶媒を用いたソルベントアニールによる配向制御と表面形状観察に関する研究○吉田 憲充¹、福井 虹輝¹、大島 浩暉²、傍島 靖¹ (1.岐阜大工、2.岐阜大院自然研)

[9p-P06-18]

バーコート法による層状ペロブスカイト(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇薄膜の作製と配向制御○森 晴哉¹、鈴木 敬人¹、傍島 靖²、吉田 憲充² (1.岐阜大院自然研、2.岐阜大工)

[9p-P06-19]

*In-situ*分光を用いたワイドバンドギャップペロブスカイト薄膜の形成メカニズム解明及び膜物性相関○下村 凌司¹、西久保 綾佑¹、佐伯 昭紀¹ (1.阪大院工)

[9p-P06-20]

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

○(M2)坂上 大地¹、西久保 綾佑^{1,2}、石割 文崇³、佐伯 昭紀^{1,2} (1.阪大院工、2.阪大ICS-OTRI、3.都立大院都市環境)

[9p-P06-21]

一液インクジェット法によるペロブスカイト太陽電池フレキシブルミニモジュールの作製と光耐久性評価

○齋藤 直¹、戸邊 智之²、船山 遼斗³、宮坂 力¹、池上 和志¹ (1.桐蔭横浜大、2.神奈川県産技総研、3.紀州技研工業)

[9p-P06-22]

CsFAペロブスカイト層の一液法インクジェット成膜に及ぼす
ITO基板のレーザーパターニング品質の影響

○山口 翔功¹、戸邊 智之²、船山 遼斗³、宮坂 力¹、池上 和志¹ (1.桐蔭横浜大、2.神奈川県産技総研、3.紀州技研工業)

[9p-P06-23]

CsFAペロブスカイト層のインクジェット液滴サイズ変動が太陽電池効率に与える影響とモ
ジュール用印刷パラメータの検討

○(M1)内山 心音¹、戸邊 智之²、船山 遼斗³、宮坂 力¹、池上 和志¹ (1.桐蔭横浜大学、2.神奈川県産技
総研、3.紀州技研工業)

[9p-P06-24]

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塗布乾燥一貫工程の検証

○高井 湖央¹、戸邊 智之²、宮坂 力¹、池上 和志¹ (1.桐蔭横浜大、2.神奈川県産技総研)

[9p-P06-25]

Gradient Sn Surface Doping and Shallow Defect Passivation via Chemical Bath-Deposited
SnO₂ on TiO₂ Bilayer for Enhanced Carrier Extraction in Perovskite Solar Cells

○(P)ShihHsuan Chen¹, WeiHao Chiu Chiu¹, YingKai Huang¹, MingChung Wu¹, Kun-Mu Lee¹
(1.Chang Gung Univ.)

[9p-P06-26]

単結晶原料を用いたIR-MBE法によるMAPbI₃薄膜の合成

○菅原 琉未¹、深尾 亮磨¹、加藤 隆二¹、高橋 竜太¹ (1.日大工)

[9p-P06-27]

IR-MBE法によるハライド薄膜の合成

○深尾 亮磨¹、古川 修也¹、菅原 琉未¹、高橋 竜太¹ (1.日大工)

[9p-P06-28]

超音波ホモジナイザによるペロブスカイト原料回収における回収率と超音波照射距離の基礎検
討

○石田 みい¹、齋藤 直¹、戸邊 智之²、宮坂 力^{1,3}、須田 美彦³、池上 和志¹ (1.桐蔭横浜大、2.神奈川県
産技総研、3.ペクセル・テクノロジー(株))

[9p-P06-29]

非晶質透明導電膜を使用したペロブスカイト太陽電池の熱耐久性評価

○山本 晃平¹、村上 拓郎¹ (1.産業技術総合研究所)

[9p-P06-30]

光透過型有機薄膜太陽電池の光学シミュレーション

○任 和^{1,2}、反保 衆志²、宮寺 哲彦²、村上 拓郎²、近松 真之²、尾坂 格³、吉田 郵司^{1,2} (1.筑波大、2.産
総研、3.広島大)

[9p-P06-31]

有機太陽電池の等価回路パラメータの光強度依存性：ベイズ推定法を用いた評価

○多田 和也¹ (1.兵庫県立大工)

[9p-P06-32]

C₃キラル二面性トルキセンをコアとする非フラーレンアクセプターの開発

○中原 雄飛¹、石割 文崇²、佐伯 昭紀¹ (1.阪大院工、2.都立大院都市環境)

[9p-P06-33]

半透明太陽電池実現に向けたドナー性ポリマー添加量の検討

○丹羽 啓人¹、岩崎 洋斗¹、真島 豊¹、伊澤 誠一郎¹ (1.東京科学大学)

[9p-P06-34]

PBDB-T:ITIC順構造および逆構造OPVに対する添加剤の効果

○(M1)竹中 勇太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)

[9p-P06-35]

Pt(II)錯体を非フラーレンアクセプターとした有機薄膜太陽電池の光電変換機構の解明

○三輪 杏紗¹、山岡 泰喜¹、高橋 直大¹、西山 智貴^{1,2}、鬼頭 宏任¹、田中 仙君¹、大久保 貴志¹ (1.近畿大理工、2.東北大金研)

[9p-P06-36]

可視光応答性光触媒の有機層薄膜化が酸化性能に与える影響

○(M2)横山 彰人¹、中野 正浩¹、Shahiduzzaman Md.¹、當摩 哲也^{1,2}、山口 孝浩¹、辛川 誠^{1,2} (1.金沢大院自、2.金沢大ナノマリ)

[9p-P06-37]

長波長吸収ポリマーにおける側鎖置換位置による光学特性への影響

○(M1)唐木田 嵩大¹、中野 正浩¹、Shahiduzzaman Md.^{1,2}、當摩 哲也^{1,2}、山口 孝浩¹、辛川 誠^{1,2} (1.金沢大院自、2.金沢大ナノマリ)

片面にアミノ基を有する二面性トルキセンの合成と 鉛ペロブスカイト太陽電池への応用

Synthesis of *Syn*- and *Anti*- Type Bifacial Truxene with Amino group and
Application to Lead Perovskite Solar Cells

阪大院工¹, 都立大院都市環境², [○](M1)藤原 大河¹, 石割 文崇²,
西久保 綾祐¹, 佐伯 昭紀¹

Osaka-Univ.¹, Tokyo Metropolitan Univ.², [○]Fujiwara Taiga¹, Fumitaka Ishiwari²,
Ryosuke Nishikubo¹, Akinori Saeki¹
E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

鉛ペロブスカイト太陽電池(PSC)は軽量化と低コスト化の観点から、シリコン太陽電池に代わる次世代太陽電池として大きな注目を集めている。しかし、実用化に向けてはさらなる高効率化、高耐久化が求められている。高性能化に向け近年、ルイス塩基や低分子などでペロブスカイト(PVK)膜表面の欠陥を不活性化する表面パッシベーションが近年様々な分子で報告されているが、分子設計の余地は大いに残されている。当研究室ではこれまでD- π -D分子に「二面性の表裏」という新たな分子設計を導入し、パッシベーション分子としてPSCに応用してきた(D: donor)。^{[1][2]}その結果、二面性*syn*体でパッシベーションしたPSCはコントロール素子に比べ、変換効率(PCE)が約1%向上した。しかし、この二面性D- π -D分子は合成ステップが多い問題があった。

そこで本研究では、単純構造であるアミノ基を有する*syn*型の二面性トルキセン AmTRX (Fig.1)とその構造異性体(*anti*型)を合成し、パッシベーション分子としてPSCへの応用を検討した。*Syn*型は3つのアミノ基がすべて同じ面を向いているため、PVK表面の欠陥を効率よく不活性化し、疎水性の π 骨格により水分の侵入を抑制することで耐久性向上が期待できる。また、*Syn*型はface-on配向が想定されることからPVK・電荷輸送層の異種界面距離が短くなる利点もある。

まず、AmTRXのパッシベーション能を調べるため、発光分光(PL)測定(Fig.2)をおこなったところ、パッシベーションしたPVK膜において大きなPL強度の上昇がみられた。時間分解発光分光(TRPL)測定でもキャリア寿命の大きな増加がみられ、AmTRXがPVK膜表面の欠陥を不活性化し、パッシベーション分子として適していることが確認できた。次に、合成したAmTRXをPSCのPVK層の上にスピコートし、その性能を比較した。その結果、AmTRXを組み込んでいない順型素子ではPCE=17.42%であったのに対し、*Syn*体を組み込んだ素子では18.58%と1.16%の向上がみられた。*Anti*体では最高変換効率が15.64%となり低下する結果となった。また、大気下での素子性能の経時変化を測定したところ、*Syn*体を組み込んだ素子では約100日後の測定でも性能の低下はほとんど見られず、AmTRXを組み込んでいない素子よりも耐久性が向上しているという結果になり、二面性分子のパッシベーションが高効率化、高耐久化の大きな要因となっていることを見出した。当日はAmTRXの合成や他の物性、太陽電池素子性能について発表を行う。

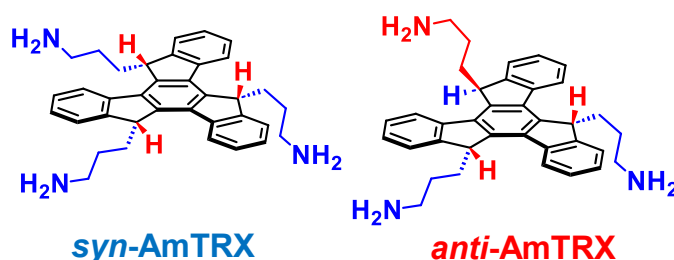


Fig. 1. Chemical structures of AmTRX.

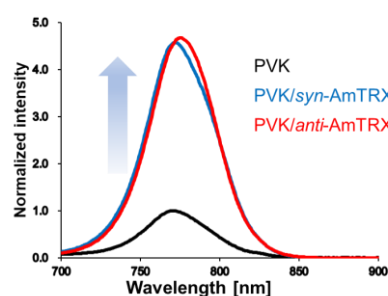


Fig. 2. Normalized PL spectrum.
(λ_{ex} = 400 nm)

[1] N. Minoi, F. Ishiwari, K. Murotani, R. Nishikubo, T. Fukushima, A. Saeki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 6708–6715.

[2] N. Minoi, F. Ishiwari, T. Omine, K. Murotani, R. Nishikubo, A. Saeki, *Sustainable Energy Fuels* **2024**, *8*, 4453–4460.

ペロブスカイト太陽電池用正孔輸送材料への HAT-CN ドープ効果

Effect of HAT-CN-Doping on Electrical Properties of Hole Transport Material for Perovskite Solar Cells

愛知工大院 ◦若杉 海人, 田岡 紀之, 一野 祐亮, 清家 善之, 森 竜雄

Grad. School of Engineering, Aichi Institute of Technology

◦Kaito Wakasugi, Noriyuki Taoka, Yusuke Ichino, Yoshiyuki Seike, Tatsuo Mori

t2mori@aitech.ac.jp

1. はじめに

spiro-MeOTAD はペロブスカイト太陽電池の正孔回収材料として利用されており、溶解性や、イオン化ポテンシャルなど優れた特性を有する。しかしながら、spiro-MeOTAD は、単体では導電性が低いため、ルイス酸をドープすることで導電性を向上させて利用する事が多い。ルイス酸である

LithiumBis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI) と

Dipyrazino[2,3-f :2',3' -h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile (HAT-CN) をドープすることで導電性が向上したという報告がある [1]。本研究では spiro-MeOTAD に HAT-CN 単体をドープすることによる電気伝導特性の変化を検証した。

2. 実験結果及び考察

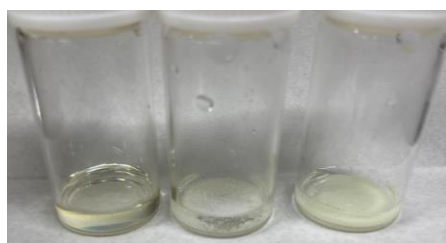


Fig. 1 Images of spiro-MeOTAD solutions (Solvent: right, acetone; center, acetonitrile; left, chlorobenzene).

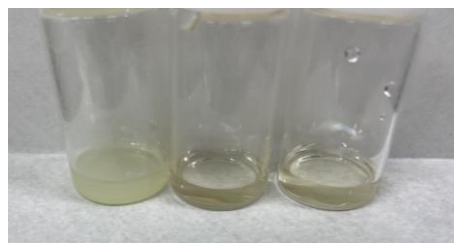


Fig. 2 Images of HAT-CN, solutions (Solvent: right, acetone; center, acetonitrile; left, chlorobenzene).

Figs.1 と 2 はそれぞれ spiro-MeOTAD と HAT-CN を各種溶媒に分散した溶液である。spiro-MeOTAD はアセトンに溶解し、HAT-CN はクロロベンゼンに溶解したが、共に溶解できる溶媒は見つかっていない。今回、spiro-MeOTAD を溶解させたクロロベンゼン溶液と、HAT-CN を溶解させたアセトリル溶

液を混合して薄膜作製を行った。ITO 陽極、Al 陰極として電圧-電流特性、吸収スペクトル、誘電特性を評価した。

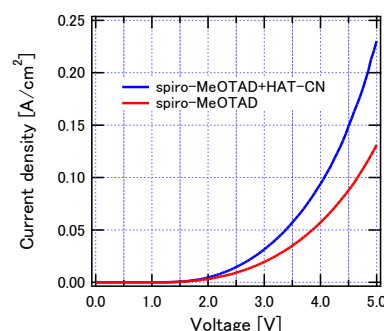


Fig. 3 J-V characteristics of undoped and HAT-CN-doped spiro-MeOTAD films.

Spiro-MeOTAD と HAT-CN の混合は可能となったが、他のルイス酸添加のように呈色しなかった。電荷移動錯体が形成される場合、560 nm 付近に特有の吸収が現れることが知られている [2]。本研究では、この波長域での明確な吸収ピークが確認されなかった。Fig. 3 の電圧-電流特性において、HAT-CN を添加したことによって電流密度が増加した。誘電特性においては、1 kHz での測定で、HAT-CN をドープした spiro-MeOTAD の比誘電率が 1.98 倍に増加するので、電荷移動が生じている可能性がある。呈色した試料では、40 程度の比誘電率を示すので、溶媒自体は混合しているように見えるが、spiro-MeOTAD と HAT-CN 分子は十分に近接しておらず、電荷移動錯体の形成が不十分であると考えられる。すなわち、キャリア生成効率が低いために、電流密度は上昇するが、数倍の上昇にとどまったと考えられる。

謝辞

本研究の成果の一部は東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 共同利用研究(真島豊教授)を利用して得られたものである。

参考文献

- [1] Junbo Yang *et al.*, ACS Applied Energy Materials 2025 8 (1), 141-150
- [2] Yang Liu *et al.*, Nano Energy 2020 70, 104483

Development of Highly Efficient Perovskite Solar Cells via Additive-Assisted Defect Passivation Using Structural Isomer Effect

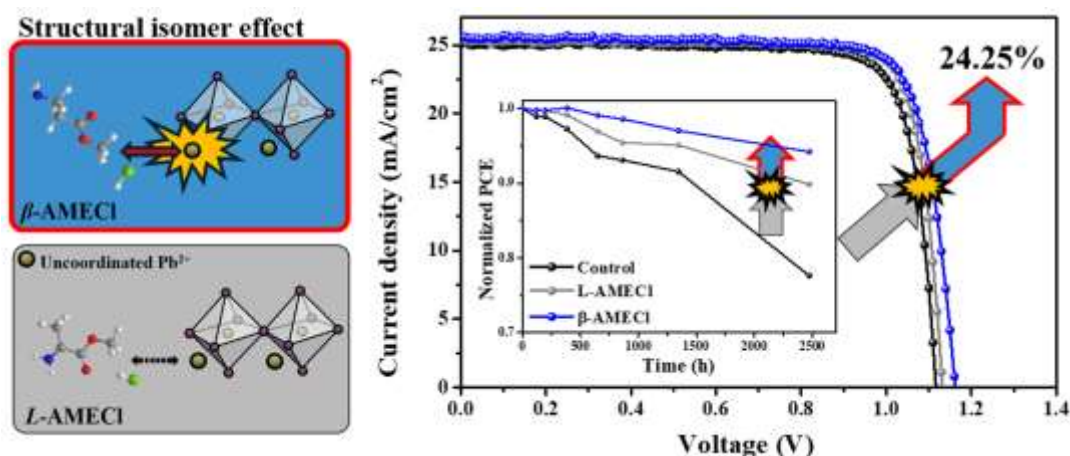
Konkuk Univ.¹, Yu Na Choi¹, Yeon Woo Seok¹, Ji Yoon Kim¹, [○]Tae Woong Kim¹

E-mail: taewoongkim@kku.ac.kr

Additive engineering has been widely studied for the development of highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells (PSCs) and shown considerable improvements in promoting grain growth of hybrid perovskite, reduction of trap density, etc. Particularly, various research concerning new additives for mitigation of defects such as uncoordinated Pb_2^+ ions have been actively conducted, and remarkable results have been reported. Although various research of the additive engineering for mitigation of defects has been executed successfully, the research has mainly concentrated on discovering new additives and there has been almost no effort to passivate defects by modifying the additives themselves. For this reason, a comprehensive exploration of functional group positioning in additives for passivation of defects is well worth considering for further improvement beyond conventional additives.

In this study, we explore the use of *L*-alanine methyl ester hydrochloride (*L*-AMECl) and β -alanine methyl ester hydrochloride (β -AMECl)—structural isomers featuring both carbonyl and amine groups—as multifunctional additives for hybrid perovskite absorber modification. These additives were introduced into the hybrid perovskite precursor solution and their influence on film morphology, defect density, and device performance was systematically investigated. According to our investigation, β -AMECl, a structural isomer of *L*-AMECl, is superior in passivation of defects in hybrid perovskite films and, thus, in enhancing photovoltaic parameters. Consequently, we achieved power conversion efficiency (PCE) of 24.25%, with the structural isomer β -AMECl. Furthermore, the β -AMECl-enhanced PSCs showed improved long-term stability of over 16% and 4% compared to those of the control and *L*-AMECl-added PSCs, respectively (2500 h in atmospheric conditions).

This work was supported by the Human Resources Development (No. 20224000000070) of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korean government.



ペロブスカイト太陽電池用 PTAA 正孔回収材料への TPFB ドーピング効果

TPFB Doping Effects on PTAA as Hole Transport Material for Perovskite Solar Cells

愛知工大 ○伊藤 駿, 田岡 紀之, 一野 祐亮, 清家 善之, 森 竜雄

Aichi Inst. Tech. ○Shun Ito, Noriyuki Taoka, Yusuke Ichino, Yoshiyuki Seike, Tatsuo Mori

E-mail: t2mori@aitech.ac.jp

1. 研究背景

ペロブスカイト太陽電池 (PSC) は、高効率・低コストの次世代太陽電池として注目されており、その性能は各層の材料特性に大きく依存する。中でもホール輸送材料 (HTM) は、正孔の効率的な抽出と輸送に重要な役割を持つ。ポリマー系 HTM である PTAA (poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]) は、添加剤を用いずに比較的長期安定性を示すことから、近年注目を集めている。しかし、低いキャリア移動度のため、ドーパントが必要である[1]。本研究では、spiro-MeOTAD などで利用されている Tris(pentafluorophenyl)borane (TPFB) を PTAA にドーピングすることでの電導性への影響及びペロブスカイト太陽電池の発電効率化を検討した。

2. 実験方法

PTAA : TPFB = 1 : X のモル比で作製した溶液をスピコート法で ITO 電極上に成膜を行った。その後、Al 電極を真空蒸着した。TPFB のモル比による違いの効果を調べるため、吸収スペクトル測定、誘電測定、 $J-V$ 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

Fig. 1 の吸収スペクトル特性では、PTAA に TPFB ドープしても顕著な吸収変化は見られなかった。一方、spiro-MeOTAD に TPFB ドープした際は、520 nm 近傍の光吸収がみられているが、これが TPFB と spiro-MeOTAD の電荷移動錯体が形成されたと考えている。

しかしながら、Fig. 2 の $J-V$ 特性より、TPFB のドーピング量の増加に伴い電流密度が増加したことが確認された。また、逆方向電圧においても電流密度が増加しており、導電率の大幅な増加が認められる。さらに、spiro-MeOTAD と PTAA について、1 V における電流密度を比較したところ、ドーピングによってそれぞれ約 10^3 倍の増加が確認された。PTAA では吸収スペクトルで変化が見られなかったにもかかわらず、電流密度の増加が認められることから、TPFB ドープによるキャリア密度の増加が原因であると考えられる。

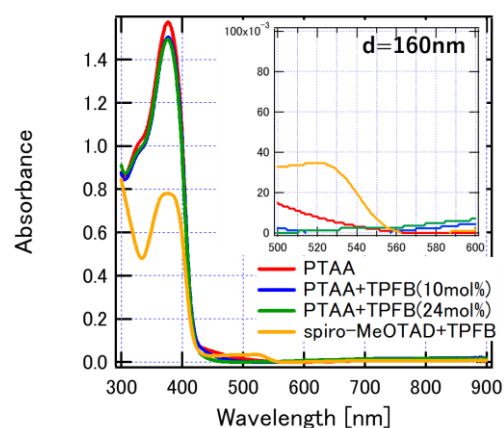


Fig. 1 Absorbance of specimens with various molecular ratio.

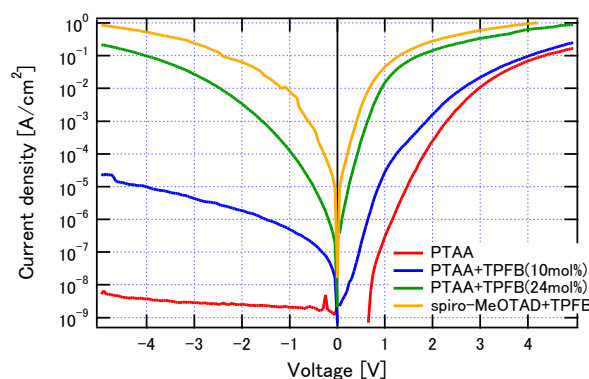


Fig. 2 Effect of TPFB doping on $J-V$ curves of +ITO/PTAA (151nm) or spiro-MeOTAD (162nm)/Al.

当日はペロブスカイト太陽電池の s 区政についても発表する予定である。

4. 謝辞

本研究の成果の一部は東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 共同利用研究 (真島豊教授)を利用して得られた。

5.参考文献[1] Q. Zhao et al., Organic Electronics, **2019**, 71, 106.

[2] S. Ito et al., The 2024 International Symposium on Novel and Sustainable Technology, STUST, Tainan, C-P-9.

ペロブスカイト太陽電池における PEAI 界面修飾効果の ESR 解明

Elucidation of PEAI interface modification effect in perovskite solar cells

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

○(D) 劉李祺¹, 陳奕舟¹, 佐藤睦¹, 山口世力¹, 丸本一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹; OIQSST, Univ. of Tsukuba²; TREMS, Univ. of Tsukuba³

°Liqi Liu¹, Yizhou Chen¹, Atsushi Sato¹, Seira Yamaguchi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】近年、低コストで優れた性能を持つペロブスカイト太陽電池が注目されている。しかし、実用化に向けて素子安定性のさらなる向上が必要とされている[1]。太陽電池の安定性を向上させる手法の1つとして、PEAI (phenylethylammonium iodide) を用いてペロブスカイトと電荷輸送層の界面を修飾する方法が報告されている[2]。しかし、PEAI 界面修飾による性能向上機構はまだ十分に解明されていない。そこで、本研究では、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いて、ペロブスカイト太陽電池内の電荷挙動を調査し、PEAI が界面の電荷状態に与える影響を解明した。

【実験方法】本研究では ITO/PTAA/PEAI/Cs_{0.05}(FA_{5/6}MA_{1/6})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃/PEAI/PC₆₁BM/BCP/Ag 構造の太陽電池を作製した。正孔輸送層 (HTL) PTAA、ペロブスカイト層、電子輸送層 (ETL) PC₆₁BM、およびバッファ層 BCP をスピンコート法により、Ag を真空蒸着により製膜した。作製したデバイスおよび薄膜試料を窒素雰囲気下で封止し、光照射下で ESR 測定を行った。

【結果と考察】電流密度-電圧特性 (J - V) 測定 (Fig. 1a) から、HTL 側修飾は短絡電流密度、ETL 修飾は開放電圧を向上させる効果があると確認された。HTL・ETL 両側修飾のデバイスの ESR スペクトル (Fig. 1b) から、暗状態で PEA^{2+} 由来 ($g = 2.0027$) の信号が観測され、光照射下でさらに PTAA の正孔由来 ($g = 2.0033$) の信号が観測された。光照射下で PTAA カチオンの ESR 信号強度の増加は、ペロブスカイト層で生じた正孔が PTAA に移動し蓄積したことを示す。また、低温 (70 K) 下において、perovskite/PEAI/PC₆₁BM 積層膜で得られた ESR スペクトルは、 PEA^{2+} ($g = 2.0027$) と PC₆₁BM アニオン ($g = 2.0006$) 由来の2成分で構成されることがフィッティング解析で同定された (Fig. 1c)。これは、 PEA^+ から PC₆₁BM へ電子拡散が生じたことを示す。電荷移動機構の詳細や、デバイス性能に及ぼす影響について、当日議論する予定である。

[1] P. Jiang, *et al.*, *APL Mater.*, **10**, 060902 (2022). [2] M. Degani, *et al.*, *Sci. Adv.*, **7**, eabj7930 (2021).

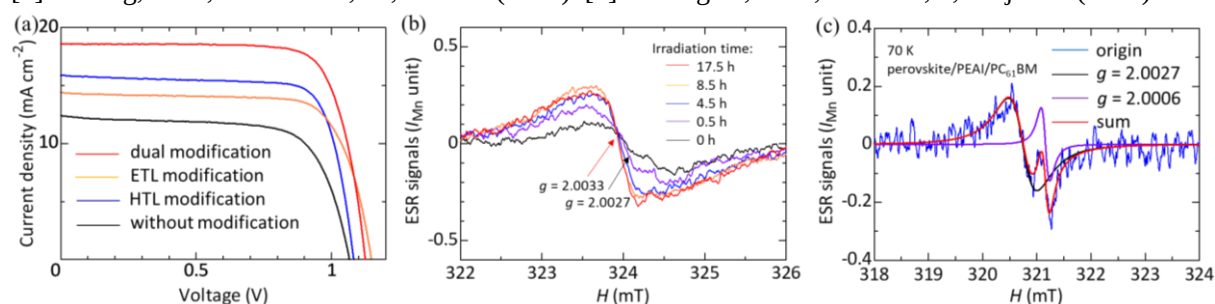


Fig. 1. (a) J - V characteristics of solar cell devices. (b) ESR signals from a solar cell device under simulated solar irradiation. (c) Fitting analysis of an ESR spectrum from perovskite/PEAI/PC₆₁BM at 70 K in the dark.

ポリスチレンナノ粒子を添加したペロブスカイト太陽電池の作製と評価

Fabrication and Properties of Perovskite Solar Cells Added Polystyrene Nanoparticles

愛知工大, °(M2) 岡本 浩一, 田岡 紀之, 一野 祐亮, 清家 善之, 森 竜雄

Aichi Inst. Tech., °Koichi Okamoto, Noriyuki Taoka, Yusuke Ichino, Yoshiyuki Seike, Tatsuo Mori

E-mail: t2mori@aitech.ac.jp

[研究背景] 2025年6月現在、ペロブスカイト太陽電池の変換効率は27.0%に達し、シリコン太陽電池に匹敵する変換効率を有している[1]。しかし、ペロブスカイト太陽電池は水分や熱に対して不安定であり、時間とともに結晶構造が変化するなど長期的な安定性に課題が残されている。ポリスチレン (PS) をペロブスカイト膜作製プロセス中に導入することでペロブスカイト材料の安定性を向上させ、変換効率と長期安定性を改善できることが報告されている[2]。我々はPSをペロブスカイト溶液に溶かして成膜を試みたが、結晶を覆うように形成されず、結晶性の向上は見られなかった。そこで本研究ではPSナノ粒子を添加した素子を作製し、粒界にPSナノ粒子を凝集させることを目的として結晶や太陽電池特性に与える影響について調査した。

[実験方法] 本研究ではペロブスカイト溶液に50 nmのPSナノ粒子を添加し、十分に攪拌させた後、1ステップ法にてペロブスカイト層の作製を行った。PSナノ粒子は1~2 wt%の分散水溶液を使用した。作製はスピンコート法を用いて成膜を行い、ジエチルエーテルを用いて浸漬処理を施したのち150 °Cで10分間アニール処理を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は水分に対して不安定であるため、ペロブスカイト層に純水を添加した試料の作製し、比較した。

[実験結果] Fig. 1はPSナノ粒子を添加したペロブスカイト膜のSEM断面像である。結晶中にPSナノ粒子と考えられる白い粒状のものが確認でき、PSナノ粒子が結晶界面ではなく、ペロブスカイト結晶内に取り込まれたと考えられる。

Fig. 2は作製後1週間真空中で保管した試料のX線回折パターンである。試料は添加なし、純水添加、PSナノ粒子添加の3種類を用いた。添加なしと純水添加の試料ではピーク強度の大きさに差はなかった。PSナノ粒子添加の試料ではSEM画像からもわかるようにペロブスカイト結晶内にPSナノ粒子が入り込んだことで結晶性が低下し、ピーク強度が減少したと考

えられる。また、真空中で保管した場合には純水添加、PSナノ粒子添加の試料においても劣化が促進されることはなく、分解を示す PbI_2 由来のピークは検出されなかった。

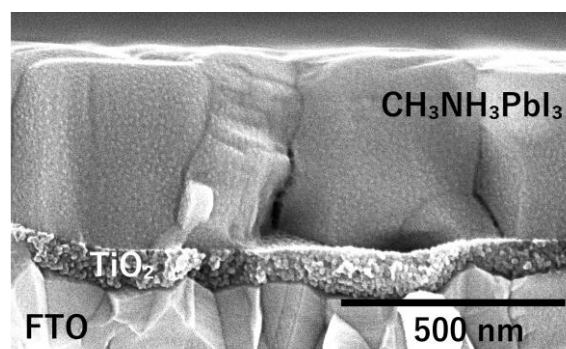


Fig.1 Cross-sectional SEM image of a perovskite film added polystyrene nanoparticles

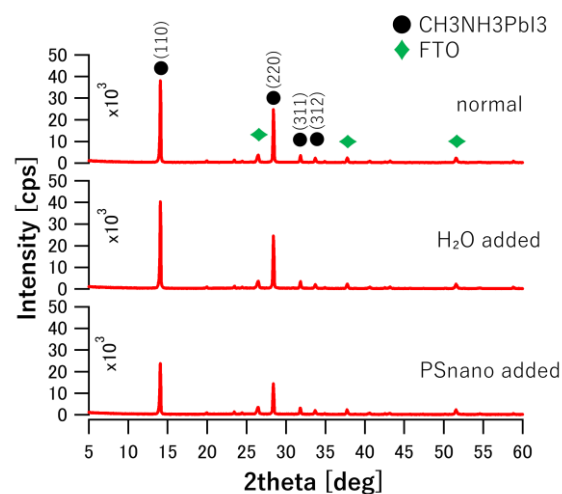


Fig.2 X-ray diffraction patterns of the perovskite layers stored in vacuum for one week

[謝辞] 本研究の成果の一部は東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 共同利用研究 (真島豊教授) を利用して得られたものである。

[参考文献] [1] NREL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
[2] H.Zhang, J.Shi, L.Zhu, Y.Luo, D.Li, H.Wu, Q.Meng, Nano Energy 43(2018) 383-392

A systematic investigation of PVDF-HFP in perovskite solar cells for improved space mission reliability

Pei-Yu Chen^{1,2}, Seoungjun Ahn¹, Wei-Hao Chiu², and Kun-Mu Lee^{1,2*}

¹Department of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung University, Taiwan.

²Center for Sustainability and Energy Technologies, Chang Gung University, Taiwan.

*** Corresponding E-mail: : KMLee@mail.cgu.edu.tw**

Metal halide perovskites, with their outstanding power conversion efficiency (PCE), power-to-weight ratio and radiation tolerance, position perovskite solar cells (PSCs) as an ideal choice for future space photovoltaic applications. In this study, we integrated poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) as an additive into the perovskite composition. The fluorine content in PVDF-HFP forms strong hydrogen bonds with the perovskite's organic cations and coordination bonds with Pb^{2+} ions, facilitating effective defect mitigation within the perovskite matrix and enhancing both the efficiency and stability of PSCs. Compared to pristine devices with a PCE of 19.85%, PVDF-HFP PSCs achieved a significant increase in PCE to 22.54%. Demonstrating strong resilience, PVDF-HFP PSCs retained 70% of their initial PCE after 600 hours under vacuum conditions (2×10^{-7} torr) and 60% after exposure to 200 krad gamma-ray irradiation. These results indicate that PVDF-HFP as an additive significantly enhances the stability and performance of PSCs in harsh space environments.

PDINO による ETL/金属電極界面修飾効果の ESR 解析

ESR Study on PDINO Interfacial Modification Effects at ETL/Metal Interfaces

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

○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, OIQSST, 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〕PDINO (Fig. 1) は、電子輸送層 (ETL) と金属電極の間で界面双極子層として働き、逆構造ペロブスカイト太陽電池の ETL/金属界面におけるショットキー障壁を抑制する修飾材料として利用されている[1]。しかし、PDINO の界面修飾効果は、これまでエネルギー準位[2]やデバイス性能[1]等の指標によって評価されており、電荷移動の観点からの微視的な理解は十分に進んでいない。そこで本研究では、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いて、ETL/PDINO/金属試料の電荷状態を直接観測し、PDINO が ETL/金属界面における電荷移動に与える影響を解明した。

〔実験〕本研究では、ETL として PC₆₁BM および ICBA を用い、金属電極として Ag、Al、Au を用いた。ETL と PDINO はスピンコート法、金属電極は真空蒸着法により製膜した。作製した試料は窒素雰囲気下で封止し、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. 2)。PC₆₁BM、PC₆₁BM/Ag では、明瞭な ESR 信号が観測されなかった。一方、PC₆₁BM/PDINO では、PDINO アニオンに由来する $g = 2.0034$ の ESR 信号が確認された。さらに、PC₆₁BM/PDINO/Ag では、PC₆₁BM アニオンに由来する $g = 1.9998$ の ESR 信号が確認された。これは、PDINO 層が PC₆₁BM と Ag 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、積層の過程で Ag から PC₆₁BM に電子注入が生じ、PC₆₁BM/Ag 界面でオーミック接触が形成されたことを示唆する。また、金属電極として仕事関数の低い Al を用いた場合、PC₆₁BM アニオン由来の ESR 信号強度が増加したことに對し、仕事関数の高い Au を用いた場合、PC₆₁BM アニオン由来の ESR 信号が消失した (Fig. 3)。これらの結果は、金属電極の仕事関数が界面での電荷移動に大きく影響することを示唆する。発表では、電荷移動機構の詳細について議論する。

[1] Y. Hou, *et al.*, *Adv. Mater.* **28** (2016) 5112. [2] W. Deng, *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **8** (2018) 1701544.

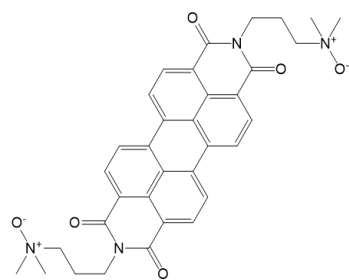


Fig. 1. Molecular structure of PDINO.

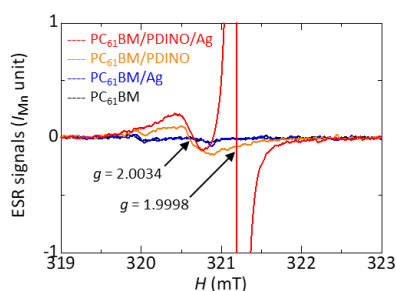


Fig. 2. ESR spectra of thin films with PC₆₁BM, PDINO, and Ag.

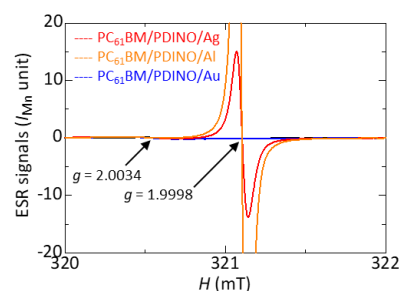


Fig. 3. ESR spectra of PC₆₁BM/PDINO/metal thin films.

D149 色素を用いたダブルペロブスカイト太陽電池の劣化機構解析

Deterioration mechanism analysis of double perovskite solar cell using D149

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,

○楊彦秋¹, 陳奕舟¹, 下位幸弘^{1,2}, 丸本一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, OIQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³

○Yanqiu Yang¹, Yizhou Chen¹, Yukihiro Shimoi^{1,2}, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2420396@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】Cs₂AgBiBr₆ ダブルペロブスカイト太陽電池は、低環境負荷や高安定性などの利点を持つため、次世代太陽電池の有望候補とされている。しかし、Cs₂AgBiBr₆ の光捕集能力は、広いバンドギャップによって制限されている^[1]。光捕集能力を向上させ、変換効率を向上させるために、インドリン色素を増感剤として導入する手法が提案されている^[2]。本研究では、インドリン色素 D149 を用いたダブルペロブスカイト太陽電池素子を作製し、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法により駆動中のデバイス内部における電荷状態と素子劣化機構を微視的な視点から解明した。

【実験】本研究で用いた太陽電池素子の構造は FTO/compact TiO₂ (c-TiO₂)/mesoporous TiO₂ (m-TiO₂)/D149/Cs₂AgBiBr₆/spiro-OMeTAD/Ag である。Fig. 1 に D149 と spiro-OMeTAD の分子構造を示す。c-TiO₂ をスプレーコート法、D149 を浸漬法、m-TiO₂、Cs₂AgBiBr₆ および spiro-OMeTAD をスピンコート法、Ag を真空蒸着法により製膜した。作製したデバイスを窒素雰囲気下で ESR 試料管に封止し、擬似太陽光照射下でオペランド ESR 測定を行った。

【結果】Fig. 2a に擬似太陽光下で測定した太陽電池素子の ESR スペクトルを示す。 $g = 2.0030$ 付近に ESR 信号が観測され、D149 アニオンと spiro-OMeTAD カチオン由来の信号だと同定した。光照射下での ESR 信号強度の増加は、D149 と spiro-OMeTAD に電荷蓄積が生じたことを示唆する。Fig. 2b にデバイスの開放電圧 (V_{oc}) と、D149 アニオンおよび spiro-OMeTAD カチオンのスピン数 (N_{spin}) の光照射下の過渡応答特性を示す。 V_{oc} の急激な減少に対し、spiro-OMeTAD カチオンおよび D149 アニオンの N_{spin} の増加は緩やかなものだった。このような挙動は、有機太陽電池の先行研究でも報告されており、界面付近に優先的に電荷が蓄積され、これが光照射開始直後の V_{oc} の劣化に大きく寄与すると議論されている^[3]。劣化機構の詳細は、当日議論する予定である。

[1] O. A. Lozhkina *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **694** (2018) 18. [2] B. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021) 14877. [3] H. Asai *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.* **4** (2022) 607.

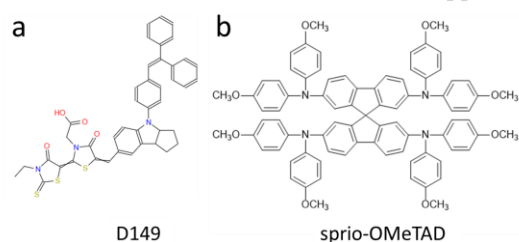


Fig. 1. Molecular structures of (a) D149 and (b) spiro-OMeTAD.

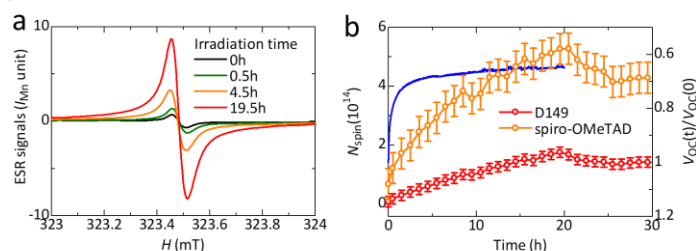


Fig. 2. (a) ESR spectra and (b) transient responses of N_{spin} and V_{oc} in the cell under simulated solar irradiation.

X線光電子分光(XPS)と硬X線光電子分光(HAXPES)を用いた CH₃NH₃PbI₃の深さ方向の電子準位及び組成評価

Depth-resolved evaluation of electronic states and composition of CH₃NH₃PbI₃
using X-ray photoelectron spectroscopy and hard X-ray photoelectron spectroscopy

千葉大工¹, 千葉大院工², 日産化学株式会社³, 千葉大 MCRC⁴

°(B) 澤井 鴻輝¹, (D1) 赤塚 有杜², (M1) 戸崎 椋太², 岩澤 柁人³, 吉田 弘幸^{1,2,4}

Chiba University^{1,2,4}, Nissan Chemical Corporation³

°Koki Sawai¹, Aruto Akatsuka², Ryota Tozaki², Masato Iwasawa³, Hiroyuki Yoshida^{1,2,4}

E-mail: 22t1233k@student.gs.chiba-u.jp

ペロブスカイトCH₃NH₃PbI₃(MAPI)では、前駆体溶液のヨウ化メチルアンモニウム(MAI)とヨウ化鉛(PbI₂)の混合比を変えることで、n型、p型といった半導体特性を制御し、適切な界面電子準位接続を形成することができると報告されている[1,2]。しかし試料内部と表面における電子準位の変化についても、測定手法は確立されていない。

本研究では、紫外光電子分光法(UPS、検出深さは約1 nm)による測定に加え、より検出深さが深く、試料表面の状態の影響を受けにくい、X線光電子分光法(XPS、約10 nm)と硬X線光電子分光法(HAXPES、約30 nm)を用いて、価電子帯上端(VBM)の電子準位の測定を行った。これにより電子準位の深さ方向における変化を観測した。検出深さの算出には、TPP-2M法を用いた[3]。また伝導帯下端(CBM)の測定には、低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を用いた。試料は前駆体溶液中のPbI₂とMAIの比を(a)1.2:1(b)1:1(c)1:1.2と変えてスピコート法によりITO基板上に成膜した。

Fig.1に、UPSとLEIPSによって得られた、表面のエネルギーダイアグラムを示す。フェルミ準位はCBMにやや近く、いずれもn型半導体的な挙動を示した。Fig.2に、UPS、XPS、HAXPESによって得られた、試料(a)についての深さ方向の電子準位の変移を示す。バンドギャップは測定手法によって変化しないと仮定し、CBMを見積もった。表面に比べ、バルクでは電子準位が0.37 eV上昇することがわかる。またXPSやHAXPESの元素分析よりI/Pbは、表面に近いほど多く存在していることが分かった。

以上の結果より、いずれの試料においても、表面ではn型半導体であるが、深くなるとp型半導体となることがわかる。つまりPbI₂とMAIの混合比を変えても、バルクの電子準位の変化の方向は変わっていないため、余剰のMAIとPbI₂の存在位置のみが変化していると推測できる。また表面とバルクの組成の違いを、走査型電子顕微鏡(SEM)像とも照合し、考察する。

[1]: Q. Wang, et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014)

[2]: D. Shin, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 5423-5429, 8, (2017)

[3]: S. Tanuma, et al., *Surf. Interface Anal.* **25**, 25-35 (1997)

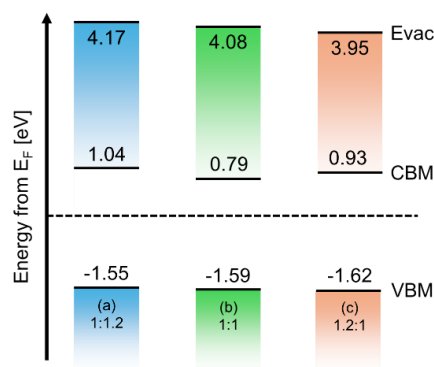


Figure 1. Energy diagram of MAPI PbI₂:MAI=(a)1.2:1(b)1:1(c)1:1.2

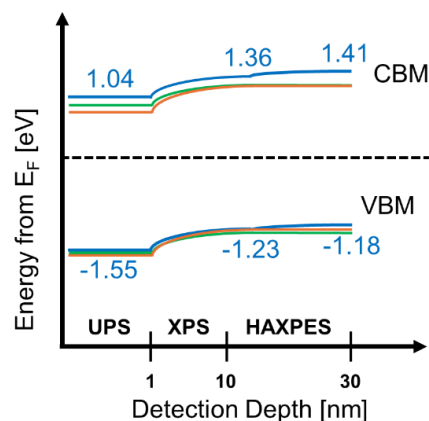


Figure 2. Depth evaluation of energy level

有機無機ペロブスカイトの低電子線量観察法の開発

Development of TEM measurement for Hybrid Organic-Inorganic Perovskites Under Low Electron Dose Conditions

九大¹ ○(D1)関口 尚夢¹, (M2)陳 佳昕¹, 王 青¹, 嶋田 雄介¹, 飯久保 智¹

Kyushu Univ.¹, °Naomu Sekiguchi¹, Jiaxin Chen¹, Qing Wang¹, Yusuke Shimada¹, Satoshi Iikubo¹

E-mail: sekiguchi.naomu.936@s.kyushu-u.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池は近年、発電効率は Si 太陽電池と同様の発電効率を実験レベルでは達成しているが、大規模化・長期安定性の理解には欠陥に関する理解が必要である。CsPbBr₃などの無機ペロブスカイトでは HAADF-STEM 法が欠陥構造の解析に用いられているが、有機無機ペロブスカイトに対しては、軽元素のコントラストが極めて低いため構造中の原子位置の特定が困難である。また、電子線照射による損傷を受けやすいため、数十 e⁻Å⁻²以下の低電子線量での観察が求められる。そこで、本研究では軽元素の可視化に適した eABF 法⁽¹⁾ と低電子線照射量での観察の組み合わせによる欠陥構造解析の可能性をシミュレーションにより検討した。

Figure 1(a)に MASnI₃ の HAADF と eABF のシミュレーション結果を示す。HAADF では有機分子が観察できていないが、環状暗視野領域(11.5-23mrad)と中角度明視野領域(0-11.5mrad)の差分から得られた eABF 像では有機分子が像を形成していることがわかる。次に低電子線量下における構造情報の抽出を可能とするために、U-Net に基づくノイズ除去モデルの構築を行った (Figure 1(b))。学習データとして 600 個の異なる結晶構造と様々な電子線量条件で生成した 1 万枚の eABF 画像を用意した。総電子線量を入力に加えたモデルは、総電子線量を入力に加えないモデルと比較してピーク信号対雑音比(PSNR)が 0.11dB 向上し、再構成精度の改善を示した。このモデルを MASnI₃ の eABF シミュレーション画像に適用した結果を Figure 1(c)に示す。100, 500 e⁻Å⁻²の低電子線量条件で作成したシミュレーション画像から、原子位置を示す再構成画像が得られていることがわかる。eABF 法とノイズ除去を組み合わせることで、低電子線量下での構造解析が可能であることが示唆される。

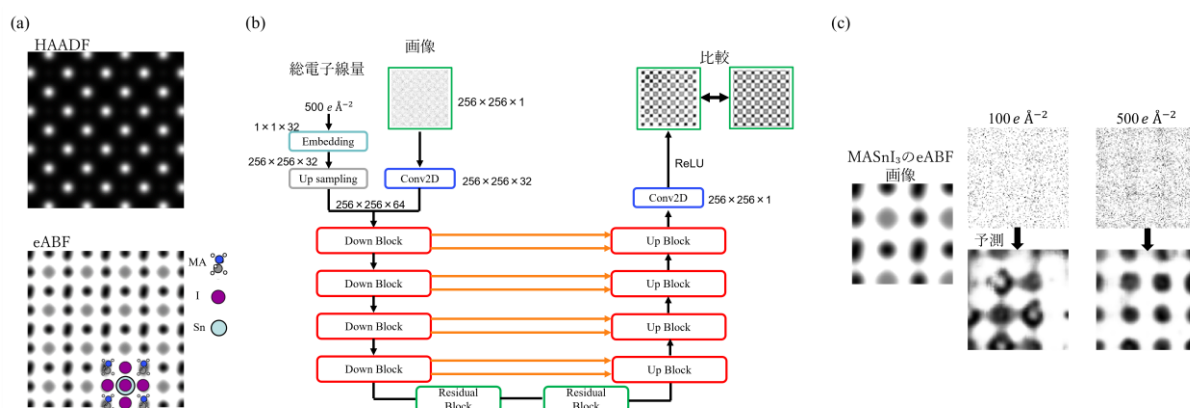


Figure 1. (a) Comparison of HAADF and eABF imaging for MASnI₃. (b) Construction of a noise reduction model using conditional U-Net. (c) Noise reduction results for eABF simulations obtained under low electron dose conditions.

(1) S. D. Findlay et al., Ultramicroscopy, 136 31-41 (2014)

B-Site Alloying with Tin for Enhanced Phase Stability in Wide Band Gap Perovskites
The University of Electro-Communications¹, °Safalmani Pradhan¹, Qing Shen¹, Shuzi Hayase¹
E-mail: sa004473@gl.cc.uec.ac.jp

Introduction

Wide band gap (WBG) perovskites, with optical band gaps around 1.7–1.8 eV, are essential for all-perovskite tandem solar cells, where they serve as the top cell to efficiently harvest high-energy photons and enable current matching with the low band gap bottom cell. Despite their potential, the stability of WBG perovskites remains a major challenge, primarily due to light-induced phase segregation. Under continuous illumination, mixed-halide perovskites tend to segregate into iodide- and bromide-rich domains, leading to trap formation, reduced open-circuit voltage (V_{oc}), and long-term performance degradation. This instability arises from halide immiscibility, strain, and ion migration. To address this, partial substitution of Lead (Pb) with Tin (Sn) has emerged as an effective strategy. Sn incorporation alleviates lattice strain, suppresses halide migration, and stabilizes the halide distribution without significantly altering the desired band gap. Thus, Sn substitution offers a promising route to mitigate phase segregation and enhance the photostability of WBG perovskites. This approach is key to achieving stable, high-efficiency all-perovskite tandem solar cells suitable for commercial application.

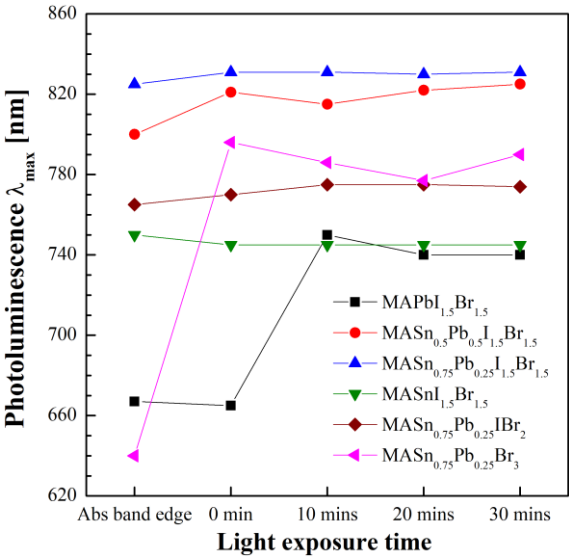
Results and Discussion

The photoluminescence (PL) peak evolution under continuous illumination was studied to assess phase segregation mixed-halide perovskites with varying Sn:Pb ratios. The control sample, MAPbI_{1.5}Br_{1.5}, exhibited a pronounced redshift in PL peak from ~660 nm to ~740 nm just after 10 minutes of light irradiation, indicating light-induced halide phase segregation. In contrast, Sn-substituted compositions such as MASn_{0.75}Pb_{0.25}I_{1.5}Br_{1.5} and MASn_{0.5}Pb_{0.5}I_{1.5}Br_{1.5} showed significantly more stable PL peaks with minimal shifts after irradiation, suggesting suppressed ion migration. Even Br-rich compositions like MASn_{0.75}Pb_{0.25}Br₃ quickly stabilized after an initial red shift of the PL peak relative to its absorption edge.

Conclusions

These results confirm that Sn incorporation effectively mitigates light-induced phase segregation in mixed halide perovskites by stabilizing halide distribution. This enhanced photo-stability is critical for realizing durable all-perovskite tandem solar cells.

Keywords: Mixed halide perovskites, Wide band gap perovskites, tin substitution, phase segregation.



スズ鉛ペロブスカイト太陽電池の安定性向上メカニズムの解明 に向けた界面修飾層の ESR 研究

ESR Study of Interfacial Modification Layer to Clarify the Stability Enhancement Mechanism of Tin-Lead Perovskite Solar Cells

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,
佐藤 睦¹, 下位 幸弘^{1,2}, 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. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², Inst. for Chem. Res., Kyoto
Univ.³, TREMS, Univ. of Tsukuba⁴, °Shintaro Kaneko¹, Atsushi Sato¹, Yukihiro shimoi^{1,2},
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は、変換効率の飛躍的な向上を遂げているものの、シリコン系太陽電池や鉛ペロブスカイト太陽電池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ピペラジン (PP; Fig.1.a) と C₆₀ ピロリジントリス酸 (CPTA; Fig.1.b) を混合させて用いることで、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、界面修飾層膜およびペロブスカイト層と界面修飾層からなる積層膜に対し、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて電荷状態を観測し、界面修飾層がペロブスカイト層に及ぼす影響を微視的な視点から研究した。あわせて、太陽電池素子を作製し、得られた知見と素子性能の関係についても考察する。

【実験】界面修飾層膜として CPTA 膜ならびに CPTA と PP の混合した膜 (PP:CPTA 膜) をスピコート法により成膜した。ペロブスカイト Cs_{0.1}FA_{0.6}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ 層と界面修飾層からなる積層膜も、同様にスピコート法により作製した。これら単膜および積層膜を窒素雰囲気下で ESR 試料管に封止した後、暗状態および疑似太陽光照射下で ESR 測定を行った。Fig.1.c に示す太陽電池素子は既報に従い作製した^[1]。

【結果】Fig. 2 に光照射下で測定した CPTA 膜と PP:CPTA 膜の ESR 信号を示す。CPTA 膜と比較して PP:CPTA 膜の ESR 信号強度が増加した。これは、PP から CPTA へ光電子移動したことを示している。観測された ESR 信号は、*g* 値の解析から CPTA の電子由来であると同定した。PP:CPTA 膜に対し、ESR 信号の照射時間依存性を Fig. 3 に示す。光照射時間に伴って ESR 信号強度が減少した。当日は、積層膜ならびに太陽電池素子の結果も合わせて示し、スズの酸化の抑制と素子安定性に与える影響などについて詳細に議論する予定である。

[1] Hu, S. *et al.*, *Adv. Mater.* **35**, 2208320 (2023).

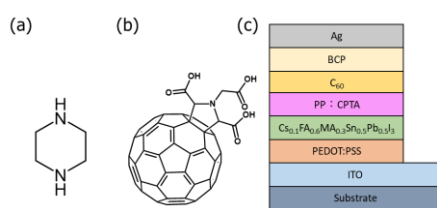


Fig. 1. Chemical structures of (a) PP and (b) CPTA. (c) Structure of tin-lead perovskite solar cells used in this study.

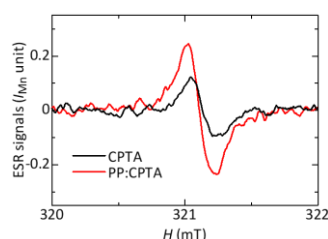


Fig. 2. ESR spectra of the interfacial modification layers (CPTA, PP:CPTA) under simulated solar irradiation.

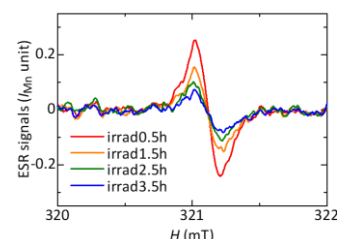


Fig. 3. ESR spectra of the PP:CPTA interfacial modification layer with different light-exposure times.

Sn-Ge ペロブスカイト太陽電池の界面における電荷移動の直接観測

Direct observation of charge transfer at the interfaces of Sn-Ge perovskite solar cells

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)張 旭波¹, 劉 李祺¹, 陳 奕舟¹, 佐藤 睦¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

○Xubo Zhang¹, Liqi Liu¹, Yizhou Chen¹, Atsushi Sato¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2420393@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】スズペロブスカイト太陽電池は、低コスト、フレキシビリティ、低環境負荷といった利点を有するため、次世代太陽電池として注目されている。しかし、 Sn^{2+} と Ge^{2+} が容易に酸化するという課題があり、効率と安定性はまだ低い。酸化を抑制する改善策として、DMSO を含む混合溶媒 (DMSO 混合溶媒) の代わりに、トリエタノールアミン (TEA) と N-メチルピロリドン (NMP) を導入した混合溶媒 (TEA 混合溶媒) をペロブスカイト前駆体溶液に用いる手法が提案されている^[1]。本研究では、太陽電池素子および薄膜試料を作製し、電子スピン共鳴 (ESR) 法によりデバイス内部の電荷状態や界面における電荷移動を微視的な観点から研究したので報告する。

【実験】本研究では ITO/PEDOT:PSS/MASn_{0.5}Ge_{0.5}I₃/C₆₀/BCP/Ag 構造の太陽電池素子を用いた (Fig. 1)。PEDOT:PSS およびペロブスカイト層はスピンコート法により、C₆₀、BCP、Ag は真空蒸着法により製膜した。作製した試料を窒素雰囲気下で ESR 試料管に封止し、ESR 測定を実施した。

【結果と考察】Fig. 2 に、PEDOT:PSS 単膜、TEA 混合溶媒で処理した薄膜試料 (Treated-PEDOT:PSS) および TEA 混合溶媒で作製した積層膜試料 (PEDOT:PSS/Perovskite) の室温、暗状態で測定された ESR 信号を示す。得られた g 因子 ($g = 2.0029$) から、信号の起源は PEDOT 正ポーラロン (正孔) であると同定した^[2]。Fig. 3 に、Fig. 2 の信号から算出した PEDOT 正ポーラロンの数 (N_{spin}) の比較を示す。溶媒処理による N_{spin} の減少は、PEDOT:PSS のモルフォロジーの変化に由来し、一部のポーラロンがバイポーラロンへ変化したことに起因すると考えられる^[3]。ペロブスカイト塗布による N_{spin} の減少は、積層の際にフェルミ準位が一致する過程で、正孔がペロブスカイトから PEDOT:PSS へ移動したことに起因すると考えられる。電荷移動機構の詳細や、DMSO 混合溶媒を用いた結果との比較については、当日議論する予定である。

[1] H. Bi *et al.*, *Appl. Phys. Express* **16** (2023) 036501. [2] H. Kimata *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** (2023) 58539. [3] B. Vaagensmith *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 35861.

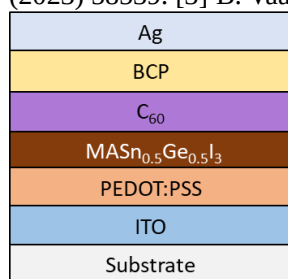


Fig. 1. Schematic cross section of a cell in this study.

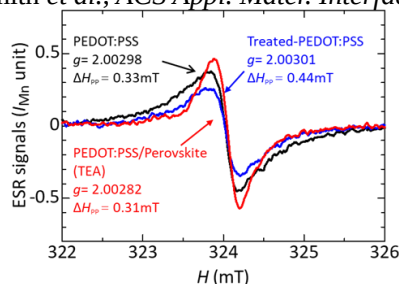


Fig. 2. ESR spectra of thin-film samples in the dark.

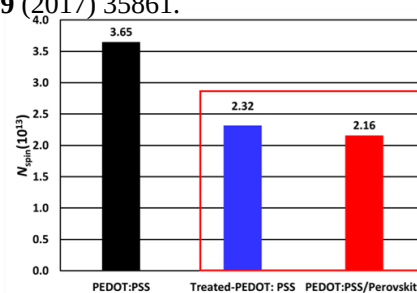


Fig. 3. Comparison among N_{spin} of thin-film samples in the dark.



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(IV) - Sn 系擬二次元ペロブスカイトの導入 -

Organic-inorganic perovskite solar cells with asymmetric diamines (IV)

- Introduction of quasi-two-dimensional Sn-based perovskite -

上智大理工¹, 物質・材料研究機構² ^{○(M2C)}小林 広奈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, ^{○(M2)}Hirona Kobayashi¹, Li Chunqing¹, Masatoshi Yanagida²,

Yasuhiro Shirai², Masahiro Yoshizawa-Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹

E-mail : y-tabuch@sophia.ac.jp

【目的】太陽電池材料として有望な有機 - 無機ペロブスカイト化合物のうち、三次元(3D) と二次元(2D) の中間構造である擬二次元(q-2D)ペロブスカイト化合物は、3D 化合物と比較して安定性に優れる。一方、q-2D 化合物のキャリア輸送特性は 3D と比較して低いいため、無機層の配向性の制御が重要である。本研究では、現在主流となっている Pb ペロブスカイト化合物をより毒性の低い Sn ペロブスカイト化合物に置き換え、かつ高効率、高安定性の太陽電池の指針を得ることを目的として、Pb 系で特徴的な配向性を示す N¹,N¹-dimethylbenzene-1,4-diamine(PhDA) ¹を用いて Sn 系 q-2D ペロブスカイト化合物を作製し、その構造の解析と太陽電池への応用を検討した。

【実験】PhDA のヨウ化水素化物、methylamine hydroiodide (MAI)または formamidinium hydroiodide (FAI)、SnI₂を物質量比 1:3:4 で DMF/DMSO 混合溶媒に溶解した。これをガラス基板上にスピコートし、(PhDA)MA₃Sn₄I₁₃と(PhDA)FA₃Sn₄I₁₃の薄膜を作製した。各薄膜の構造を out-of-plane XRD 測定、表面を SEM 観察により評価した。(PhDA)FA₃Sn₄I₁₃を用い、逆構造ペロブスカイト太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/perovskite/PCBM/BCP/Ag)を作製し、発電特性を評価した。

【結果と考察】(PhDA)MA₃Sn₄I₁₃と(PhDA)FA₃Sn₄I₁₃の各薄膜の out-of-plane 測定の結果を図 2 に示す。いずれの薄膜においても、14.0°に *d* 値 6.3Å に相当する、(110)由来の回折が観察された。SEM 観察の結果、FA を用いたペロブスカイト薄膜表面粗さは、MA を用いた場合より少なく、結晶粒のサイズが均一であった。(PhDA)FA₃Sn₄I₁₃を用いたペロブスカイト太陽電池の疑似太陽光照射下(AM1.5)における発電効率は 3.1%であった。

【参考文献】1) D. Hishida, T. Chowdhury, R. Shimono, A. Saeki, G. Uzurano, A. Fujii, M. Yoshizawa-Fujita, M. Rikukawa, Y. Takeoka, *ACS Appl. Energy Mater.*, 8, 5738 (2025). 【謝辞】本研究は JST 戦略的創造研究推進事業 先進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。

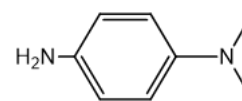


Figure 1. Structure of PhDA.

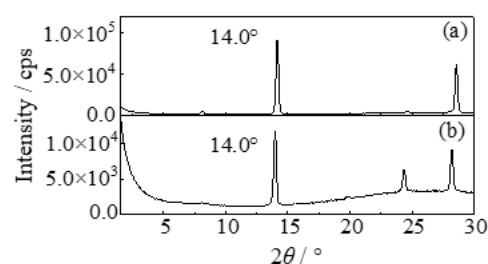


Figure 2. In-plane XRD patterns of (a) (PhDA)MA₃Sn₄I₁₃ and (b) (PhDA)FA₃Sn₄I₁₃ spin-coated films.



Influence of Diammonium Spacer Structure on the Properties of 2D and Quasi-2D Dion–Jacobson Tin Perovskites

Sophia Univ.¹; NIMS², [○](D) Chunqing Li¹, Hirona Kobayashi¹, Masatoshi Yanagida², Yasuhiro Shirai², Masahiro Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹

E-mail: y-tabuch@sophia.ac.jp

【Introduction】 The development of efficient and environmentally friendly lead-free perovskite solar cells remains a critical challenge in the field of photovoltaics.¹ Two-dimensional (2D) and quasi-2D Dion–Jacobson (D–J) tin perovskites offer a promising solution due to their reduced ion migration and improved ambient stability.² A critical factor influencing their performance is the choice of organic diammonium cations, which govern the structural and optoelectronic properties of the films. This study investigates two diammonium-based spacer cations with distinct molecular structures (Fig.1), 3-aminopyridine (3-AMPY) and 3-aminopiperidine (3-AMP), to examine how differences in ring rigidity, hydrogen bonding potential, and electron-donating functionality affect the phase formation, morphology, optical properties, and device performance of tin D–J perovskites.

【Results and discussion】 2D perovskite precursor solutions of 0.8 M were prepared by complete dissolution of 3AMPYI₂ (or 3AMPI₂), SnI₂ and SnF₂ with specific stoichiometric ratios in a mixed solvent containing DMF and DMSO (v/v: 4:1). And the solution was stirred for 12 h at room temperature before use. Perovskites were prepared via a one-step spin-coating method in an Ar-filled glovebox, followed by thermal annealing. The resulting films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV–visible spectroscopy, photoluminescence (PL), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). 2D D–J perovskites based on 3-aminopyridinium (3-AMPY²⁺) and 3-aminopiperidinium (3-AMP²⁺) were successfully synthesized and denoted as 3AMPYSnI₄ and 3AMPSnI₄, respectively.

UV–visible absorption spectra (Fig. 2) reveal that both materials exhibit typical absorption features of 2D tin perovskites, with excitonic peaks in the visible range. Notably, the absorption edge of 3AMPYSnI₄ is slightly blue-shifted (639 nm) compared to that of 3AMPSnI₄ (641 nm). This shift suggests stronger quantum confinement effects in the 3AMPY-based perovskite, likely due to its more rigid aromatic ring structure and stronger interaction with the inorganic layers.

【Acknowledgement】 This work was supported by JST-ALCA-Next Program Grant Number JPMJAN23B2, Japan.

【Reference】

1. A. Shukla, D. B. Khadka, C. Li, M. Rikukawa, Y. Takeoka, R. Sahara, M. Yanagida and Y. Shirai, *J. Mater. Chem. A*, 2025, Advance Article.
2. C. Li, T. H. Chowdhury, M. Yoshizawa-Fujita, M. Rikukawa, M. Yanagida, Y. Shirai and Y. Takeoka, *Chem. Commun.*, 2025,**61**, 6462–6465.

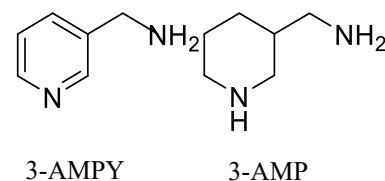


Fig 1. Chemical structure of two types of diamines.

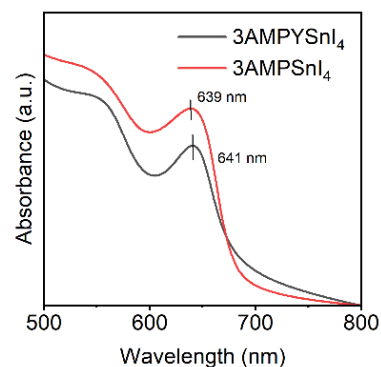


Fig. 2. UV-vis absorption spectra of 3AMPYSnI₄ and 3AMPSnI₄ films.

層状ペロブスカイト $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜の貧溶媒を用いた ソルベントアニールによる配向制御と表面形状観察に関する研究

A study on orientation control and surface morphology 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 using antisolvents

岐阜大工 °吉田 憲充、福井虹輝、大島 浩暉、傍島 靖

Gifu Univ., °Norimitsu Yoshida, Kohki Fukui, Hiroki Oshima, Yasushi Sobajima,

E-mail: yoshida.norimitsu.v0@f.gifu-u.ac.jp

ペロブスカイト材料の中でも、大気中の水蒸気や酸素に対して比較的耐性を有するとされる層状ペロブスカイト材料が注目されている[1]。その中でも多くの研究が報告されている $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n=1\sim4$) [1-3] の組成を有する一群の材料の中で、 $n=2$ の層状ペロブスカイト $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ は 2.17 eV [3] のバンドギャップを持つことから、我々は近年、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜をタンデム型太陽電池のトップセルへ展開すべく研究を行ってきた[4,5]。この材料を室温で作製した場合、電流パスとして機能すると考えられている薄膜中の Pb-I 層[6]が基板表面に対して水平方向に成長する[2-5]ため、太陽電池においては光励起キャリアの輸送が阻害されると考えられる。この問題を解決するために、これまでに我々は①製膜時の熱アニール処理[4,5]、②良溶媒(ジメチルホルムアミド)を用いた室温 $\sim 135^\circ\text{C}$ でのソルベントアニール[7,8]および③ガス流アシストスピンコーティング法[9,10]によって、Pb-I 層を基板表面に対して垂直に配向させ得ることを報告してきた。

現在のところ、①および③の手法では配向制御後の薄膜にピンホールが生成し、②では条件により薄膜の一部が溶解することが問題となっている。本研究では、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜中の Pb-I 層について、ピンホールの生成や薄膜の溶解を生じさせることなく基板表面に対する垂直方向への配向性を改善させるための一方策として、③の手法により配向制御した薄膜に②を参照して貧溶媒を用いた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 SnO_2 付きガラス基板上(縦横 16 mm $\times$ 16 mm、厚さ 1.1 mm)にガス流アシストスピンコーティング法を用いて作製した[2-5,7,8,10]。溶質として、ヨウ化鉛(PbI_2)、ブチルアミンヨウ化水素酸塩($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{HI}$)およびメチルアミンヨウ化水素酸塩($\text{CH}_3\text{N}\cdot\text{HI}$)、溶媒として N,N -ジメチルホルムアミド($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)を用いた。この溶液を温度 80°C で 30 分間攪拌した後、10 分間室温で自然冷却した。この溶液を基板上に 100 μL 滴下し 6000 rpm で 30s 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(140 NL/min)を吹き付けて[10]製膜を行った。その後、貧溶媒としてクロロベンゼン($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)、ジクロロベンゼン(1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)、アニソール($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$)、2-プロパノール($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)を用い[11]、ビーカー(65 mm ϕ $\times$ 89 mm)もしくはシャーレ(60 mm ϕ $\times$ 17 mm)内にて室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ で 0 $\sim$ 680 分間のソルベントアニール処理を行った。

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 層が基板表面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 層が基板表面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。なお、 $r=2.7$ はランダム配向における値に相当する^[3]。また、試料の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

ガス流アシストスピンコーティング法で作製して配向性が $r=7$ であった $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜をシャーレ内でアニソールを用いて室温にてソルベントアニール処理を行った結果、ソルベントアニール 200 時間で配向性は $r=12$ まで増加し、500 時間にて $r=25$ に達し、その後、飽和した。貧溶媒を用いたソルベントアニールにより、(202)優先配向 (Pb-I 層の基板表面に対する垂直配向) が改善されることがわかった。この試料の SEM 像を figure 1 に示す。図よりアニソールを用いたソルベントアニールにより、試料の表面に新たなピンホールはほとんど生じておらず、また、部分的に溶解していないことが分かる。以上より、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜を室温にて貧溶媒を用いたソルベントアニールを行うことにより、ピンホールの生成や部分的な溶解を生じさせることなく、Pb-I 層の基板表面に対する垂直配向を改善することが可能であることを示した。

謝辞 本研究は一般財団法人越山科学技術振興財団からの研究助成金により実施した。

[1] C. Ortiz-Cervantes *et al.*, ChemSusChem, 12 (2019) 1560. [2] D. H. Cao *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 7843. [3] C. C. Stoumpos *et al.*, Chem. Mater., 28 (2016) 2852. [4] Y. Futamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) SK1007. [5] 吉田, ペロブスカイト太陽電池の開発動向と特性改善 第 1 章第 6 節, 技術情報協会, 2024, p.42. [6] H. Tsai *et al.*, Nature, 536 (2016) 312. [7] 川上ら, 2023 年秋季応物学会, 22p-C601-14 (2023). [8] 大島ら, 2024 年秋季応物学会, 19p-C302-11 (2024). [9] V. O. Eze *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 02BF08. [10] 大島ら, 2025 年春季応物学会, 14p-P08-7 (2025). [11] A. D. Taylor *et al.*, Nature Commun., 12 (2021) 1878.

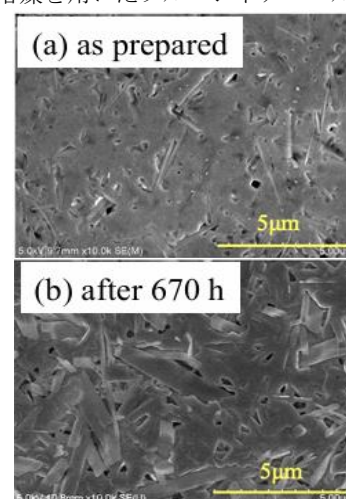


Figure 1 Surface SEM images of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ thin films (a) before and (b) after (670 h) solvent annealing using anisole as an antisolvent.

バーコート法による
層状ペロブスカイト(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇ 薄膜の作製と配向制御
Preparations and orientation control of (C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇ thin films
by bar-coating method

岐阜大院自然研¹、岐阜大工² °森 晴哉¹、鈴木 敬人¹、傍島 靖²、吉田 憲充^{2*}

Gifu Univ., °Haruya Mori, Keito Suzuki, Yasushi Sobajima, and *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期待されてい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が高い層状ペロブスカイト

(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} (n=1~4) 薄膜^[1,2]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、2.17 eV^[2]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、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、光励起キャリアの輸送が阻害される^[1]ことが挙げられる。

これまでに我々は、スピナーコーティング法による溶液塗布後の試料の熱アニール処理^[3]やガス流アシストスピナーコーティング法^[4,5]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。しかしながら、これらの手法では薄膜表面にピンホールが生じることが分かった^[5,6]。この問題を解決するために本研究では、熱アニール温度以外に基板温度の制御が容易であるバーコート法に着目し、(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇ 薄膜の作製を試みた。また溶液温度も変化させた。このことにより、Pb-I 層の基板に対する垂直方向の配向性と試料表面のピンホール生成の傾向について調べた。

(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇ 薄膜はバーコート法を用いて作製した。溶質として、ヨウ化鉛(PbI₂)、ブチルアミンヨウ化水素酸塩(C₄H₁₁N・HI)、メチルアミンヨウ化水素酸塩(CH₃N・HI)、溶媒として *N,N*-ジメチルホルムリド(C₃H₇NO: DMF)を用いた。この溶液を 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 SnO₂ 付きガラス(縦横 16 mm × 16 mm、厚さ 1.1 mm)を用いた^[3]。溶液温度を室温~100°C、基板温度を室温~135°C とし、基板上に溶液をバーコーター(1.5 μm/wet)を用いて約 5 cm/s で塗布・掃引した。その後、アニール温度を室温~135°C で熱処理を行った。

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、表面形状は走査型電子顕微鏡により観察した。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) 面からのピークの強度 $I_{(060)}$ (2θ = 13.5°) に対する、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) 面からのピークの強度 $I_{(202)}$ (2θ = 28.3°) の比 $r = I_{(202)} / I_{(060)}$ で評価した。なお、 $r=2.7$ はランダム配向における値である^[2]。

アニール温度を室温で固定した上で溶液温度を室温~135°C、基板温度を室温~135°C で溶液を塗布・掃引して作製した場合、強度比 r は溶液温度にほとんど依存せず $r < 0.2$ であり、Pb-I 層は基板に対し平行に配向した。一方、基板温度が高い場合は r は大きくなる傾向があり、基板温度 125°C で $r=7.7$ を得た (figure 1)。

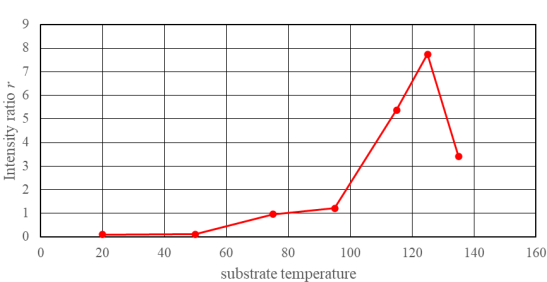


Figure 1 Substrate-temperature dependence of the intensity ratio r (see text) estimated from the X-ray diffraction pattern of (C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇ films fabricated by the bar-coating method

しかしながら r の増加に伴いピンホールは増加した (figure 2(a)参照)。

アニール温度を 50°C、溶液温度を 100°C で固定し、基板温度を室温~135°C で溶液を塗布・掃引して試料を作製した場合、強度比 r は基板温度 115°C で最も大きく強度比 $r=7.9$ を得た。また、この試料の表面ではピンホールが低減されることを見出した (figure 2(b))。塗布・掃引後の溶液をアニールするだけでなく、塗布前の溶液や基板を加熱することで、Pb-I 層を基板に対して垂直に優先配向させ表面にピンホールの少ない試料を作製できることを見出した。

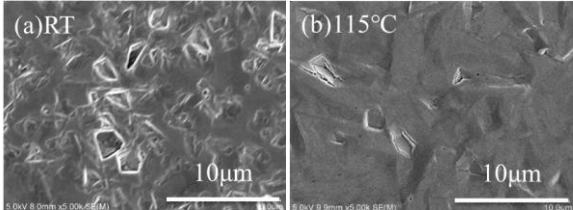


Figure 2 Surface SEM images of (C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇ films fabricated by the bar-coating method. The annealing temperature was room temperature (a) and 115 °C (b).

謝辞 本研究の一部は一般財団法人越山科学技術振興財団からの研究助成金により実施した。

[1] D. H. Cao *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 7843.
[2] C. C. Stoumpos *et al.*, Chem. Mater., 28 (2016) 2852.
[3] Y. Futamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) SK1007.
[4] V. O. Eze *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 02BF08.
[5] 大島ら, 2025 年春季応用物理学会, 14p-P08-7 (2025).
[6] 吉田, ペロブスカイト太陽電池の開発動向と特性改善 第 1 章第 6 節, 技術情報協会, 2024, p.42.
[7] W. Nie *et al.*, Science, 347 (2015) 522.

In-situ 分光を用いたワイドバンドギャップペロブスカイト薄膜の
形成メカニズム解明及び膜物性相関

Elucidation of Formation Mechanism of Wide Bandgap Perovskite Thin Films
via In-situ Spectroscopy and its Correlation with Film Properties

阪大院工¹, [○](M1) 下村凌司¹, 西久保綾佑¹, 佐伯昭紀¹

Osaka Univ.¹, [○]Ryoji Shimomura¹, Ryosuke Nishikubo¹, Akinori Saeki¹

E-mail: nishikubo@chem.eng.osaka-u.ac.jp

次世代太陽電池として鉛ペロブスカイト太陽電池は大きな注目を集める一方で、その性能や耐久性は原料組成や添加剤の有無などにより大きく影響される。なかでもワイドバンドギャップ (WBG) ペロブスカイトはタンデム太陽電池のトップセルや室内発電用途が想定されるが、結晶成長制御の難しさに加え、異種ハロゲンの相分離が成膜過程や光照射中に起こりやすい問題がある。しかし、膜質向上の指針については過去の論文での定性的な議論や、実験的事実から大まかな予想は存在するが、包括的な品質支配因子の解明には至っていない。

そこで本研究では、*in-situ* リアルタイム分光^[1]を用いてスピコート中および熱アニール中の成膜過程での種結晶生成、結晶成長、相分離などの動的挙動と結晶品質の関係について調査を行った。この分光装置では、光吸収と発光のリアルタイム観測が可能である (Fig. 1a)。

WBG ペロブスカイトとして $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_3$ および $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.67}\text{Br}_{0.33})_3$ の組成を用いた。観測の結果、特に熱アニール時の光吸収および発光変化が膜特性を強く支配することを見出した。ペロブスカイト結晶由来の吸収が出現するタイミングの違いから、結晶化速度の違いがわかる。(Fig. 1b)。またこれらの膜の電子顕微鏡 (SEM) 観察より、結晶粒径やラフネスに大きな違いが見られた。(Fig. 1c)。当日はより詳細な薄膜形成メカニズムや太陽電池素子性能との相関について発表する。

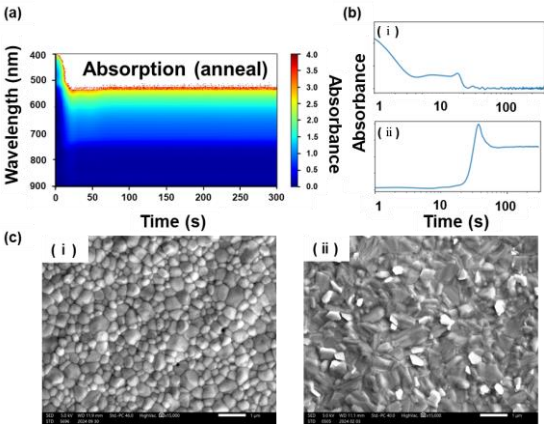


Fig. 1. (a) Photoabsorption vs time mapping obtained by *in-situ* spectroscopy. (b) Time profile of photoabsorption at 650 nm. (i) $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_3$, (ii) $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.67}\text{Br}_{0.33})_3$. (c) SEM images of (i) and (ii) samples (the scale bar is 1 μm).

[1] Y. Park, R. Nishikubo, M. Pylnev, R. Shimomura, A. Saeki, *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**, 7, 11818.

コメントの追加 [昭佐1]: (b)が吸収なら、縦軸は Intensity ではなく Absorbance。横軸の $10^0, 10^1, 10^2$ が小さすぎるので、それぞれ 1, 10, 100 とする

コメントの追加 [昭佐2R1]: 図中のキャプションのものがおおきさにたいして、パネル文字(a)や(i)などが大きすぎる

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, 都立大院都市環境³ (M2) 坂上大地¹, 西久保綾佑^{1,2},
石割文崇³, 佐伯昭紀^{1,2}

The University of Osaka (UOsaka)¹, ICS-OTRI, UOsaka², Tokyo Metropolitan University³

[○]Daichi Sakagami¹, Ryosuke Nishikubo^{1,2}, Fumitaka Ishiwari³, 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、光過渡伝導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, 発光 (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て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、本研究では溶媒 (DMSO, Pyridine)、成膜手法 (スピコート、CVD 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性能について議論する。

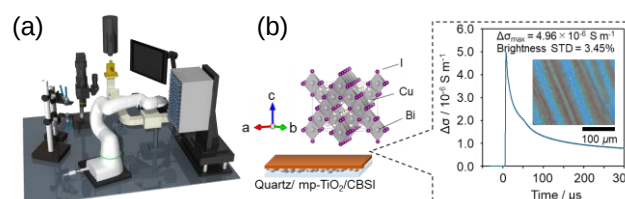


Fig. 1. (a) Automated measurement system (b) Crystal structure of CuBiI_4 , TRMC photoconductivity transient, and optical microscope image.

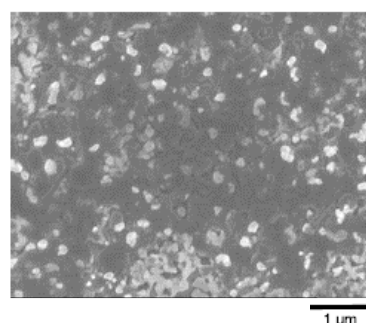


Fig. 2. SEM image of Cu-Bi-Sb-I ($\text{CuI}:\text{BiI}_3:\text{SbI}_3=1:0.5:0.5$).

[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.

一液インクジェット法によるペロブスカイト太陽電池 フレキシブルミニモジュールの作製と光耐久性評価

Fabrication and Light Stability Evaluation of Flexible Perovskite Mini-Modules Using One-Step Inkjet Printing

桐蔭横浜大¹, 神奈川県産技総研², 紀州技研工業³

○(D)齋藤 直¹, 戸邊智之², 船山遼斗³, 宮坂 力¹, 池上和志¹

Toin Univ. of Yokohama¹, KISTEC², Kishu giken Kogyo, Co. Ltd.³

○Nao Saito¹, Tomoyuki Tobe², Ryoto Funayama³, Tsutomu Miyasaka¹, Masashi Ikegami¹

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

はじめに

ペロブスカイト太陽電池は高効率と低コストの両立が期待される次世代太陽電池として注目されており、フレキシブル基板と組み合わせることで軽量・曲面对応など新たな用途が見込まれている^{1,2)}。我々は製造プロセスのスケラビリティを重視し、一液型インクジェット法により PET フィルム上へペロブスカイト層を形成し、順構造のフレキシブルミニモジュールを作製した。本研究ではそのデバイスに対して光耐久性試験を行い、電気特性の時間変化を評価した。

実験方法

作製したミニモジュールは PET/ITO/SnO₂/CsFA 系ペロブスカイト/Spiro-OMeTAD/Au という順構造で、70 mm 角・6 セル直列構成とした。ペロブスカイト層は前処理を施した PET/ITO/SnO₂ 基板の上に、前駆体溶液を一液型インクジェットで塗布・結晶化して形成した。デバイスは未封止のまま、窒素雰囲気下 25 °C で最大電力点追従法 (MPPT 法) にて、1sun 相当に調整した LED 光源下で照射試験を実施した。350 時間にわたりソースメータによる負荷電圧を制御することで MPPT 測定を維持しつつ、1 時間ごとに IV 特性を測定した。

実験結果

図 1 に、時間に対する各電気特性の変化を正規化した値で示す。初期 100 時間では Voc は安定していたが、Isc は徐々に低下した。それにも関わらず Pmax は一定に保たれていた。100 時間後に Pmax の急激な現象がみられるが、この時点は、Voc と FF が同時に低下している。本セルは、6 直列であるため、一部のセルの急激な劣化の可能性も考えられる。単セルでの耐久性と比較しながら、モジュールの耐久性に及ぼす影響とモジュール作製プロセスの検討も進めた。

参考文献

- 1) C. Yang, W. Hu, J. Liu, C. Han, Q. Gao, A. Mei, Y. Zhou, F. Guo, H. Han, *Light Sci. Appl.* 13, 227 (2024).
- 2) J. Zhao, M. Hou, Y. Wang, R. Wang, J. Zhang, et al., *Org. Electron.* 122, 106892 (2023).

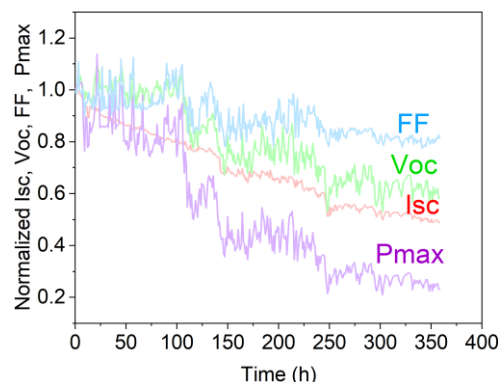


Fig.1 IV curves measured at one-hour intervals under 1 sun-equivalent LED illumination (N₂, 25 °C).

CsFA ペロブスカイト層の一液法インクジェット成膜に及ぼす ITO 基板のレーザーパターンニング品質の影響

Effect of ITO Laser Patterning on One-Step Inkjet-Coated CsFA Perovskite Layers

桐蔭横浜大¹, 神奈川県産技総研² 紀州技研工業³, ,

○(M2) 山口翔功¹, 戸邊智之², 船山遼斗³, 宮坂 力¹, 池上和志¹

Toin Univ. of Yokohama¹, KISTEC², Kishu Giken Kogyo, Co. Ltd.³,

°Shoukatsu Yamaguchi¹, Tomoyuki Tobe², Ryoto Funayama³,

Tsutomu Miyasaka¹, Masashi Ikegami¹

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の性能評価を、封止剤の評価と同時に行うことを目指している。封止を前提とする場合、透明導電性基板のパターニングおよびペロブスカイト層の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している¹⁾。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。封止セル用の基板は、レーザーマーカにより透明導電膜の一部を除去しているが、その際に生じるバリは、インクジェット印刷の際の液滴の拡がり方にも影響する。本研究では、特に、レーザーによる絶縁ラインとインクジェット印刷パターンの位置関係に着目し、受光面積が 1cm² 以上のセルを作製し、その影響を評価した。

FLAT-ITO ガラス (ジオマテック製) の導電面上に、UV レザーマーカ (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。インクジェット装置は、紀州技研工業製の WM5000F を用いた。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。その結果の例を図 1 に示す。この結果のように、レーザーマーカを用いて導電膜を除去した基板にインクジェット法でペロブスカイト層を成膜した場合は、シャント抵抗(R_{sh})が低下することが多い。絶縁ライン周辺のインクジェット液滴の拡がりを観察することで、その対策について検証した。

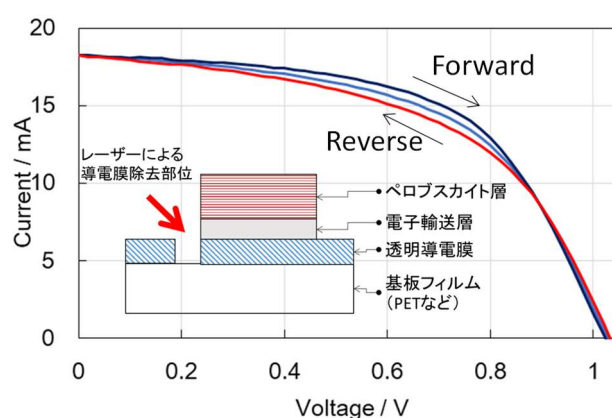


Figure 1. An example of the current-voltage (I-V) characteristics of a solar cell (active area: 1 cm²) with a perovskite layer inkjet-printed onto a substrate patterned with etching lines by UV laser.

- 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)

CsFA ペロブスカイト層のインクジェット液滴サイズ変動が太陽電池効率に与える影響と
モジュール用印刷パラメータの検討

Influence of Inkjet Droplet Size Variation of CsFA Perovskite Layers on Solar Cell

Efficiency and Module Printing Parameters

桐蔭横浜大¹, 神奈川県産技総研², 紀州技研工業³,

○(M1)内山心音¹, 戸邊智之², 舩山遼斗³, 宮坂 力¹, 池上和志¹

Toin Univ. of Yokohama¹, KISTEC², Kishu Giken Kogyo, Co. Ltd.³,

○Kotone Uchiyama¹, Tomoyuki Tobe², Ryoto Funayama³,

Tsutomu Miyasaka¹, Masashi Ikegami¹

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の作製においては、パターニング印刷が可能なインクジェット法が注目されている。インクジェット法では、リザーバータンクに充填したペロブスカイト前駆体溶液をヘッドから吐出する¹⁾。日常的なメンテナンス作業は、リザーバーおよびヘッドの洗浄、前駆体溶液の調製とリザーバーへの充填、さらに脱気の工程が含まれる。

現時点の課題として、洗浄後に調製されたペロブスカイト溶液の濃度のばらつきや脱気の程度の違いにより、滴下時の液滴サイズが変動してしまう点が挙げられる。安定した印刷には液滴サイズの一定化が望ましいが、製造工程のロバストネスを考慮すると、液滴サイズの違いを印刷条件で吸収できるように工程上のマージンを広げることも重要である。

そこで今回、液滴により形成された円形に広がったペロブスカイト膜の形状を確認し、単位面積あたりのペロブスカイト量が一定となるよう液滴間隔を調整した場合に、太陽電池のエネルギー変換効率にどのような影響が現れるかを検証した。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可能である。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。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。図 1 に、液滴確認用の印刷パターンを用いて形成したペロブスカイト膜の円形形状の観察例を示す。この図からペロブスカイトの体積を算出し、単位面積あたりのペロブスカイト量を揃えて印刷を行い、太陽電池を作製した。

参考文献

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)

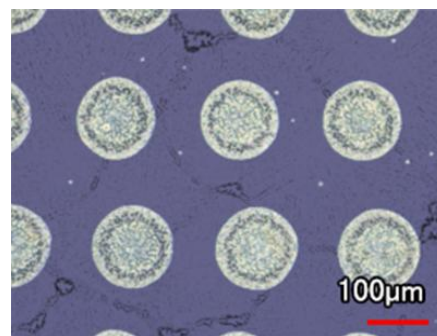


Figure 1. Circular shape of a dried droplet formed by the perovskite solution ejected from a single-nozzle head (observed by laser

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塗布乾燥一貫工程の検証

One-Step Coating and Annealing Process for CsFA Perovskite Layers Using a Spin Coater with Semi-Automatic micropipette and Radiation heater

桐蔭横浜大¹, 神奈川県産技総研²

○(M2) 高井湖央¹, 戸邊智之², 宮坂 力¹ 池上和志¹

Toin Univ. of Yokohama¹, KISTEC²

°Koo Takai¹, Tomoyuki Tobe², Tsutomu Miyasaka¹, Masashi Ikegami¹,

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

1. 緒言

研究室におけるペロブスカイト層の成膜には、一般的にスピコートを用いた貧溶媒法が採用されている。貧溶媒法は高品質なペロブスカイト層の形成に有効である一方で、異なる面積での成膜には制約が大きいとされている。このため、貧溶媒を用いない新たな成膜法の開発が求められている。これまでに、前駆体溶液への添加物の導入や溶媒組成の変更といったアプローチが報告されているが、本研究では加熱条件に着目して実験を行った。

具体的には、スピコートによる塗布直後に、基板の上方から放射熱ヒータで加熱を行うことで、溶媒蒸気加熱法 (Solvent Vapor Annealing, SVA) に類似したプロセスによりペロブスカイト層を成膜できるかを検証した。従来の成膜プロセスでは、前駆体溶液をスピコートにより塗布した後、回転中に貧溶媒を滴下し、その後ホットプレート上に基板を移動させて加熱処理を行う。この際に、基板の移動によるタイムラグが発生する問題がある。

そこで本研究では、スピコートと加熱処理を一連の流れで連続的に行うことを可能とする独自設計の装置を用い、基板を移動させずに効率的な成膜条件を見出すことを目的とした。

2. 実験および結果

使用したスピコートの外観を Fig. 1 に示す。ペロブスカイトの前駆体溶液は、 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.93}\text{Br}_{0.07})_3$ を

1.2 M に溶解したものを用いた。放射熱ヒータによる基板加熱の実測温度を 130℃になるように設定した。DMSO のみを用いた前駆体溶液で、貧溶媒を使わない条件では、変換効率が 9.5%であった。さらに、ヒータの距離と温度を変えて、変換効率の向上を目指した。

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



Fig. 1. Semi-automate micropipette and radiation heater equipped spin coater.

Gradient Sn Surface Doping and Shallow Defect Passivation via Chemical Bath–Deposited SnO₂ on TiO₂ Bilayer for Enhanced Carrier Extraction in Perovskite Solar Cells

Shih-Hsuan Chen¹, Wei-Hao Chiu², Ying-Kai Huang¹, Ming-Chung Wu^{1,2} and Kun-Mu Lee^{1,2,*}

¹ Department of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung University, Taiwan.

² Center for Sustainability and Energy Technologies, Chang Gung University, Taiwan.

* Corresponding E-mail: kmlee@mail.cgu.edu.tw

Perovskite solar cells (PSCs) have recently achieved power conversion efficiencies (PCEs) exceeding 27%, highlighting their potential as next-generation photovoltaic devices. In the n-i-p architectures, the electron transport layer (ETL) plays a crucial role in facilitating charge extraction and suppressing interfacial recombination. Mesoporous TiO₂ (m-TiO₂) is widely used due to its chemical stability and process compatibility. However, the high-temperature sintering required for crystallization (400~500 °C) tends to induce shallow surface defects (e.g., Ti³⁺), which act as non-radiative recombination centers and limit device performance. Although elemental doping can partially passivate these defects, its effect is often insufficient. In contrast, SnO₂ has emerged as a promising ETL candidate owing to its high electron mobility and favorable band alignment. Among deposition methods, chemical bath deposition (CBD) offers a scalable and low-temperature route to fabricate uniform, conductive SnO₂ thin films. However, the ultrathin nature of CBD-SnO₂ (<10 nm) compromises hole-blocking capability and leaves residual interface defects, which enhance recombination at the SnO₂/perovskite interface. To address these challenges, we developed a novel bilayer SnO₂/m-TiO₂ ETL structure, in which SnO₂ is conformally deposited onto sintered TiO₂ via CBD. This architecture forms a stepwise energy-level alignment that facilitates efficient electron extraction from the SnO₂ into the m-TiO₂, thereby suppressing interfacial charge accumulation and recombination. Notably, during deposition, Sn⁴⁺ ions gradually diffuse into the TiO₂ matrix, generating a graded doping profile that improves electron transport and enhances energy-level alignment at the interface. This bilayer design significantly improves the open-circuit voltage, from 1.048 V to 1.113 V) and achieves a champion PCE of approximately 24%. Furthermore, by integrating CBD with screen printing, we fabricated large-area (100 cm²) SnO₂/m-TiO₂ ETLs to demonstrate scalability and uniformity. The resulting film was divided into 20 regions, with 12 individual devices fabricated from each region (active area: 0.09 cm² per device). All devices were systematically characterized, showing remarkably consistent PCEs ranging from 21.75% to 23.52%, underscoring the high reproducibility and large-area applicability of our approach.

単結晶原料を用いた IR-MBE 法による MAPbI₃ 薄膜の合成

MAPbI₃ films synthesized by IR-MBE using single crystal targets

日大工¹ ○(M2) 菅原 琉未¹, (M1) 深尾 亮磨¹, 加藤 隆二, 高橋 竜太¹

Nihon Univ.¹ °Rumi Sugawara¹, Ryoma Fukao¹, Ryota Takahashi¹

E-mail: ceru24008@g.nihon-u.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池は、現在最も注目を浴びている高効率太陽電池材料の 1 つであり、世界的に盛んに研究が進められてきている。我々は、より高い結晶性を有する薄膜プロセスを開発するために、ドライプロセスである赤外線レーザー分子線エピタキシー (IR-MBE) 法に着目してきた[1,2]。本研究では IR-MBE 法にて、新たに MAPbI₃ 単結晶を原料とした薄膜プロセスを適用し、 α -Al₂O₃ 基板上により高い結晶性を有する MAPbI₃ 薄膜の作製を試みたので報告する。

薄膜の原料となる MAPbI₃ 単結晶を逆温度結晶化法により合成した (図 1a)。原料粉末を γ -ブチロラクトン (GBL) 溶液に溶解させ、70 °C から 120 °C まで 0.05 °C/min で加熱した。この系では温度の上昇に伴い、溶解度が下がる性質を有しているため MAPbI₃ 単結晶が生成する。このプロセスを 2 回繰り返し、約 1cm 角の単結晶を合成することができた。IR-MBE 法による成膜のために、この単結晶を砕き、ターゲット材として真空装置内に設置した (図 1(a))。室温の α -Al₂O₃ (0001) 基板上に窒素雰囲気中にて MAPbI₃ 薄膜を堆積した。薄膜の構造は X 線回折 (XRD) を用いて、結晶相を同定した。また、紫外可視赤外分光光度計を用いて MAPbI₃ 薄膜の透過率を測定し、バンドギャップを見積もった。

図 1 (b) に XRD パターンを示す。110 配向した MAPbI₃ 相のピークが観察され、その格子定数はバルクの値と一致した。このサンプルの透過率測定よりバンドギャップを計算したところ、MAPbI₃ 薄膜のバンドギャップは 1.6 eV であることが分かり、文献値とほぼ一致する結果となった。

[謝辞] 本研究の一部は、日本大学 SDGs 研究プロジェクト (24SDG02)、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けたものである。

[1] T. Dazai, et al., ACS Appl. Electron. Mater., 5, 3965-3972 (2023)

[2] R. Takahashi et al., J. Appl. Phys. **136**, 215304 (2024)

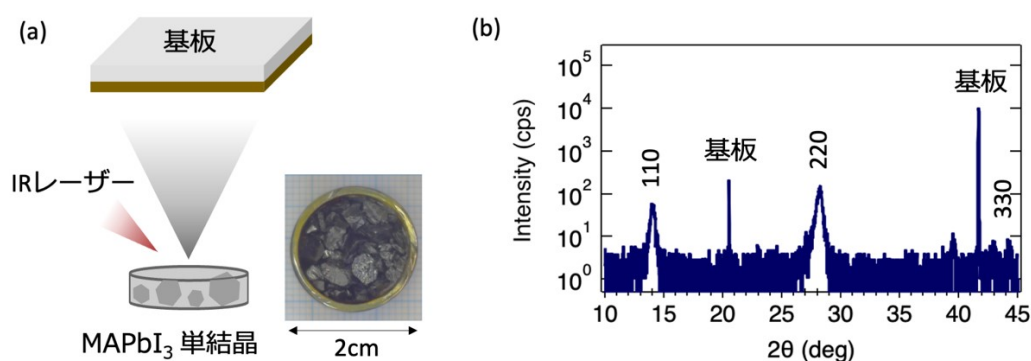


図 1 (a) IR-MBE 法を用いた MAPbI₃ 薄膜の合成

(b) サファイア基板上の MAPbI₃ 薄膜の XRD パターン

IR-MBE 法によるハライド薄膜の合成

IR-MBE Synthesis of Halide Thin Films

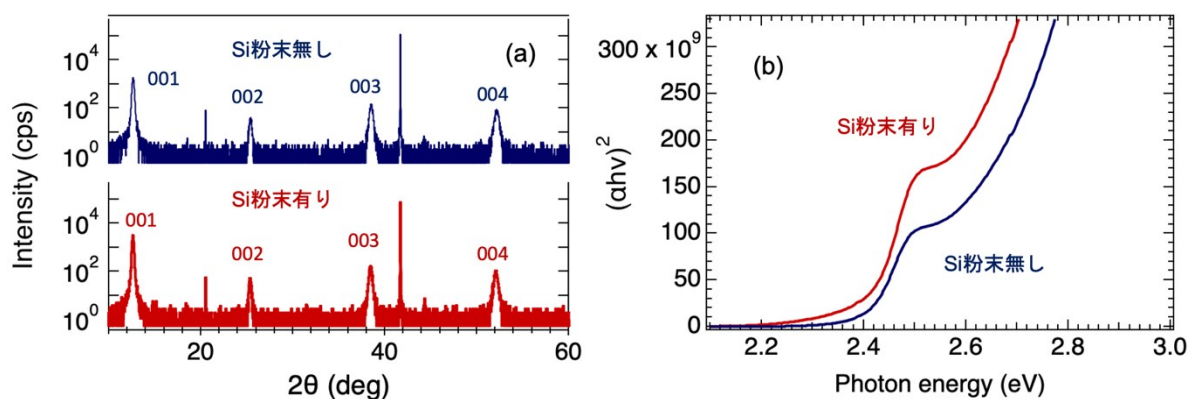
日大工¹ ○(M1) 深尾 亮磨¹, (B) 古川 修也¹, (M2) 菅原 琉未¹, 高橋 竜太¹Nihon Univ.¹, °Ryoma Fukao¹, Syuya Furukawa¹, Rumi Sugawara¹, Ryota Takahashi¹

E-mail: cery25013@g.nihon-u.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の中で最もよく利用されている発電層として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) 薄膜が用いられている。我々はこの薄膜の結晶性を向上させるプロセスとして赤外線レーザー分子線エピタキシー (IR-MBE) 法を開発してきた [1,2]。この真空蒸着法では、 PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) の粉末をシリコン粉末と混ぜ、赤外線レーザーにより Si 粉末を加熱し、ハライド原料を蒸発させる。Si 粉末の有無が薄膜成長の精密制御の鍵となっており、本研究ではハライド材料の 1 つである PbI_2 薄膜の成長時における Si 粉末の役割について調べた。

IR-MBE 堆積では、CW レーザーの疑似パルス光を使用し、1200 °C で 3 時間アニールした α - Al_2O_3 (0001) 基板上に PbI_2 膜を堆積した [1,2]。原料ターゲットの分量を合計 0.3 g とし、シリコンを 0.05 g 混ぜたものと PbI_2 粉末のみの粉末ターゲット材を用いた。基板の温度は室温とし、堆積レート 0.7 nm/s になるように赤外レーザーの光強度を PID 制御し、膜厚が 100 nm になるまで真空中で薄膜堆積を行った。

図 1 (a) に PbI_2 薄膜の XRD パターンの Si 粉末依存性を示す。Si 粉末の有無に関わらず、c 軸配向の PbI_2 薄膜が堆積することがわかった。また、Si 粉末を混ぜることにより結晶性が高まり、結晶性が向上し、XRD 強度が高まっていることがわかる。図 1 (b) には PbI_2 薄膜の Tauc プロットの結果を示す。どちらの PbI_2 薄膜もバンドギャップは 2.4 eV となっているのに対し、Si 粉末を混ぜることにより高エネルギー側におけるエキシトンの光吸収率が若干高まっており、結晶性の向上を示唆する結果となった。本発表ではこの薄膜プロセスを MAPbI_3 薄膜の交互積層にも適用した結果についても紹介する。[謝辞] 本研究の一部は、日本大学 SDGs 研究プロジェクト(24SDG02)、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度(JPJ004596)の支援を受けたものである。

[1] K. Kawashima et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.* **18**, 307 (2017)[2] T. Dazai et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 3965 (2023)図 1 (a) PbI_2 薄膜の Si 粉末依存性 (b) 光の透過率の Si 粉末依存性

超音波ホモジナイザによるペロブスカイト原料回収における 回収率と超音波照射距離の基礎検討

Fundamental Research on Recovery Rate and Ultrasonic Irradiation Distance in Perovskite Material Recovery Using an Ultrasonic Homogenizer

桐蔭横浜大¹, 神奈川県産技総研², ペクセル・テクノロジーズ(株)³

○(M2) 石田みい¹, 齋藤直¹, 戸邊智之², 宮坂 力^{1,3}, 須田美彦³, 池上和志¹

°Mii Ishida¹, Nao Saito¹, Tomoyuki Tobe², Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka^{1,3}, Yoshihiko Suda³

Toin Univ. of Yokohama¹, KISTEC², Pecell Technologies, Inc.³

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、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。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、産出地における渇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。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。原料を分散させる水の pH を変えると、原料の剥離を促進することができるが、pH 調整のない精製水中にペロブスカイト層を分離する条件は、使用する溶液の後処理から利点が多いため検討を進めている。

25mm 角の太陽電池フィルムを蒸留水入りのビーカーに水平に沈めた。ホモジナイザー（ブランソン社製、SFX250）のホーンを液中に入れて超音波（20kHz、出力 38W）を ON 1 秒→OFF 2 秒→ON 1 秒のシークエンスで照射した。その際、ホモジナイザのホーンと基板の距離を 10 mm ずつ変えて照射し、ペロブスカイトの除去率を画像ソフトで算出した。合計 2 秒の超音波照射で、10mm で 80% の除去率を達成した。

30mm から 50mm では、平均 $35.3 \pm 1.2\%$

であった。この結果をもとに、基板に対するホーンと数と配置および距離についても考察した。

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。

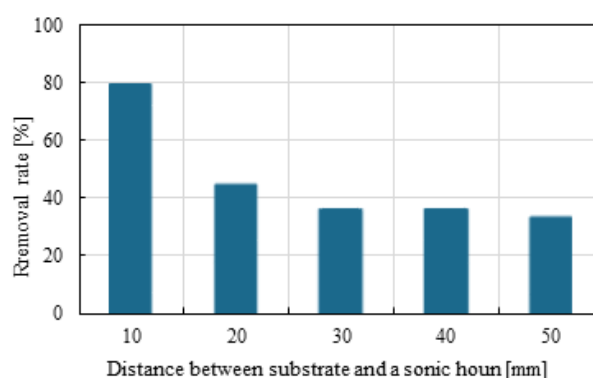


Figure 1. Relationship between Ultrasonic Irradiation Distance from a 25 mm Perovskite Substrate and the Removal Rate of Perovskite in Distilled Water

非晶質透明導電膜を使用したペロブスカイト太陽電池の熱耐久性評価

Thermal Durability Test of Perovskite Solar Cells using Amorphous Transparent

Conductive Substrate

産業技術総合研究所 [○]山本 晃平, 村上 拓郎

AIST, [°]Kohei Yamamoto, Takurou N. Murakami

E-mail: kohei-yamamoto@aist.go.jp

ペロブスカイト太陽電池(PSCs)は 27%に迫る変換効率が報告されており、実用化に向けた研究開発が進んでいる。また樹脂基板上への作製が可能のため軽量や柔軟性の特徴が活かされることで重量制限のあった未利用箇所への設置が期待されている。しかし、樹脂基板上に製膜できる透明電極材料は限られている。ガラス基板上では FTO や比抵抗の小さな多結晶の ITO (c-ITO)や使われているが、PET などの樹脂基材へは割れなどの観点からも非晶質な材料が望ましい。しかし非晶質な ITO (a-ITO)は多結晶の物比べ比抵抗が 1/3 ほどになり、PSCs を大面積化した際の抵抗ロスが性能低下の要因になる。そこで本研究では a-ITO よりも比抵抗の小さな非晶質の IZO (a-IZO)を透明電極として用いた PSCs を作製し、デバイス初期特性、および熱耐久性について評価を行った結果を報告する。評価のために透明電極は glass/c-ITO (150 nm ; 10 Ω/□) 、glass/a-ITO (300 nm ; 20 Ω/□)、glass / a-IZO (300 nm ; 10 Ω/□) 基板の 3 種類をそれぞれ用意した。Fig. 1 にそれぞれの基板を用いた際の PSCs の初期 J-V 曲線および太陽電池特性を示す。a-ITO、c-ITO の代替材料として a-IZO を使用したところ優れた太陽電池特性が得られることがわかった。これらのデバイスを用いて 85℃での熱耐久性試験測定を行ったところ a-IZO 基板では約 800 時間後に J_{sc} が急激に低下し、PCE の値も大きく減少することが分かった。この原因について XRD により解析したところペロブスカイト層由来のピーク強度が減少し、また ZnO 由来と考えられるピークが現れることが分かった。熱劣化により a-IZO で ZnO 結晶が析出しペロブスカイト層と接触することにより、ペロブスカイト結晶が劣化したことが劣化の要因になったと考えられる。

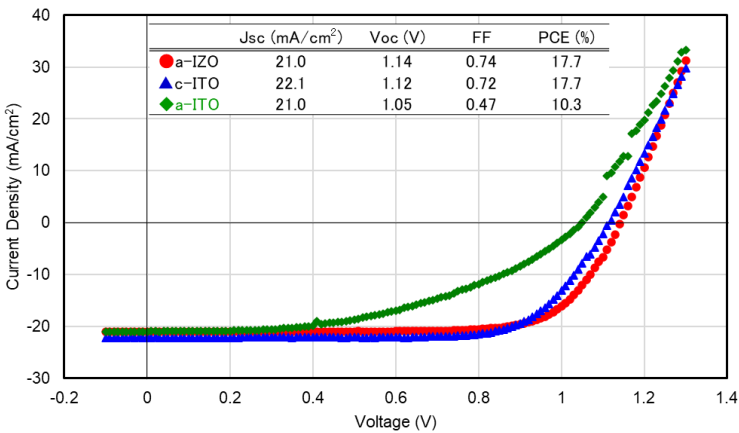


Fig. 1 J-V curves of PSCs using amorphous IZO, polycrystal ITO substrate or amorphous ITO substrate.

謝辞：本研究は NEDO 委託事業(JPNP21016)による成果である

光透過型有機薄膜太陽電池の光学シミュレーション

Optical simulation of semi-transparent organic photovoltaic cells

筑波大¹, 産総研², 広島大³ 〇任 和^{1,2}, 反保 衆志², 宮寺 哲彦², 村上 拓郎²,

近松 真之², 尾坂 格³, 吉田 郵司^{1,2}

Univ. Tsukuba¹, AIST², Hiroshima Univ.³, 〇Kazu Nin^{1,2}, Hitoshi Tampo², Tetsuhiko Miyadera²,

Takurou N. Murakami², Masayuki Chikamatsu², Itaru Osaka³, Yuji Yoshida^{1,2}

E-mail: nin-2018@aist.go.jp, yuji.yoshida@aist.go.jp

はじめに： 有機薄膜太陽電池は、無機材料を用いた太陽電池と比較して、軽量かつフレキシブルであり、塗布印刷プロセスでの製造が可能であることから、低エネルギーかつ安価な太陽電池として期待されている。更に、金属電極を透明にすることでデバイスの半透明化が可能であり、照射される光の一部を透過させつつ発電させることが可能である。この光透過性を利用して、ビルや自動車の窓や、農業用ビニールハウスなどへの応用が期待されている。光透過型有機薄膜太陽電池 (STOPV) ではエネルギー変換効率 (PCE) と光透過性の両立が求められるが、今回その性能評価として平均可視光透過率 (AVT)⁽¹⁾を使用した。AVT は、視感度で重みづけを行った透過率である。STOPV の PCE と AVT を両立するべく、光学シミュレーションソフトウェア e-ARC⁽²⁾を用いてデバイスの AVT および外部量子収率 (EQE) スペクトルの予測を行った。

結果と考察： 今回、e-ARC を STOPV へ適用する初めての事例となるが、デバイスへの透過光をその構造モデルの中で「光透過成分 (大気による吸収: Air と表記)」と見なして光学シミュレーションを行った。対象とした太陽電池は、p 型半導体材料 PNBTz-1⁽³⁾および n 型半導体材料 Y6 のバルクヘテロ接合型の STOPV であり、透明電極として IZO を使用している。前回報告した様に、実際に作製したデバイスでは IZO の膜厚が増加するにつれて、全光線平均透過率 (波長 390~830 nm で計算、 T_{avg}) は単調に減少した。一方、AVT は干渉効果により膜厚 150 nm で極大を示した⁽⁴⁾。本研究で行った e-ARC でのシミュレーションの結果から、IZO 膜厚の変化に対して実験値とほぼ同様の AVT の変化が確認できた (Fig.1)。IZO 膜厚 150 nm のスペクトル (Fig. 2) をみると、EQE スペクトルのシミュレーション (赤線) と実測値 (黒丸、○) とで形状がよく一致していた。これらの結果は、STOPV の性能予測として e-ARC が有用であることを示している。

(1) Christopher J. Traverse et al., *Nature Energy*, **2**, 849 (2017)

(2) <https://unit.aist.go.jp/rpd-envene/PV/ja/service/e-ARC/index.html>

(3) Naoya Nakao et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 56420 (2021)

(4) 任和ら、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、15a-K405-1

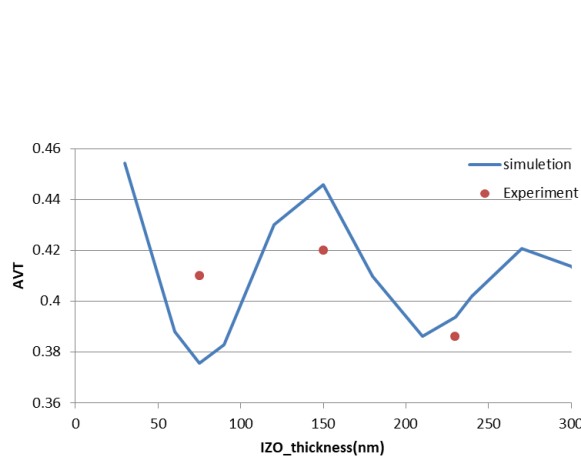


Fig.1 Simulation results and measurement data of AVT of STOPV. IZO film thickness dependance is shown.

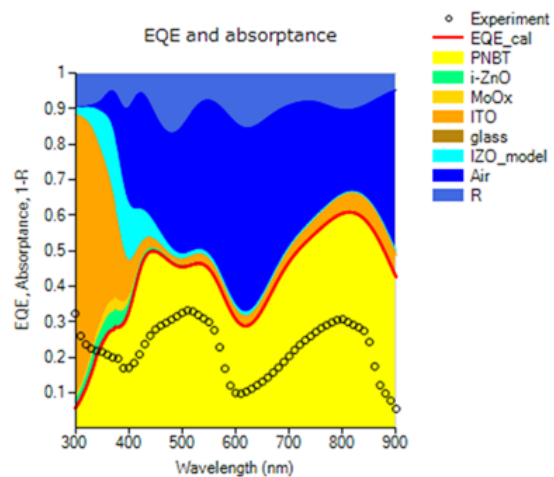


Fig.2 Simulation results of EQE spectrum and component of light absorption of STOPV.

有機太陽電池の等価回路パラメータの光強度依存性： ベイズ推定法を用いた評価

Light intensity dependence of equivalent circuit parameters of organic photovoltaic cell:

Evaluation with Bayesian estimation

兵庫県大工¹ ○多田 和也¹

Univ. of Hyogo¹, °Kazuya Tada¹

E-mail: tada@eng.u-hyogo.ac.jp

ペロブスカイト型太陽電池を含む有機太陽電池は、電力系統に接続されるような屋外光発電だけではなく、IoT 機器における交換不要な電源としても注目されている。太陽電池の電流—電圧特性を再現する等価回路モデルは、電力源としての太陽電池の特性の把握に有用である。固体照明時代の屋内光発電を想定する場合、PWM 変調などの影響も想定されるため、照射光の強度は極めて多彩なものとなる。あらゆる照射光の下で有機太陽電池の発電能力を最大限利用するためには、光強度依存性を表現可能な等価回路モデルの開発が重要と考えられる。

実験的に得られる太陽電池の電流—電圧特性から等価回路パラメータを推定する場合、実験値とモデルからの計算値との二乗誤差を最小化する、非線形最小二乗法による点推定がよく使われる。しかしながら、実験値にはノイズが含まれることや、等価回路モデルと実際の太陽電池の特性は必ずしも一致しないこと、などの要因により、大まかな見積もりとして与える初期値によって収束する値が異なるため、一意なパラメータ決定が困難となる。このことが特に顕著に表れるのはダイオードの理想性因子 n であり、図 1 に示すように、かなり異なる数値で固定してもそれなりにうまく実験結果を再現することができてしまう。このようなことが原因で、過去に一部の等価回路パラメータの推定値の光強度依存性が不連続な変化をする、ということを経験した。[1]

近年、筆者はこのような等価回路パラメータの推定において、パラメータの推定値の分布を得ることが可能なベイズ推定法を用いることを提案している。[2][3] 本報告では、ベイズ推定法を用いて求めた等価回路パラメータの推定値において、比較的なめらかに変化する光強度依存性が得られたので紹介する。

謝辞:本研究はJSPS 科研費 25K07702 の助成を受けたものです。

参考文献:[1] K. Tada, Phys. Stat. Solidi A, 214 (2017) 1700018. [2] K. Tada, Appl. Phys. Express 14 (2021) 046502. [3] K. Tada, Electronics, 12 (2023) 3631.

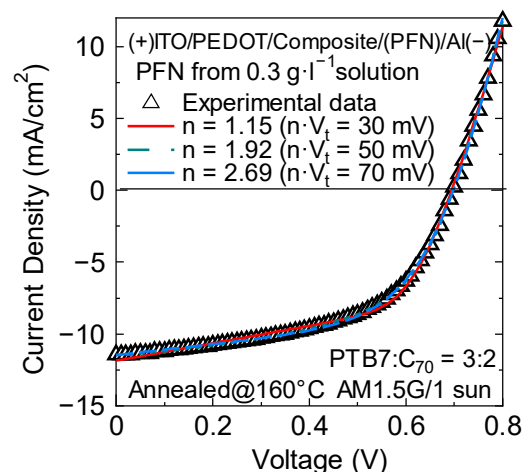


図 1 ダイオードの理想性因子 n を様々な値で固定した上で、有機太陽電池の電流—電圧性の実験結果にフィッティングさせた例

C₃ キラル二面性トルキセンをコアとする 非フラーレンアクセプターの開発

Development of Non-fullerene Acceptors with C₃ Chiral and Bifacial Truxene Core

阪大院工¹, 都立大院都市環境² ○(M1) 中原雄飛¹・石割文崇²・佐伯昭紀¹

Graduate School of Engineering, Osaka Univ.¹, Graduate School of Urban Environmental Sciences,
Tokyo Metropolitan Univ.², °Yuhi Nakahara¹, Fumitaka Ishiwari², Akinori Saeki¹

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池 (OPVs) 中で光吸収と電荷輸送を担う活性層の多くは、p 型高分子と n 型低分子の混合薄膜で構成される。近年登場した非フラーレン型アクセプター (NFAs) は、電子供与基 (D) と電子吸引基 (A) を結合することによる可変バンドギャップに加え、優れた光物理的・電気的特性を実現してきた。しかし、多くの場合、直線状に結合した A-D-A 型の分子構造であり、他の構造要素を持つ NFA の開拓はまだ進んでいない。加えて、非対称な原子置換や芳香族ユニットを構造要素として持つ非対称 NFA が、優れた性能を示すとして近年注目を集めている。このような背景のもと我々は、トルキセンの sp³ 炭素に面選択的に異なる置換基を導入した二面性トルキセンをコアとする非対称 NFA を考案した。この非対称 NFA は面外非対称性という、新たな非対称性を構造要素として持つ NFA であるとともに、トルキセンの C₃ キラル構造に基づきキラリティを発現する点も非常に興味深い。そこで本研究では、Fig. 1 に示す構造の面外非対称性トルキセンをコアとしたキラルな非対称 NFA (*syn*-TRX-1) を設計・合成した。この *syn*-TRX-1 は、既報のアキラルな TRX-2 の構造異性体となるように設計した。キラルカラムを用いて光学分割を行い、(*S,S,S*)-TRX-1 と(*R,R,R*)-TRX-1 を単離した。

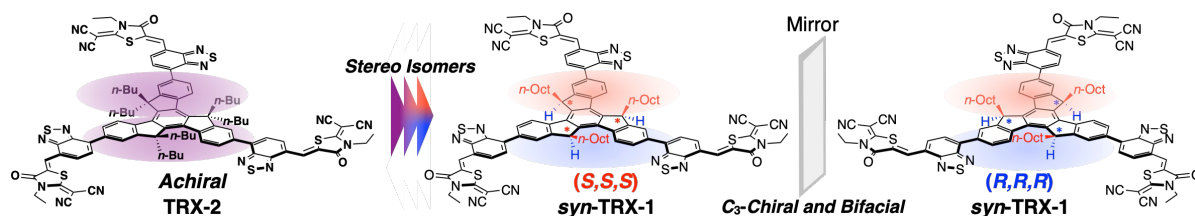


Fig. 1 Structures of chiral *syn*-TRX-1 and achiral TRX-2.

ドナーポリマーPTB7-Th と混合した薄膜の太陽電池特性を評価した。Fig. 2a,b に、*rac-syn*-TRX-1, (*S,S,S*)-TRX-1, (*R,R,R*)-TRX-1, PTB7-Th 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。*syn*-TRX-1 と PTB7-Th は適切なエネルギー準位を持つ。*syn*-TRX-1 のラセミ体については予備的な単結晶 X 線構造解析に成功しており、このような C₃ 対称の NFA 分子における単結晶 X 線構造解析の報告例はこれまでにない。発表では、素子性能や結晶構造の詳細について述べる予定である。

[1] T. Omine, F. Ishiwari *et al.*, ChemRxiv Preprint, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-m8drx

[2] Q. Peng *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1707493.

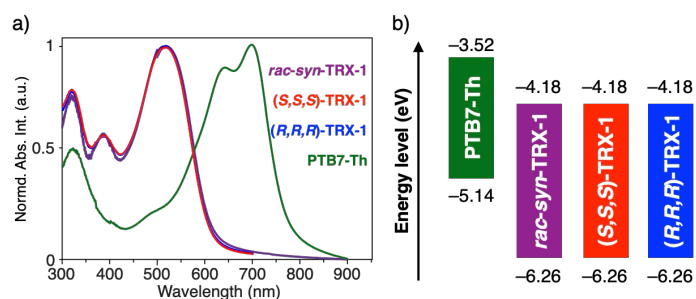


Fig. 2 (a) UV-vis spectra of *rac-syn*-TRX-1 (purple), (*S,S,S*)-TRX-1 (red), (*R,R,R*)-TRX-1 (blue), and PTB7-Th (green) in the films. (b) Energy diagram.

半透明太陽電池実現に向けたドナー性ポリマー添加量の検討

Investigation of Donor Polymer Additives for Realization of Semitransparent Solar Cells

東京科学大学フロンティア研¹

○丹羽 啓人¹, 岩崎 洋斗¹, 真島 豊¹, 伊澤 誠一郎¹

Science Tokyo.¹

Email: izawa.s.ac@m.titech.ac.jp

太陽光発電では、多くの電力を賄うにあたって設置面積不足が課題とされてきた。この課題に対し、窓ガラスなどに貼り付け可能な半透明太陽電池は有効な解決策となり得る。現在開発が進められている半透明太陽電池では、可視領域を吸収するデバイスを薄膜化することで透明度を確保しているため、透過率が低いことが課題に挙げられる。

そこで我々のグループでは、可視光を透過しつつ紫外および近赤外光を有効に活用できる有機材料の組み合わせに着目している。具体的には、紫外域に吸収ピークを持つドナーと、近赤外域に吸収ピークを持つアクセプターを用いることで、可視光の吸収を抑えた高透明度デバイスの構築を試みた。その結果、可視域の吸収を抑えた光変換効率 2.82%を示すデバイスの作製に成功している。

本研究ではさらに光変換効率を向上させるため、電荷分離効率の改善を目的として、近赤外吸収性のアクセプターに対し、少量のドナー性ポリマーを添加するアプローチを採用した。

アクセプターY6 の濃度を固定し、ドナー性ポリマーPM6 の濃度比を変化させて最適条件の探索を行った。その結果、PM6:Y6=0.2:1 の条件で、PM6 の吸収(~570 nm)を抑制しつつ光変換効率 8.03%を達成し、最適な濃度比を見つけ出した。

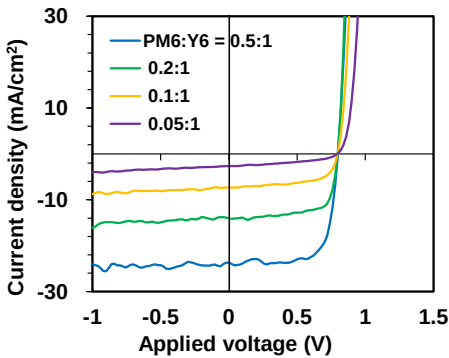


Figure1. *J*-*V* characteristics of PM6/Y6 devices with varying donor concentration

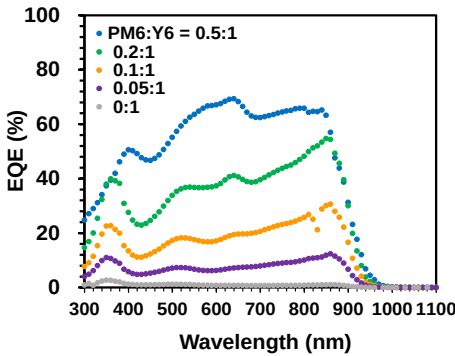


Figure2. EQE spectra of PM6/Y6 devices with varying donor concentration

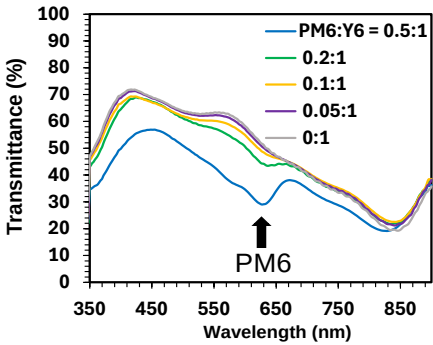


Figure3. Transmittance spectra of PM6/Y6 films with varying donor concentrations

PBDB-T:ITIC 順構造および逆構造 OPV に対する添加剤の効果

Effects of additives on conventional and inverted PBDB-T:ITIC OPVs

大阪公立大¹, 大阪公立大 RIMED², 立命館大 RISA³

○竹中 勇太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, RISA, Ritsumeikan Univ.³

○Y. Takenaka¹, T. Nagase^{1,2}, H. Naito^{1,2,3}, T. Kobayashi^{1,2}

E-mail: sr25759i@st.omu.ac.jp

はじめに 有機薄膜太陽電池 (OPV) の電力変換効率 (PCE) を向上させる手段として添加剤が広く用いられている。代表的な添加剤である 1,8-diiodooctane (DIO) は、非フラーレンアクセプターである ITIC の結晶化と相分離を促進させ、PCE を向上させることが知られている[1]。しかし相分離構造については諸説あり、例えばドナーポリマーである PBDB-T とのブレンド膜では、DIO 添加により、ITIC が基板側に偏析するという報告[2]もあれば、表面で凝集するという報告[3]もある。これらの膜質の変化が太陽電池特性や OPV の電子物性に与える影響を理解するには、順構造と逆構造の OPV の比較が不可欠であるが、そのような研究例は見当たらない。そこで本研究では、PBDB-T:ITIC を用いた順構造および逆構造 OPV を比較するとともに、変調光電流 (MPC) 法および変調起電力 (MPV) 法により、DIO 添加の電子物性への影響について調べた。

実験 PBDB-T:ITIC の混合比は最適混合比である 1:1 とし、DIO を添加する場合はクロロベンゼン溶媒に対して 0.5 vol% を加えた。順構造は ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T:ITIC/Ca/Al、逆構造は ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC/MoO₃/Al とする素子構造を採用した。MPC 測定と MPV 測定では強度変調した 488nm の半導体レーザーを光源に用い、信号検出にはロックインアンプを用いた。

結果および考察 Table.1 に作製した OPV の太陽電池特性を示す。DIO 添加により順構造でも逆構造でも PCE の向上が確認された。この結果は、ITIC の偏析あるいは凝集が正孔輸送を阻害するほどのものではないことを示している。逆構造 OPV の PCE の上昇は Voc の向上によるところが大きく、これは SRH 再結合の抑制によるものと報告されている[2]。Fig.1 には順構造 OPV の MPC スペクトルを示してある。このピーク周波数のバイアス依存性からドリフト移動度を決定できる[4]。DIO を添加しない場合はショルダーが見られ、電子移動度と正孔移動度がバランスしていないことが分か

る。一方、DIO を添加すると移動度がバランスすることが見て取れる。これが順構造 OPV における PCE 向上の主要因であると思われる。なお、見積もられた移動度 (10^{-4} cm²V⁻¹s⁻¹ 程度) や、MPV により決定した二分子再結合係数 (10^{-11} cm³s⁻¹ 程度) には素子構造や DIO 添加の有無による大きな変化は見られなかった。

Table 1: Photovoltaic properties of fabricated OPVs

Structure		Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
Conventional	w/ DIO	0.88	17.6	0.53	8.2
	w/o DIO	0.88	16.6	0.47	6.9
Inverted	w/ DIO	0.91	17.1	0.62	9.7
	w/o DIO	0.88	0.88	0.59	9.0

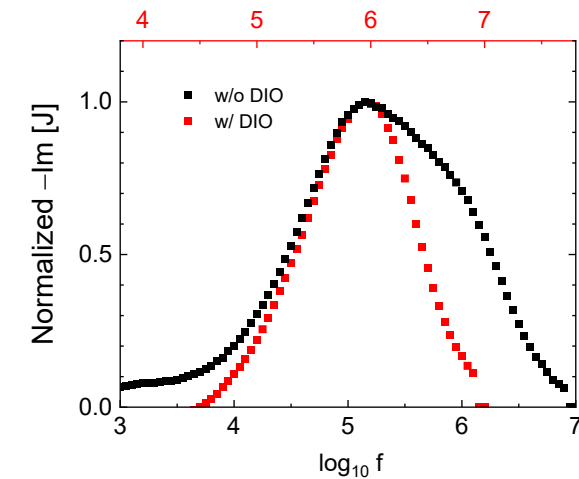


Fig.1: Normalized MPC spectra of fabricated conventional OPVs

謝辞 本研究は科学研究費補助金(JP21H04564、JP24K00931、JP24K01330)の助成を受けた。

参考文献 [1] L. Xie *et al.*, J. Mater. Chem. C **12**, 819 (2024). [2] L-. M. Wang *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 24165 (2020). [3] Z. Shen *et al.*, Energy Environ. Sci. **16**, 2945 (2023). [4] H. Nojima *et al.*, Sci. Rep. **9**, 20346 (2019).

Pt(II) 錯体を非フラーレンアクセプターとした 有機薄膜太陽電池の光電変換機構の解明

Study on Photoelectric Conversion Mechanism of Organic Thin-film Solar Cells

with Pt(II) Complexes as Non-Fullerene Acceptor

近畿大理工¹, 東北大金研², [○](M1)三輪 杏紗¹, (M2)山岡 泰喜¹, (D)高橋 直大¹,

西山 智貴^{1,2}, 鬼頭 宏任¹, 田中 仙君¹, 大久保 貴志¹

Kindai Univ.¹, Tohoku Univ.², [○]Azusa Miwa¹, Taiki Yamaoka¹, Naohiro Takahashi¹,

Tomoki Nishiyama^{1,2}, Hirotaka Kitoh-Nishioka¹, Senku Tanaka¹, Takashi Okubo¹

E-mail: okubo_t@emat.kindai.ac.jp

有機薄膜太陽電池は、軽量かつ柔軟であることから次世代型太陽電池として期待されている。光電変換を行う活性層には、一般的に電子供与性の p 型半導体と電子受容性の n 型半導体の 2 種類の有機半導体を用いられ、これらを溶液プロセスによって成膜することで、低コストで大量生産をすることが可能である。近年では、有機薄膜太陽電池に用いられる材料に関して、ドナー部位とアクセプター部位を繰り返した構造となっている狭バンドギャップポリマーや非フラーレンアクセプターが主流となっている。当研究室では重金属を含む非フラーレンアクセプターとして、以下の 3 種類の電子受容性白金(II)錯体を報告しており¹⁾、中心金属として白金を用いることで、その強いスピン軌道相互作用により励起子の長寿命化が期待される。本研究では、そのような電子受容性白金(II)錯体を非フラーレンアクセプターとして有機薄膜太陽電池を作製し、電気化学インピーダンス分光法(EIS)によって内蔵電位 V_{bi} やキャリア移動度 μ を評価した。

3 種類の白金(II)錯体 PtTIC (1)、Pt T2IC (2)、PtCDTIC(3)を用いて逆型有機薄膜太陽電池 ITO/ZnO/PTB7-Th:Pt(II) Complex/MoO₃/Ag を作製した結果得られた $J-V$ 特性とエネルギー変換効率 PCE を Fig.1 に示す。Fig.2 は暗所下で電圧を印加し、インピーダンス測定を行なった結果であり、それぞれの素子におけるキャリア移動度を見積もった。当日は、これらの誘導体を用いた結果やより詳細な結果について議論する。

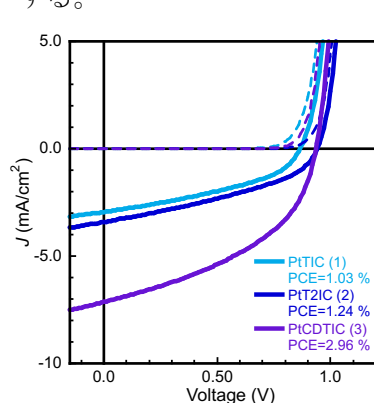


Fig.1 $J-V$ curves of Fabricated OSCs.

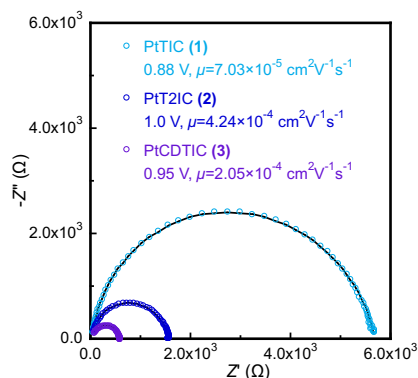


Fig.2 The results of the impedance measurement applied bias in the dark, and the fitting results.

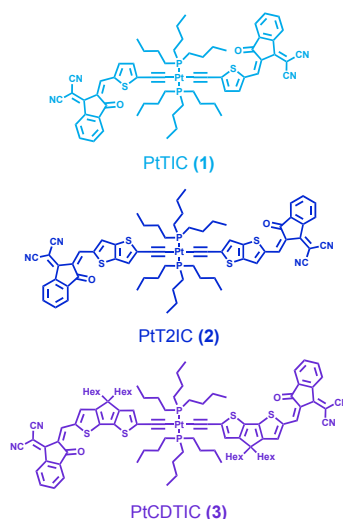


Fig.3 The structure of Pt(II) Complexes.

1) T. Nishiyama *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **2025**, 64, 73-84

可視光応答性光触媒の有機層薄膜化が酸化性能に与える影響

Effect of thin film formation of organic layer of visible light-responsive photocatalyst on oxidation performance

金沢大院自¹・金沢大ナノマリ²横山彰人¹・中野正浩¹・Md. Shahiduzzaman^{1,2}・當摩哲也^{1,2}・山口孝浩¹・辛川誠^{1,2}Nat. Sci. and Tech, Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi, Kanazawa. Univ.²,°Akito Yokoyama¹, Mashiro Nakano¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, Tetsuya Taima^{1,2},Takahiro Yamaguchi¹, Makoto Karakawa^{1,2}

E-mail: karakawa@staff.kanazawa-u.ac.jp

【目的】我々の研究室では有機薄膜太陽電池(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きた^(1,2)。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) 構造の有機層を電子輸送層の 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を作製し、酸化反応が確認されている⁽³⁾。本研究では、P3HT とフラーレン(C₆₀)の単層から有機層が構成されるプラナーヘテロ (PH) 構造 (Fig. 1) の光触媒素子を作製し、その酸化性能について検討した。PH 構造は電荷分離の界面が明確であり、有機層を薄膜化しても光触媒性能は維持されると期待される。有機層膜厚を従来の約 100 nm から 20 nm 以下まで調整し、有機層膜厚と酸化電流値の相関から薄膜化が光触媒性能に与える影響を電気化学測定により評価した。

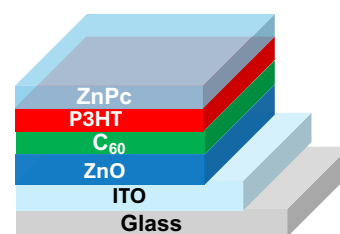


Fig. 1. device structure

【実験】ITO ガラス基板上にゾルゲル法を用いて酸化亜鉛(ZnO)薄膜を作製した。その上にアクセプターであるフラーレン(C₆₀)を真空蒸着法、ドナーである P3HT をスピコート法で製膜し、PH 構造の有機層を作製した。最表面に ZnPc を蒸着し、Fig. 1 (Glass/ITO/ZnO/C₆₀/P3HT/ZnPc) の光触媒素子とした。素子の酸化性能を 2-メルカプトエタノールを用いて、サイクリックボルタンメトリ (CV) 測定で評価した。

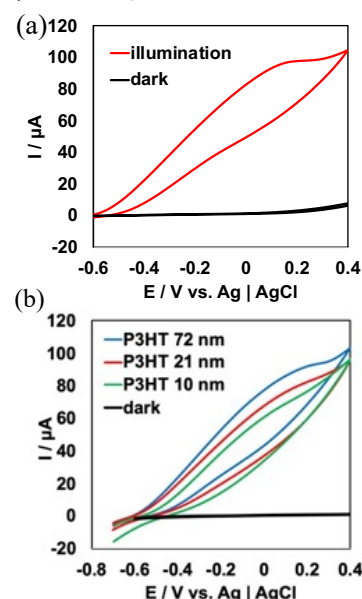
【結果】Fig. 2a より、光照射によって電流値の増大が確認された。C₆₀、P3HT とともに 10 nm まで薄膜化した素子では、電流値は厚膜の場合と比較して 10%程度の低下に留まり、酸化性能は維持された(Fig. 2b)。有機層の大幅な薄膜化に伴う電流値の著しい低下は見られず、極薄膜でも光触媒として機能し、PH 構造の有効性が確認された。

(1) Usuda, K. et al. 第84回応用物理学会秋季学術講演会

講演予稿集. 2023, 11-125, 12.5

(2) Yokoyama, A. et al. 第85回応用物理学会秋季学術講演会

講演予稿集. 2024, 11-297, 12.5

(3) Nagai, K. et al., *Chem. Commun.*, 2019, 55, 12491Fig. 2.(a)CV diagram of the difference between dark and illumination (b)CV diagrams for different thicknesses of P3HT (C₆₀ 10 nm)

長波長吸収ポリマーにおける側鎖置換位置による光学特性への影響

Effect of alkoxy side chain substitution position on optical properties

of long wavelength absorbable polymers

金沢大院自¹・金沢大ナノマリ²

唐木田嵩大¹・中野正浩¹・Md. Shahiduzzaman^{1,2}・當摩哲也^{1,2}・山口孝浩¹・辛川誠^{1,2}

Nat. Sci. and Tech, Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi, Kanazawa. Univ²,

°Takahiro Karakida¹, Mashiro Nakano¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, Tetsuya Taima^{1,2},

Takahiro Yamaguchi¹, Makoto Karakawa^{1,2}

E-mail: karakawa@staff.kanazawa-u.ac.jp

【目的】ポリマー半導体は光電子デバイスに用いられ、電子豊富なドナー(D)ユニットと電子不足なアクセプター(A)ユニットが交互重合した D-A 構造によって長波長吸収を実現している⁽¹⁾。本研究では、吸収波長のさらなる長波長化のため、主鎖のねじれを小さく固定することで有効共役長の増加を図った。S-O 間に働く非共有結合相互作用⁽²⁾に着目し、平面化を意図した分子を設計した。代表的な D、A ユニット間に 3-エチルヘキシルオキシチオフエンを挿入し、アルコキシ鎖の置換位置を変化させることで、分子内のねじれが異なる 2 種類のポリマー P1、P2 を合成した。この材料を酸化反応が確認されている有機系光触媒⁽³⁾に応用し、電気化学的手法により評価を行った。

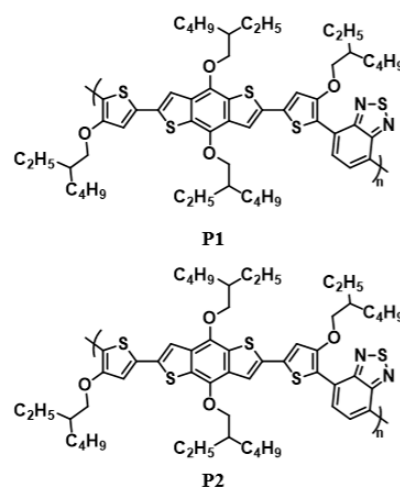


Fig.1 Molecular structure of P1, P2

【実験】既存の合成方法により前駆体を合成し、Stille カップリングにより高分子 P1、P2 を得た。酸化インジウムスズ (ITO) 基板上に、スピコート法により酸化亜鉛 (ZnO) および活性層に P1:PCBM、P2:PCBM を製膜し、最表層に亜鉛フタロシアニン蒸着した 2 種類の素子を作成した。素子の酸化性能は 2-メルカプトエタノールを用い、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定により評価した。

【結果と考察】2 種のポリマー P1、P2 の吸収波長を比較すると、溶液に比べて薄膜では P2 がより大きく赤方偏移を示した (Fig.2a)。アルコキシ鎖の置換位置の違いによる分子内のねじれの効果によるものと考えられる。各素子は CV 測定において良好な酸化性能を示した (Fig.2b)。

(1) Chunchen, L. *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 143, 101711.

(2) Hui, H. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 26, 10966–10973.

(3) Nagai, K. *et al.*, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 12491.

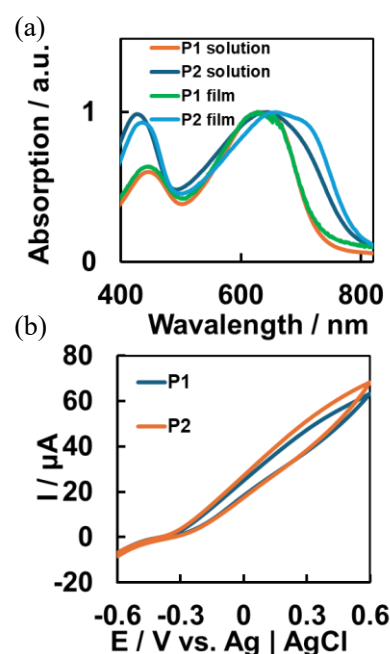


Fig.2 (a) UV-vis absorption spectra
(b) CV curves under illumination

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

[9p-S302-1~6] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[9p-S302-1]

逆構造型ペロブスカイト太陽電池における正孔輸送層・ペロブスカイト層・電子輸送層の三層同時作製に向けた試み

○(M2)富田 大貴¹、石川 良¹ (1.埼玉大院理工)

[9p-S302-2]

ペロブスカイト太陽電池の熱耐久性における電子輸送層の影響

○(M2)江村 竜聖^{1,2}、舩木 敬²、山本 晃平²、西村 直之²、矢口 裕之¹、村上 拓郎² (1.埼玉大院理工、2.産総研)

[9p-S302-3]

効率的なペロブスカイト太陽電池のためのキレート添加正孔輸送層

○笹本 誠勝¹、石川 良¹ (1.埼玉大院理工)

[9p-S302-4]

π 共役系高分子を正孔輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池 (II) -ジエチルホスホネート基の影響-

○(M1)東 虎之介¹、藤田 正博¹、陸川 政弘¹、竹岡 裕子¹ (1.上智大理工)

[9p-S302-5]

Sn系2Dペロブスカイト化合物への有機アミンの影響 (II) -無機層数の影響-

○坂尾 祥平¹、李 春慶¹、柳田 真利²、白井 康裕²、藤田 正博¹ (1.上智大学、2.物材研)

[9p-S302-6]

DMSOフリー溶媒によるSnペロブスカイト太陽電池の熱安定性向上

○北村 武史¹、笹原 新平²、可兒 聡²、早瀬 修二¹ (1.電通大、2.株式会社オリジン)

逆構造型ペロブスカイト太陽電池における正孔輸送層・ ペロブスカイト層・電子輸送層の三層同時作製に向けた試み

An Attempt toward Simultaneously fabrication Three Layers of Inverted Perovskite Solar Cells: Hole Transport Layer, Perovskite Layer, and Electron Transport Layer

○(M2) 富田 大貴¹, 石川 良¹ (1, 埼玉大院理工)

○(M2) Daiki Tomita¹, Ryo Ishikawa¹ (1. Saitama Univ.)

E-mail: d.tomita.439@ms.saitama-u.ac.jp

【序論】現在, 性能を格段に向上させている逆構造型ペロブスカイト太陽電池(PSC)においては, C_{60} 及びその誘導体による電子輸送層とペロブスカイト層との接触界面での非放射再結合による電荷損失が依然として問題視されている^[1]. そこで, ペロブスカイト前駆体溶液に電子輸送層材料(ETM)を添加して成膜することにより層間の空間的・電氣的ギャップを低減するプロセスの実現を目指した。加えて以前に報告した, ペロブスカイト前駆体溶液に自己組織化正孔輸送層材料を添加することで自己組織化単分子膜(SAM)による正孔輸送層を成膜する手法^[2]を同時に組み合わせることにより, 一度の溶液スピコートで正孔輸送層・ペロブスカイト光吸収層・電子輸送層の三層を同時に作製するプロセスについても検討を行ったため, その結果を報告する。

【実験】ペロブスカイト前駆体溶液に ETM(PC₆₁BM^[1]) のクロロベンゼン溶液を 1:1 v/v までの割合で混合し^[3], これを ITO / 3PATAT-C3^[2] 基板上に成膜後, BCP, Ag を成膜して太陽電池デバイスを作製。これと同時に, ETM 非添加ペロブスカイト層上に ETM, BCP, Ag を成膜した Control デバイス, Control デバイスから ETM を除いて作製した without デバイス, ETM 及び 3PATAT-C3 を添加したペロブスカイト前駆体溶液を ITO 基板上に直接成膜し, BCP, Ag を成膜した p-i-n 一括作製デバイスを作製し, これら四者の特性を比較した。

【結果】現時点での実験結果を下図に示す。Control デバイスと比較して Voc, FF は低下したものの, 0.9 mg/mL PCBM 溶液混合デバイスで $\geq 15\%$, p-i-n 一括成膜デバイスで $\geq 13\%$ と, 電子輸送層を意図的に削除したデバイスと比較して明らかに優れた性能を示した。当日はこれに加え, 具体的な各層の形成プロセスと, それを踏まえて更にデバイス性能を向上させる手法について報告する予定である。

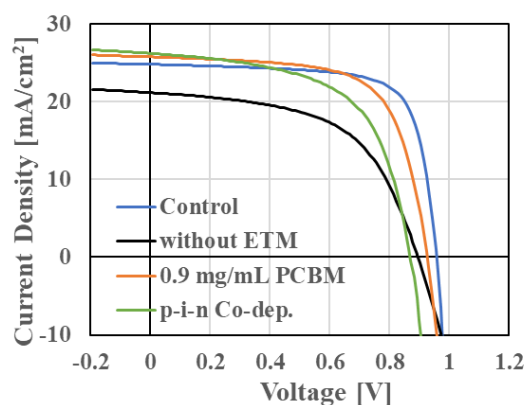


Fig. J-V curves of PSCs in reverse scan mode

[1] W. M. Gu, M. Zhao, et.al, *Chem. Eng. Journal* 509, (2025) 161237

[2] 富田 大貴, 石川 良, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-C302-3

[3] H. Zhang, K. Darabi, et.al, *Nature. Commun.* Vol. 13, (2022) No. 89.

ペロブスカイト太陽電池の熱耐久性における電子輸送層の影響

The Impact of the Electron Transport Layer on the Thermal Stability of Perovskite Solar Cells

埼玉大院理工¹, 産総研²○(M2)江村竜聖^{1,2}, 船木敬², 山本晃平², 西村直之², 矢口裕之¹, 村上拓郎²Graduate School of Sci and Eng, Saitama Univ.¹ AIST²○Ryusei Emura^{1,2}, Takashi Funaki², Kohei Yamamoto²,Naoyuki Nishimura², Hiroyuki Yaguchi¹, Takurou N. Murakami²

E-mail: r.emura.120@ms.saitama-u.ac.jp, takasi-funaki@aist.go.jp, takurou-murakami@aist.go.jp

ペロブスカイト太陽電池(PSC)の電子輸送層(ETL)には無機酸化物半導体が多く使われているが、フレキシブル基板を用いる場合、150℃以下の低温成膜や量産工程における膜厚制御が課題である。さらに、PSCの耐久性向上が実用化には必要不可欠であるが、現状検討が不十分である。他方、自己組織化電子輸送層(Self-Assembled Electron Transport Layer, SAETL)は化学吸着させるため低温プロセスが可能であり、且つ、膜厚制御が不要で Roll to Roll 工程に適用可能な材料である。

これまで当研究グループでは、n型有機半導体であるナフタレンジイミド(NDI)誘導体と吸着基であるホスホン酸を結合させた SAETL 用分子を開発してきた。そこで、NDI ユニット上の異なる置換基が太陽電池特性と熱耐久性に及ぼす影響について検討し、さらに低温成膜可能な無機酸化物 ETL である SnO₂ との比較を行った。その結果、SnO₂ よりも SAETL を用いた PSC の方が高い熱耐久性を有することが明らかになり、また、熱劣化に伴い ETL の材料によらず PbI₂ が生成することを確認した。他方、SAETL の置換基による顕著な差は見られなかった。

本研究では、熱劣化における ETL 材料の影響を調べるために、ペロブスカイト層内の PbI₂ の析出に着目し、熱耐久性試験における性能変化とペロブスカイト層の劣化との関連性について検討した。

PSC の素子構造を図 1 に示す。透明導電膜として ITO ガラスを用い、ETL として SnO₂ と各種 SAETL を用いた。光吸収層としてトリプルカチオン(メチルアンモニウム、ホルムアミジニウム、セシウムを含む)混合ハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶を用いた。正孔輸送層には PTAA を用い、裏面電極には Au を用いた。熱耐久試験は 85℃で行った。

X 線回折(XRD)測定による分析の結果、ETL に SnO₂ を用いた PSC の方が加熱後の PbI₂ の析出が顕著であった。また、PbI₂ の析出に対する ETL の影響を調べるため、斜入射 XRD(GIXRD), グロー放電発光分析法(GD-OES)による深さ方向の成分分析を行った。発表では前述の分析結果についても考察する。

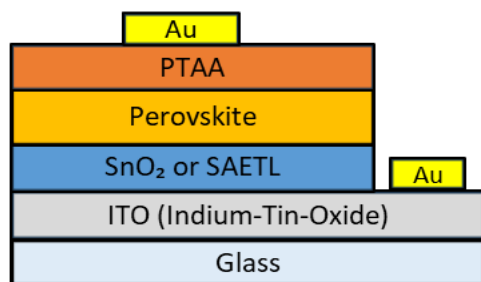
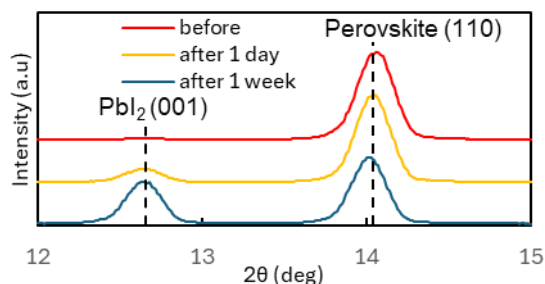


図 1. PSC の素子構造

図 2. SnO₂ を用いた PSC の熱耐久性試験(85℃)における XRD スペクトルの変化

謝辞：本研究は NEDO 委託事業(JPNP21016)による成果である

効率的なペロブスカイト太陽電池のための キレート添加正孔輸送層

Chelating hole-transport layers for efficient perovskite solar cells

埼玉大院理工¹, ○(M2)笹本 誠勝¹, 石川 良¹

Saitama Univ.¹, Masakatsu Sasamoto¹, Ryo Ishikawa¹

E-mail: m.sasamoto.234@ms.saitama-u.ac.jp

【序論】 Pb-perovskite を光吸収層に用いた p-i-n 型ペロブスカイト太陽電池において、正孔輸送層(HTL)に通常、ホールブロッキング層として用いられるキレート化合物である BCP(Fig.1(a))を添加することでペロブスカイト層の底面を不動態化し、光電変換効率(PCE)が向上することが報告されている[1]。また、n-i-p 型ペロブスカイト太陽電池で HTL とペロブスカイト層間に BCP を挿入することでペロブスカイト膜の表面欠陥を効率的に修飾することが報告されている[2]。本研究では、n-i-p 型ペロブスカイト太陽電池で正孔輸送層に BCP とその類縁体である BPhen(Fig.1(b))、NBPhen(Fig.1(c))を添加することで、ペロブスカイト層上面の不動態効果による PCE の向上を目的として行った。

【実験】 クロロベンゼンで 0.11 mM の BCP、BPhen、NBPhen 溶液を調製した。ITO/PFN/SnO₂/perovskite 基板[3]上にクロロベンゼン(Control)、BCP、BPhen、NBPhen 溶液をスピコート法で塗布して、顕微ラマン分光光度計を用いて 532 nm 励起のフォトルミネセンス測定を行い、キレート化合物による不動態化効果の検証を試みた。

【結果】 Fig.2 にそれぞれのフォトルミネッセンス強度を示す。BCP、BPhen は Control よりも高い強度を示した。この結果は BCP、BPhen が perovskite の不動態化に寄与していることを示唆している。また、NBPhen ではその傾向は見られなかった。当日は太陽電池の結果も含め報告する予定である。

[1] Chengbin Fei, et al. Science, vol 380, pp. 823-829 (2023).

[2] Weikui Li, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol 16, pp. 63019–63025 (2024).

[3] Ryo Ishikawa, Chem. Lett., vol. 53, p. upae.158 (2024).

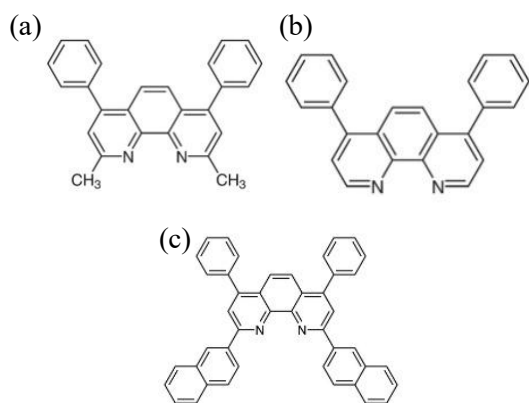


Fig.1 Molecular structures.

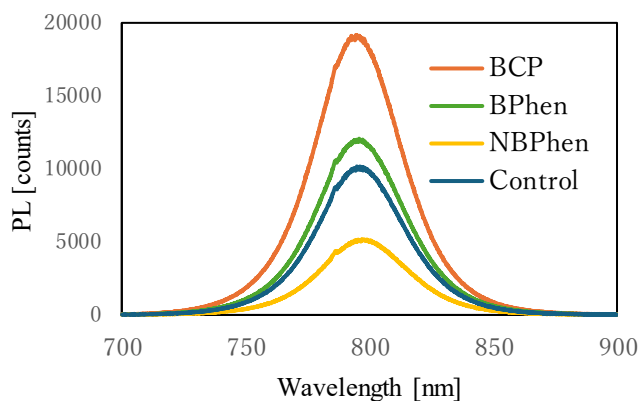


Fig.2 Photo luminescence spectra.

π 共役系高分子を正孔輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池(II) - ジエチルホスホネート基の影響 -



Perovskite Solar Cells Using π -Conjugated Polymers as Hole Transporting Layer (II) –Effect of Diethyl Phosphonate Group–

上智大理工¹ ^{○(M1)}東 虎之介¹, 藤田 正博¹, 陸川 政弘¹, 竹岡 裕子¹

Sophia Univ.¹, ^{○(M1)}Toranosuke Higashi¹, Masahiro 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)の正孔輸送層(HTL)として、 π 共役系高分子が注目されている。よく用いられる poly(3-hexylthiophene) (P3HT)は高い結晶性を有し、高分子主鎖がキャリア輸送に不利な平行配向しやすい傾向がある。先行研究では P3HT の配向性と結晶性を制御することを目的として、3-(6-bromohexyl)thiophene との共重合により poly[3-(6-bromohexyl)thiophene]-*b*-poly(3-hexylthiophene) (PBHT₃₅HT₃₂)を合成し、HTL に用いたところ、配向性の変化とともに、発電効率の上昇がみられた。本研究ではさらなる特性向上を目的として、PBHT₃₅HT₃₂ をジエチルホスホン化した PEPHT₃₅HT₃₂ (図 1)を合成し、PSC の HTL に用い置換基が特性に与える影響を調べた。

【実験】触媒移動型縮合重合法により PBHT₃₅HT₃₂ を合成し、エチルホスホン化を行うことで PEPHT₃₅HT₃₂ を得た。PEPHT₃₅HT₃₂ のキャスト膜を作製し、XRD 測定を行った。FTO 基板上に SnO₂ 層を作製し、anti-solvent 法で(CH₃NH₃)PbI₃ 薄膜を積層した。薄膜上に PEPHT₃₅HT₃₂ の 5 g L⁻¹ chlorobenzene 溶液をスピコートし、Au を真空蒸着し、PSC を作製した。AM1.5G の白色光照射下で PSC の発電特性を評価した。

【結果と考察】 PEPHT₃₅HT₃₂ の数平均モル質量は 15,600 g mol⁻¹ であり、chlorobenzene に可溶であった。ATR-IR によりジエチルホスホン化を確認した。PEPHT₃₅HT₃₂ キャスト膜の XRD 測定の結果を図 2 に示す。P3HT ブロックに由来する高分子主鎖間距離に由来する 5.4°の鋭い回折が観察された(図 2)。PEPHT ブロック由来の新たな回折は観察されず、PEPHT 部分は非晶性であることが示唆された。PEPHT₃₅HT₃₂ を HTL に用いて PSC (FTO/SnO₂/(CH₃NH₃)PbI₃/polymer/Au)を作製し、発電試験を行った。PEPHT₃₅HT₃₂ を用いたデバイスでは、PBHT₃₅HT₃₂ を用いた PSC と同等の開放電圧と、より高い形状因子が得られた。

【謝辞】 JSPS 科研費 24K01560 の助成により行われた。

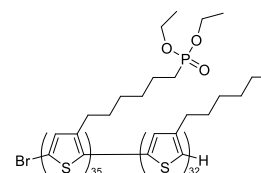


Figure 1. Structure of PEPHT₃₅HT₃₂.

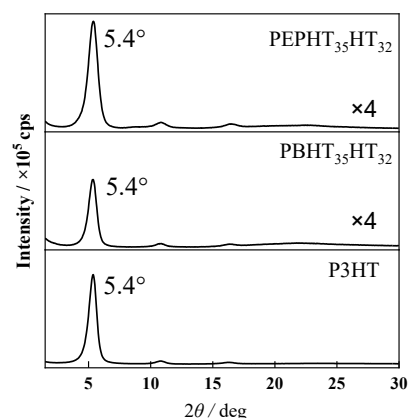


Figure 2. Out-of-plane XRD patterns of PEPHT₃₅HT₃₂, PBHT₃₅HT₃₂, and P3HT cast films.



Sn 系 2D ペロブスカイト化合物への有機アミンの影響 (II) — 無機層数の影響 —

Effect of organic amine on the Sn-based 2D perovskite compounds (II)

- Effect of inorganic sheet number -

上智大理工¹, 国立研究開発法人物質・材料研究機構² O(MI)坂尾 祥平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, °(M1) Shohei Sakao¹, Li Chunqing¹, Masatoshi Yanagida², Yasuhiro Shirai²,

Masahiro Yoshizawa-Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹

E-mail: y-tabuch@sophia.ac.jp

【目的】現在、太陽電池の主流となっている Pb 系ペロブスカイトの代替として、毒性の低い Sn 系ペロブスカイト化合物が注目を集めている。これまでの研究により、Sn 系二次元ペロブスカイト化合物の有機アミンに *p*-fluorobenzylamine (*p*-FBz、図 1)を用いると、benzylamine と比較して安定性が高くなることを明らかにしている¹⁾。本研究ではさらに無機層数を増加した擬二次元ペロブスカイト化合物を合成し、無機層数が光学特性、構造に及ぼす影響を調べ、太陽電池への応用を検討した。

【実験】*p*-FBz のヨウ化水素化物、formamidinium iodide、SnI₂を物質量比 2:0:1 (monolayer)、または 2:1:2 (bilayer)で DMF/DMSO の混合溶媒 (v:v=4:1)に溶解した。Antisolvent 法により製膜し、ペロブスカイト薄膜を得た。各薄膜の評価は UV-vis 吸収測定、out-of-plane XRD 測定により行った。

【結果と考察】図 2 に、各物質量比で作製した薄膜の XRD 測定の結果を示す。Monolayer 薄膜では 6.4°を、bilayer 薄膜では 4.4°を第一回折とする一連の回折パターンがそれ

ぞれ観察され、層状構造の形成が示された。これらの回折より求めた *d* 値は 13.8 Å と 20.2 Å であり、bilayer と monolayer の層間距離の差 (20.2 Å-13.8 Å) がヨウ化スズ八面体のサイズ(6.3 Å)にほぼ等しいことから、無機層数の増加による擬二次元構造の形成が確認された。Monolayer 薄膜では、575 nm に二次元量子閉じ込め構造に由来する励起子吸収が観測された。一方、bilayer 薄膜では 623 nm に励起子吸収が観測され、無機層数に基づき、吸収が長波長化した。

【参考文献】1) 坂尾 祥平 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 2025.

【謝辞】本研究は JST 戦略的創造研究推進事業 ALCA-Next JPMJAN23B2 の支援により行われた。

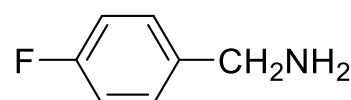


Figure 1. Structure of *p*-fluorobenzylamine (*p*-FBz).

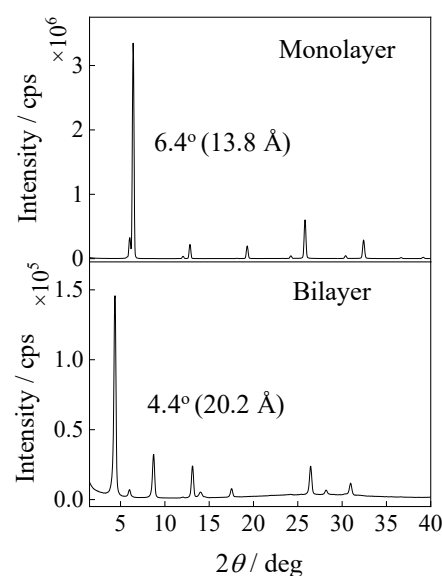


Figure 2. Out-of-plane XRD patterns of Sn-based mono- and bilayer perovskite films.

DMSO フリー溶媒による Sn ペロブスカイト太陽電池の熱安定性向上

Improvement of Thermal Stability of Sn-based Perovskite Solar Cells

by DMSO-free Solvent

電通大¹, 株式会社オリジン², ○北村 武史¹, 笹原 新平², 可兒 聡², 早瀬 修二¹

UEC¹, Origin Co., Ltd.², Takeshi Kitamura¹, Shinpei Sasahara², Satoru Kani², Shuzi Hayase¹

E-mail: kitamura@uec.ac.jp, hayase@uec.ac.jp

現在、ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池 (Pb-PVK-PV) の光電変換効率は 27.0%が報告されており、シリコン太陽電池とほぼ同等である。また鉛を錫で置き換えたハロゲン化錫ペロブスカイト太陽電池(Sn-PVK-PV)は、Pb-PVK-PV よりも狭バンドギャップになり、S-Q リミットの観点から最適と考えられる 1.4 eV のバンドギャップを有するため注目されている。最近、Sn-PVK-PV では 17.1%の効率が報告されている。効率の向上に加えて、安定性も課題の一つである。

本研究では Sn-PVK-PV の熱安定性を向上させるため、まず原子層堆積法による ALD SnOx を導入してヨウ素イオン拡散を抑制した。さらに、Sn-PVK-PV のホール輸送層として一般的に使用されている PEDOT:PSS (水分散試薬) を PEDOT-complex (トルエン分散試薬) に置き換えることで、水分 (H⁺) の影響を低減した。しかしながら、Sn-PVK-PV の熱劣化を改善するには不十分であった。そこで、Sn-PVK の前駆体溶媒を従来の DMF:DMSO 混合溶媒から、新規に開発した DMSO フリー溶媒に置き換えた。開発した DMSO フリー溶媒を使用することにより、Sn-PVK 膜表面の Sn⁴⁺を効果的に低減させた。その結果、Sn-PVK-PV の 85°C熱安定性 (N₂雰囲気) が飛躍的に向上した(Fig.1)。この結果は、Sn-PVK-PV の高い安定性を実現するために、DMSO フリー化が必要であることを示唆している。発表では DMSO フリー溶媒から調製した Sn-PVK-PV の効率向上についても議論する。

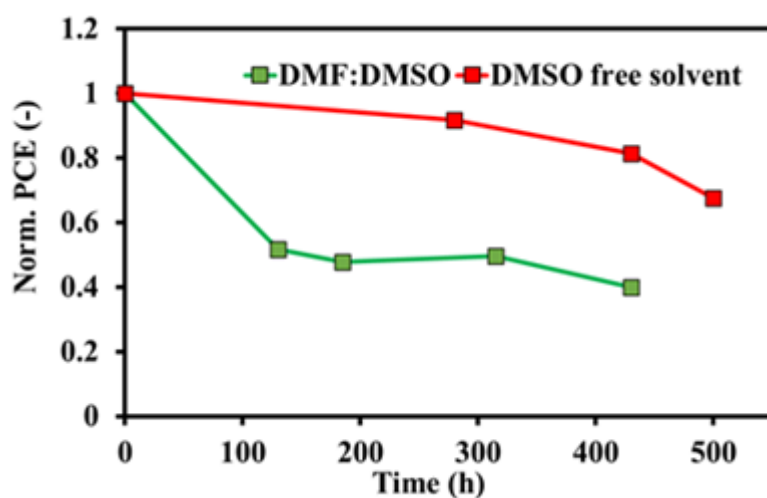


Fig. 1 Thermal stability test of Sn-PVK-PV (85°C, N₂-filled glove box)

Device structure is "FTO/PEDOT-complex/Sn-PVK/C₆₀/ALD SnOx/BCP/Ag"

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

[10a-S201-1~10] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[10a-S201-1]

Toward Ionic Liquid Additives for Improved Stability in Perovskite Solar Cells

○(P)Jaseela Palasheriithikkal¹, Shahiduzzaman Mohammed¹, Masahiro Nakano¹, Hidetaka Yamada¹, Tetsuya Taima¹ (1.Kanazawa University)

[10a-S201-2]

Ge置換したSnペロブスカイト太陽電池の欠陥抑制

○川内野 奨太¹、関口 尚夢¹、王 青¹、飯久保 智¹ (1.九大総理工)

[10a-S201-3]

静電スプレーによるペロブスカイト太陽電池における真空乾燥時間の影響

○(M2)山本 昂市¹、加藤 慎也¹ (1.名古屋工業大学大学院)

[10a-S201-4]

マルチカチオンペロブスカイト太陽電池の正孔輸送の影響評価

○(M1C)柏木 宏太¹、加藤 慎也¹ (1.名工大院工)

[10a-S201-5]

自動成膜装置を用いた鉛ペロブスカイト成膜時の環境要因の解明

○角 亮佑¹、岩井 郁也¹、西久保 綾佑¹、石割 文崇²、佐伯 昭紀¹ (1.阪大院工、2.都立大院都市環境)

[10a-S201-6]

2段階塗布法を用いたペロブスカイト層における残留PbI₂の影響○(M1)石井 聖真^{1,2}、山本 晃平²、矢口 裕之¹、村上 拓郎² (1.埼玉大、2.産総研)

[10a-S201-7]

レーザー加工を用いたペロブスカイト太陽電池のガラス封止

○荒木 祥太¹、望月 敏光¹、高遠 秀尚¹、棚橋 克人¹ (1.産総研)

[10a-S201-8]

ガラス封止ペロブスカイト太陽電池のハイパースペクトルイメージング

○望月 敏光¹、荒木 祥太¹、高遠 秀尚¹、棚橋 克人¹ (1.産総研)

[10a-S201-9]

ペロブスカイト太陽電池モジュールの過渡応答特性が屋外MPPTに及ぼす影響

○菱川 善博¹、東 孝樹¹、田村 空丈¹、Mavlonov Abdurashid¹、原 知彦¹、Navapat Krobkrong¹、河野 悠¹、根上 卓之¹、峯元 高志¹ (1.立命館大)

[10a-S201-10]

混合SAMが逆型構造ペロブスカイト太陽電池に与える影響

○土屋 元寿¹、根上 卓之¹、Jeganathan Chellamuthu¹、河野 悠¹、峯元 高志¹ (1.立命館大理工)

Toward Ionic Liquid Additives for Improved Stability in Perovskite Solar Cells

J. Palassery Ithikkal¹, M. Shahiduzzaman^{1*}, M. Nakano¹, H. Yamada¹, T. Taima^{1*}

Kanazawa Univ.¹

*E-mail: shahiduzzaman@se.kanazawa-u.ac.jp, taima@se.kanazawa-u.ac.jp

[Introduction] A major challenge hindering the commercialization of perovskite solar cells (PSCs) is their poor environmental stability, as exposure to moisture, heat, and light rapidly degrades the perovskite layer, reducing device performance and longevity. To improve stability, additives such as ionic liquids (ILs) have been explored due to their high thermal stability, low volatility, and hydrophobicity, which improve moisture resistance and promote uniform, large-grain perovskite films [1]. Despite growing interest, the design principles for selecting effective ILs remain unclear. To address this, we investigate several ILs with varied cation–anion combinations, aiming to establish a systematic selection protocol and identify candidates that enhance long-term PSC stability. Among them, we considered two ILs, 2,4-dichloro-6-phenyl-1,3,5-triazine (DCPTrz) and 1-butyl-3-methylpyridinium chloride (BMPy Cl), highlighting their impact on the stability of triple-cation $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ (CsFAMA)-based PSCs.

[Method] PSC devices were fabricated on FTO substrates with a compact and nanoparticle TiO_2 electron transport layer, IL-treated perovskite absorber, Spiro-OMeTAD hole transport layer, and thermally evaporated gold electrodes.

[Results & Discussion] The perovskite film characterization via SEM revealed enhanced grain size, and reduced pinholes in IL-treated perovskite films [Fig. 1(a)–(c)], indicating effective defect passivation that can enhance the efficiency and long-term stability of PSCs. The device stability was systematically evaluated under ambient humidity ($\sim 45\%$ RH, 26°C). The CsFAMA device without IL degraded rapidly [Fig. 1(d), black curve], whereas IL-based devices retained $\sim 80\%$ of their initial PCE even after 90 days [Fig. 1(d), blue and red curves]. This improvement is due to the hydrophobic nature of IL, which inhibits the penetration of moisture inside the device. This is further supported by the observed increase in water contact angle from 56.26° for the pristine CsFAMA film to 77.26° for the IL-treated perovskite films. These results show that ILs enhance the hydrophobicity of perovskite films and significantly improve the stability of PSCs, supporting their potential for long-term applications.

[Conclusions] Incorporation of IL to perovskite layer improved the moisture stability against moisture, retaining about 80% of initial PCE even after 90 days at ambient air with RH of $\sim 45\%$ (non-encapsulated).

[Acknowledgment] This work was supported by Toyota Motor Co., Ltd.

[Reference] [1] M. Shahiduzzaman, T. Taima et al., Chemical Engineering Journal, 411, 128461 (2021).

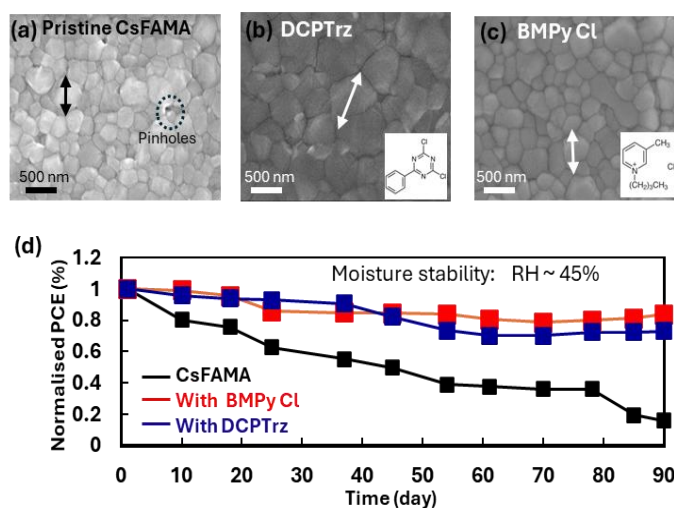


Fig. 1 Surface morphology of (a) pristine CsFAMA and CsFAMA films treated with (b) DCPTrz and (c) BMPy Cl ionic liquids. (d) Moisture stability of PSCs using pristine CsFAMA and IL-treated CsFAMA as light absorbing layers.

Ge 置換した Sn ペロブスカイト太陽電池の欠陥抑制

Suppression of Defect Formation in Ge-doped Tin Perovskite Solar Cells

九州大学¹, [○]川内野 奨太¹, 関口 尚夢¹, 王 青¹, 飯久保 智¹

Kyushu Univ.¹, [○]S. Kawachino¹, N. Sekiguchi¹, Q. Wang¹, S. Iikubo¹

E-mail: kawachino.shota.898@s.kyushu-u.ac.jp

近年注目されているペロブスカイト太陽電池には、高い光電変換効率が期待される一方で、鉛の毒性という問題がある。この課題を解決するため、Sn を用いた鉛フリーペロブスカイト太陽電池 MASnI_3 ($\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$) の研究が進められているが、格子欠陥が生じやすく安定性が低い。その理由として、Sn の酸化されやすさが報告されており、禁制帯内に生じた欠陥準位はキャリアをトラップするため、光電変換効率の低下がおこる。この問題を克服するため、Sn の一部を Ge に置換する手法が提案されており、結晶構造の安定化や発電特性の向上などが期待されている^[1]。そこで本研究では Ge 置換が Sn の酸化抑制に与える影響について、第一原理計算と合成実験を用いて調べた。

$\text{MASn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$) に存在する格子欠陥として、Sn 欠損 (V_{Sn}) 等の点欠陥を導入し、Density Functional Theory (DFT) 計算によりペロブスカイト太陽電池の欠陥形成エネルギーを求めた。交換相関汎関数は GGA-PBE を使用し、計算には Pydec3^[2] を使用した。

また DMF を溶媒とし、一段階溶液法を用いて $\text{MASn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$) の試料を作製した。作製した試料はグローブボックス内で粉末化し、24 時間大気に曝露した。その間に XRD 測定を繰り返し行うことで安定性評価を行った。

第一原理計算では、 V_{Sn}^{2-} が Sn 酸化の原因であると考え、格子欠陥濃度の温度依存性 (Fig.1) を求めた。計算結果からは Ge 置換により V_{Sn}^{2-} 欠陥濃度が減少し、特に Ge 置換率 37.5% では全温度領域で最も低い欠陥濃度を示す。さらに、Fig.2 の XRD を用いた安定性評価では、(a) の Ge 置換しない場合、 MASnI_3 の回折ピークが消失し、 Sn^{4+} である MA_2SnI_6 への変化が見られた。一方で、(b) の Ge を置換した試料では MASnI_3 のピークは 24h 後も残り、ブロード化も見られなかった。これらの結果から、Ge 置換は構造の安定化、欠陥形成の抑制に有効であると考えられる。

[1] Satyawan Nagane *et al.*, J. Phys. Chem. C 122, (2018) 5940

[2] Takafumi Ogawa *et al.*, NPJ Comput. Mater. Vol8. (2022) 79

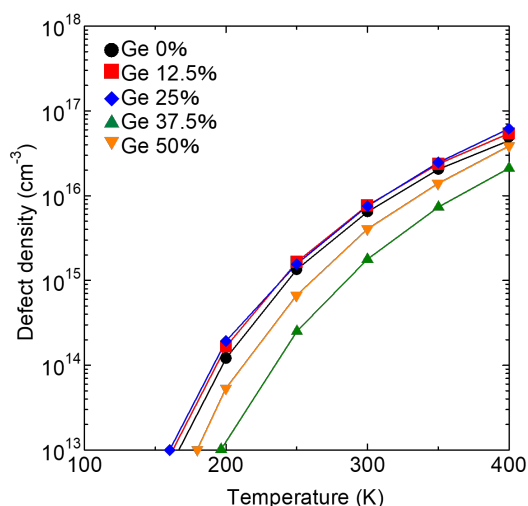


Fig.1 V_{Sn}^{2-} defect density as function of temperature (100~400K) for each Ge concentration

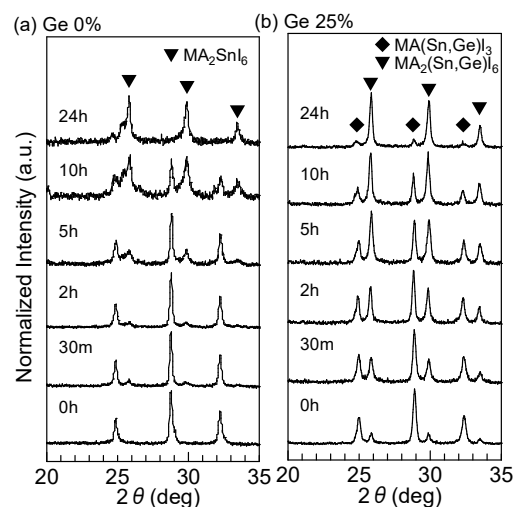


Fig.2 Time resolved XRD spectra of (a) 0% Ge and (b) 25% Ge substitution.

静電スプレーによるペロブスカイト太陽電池における真空乾燥時間の影響

Effect of Vacuum Drying Time on Perovskite Solar Cells Fabricated by Electrostatic Spray

名工大院工¹, [○](M2) 山本 昂市¹ 加藤 慎也¹

Nagoya Institute of Technology,¹, [○]Koichi Yamamoto¹, Shinya Kato¹

E-mail: 32113190@stn.nitech.ac.jp

1.はじめに

ペロブスカイト太陽電池は、高い変換効率から次世代太陽電池として期待されている。しかし、従来の作製方法は、低露点化でバーコート法等により作製されるため、高コストでフラット基板上にしか作成できない。本研究は静電スプレーに着目した。大面積セルへの応用や表面テクスチャの導入が期待できる。現在、静電スプレーの噴霧後、より緻密な膜を得るために真空乾燥を導入している。この真空乾燥プロセスが太陽電池特性に与える影響について検証した。

2.実験方法

ITO 膜付き基板をエッチングし、HTL として PEDOT:PSS をスピコートした。大気下(湿度 20%以上)の静電スプレー装置でトリプルカチオンペロブスカイト

$(\text{FA}_{0.73}\text{MA}_{0.22}\text{Cs}_{0.05})\text{Pb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$ を製膜し、真空中で乾燥させた。この際、乾燥時間を 0, 5, 10, 30, 60 min と変化させた。一様な条件でアニール後、ETL (PCBM) をスピコート、Ag 電極を蒸着して太陽電池を作製した。

3.実験結果及び考察

Fig.1 に短絡電流密度(J_{sc})の分布を示す。乾燥時間 30min サンプルが 10.4 mA/cm^2 と最高値を示した。一方で 60min のサンプルでは J_{sc} が減少した。原因として、長時間の真空乾燥が粗大な結晶成長を誘因し、不均一性をもたらし、結果として膜の品質を損ねたためと考えられる。真空乾燥時間の増加は、アニール処理までに結晶が時間をかけて成長する時間が増加することを意味する

ため、全体的な結晶成長速度にばらつきが生じた可能性がある。

また、真空乾燥を行わないサンプルは発電性能が得られなかった。Fig.3 は表面状態を顕微鏡で撮影したものである。真空乾燥を経なかったサンプルは不均一な結晶が認められる。加えて、60min のサンプルには非ペロブスカイト相と思われる針状結晶が見られる。これも過度な長時間の真空乾燥が不均一な結晶成長に繋がる可能性を示す。

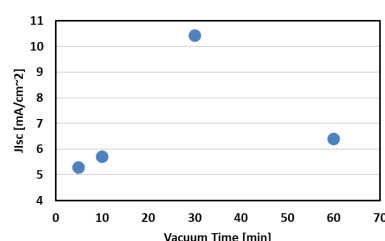


Fig.2 Distribution of J_{sc} and Drying Time

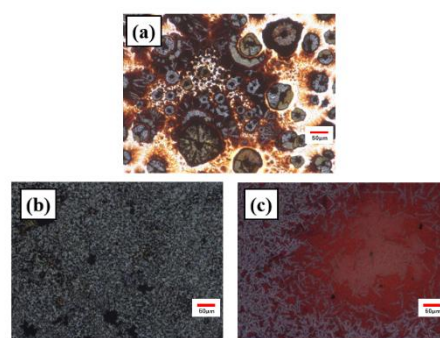


Fig.3 Comparison of surface conditions

(a) 0 min (b) 30 min (c) 60 min

4.結論

長時間の真空乾燥はより緻密なペロブスカイト層の形成に寄与する。しかし、長時間感傷は粗大な結晶を成長させ不均一な薄膜が形成される。特性を悪化させる可能性が認められる。

マルチカチオンペロブスカイト太陽電池の正孔輸送の影響評価

Evaluation of Hole Transport in Multication Perovskite Solar Cells

名古屋工業大学¹、(M1) 柏木宏太²、加藤慎也³Nagoya Institute Of technology¹, Kota Kashiwagi², Shinya Kato³E-mail: k.kashiwagi.474@stn.nitech.ac.jp

1. 研究背景

ペロブスカイト型太陽電池はハロゲン化物を用いた太陽電池であり、作成が比較的容易で安価かつ、従来型のシリコン太陽電池とほぼ同じレベルまで効率を上げることができ、半透明であることや自由に折り曲げられるほど薄いため、シリコン太陽電池の問題を解決する次世代の太陽電池として注目されている。本研究を通じてペロブスカイト太陽電池の高性能化に貢献すべく研究を行った。

2. 研究目的

本研究で正孔輸送層として採用した PEDOT:PSS は PEDOT と PSS の比によって導電率や仕事関数に変化し、デバイス性能に大きく影響を与える重要な材料であるが、その組成比が正孔輸送特性に与える影響は十分に解明されていない。そこで複数の組成比が異なる PEDOT:PSS を用いて太陽電池を作成し、組成比変更が太陽電池特性に与える影響の評価を行った。

3. 実験方法

本研究ではトリプルカチオンのペロブスカイトを用いて、逆型構造の太陽電池を作製する。構造としては、ITO/PEDOT:PSS/ペロブスカイト/PCBM/Ag である。成膜はすべてスピコート法で行った。正孔輸送層は PEDOT と PSS の比が 1:3, 1:6.5, 1:9, 1:12 の 4 種類を用いてスピコート法で成膜を行った。スピコート回転数を 3000rpm と 6000rpm の 2 種類で行い、その後 120℃で 30 分間アニール処理を行った。ペロブスカイト層は作成したペロブスカイト溶液を 4000rpm でスピコートした後 100℃で 10 分間アニール処理を行った。また貧溶媒としてクロロベンゼンを用いた。電子輸送層は PCBM 溶液を 5000rpm でスピコートした後 100℃で 5 分間アニール処理を行った。その後蒸着器で銀を蒸着し、太陽電池特性評価を行った。

4. 実験結果

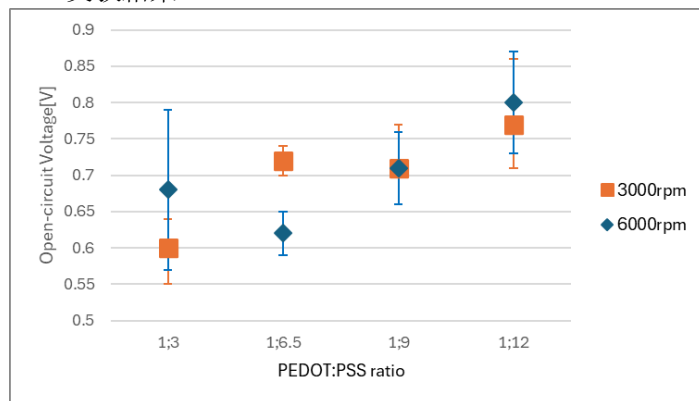


Fig. 1. Average open-circuit voltage.

スピコート回転数を 6000rpm と 3000rpm で行った場合、PEDOT:PSS の各組成比の開放電圧の平均値を Fig.1 に示した。上記の結果から PSS の割合増加による開放電圧の増加が確認できた。これは PEDOT:PSS の仕事関数は可変可能であるため、PSS の割合が増加したことにより正孔輸送層の仕事関数が増加しペロブスカイト層の最高被占軌道 (HOMO) に近づいたことが原因であると考えられる。これにより、正孔が効率的に抽出し、電子の逆注入を抑制することができる。その結果、電荷再結合が減少し、電荷輸送効率が向上するため、開放電圧が向上したと考えられる。また回転数を 3000rpm に減少させると開放電圧が減少する傾向がみられた。主な理由として、回転数を減らしたことで、正孔輸送層の膜厚が大きくなり、電荷が輸送途中で再結合する確率が高まり、電荷輸送効率が低下するため開放電圧が低下すると考えられる。

5. まとめ

PEDOT:PSS において、PSS の割合が増加すると、PEDOT:PSS の仕事関数と HOMO がマッチングすることで開放電圧が増加した。また、スピコート回転数を 6000rpm に増加させると開放電圧が増加した。膜厚の低減によって、抵抗が減少したためである。

謝辞

本研究で採用した PEDOT:PSS は信越ポリマー様に提供していただきました。

自動成膜装置を用いた鉛ペロブスカイト成膜時の環境要因の解明

Investigation of Environmental Factors in Lead Perovskite

Using Automated Film Fabrication System

阪大院工¹, 都立大院都市環境², [○](M2)角 亮佑¹, 岩井 郁也¹, 西久保 綾佑¹, 石割 文崇²,
佐伯 昭紀¹

Osaka Univ.¹, Tokyo Metropolitan Univ.², [○]Ryosuke Kado¹, Fumiya Iwai¹, Ryosuke Nishikubo¹,

Fumitaka Ishiwari², Akinori Saeki¹

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

鉛ペロブスカイト太陽電池は軽量化と低コスト化から次世代太陽電池として期待を寄せられている。一方で、その性能を大きく左右する光活性層（ペロブスカイト層）の成膜過程は極めて複雑であり、成膜過程におけるさまざまな要因が影響を及ぼす。特に貧溶媒の滴下では、滴下タイミング・流速・高さと考慮すべきパラメータの多さから、これらを手作業で正確に行うことは難しく、膜物性の再現性低下の要因の一つであると考えられている。そこで、当研究室では成膜過程の定量化と可視化を目的とし、ロボットを用いた自動薄膜作製装置 (Fig.1(a)) を開発した。本装置では、各工程での精密な制御に加え、成膜中のダイナミックな変化や、環境要因（温度・湿度・酸素濃度）をモニタリングすることができる。また、膜物性の測定には Fig.1 (b)に示す自動測定装置^[1]を用いて、時間分解マイクロ波過渡伝導度 (TRMC)、発光スペクトル、光学顕微鏡像測定を自動化することにより、多数のサンプルの物性評価に取り組んだ。

まず、本装置を大気下で運用した際の、手動成膜と自動成膜したサンプルの TRMC 過渡伝導度($\Delta\sigma$)のばらつきを評価した。その結果、Fig. 2(a)に示すように、手動 20.8%に対して自動 20.1%となり、ほぼ同じばらつきとなった。しかし、自動成膜装置を窒素パージする改良を行い、酸素や湿度の影響を抑制した環境下で自動製膜することで、大気下での自動成膜と比較し、そのばらつきは 20.1%から 6.2%へ大きく減少できた(Fig.2 (b))。発表では、これらの自動装置により収集した、同一製膜条件(溶液濃度、スピコート回転数、貧溶媒、アニール温度)下のデータをもとに、膜物性のばらつきに寄与する因子の探索及び、意図的に環境的要因(湿度、温度、酸素濃度)を変化させた際に膜性能に与える影響の結果と解析について議論する。

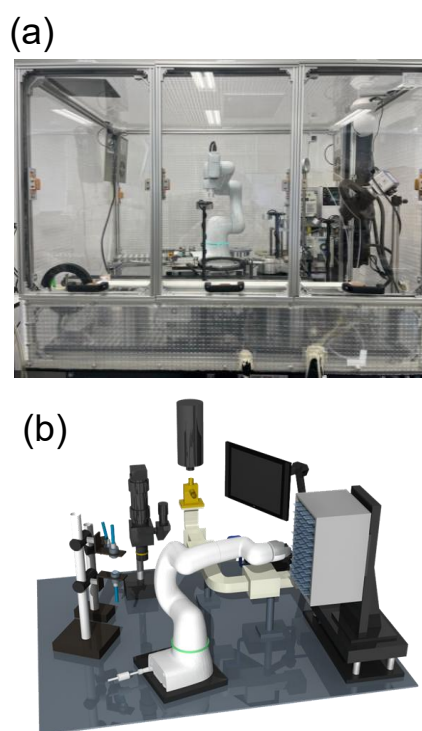


Figure 1. (a) Automated film fabrication system. (b) Automated measuring system.

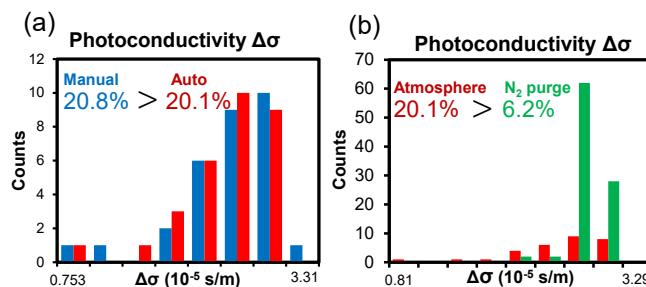


Figure 2. (a) Histogram of TRMC photoconductivity maxima: Manual vs automated film fabrication under atmosphere. (b) Histogram of TRMC photoconductivity maxima: in atmosphere vs N_2 purge.

[1] C. Nishikawa, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *JACS Au* **2023**, 3, 3194.

2 段階塗布法を用いたペロブスカイト層における残留 PbI_2 の影響

Effect of Residual PbI_2 in the Perovskite Layer Fabricated by a Two-Step Deposition Method

埼玉大¹, 産総研² ○(M)石井聖真^{1,2}, 山本晃平², 矢口裕之¹, 村上拓郎²,

Saitama Univ.¹, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)²

○Seima Ishii¹, Kohei Yamamoto², Hiroyuki Yaguchi¹, Takurou N. Murakami²

E-mail: ishii.s.459@ms.saitama-u.ac.jp, takurou-murakami@aist.go.jp

ペロブスカイト (PVK) 層の成膜プロセスで多く用いられているのは、全ての原材料を混合した前駆体溶液を基板に滴下後、スピスコートでの成膜中に貧溶媒を滴下するアンチソルベント法である。この方法ではスピスコートを用いるため、大面積化への課題が残る。これに対して、2 段階塗布法では、はじめに原料である PbI_2 を成膜した後に有機アンモニウム塩溶液を塗布することで PbI_2 層と反応させ PVK 層を成膜するため、スピスコートを必要とせず、大面積化が可能となる。当研究チームでは2 段階塗布法を用いてペロブスカイト太陽電池(PSC)を作製しており、PVK 層内に PbI_2 が存在していることが分かっている。大面積化やタンデム型への応用など、実用化を見越した場合、PVK 層内に残留した PbI_2 が不良の原因になりうるのか不明であるため調査する必要がある。

本研究では、残留 PbI_2 が PSC の特性や耐久性にどのような影響を与えるか検討した。デバイス構造は Glass / ITO / SnO_2 / PVK($\text{FA}_{(1-x)}\text{MA}_{(x)}\text{PbI}_{(y)}\text{Br}_{(3-y)}$) / spiro-OMeTAD / Au とし X 線回折(XRD)測定と太陽電池特性評価を行った。PVK 層は PbI_2 層成膜後、臭化メチルアンモニウムとヨウ化ホルムアミジニウムの混合溶液を滴下し、加熱反応させ成膜した。 PbI_2 溶液を塗布後、70 °Cに熱したホットプレートで1 分間加熱処理し、自然冷却させた後、混合溶液を滴下したものを A、 PbI_2 溶液を塗布後、加熱処理をせずに混合溶液を塗布したものを B とした。

XRD 測定の結果、 $\text{PbI}_2(001)$ と PVK(110)のピーク強度比は A の方が大きいことを確認した。つまり、 PbI_2 層の加熱処理の有無や混合溶液の滴下タイミングを調整することで PVK 層内の残留 PbI_2 量を制御できることが分かった。初期変換効率については A が 17.1 %、B が 16.1 %であり、残留 PbI_2 が多い場合に高い値を示した。発表では残留 PbI_2 の量や分布、それに伴う PSC の耐久性との関係について報告する。

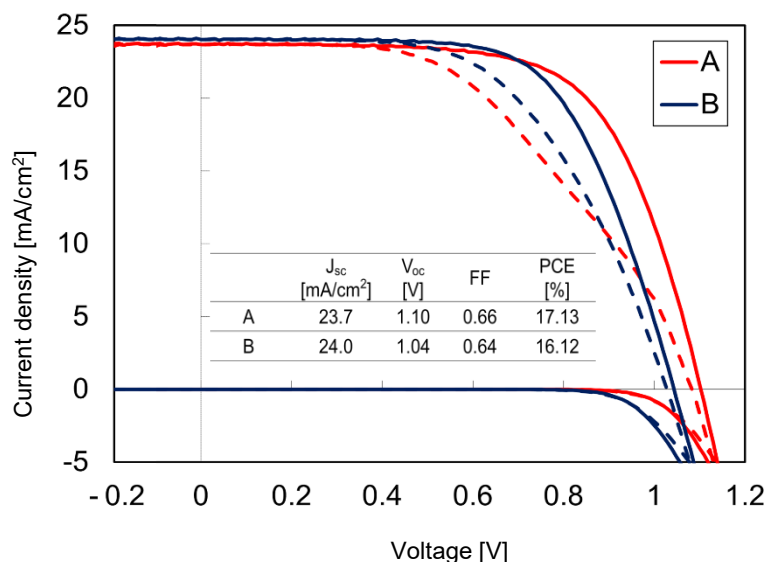


図1 J-V 曲線と算出した太陽電池特性

謝辞：この成果の一部は、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（JPNP21016）の結果得られたものである。

レーザー加工を用いたペロブスカイト太陽電池のガラス封止

Laser-assisted glass frit encapsulation of perovskite solar cells

産総研, °荒木 祥太, 望月 敏光, 高遠 秀尚, 棚橋 克人

AIST, °Shota Araki, Toshimitsu Mochizuki, Hidetaka Takato, Katsuto Tanahashi

E-mail: araki.shota@aist.go.jp

ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けて、水分や酸素による劣化を防ぎ長期安定性を向上させる封止技術が必要不可欠である。ペロブスカイト太陽電池の封止においては、高い気密性に加えて、ペロブスカイト自体の熱安定性が低いことから低温プロセスであることが求められている。

本研究においては、ガラスフリットとレーザー加工を組み合わせたガラス封止を試みた。具体的には、ガラスペースト（AGC エレクトロニクス社製）をカバーガラス上にスクリーン印刷し、400°Cの仮焼成後に、これをペロブスカイトセルと窒素雰囲気下で貼り合わせ、レーザー加工（ $\lambda = 940\text{nm}$ ）によってガラスペースト部のみを局所加熱し溶融させることで封止した。この手法では、ガラスフリットの溶融によって高い気密性を確保することだけでなく、レーザー加工によりガラスペースト部のみを局所加熱するため封止プロセス中のアクティブエリアの温度上昇を抑えることもできる。まず、ガラス封止したダミーセルについてヘリウムリークテスト（ボンピング法）を行ったところ、漏れは $1.8 \times 10^{-8} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ であり、ガラス封止の高い気密性が確認された。次に Fig.1(a)(b)に示すような逆型ペロブスカイト太陽電池のガラス封止セル（ $E_g = 1.69 \text{ eV}$ 、有効面積： 1.04 cm^2 、4端子）を作製し、J-V 特性を測定した。ガラス封止セルにおいても高い変換効率（forward scan：19.45%、reverse scan：19.01%）が維持されていたことから（Fig.1(c)）、この封止プロセスはペロブスカイト太陽電池へ大きな損傷を与えないことが明らかとなった。これらの結果からレーザー加工を用いたガラス封止は、高い気密性とダメージレスなプロセスを両立したペロブスカイト太陽電池の封止として有望であると考えられる。

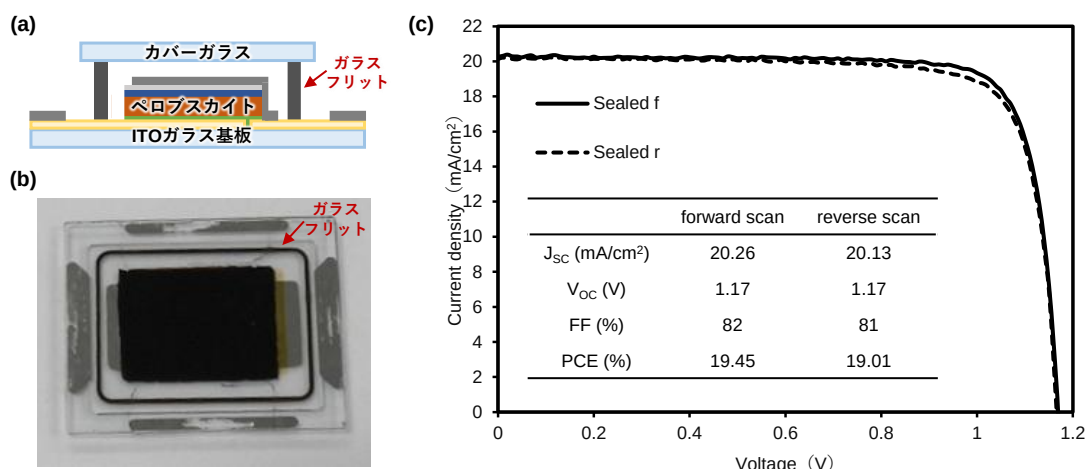


Fig.1 (a) Schematic illustration, (b) image and (c) J-V curves of laser-assisted glass frit encapsulated perovskite solar cells.

本研究は、福島国際研究教育機構(F-REI)の委託研究費(JPFR25070107) により実施した。

ガラス封止ペロブスカイト太陽電池のハイパースペクトルイメージング

Hyperspectral PL imaging of laser-assisted glass frit encapsulated perovskite solar cells

産総研, °望月 敏光, 荒木 祥太, 高遠 秀尚, 棚橋 克人

AIST, °Toshimitsu Mochizuki, Shota Araki, Hidetaka Takato, Katsuto Tanahashi

E-mail: toshimitsu-mochizuki@aist.go.jp@aist.go.jp

ガラスフリットとレーザー加工を組み合わせたガラス封止は、高い気密性を確保しながらペロブスカイト太陽電池への加熱を抑えたペロブスカイト太陽電池の高信頼性につながるプロセスとして期待できる。そこで我々は、ガラスペースト（AGC エレクトロニクス社製）をレーザー加工（ $\lambda = 940\text{nm}$ ）によってガラスペースト部のみを局所加熱し熔融させることでガラス封止したペロブスカイト太陽電池を作成し、19%を超える効率を得た[1]。こうして作成したセルの長期信頼性を試験するにあたり、フォトルミネッセンススペクトルの経時変化を空間分解能のある方法で追う事によってその劣化機構を解明するために役立つ情報が得られる。図の左はガラス封止ペロブスカイト太陽電池の例で、図の中央の赤の点線で示すアクティブエリアで、470 nm、195 mW/cm²の単色光で励起した際のフォトルミネッセンスのハイパースペクトルイメージング像を測定し、そこから得たピーク位置およびピーク幅を図の右に示す。この試料のフォトルミネッセンスは太陽電池としてのアクティブエリアについては強度が均一で、かつ励起強度にかかわらず単一ガウシアンで良くフィッティングされる中心 1.67 eV、幅 33 meV の鋭い単一ピークとして観測された。これは未封止のペロブスカイト薄膜を直接測定した場合より 0.01 eV 程度レッドシフトしているものの、想定されるバンドギャップ(1.68-1.69 eV)に近いことから、キャリア輸送層や ITO ガラスによる影響を受けつつも初期特性としてはペロブスカイト結晶のバンド端の情報を良くとれたものと考えられる。劣化の進行によってピーク位置、幅、強度、ピークの単一性が変化していくものと考えられるため、発表では劣化試験後の試料についても示す。

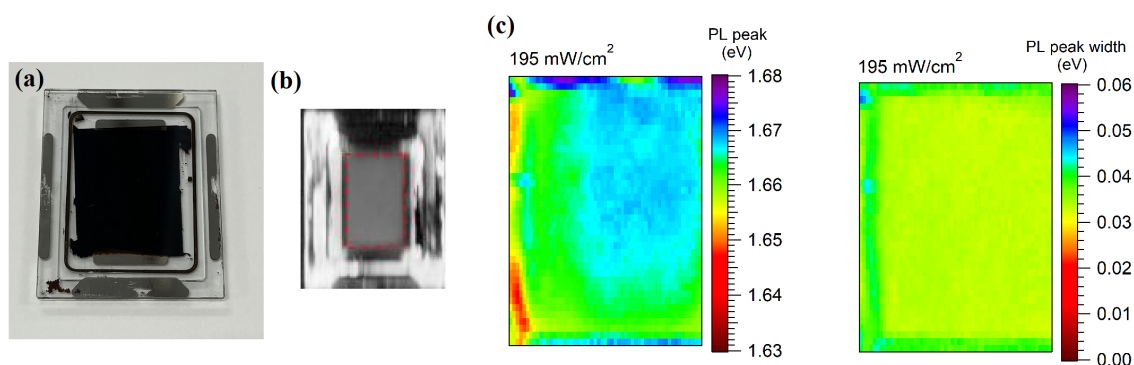


Fig.1 (a) Image, (b) evaluated area and (c) hyperspectral PL images of a laser-assisted glass frit encapsulated perovskite solar cell.

本研究は、福島国際研究教育機構(F-REI)の委託研究費(JPFR25070107) により実施した。

[1] 荒木ら：第 86 回秋季学術講演会にて発表予定

ペロブスカイト太陽電池モジュールの過渡応答特性が屋外 MPPT に及ぼす影響

Effect of Transient Response on the Outdoor MPPT of Perovskite PV modules

立命館大学 ○菱川善博, 東孝樹, 田村空丈, A. Mavlonov, N. Krobkrong, 原知彦,
根上卓之, 河野 悠, 峯元 高志

Ritsumeikan University, Y. Hishikawa, K. Azuma, K. Tamura, A. Mavlonov, N. Krobkrong, T. Hara,
T. Negami, Y. Kawano, T. Minemoto

E-mail: y-hishi@fc.ritsumei.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池 (PSC) は電圧変化に対する電流の応答が遅く、顕著な過渡応答を示すことが知られている。一方で太陽電池の稼働中は MPPT (最大電力点追従制御) で、屋外のような温度照度の下で常に電圧が変動しており、PSC の MPPT は結晶シリコン太陽電池等とは異なった振る舞いを示すことが知られている [1]。本研究では、量産を前提に基本設計された 10 段集積型構造 3cmx3cm サイズの PSC モジュールの過渡応答特性と、MPPT に及ぼす影響について検討した。屋内のソーラシミュレータ光下で印加電圧をステップ状に変化させた場合の出力電流の過渡応答特性を図に示す。印加電圧を増加すると図中黒線で示すように、電流が一旦アンダーシュートした後、数十秒以上に亘って徐々に増加した。印加電圧が減少すると青線のように逆の過渡応答が観測された。また電圧増加時と減少時の過渡応答は非対称的であった。これらの特性が MPPT に及ぼす影響と、それらを考慮した MPPT や屋外性能測定の方法について議論する。

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、関係各位に感謝致します。フレキシブル PSC モジュールを提供いただいた積水化学工業株式会社様に感謝致します。

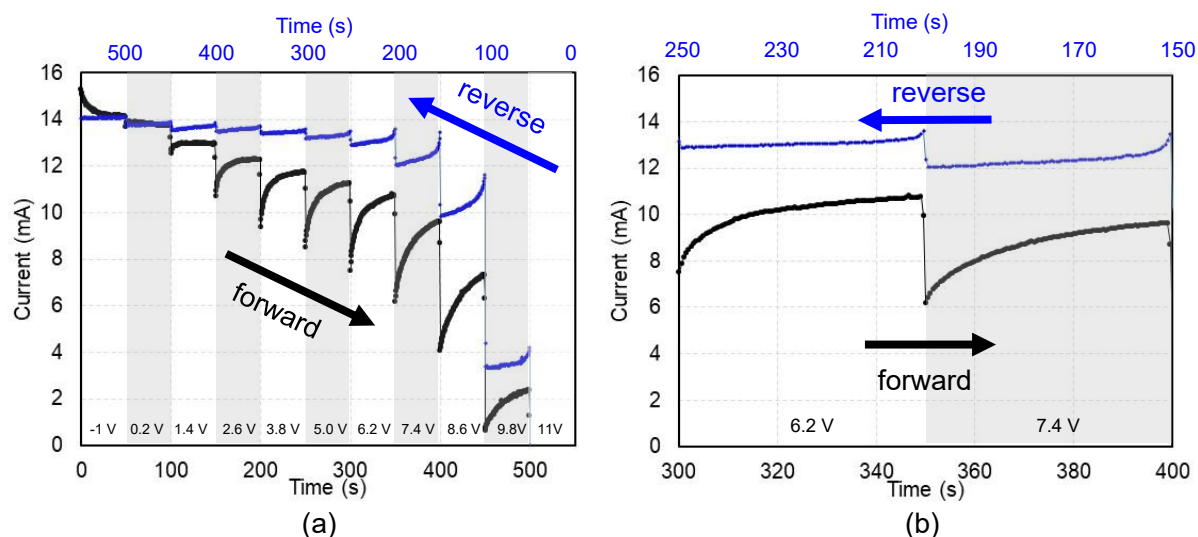


Fig. (a) Transient response of a PSC module. (b) Magnified view of (a).

[1] H. Saito, D. Aoki, T. Tobe, S. Magaino, *Electrochemistry*, 88, 218-223 (2020)

混合 SAM が逆型構造ペロブスカイト太陽電池に与える影響

Impact of mixed SAMs on inverted perovskite solar cells

立命館大理工¹ ○土屋 元寿¹, 根上 卓之¹, Chellamuthu Jeganathan¹, 河野 悠¹, 峯元 高志¹

Ritsumeikan Univ.¹, ○Motohiro Tsuchiya¹, Takayuki Negami¹, Chellamuthu Jeganathan¹, Yu

Kawano¹, Takashi Minemoto¹

E-mail: re0189rp@ed.ritsumei.ac.jp

逆型構造ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層として SAM(self-assembled monolayer)が注目され[1]、用いられている。SAM は透明導電膜の ITO(Indium Tin Oxide)上に塗布することで ITO の仕事関数を変化させるが、変化の度合は SAM の種類によって異なる[2]。また SAM によって SAM 自体のイオン化エネルギーも異なるため、仕事関数とイオン化エネルギーのエネルギー準位の違いからペロブスカイト層との正孔と電子のやり取りに影響を与えることが考えられ、種類の異なる SAM を用いたペロブスカイト太陽電池の変換効率に違いが表れると思われる。ここでは、MeO-2PACz と 2PACz の 2 種類の SAM を混合させたときのイオン化エネルギーと効率の変化を調べた結果について報告する。

正孔輸送層に MeO-2PACz と 2PACz の混合 SAM を用いた。混合の割合は MeO-2PACz : 2PACz = 100:0、80:20、60:40、40:60、20:80、0:100 であり、6 種類の混合 SAM を作製した。これらを ITO 膜上に塗布し、イオン化エネルギーを測定した。結果は図 1 のようになり、2PACz の割合が高くなるほどイオン化エネルギーは深くなった。また、混合 SAM を用いた逆型構造ペロブスカイト太陽電池を作製し、*J-V* 測定を行った。*J-V* 測定によって得られた効率の変化は図 2 のようになった。MeO-2PACz:2PACz=100:0 から 40:60 へは効率が上昇した。これは 2PACz によって ITO の仕事関数が深くなり、電子の移動を促進させたからである。2PACz の割合が高い 20:80、0:100 では効率は下降した。効率が下がった要因として、ペロブスカイト層のイオン化エネルギーは 5.44 eV (実験値)で、20:80 でのイオン化エネルギーは 5.46 eV であり、SAM を用いた正孔輸送層の方がイオン化エネルギーが深くなり、正孔の移動が妨げられたからである。詳細については、当日報告する。

本研究は、NEDO の委託を受け実施したものであり、関係各位に感謝する。

[1] J Sou et al., Adv. Energy Mater. 15, 2400205 (2025). [2] T. Negami et al., PVSEC-35, Tu3a-O51-02 (2024).

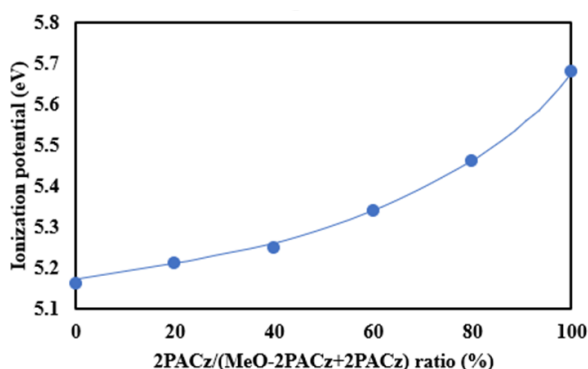


Fig. 1 Ionization potential of mixed SAMs on ITO

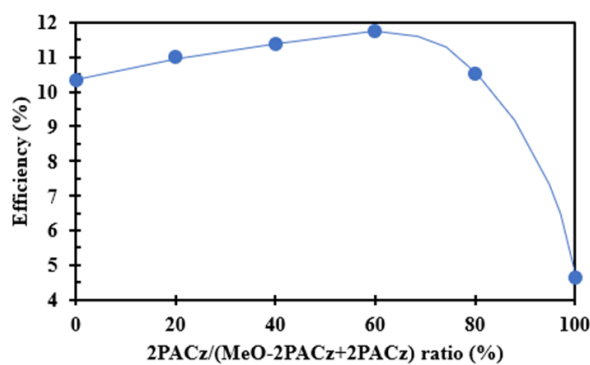


Fig. 2 Efficiency of solar cells using mixed SAMs

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

[10p-S201-1~12] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[10p-S201-1]

pFBPA添加によるワイドバンドギャップ型ペロブスカイト太陽電池の光電変換特性 および光励起キャリアダイナミクスへの影響

○(M2)杉山 賢伸¹、畢 歆¹、北村 武史¹、早瀬 修二¹、沈 青¹ (1.電通大)

[10p-S201-2]

Stability dependence of the buried interface in tin-lead (SnPb) based perovskite solar cells (PSCs)

○(PC)Shahrir Razey Sahamir¹, Qing Shen¹, Hiroshi Segawa², Shuzi Hayase¹ (1.Univ. of Electro-Com, 2.Univ. of Tokyo)

[10p-S201-3]

ゼオライトナノ粒子を用いたペロブスカイト太陽電池の耐久性向上

○小関 大智¹、中崎 城太郎¹、瀬川 浩司^{1,2} (1.東大院総合、2.東大先端研)

[10p-S201-4]

Incorporation of Ligand-Capped FAPbI₃ Nanoparticles into the Perovskite Layer for High-Performance and Stable Perovskite Solar Cells○(P)Weina Zhang¹, Takeru Bessho¹, Ludmila Cojocaru¹, Satoshi Uchida¹, Jotaro Nakazaki¹, Hiroshi Segawa¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[10p-S201-5]

PTAA類似骨格を有する正孔輸送性ポリマーを用いた逆型ペロブスカイト太陽電池の作製および評価

○高久 輝¹、西本 侑真¹、佐藤 旭¹、千葉 貴之¹、奥山 豊²、川北 崇裕³、小嶋 健輔³、北口 健二³、東 潤³、佐野 健志^{1,2} (1.山形大院有機、2.山形大INOEL、3.京セラドキュメントソリューションズ)

[10p-S201-6]

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電流分布評価

○陶山 直樹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)

[10p-S201-7]

試料冷却下でのGCIB-TOF-SIMSによるペロブスカイト膜の深さ方向分析

○浅原 千鶴¹、五十嵐 陽彦¹、坂田 智裕¹、二村 寛子¹、稲元 伸¹、中村 智也²、チョン ミンアン²、大橋 昇²、若宮 淳志² (1.東レリサーチセンター、2.京大化研)

[10p-S201-8]

両面受光全ペロブスカイト電圧整合多接合太陽電池モジュール

○竹田 康彦¹、山中 健一¹、加藤 直彦¹ (1.豊田中研)

[10p-S201-9]

ドーパントフリー鉛ペロブスカイト太陽電池における正孔輸送層-正孔収集層間の電荷拡散の電子スピン共鳴研究

○内海 雄太¹、佐藤 睦¹、下位 幸弘^{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)

[10p-S201-10]

Grain Surface Passivation for Efficient and Stable Inorganic Ultrawide-Bandgap Perovskite Solar Cells

○(DC)Siliang Cao^{1,2}, Md. Abdul Karim¹, Md. Emrul Kayesh¹, Takeaki Sakurai², Ashraful Islam¹
(1.NIMS, 2.Univ. of Tsukuba)

[10p-S201-11]

塩化イソブチルアンモニウム添加FAPbI₃ペロブスカイト太陽電池の評価

○(M2)岸 絢那¹、和田 僚平¹、柴山 直之²、池上 和志²、宮坂 力²、山本 知之¹ (1.早大理工、2.桐蔭横浜大)

[10p-S201-12]

酸化物ナノ粒子の粒子サイズがペロブスカイト太陽電池の特性に与える影響

○柴山 直之¹ (1.桐蔭横浜大学)

pFBPA 添加によるワイドバンドギャップ型ペロブスカイト太陽電池の光電変換特性 および光励起キャリアダイナミクスへの影響

Effects of pFBPA Additive on Photovoltaic Performance and Carrier Dynamics of the wide-bandgap Perovskite Solar Cells

電通大¹ 杉山賢伸¹, Huan Bi¹, 北村武史¹, 早瀬修二¹, 沈青¹

Electro-comm. of Univ.¹ K. Sugiyama¹, H. Bi¹, T. Kitamura¹, S. Hayase¹, Q. Shen¹

E-mail: shen@pc.uec.ac.jp, hayase@uec.ac.jp

ペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池は、Shockley-Queisser 限界を超える可能性を有する次世代太陽電池として期待されている^[1]。その高効率化には、優れた安定性と高バンドギャップ (1.6~1.7 eV) を併せ持つワイドバンドギャップ型ペロブスカイト材料の開発が不可欠である。この最適なバンドギャップは、ヨウ素 (I) と臭素 (Br) を組み合わせた混合ハロゲン系により実現されるが、バルクおよび界面における無輻射再結合に起因する開放電圧損失が大きな課題となっている。近年の報告では、ペロブスカイト前駆体溶液に 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンジルホスホン酸 (pFBPA) を添加することで、無輻射再結合が抑制され、開放電圧 (V_{oc}) が向上することが示されている^[2]。しかしながら、その詳細な作用機構については未解明な点が多い。本研究では、 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ をベースとするワイドバンドギャップ型ペロブスカイト前駆体溶液に対して、pFBPA の添加濃度を系統的に変化させ、太陽電池デバイスの光電変換特性および光励起キャリアダイナミクスに及ぼす影響を評価し、そのメカニズムの解明を試みた。

本研究では、 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ を光吸収層とした逆構造型の太陽電池 (ITO/Me-4PACz/SiO₂nanoparticle/ $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Ag}$) を作製した。この際、ペロブスカイト前駆体溶液に異なる濃度の pFBPA を添加した。pFBPA 添加が光電変換特性に及ぼす影響およびその作用機構を解明するために、作製したデバイスに対して電流電圧特性 (J-V 特性)、外部量子効率 (EQE)、定常状態フォトルミネッセンス (PL) スペクトル、および時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) 測定を実施した。

異なる濃度の pFBPA を添加したペロブスカイト太陽電池の光電変換特性を Fig 1 に、TRPL 測定によって評価した光励起キャリアのダイナミクスを Fig. 2 に示す。光電変換効率 (PCE) は pFBPA 5 mM 添加時に最大値となる 19.2% を示した (Fig 1)。短絡電流密度 (J_{sc}) は 1 mM 添加時に最大の 20.7 mA/cm² を示したが、添加濃度の増加に伴い低下した (Fig 1)。TRPL 測定の結果、pFBPA を 1 mM 添加した場合には初期減衰が速まり、正孔抽出が促進されることが示された。一方、高濃度では初期減衰が遅くなり、キャリア抽出が抑制された (Fig 2)。これらのキャリアダイナミクス変化は J_{sc} の濃度依存性と相関している。詳細な議論は当日の発表にて行う。

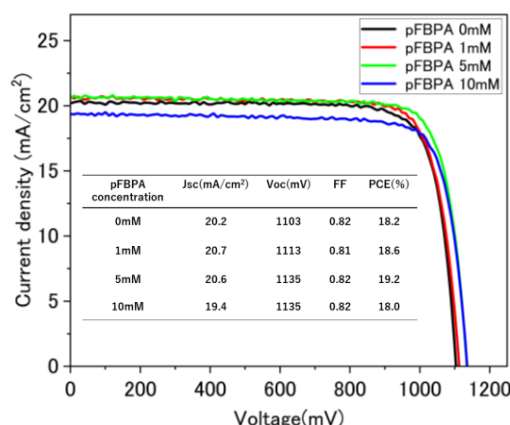


Fig 1. Effect of pFBPA addition on the photoelectric performance

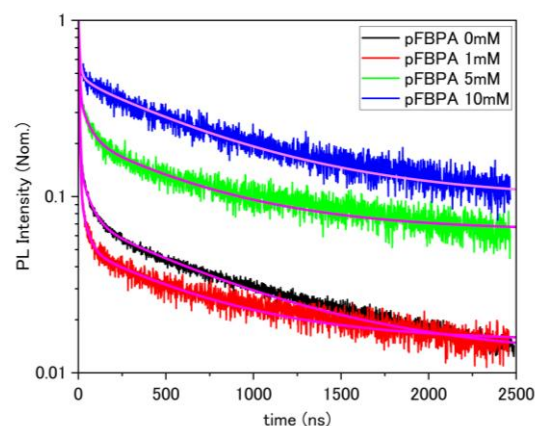


Fig 2. Effect of pFBPA addition on TRPL decay kinetics

参考文献

- [1] ACS Energy Lett. 2020, 5, 9, 3029–3033
- [2] Turkay et al., Joule 8, 1735–1753 June 19, 2024

Stability dependence of the buried interface in tin-lead (SnPb) based perovskite solar cells (PSCs)

The Univ. of Electro-Communications¹, Univ. of Tokyo², °Shahrir Razey Sahamir^{1*}, Qing Shen¹, Hiroshi Segawa², Shuzi Hayase¹
E-mail: shahrir@uec.ac.jp, hayase@uec.ac.jp

Tin-lead (SnPb) perovskite solar cells (PSCs) performance have progressed beyond 24% performance conversion efficiency recently. Although the progress has made so far, the reliant on the traditional hole transport layer (HTL) i.e., PEDOT:PSS especially in the inverted structure of the SnPb perovskite solar cells limits their stability under thermal and/or light stresses. In recent reports, the stability of the self-assembled monolayer (SAM) based HTL SnPb PSCs demonstrated the best stability compared to the other variations, the deterioration mechanisms at the interfaces still remain a puzzle. In this study, we will report the stability dependence of the SnPb PSCs with respect to their buried interface. We selected PEDOT:PSS, metal oxide and SAM as the HTLs of the investigated SnPb PSCs. These materials in the buried interface of the SnPb perovskite films affected the stability of the PSCs due to the reaction initiated by the thermal and/or light stimuli. We will elucidate this effect by using XPS, XRD and FESEM studies which were conducted on the SnPb perovskite films deposited on various interfaces. We will also recommend passivation material which will work in order to hinder the progress of the de-stabilisation of the metal oxide based HTL based SnPb PSCs. It is hopeful this report will serve as guideline in order to improve the performance and the stability of the SnPb based PSCs.

ゼオライトナノ粒子を用いたペロブスカイト太陽電池の耐久性向上

Durability Improvement of Perovskite Solar Cells Using Zeolite Nanoparticles under Humid Condition

東大院総合¹, 東大先端研² ○小関 大智¹, 中崎 城太郎¹, 瀬川 浩司^{1,2}

UTokyo Arts & Sci.¹, UTokyo RCAST.², °Daichi Koseki¹, Jotaro Nakazaki¹, Hiroshi Segawa^{1,2}

E-mail: koseki007@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【緒言】近年実用化に向けて注目が集まっているペロブスカイト太陽電池(PSC)は、耐久性向上が大きな課題となっている。特に光吸収層である有機金属ハライドペロブスカイトは水の影響で分解されやすく、物理的なバリアによる封止が耐久性向上には必須になっている。本研究では、水分子を高速かつ選択的に取り込むことが可能なゼオライトをナノ粒子化し、デバイス内部に直接組み込むことで耐久性向上を図った。

【実験】本研究では、A サイトにホルムアミジニウムカチオン(FA)を有するペロブスカイト FAPbI₃ を光吸収層とする順構造セル(FTO 透明電極 / 酸化チタン緻密・多孔質層 / FAPbI₃ / Spiro-OMeTAD / 金電極)を用いた(Fig. 1)。ゼオライトナノ粒子(細孔径 3 Å, 一次粒子径 50 nm~)は、トリメトキシフェニルシランで表面改質^[1]した後、超脱水エタノールを溶媒として分散させ、FAPbI₃ 層上にスピスコートで積層した。25°C, 90%RH 環境下に封止無し状態で保管し、時間経過ごとの太陽電池特性を追跡した。

【結果と考察】ゼオライトナノ粒子を表面改質せずに用いた場合には、1 μm を超える凝集体が形成されていたのに対し、表面改質した場合はナノサイズの粒子が均一に分散することが確認できた。ゼオライトナノ粒子を FAPbI₃ 上に積層したデバイスの初期効率 は 19.7% で、ゼオライトを含まないデバイスの 20.0% とほぼ同等であった。また、封止を行わない条件で 25°C, 90%RH 環境下でのデバイス耐久性試験を行った結果、ゼオライトナノ粒子を FAPbI₃ 上に積層したデバイスはゼオライトを含まないデバイスと比較して、耐久性が向上することが明らかになった(Fig. 2)。

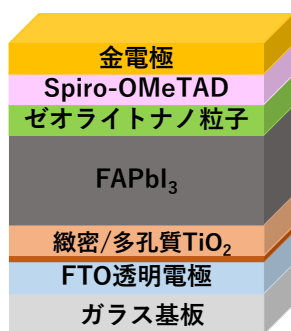


Fig. 1 Schematic illustration of devices

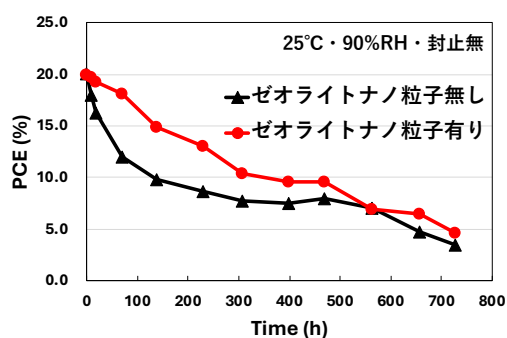


Fig. 2 PCE evolution under 25 °C, 90 % RH conditions

【謝辞】ゼオライトナノ粒子をご提供いただいた株式会社中村超硬および東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻 脇原 徹 教授に感謝いたします。

【参考文献】 [1] T. Kakinaga, H. Murata, T. Wakihara, A. Nakahira, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **2022**, 71, 931-935.

Incorporation of Ligand-Capped FAPbI₃ Nanoparticles into the Perovskite Layer for High-Performance and Stable Perovskite Solar Cells

The Univ. of Tokyo¹, *Weina Zhang¹, Takeru Bessho¹, Ludmila Cojocaru¹, Satoshi Uchida¹, Jotaro Nakazaki¹, *Hiroshi Segawa¹

Email: *weina.zhang1130@mail.u-tokyo.ac.jp, csegawa@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Keywords: Perovskite solar cell, FAPbI₃ nanoparticle, Sequential deposition.

Perovskite solar cells (PSCs) are among the most promising candidates for future photovoltaic technologies due to their high-power conversion efficiency (PCE) and low production costs. In particular, single-cation FAPbI₃ perovskites exhibit excellent photovoltaic performance, owing to their ideal bandgap (1.48 eV), superior charge carrier mobility, and better intrinsic phase stability. However, their practical application is hindered by the material's tendency to undergo a phase transition from the desirable photoactive α -phase to the thermodynamically stable, non-perovskite δ -phase, especially under environmental stress. This issue significantly limits device stability and impedes commercialization. Therefore, it is crucial to develop methods that can stabilize the α -phase while enhancing film crystallinity and suppressing defects. Recent studies have shown that perovskite nanoparticles (NPs), especially those capped with organic ligands, can improve film quality by promoting grain growth, reducing defects, and enhancing environmental resistance. Despite these advantages, the direct use of FAPbI₃ nanoparticles within bulk FAPbI₃ perovskite films has not been widely explored.

In this work, we report the incorporation of OA/OAm (oleic acid/oleylamine) ligand-capped FAPbI₃ nanoparticles into the FAI precursor solution to improve film formation and device performance. The nanoparticles were synthesized and blended with the precursor solution used in the sequential deposition method. Their presence modulated the crystallization process, resulting in enlarged grain sizes, improved crystalline order, and reduced defect densities. The OA/OAm ligands also contributed to defect passivation by coordinating with under-coordinated Pb²⁺ and I⁻ ions, facilitating PbI₂ redistribution to grain boundaries, and increasing the hydrophobicity of the perovskite layer. These improvements led to enhanced charge carrier transport, suppressed trap-assisted recombination, and significantly increased resistance to environmental degradation. Devices incorporating the modified films achieved a maximum PCE of 25.68%, with improvements observed in open-circuit voltage, short-circuit current, and fill factor. Moreover, the devices displayed negligible hysteresis, reflecting efficient charge dynamics. Long-term stability measurements showed that unencapsulated PSCs maintained 93% of their initial efficiency after 1000 hours in ambient air (50% relative humidity).

The study introduces an effective strategy for enhancing both the performance and stability of FAPbI₃-based PSCs by integrating OA/OAm-capped FAPbI₃ NPs into the absorber layer. The combined effects of nanoparticle-assisted crystallization and surface passivation significantly improve film quality and device durability, underscoring the potential of this approach for advancing perovskite solar cell commercialization.

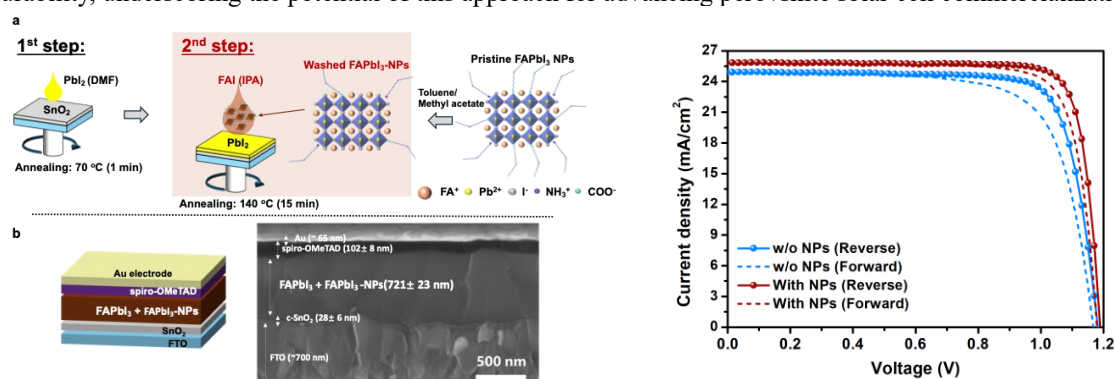


Fig. 1. (a) Schematic fabrication of perovskite devices, FAPbI₃ bulk film incorporated with FAPbI₃-NPs, (b) device architecture with cross-sectional SEM image of the PSCs, (c) The best performing solar cells with their J-V curves of the control and FAPbI₃-NPs treated PSCs measured by forward and reverse scans

Weina Zhang*, Takeru Bessho, Ludmila Cojocaru, Jotaro Nakazaki, Habin Wang, Xiao Liu, Miwako Furue, Satoshi Uchida, Hiroshi Segawa*. FAPbI₃-nanoparticles with ligands act synergistically in absorbent layers for high-performance and stable FAPbI₃ based perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2025, 133:110476.

PTAA 類似骨格を有する正孔輸送性ポリマーを用いた 逆型ペロブスカイト太陽電池の作製および評価

Evaluation of inverted perovskite solar cells using PTAA-based hole-transporting polymers

山形大院有機¹, 山形大 INOEL², 京セラドキュメントソリューションズ³ ○高久輝¹, 西本侑真¹,
佐藤旭¹, 千葉貴之¹, 奥山豊², 川北崇裕³, 小嶋健輔³, 北口健二³, 東潤³, 佐野健志^{1,2}

Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ.¹, Innovation Center for Organic Electronics,
Yamagata Univ.², KYOCERA Document Solutions Inc.³,

○Hikaru Takaku¹, Yuma Nishimoto¹, Akira Sato¹, Takayuki Chiba¹, Yutaka Okuyama²,
Takahiro Kawakita³, Kensuke Kojima³, Kenji Kitaguchi³, Jun Azuma³, Takeshi Sano^{1,2},
E-mail: jun.azuma@dc.kyocera.com, takeshi.sano@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】逆型（逆構造）ペロブスカイト太陽電池は、低温（150℃以下）で形成でき、ペロブスカイト／シリコンタンデムセルなどへ適用が可能なことから注目されている。逆型ペロブスカイト太陽電池のホール輸送層には、PEDOT:PSS、PTAA、TFB¹⁾、NiO₂、自己組織化単分子膜などが検討されているが、なかでも簡便に成膜できる PTAA（ポリ〔ビス（4-フェニル）（2,4,6-トリメチルフェニル）アミン〕）は数多く報告されている。しかし、PTAA は疎水性が高いため、極性溶媒を用いたペロブスカイト前駆体溶液をはじきやすいことが一つの課題となっている²⁾。また、移動度やエネルギー準位などの観点でも改良の余地が考えられる。そこで本研究では、PTAA 骨格をベースに、濡れ性改善を目的としたメトキシ基や、移動度向上を目的としたスチリル基の導入を行った材料を合成し、評価を行った。具体的には、PTAA および、PTAA 類似骨格を有する O-02、N-16 の計 3 種類 (Figure 1) をそれぞれ逆型ペロブスカイト太陽電池のホール輸送層に用いて評価した。

【実験方法】ホール輸送層は、各材料をクロロベンゼンに溶解し（2.2 mg/ml）、スピンコート法で成膜した。ペロブスカイト層はトリプルカチオン組成 (CsFAMAPb(I/Br)₃) の前駆体溶液を調製し、貧溶媒法を用いて成膜した。AFM、SEM、UV-vis、接触角などの測定を行った。さらに、ペロブスカイトセル: [ITO / PTAA 誘導体 / Cs_{0.05}(FA_{0.76}MA_{0.24})_{0.95}Pb(I_{0.76}Br_{0.24})₃ (330 nm) / C₆₀ (20 nm) / BCP (8 nm) / Ag (70 nm)] (Figure 2) を作製し、太陽電池特性を測定した。単電荷素子の解析も行った。

【実験結果】メトキシ基を導入した材料では、接触角が低減し、ペロブスカイト膜成膜時の濡れ性が改善した。太陽電池特性評価においては、従来材料と同等またはそれ以上の変換効率（O-02: 17.62%、N-16: 17.53%）が得られた。また N-16 ではフィルファクターの改善が見られた。

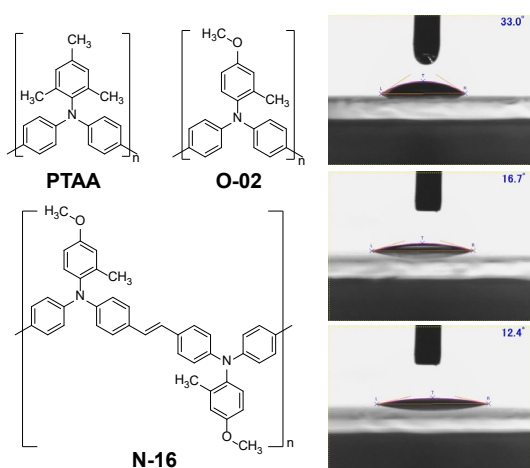
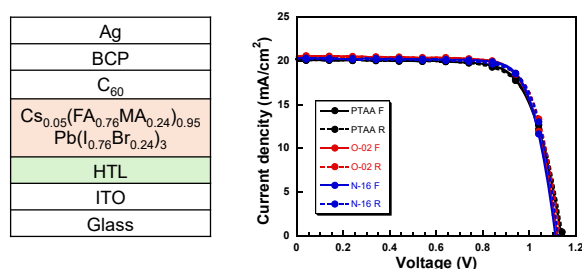


Figure 1. Molecular structures of PTAA-based polymers and contact angle with DMF:DMSO (4:1) mixed solvent.



HTL		J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
PTAA	forward	20.06	1.137	0.743	16.93
	reverse	20.05	1.142	0.732	16.76
O-02	forward	20.47	1.123	0.766	17.62
	reverse	20.51	1.128	0.756	17.48
N-16	forward	20.28	1.112	0.778	17.53
	reverse	20.18	1.122	0.769	17.41

Figure 2. Device structure and photovoltaic performance of the inverted perovskite cells with PTAA-based hole-transport layer.

【参考文献】 1) D. Yang, T. Sano, et al., *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1807556. 2) Y. Li, B. Wang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 3284–3292.

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電流分布評価

Evaluation of current distribution in collector through-holes for film-type perovskite solar cells

東京都市大学 総合研究所

○陶山 直樹, 大川 颯斗, 井手 翼, 石川 亮佑, 小長井 誠

Tokyo City Univ., ○Naoki Suyama, 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 (PSC) の集積構造モジュールとして、スルーホール集電技術の開発を進めている。前回は PVK 塗布液濃度を上げることで PVK 膜厚増加により J_{sc} とスルーホール開孔端部被覆性が向上することを報告した^[1]。PVK 塗布溶液濃度の最適化を進め変換効率 12.3% が得られている^[2]。本研究では、スルーホール開孔端部の PVK 膜厚均一化による漏れ電流の低減を目的として、PSC 表面からの SEM による EBIC (electron beam-induced current) 測定により電流分布を評価したので報告する。

【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 1 に示す。両面 ITO 電極 PI フィルムに直径 1mm 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 C_{60} /ALD-SnO₂ を用いた逆構造トリプルカチオン PVK 太陽電池を作製した。表面 SEM-EBIC 測定は電流取り出しが可能な専用ホルダーを用い、加速電圧 5kV、照射電流量 0.15nA で ITO 膜 (100nm) 上から測定した。EBIC 測定箇所 の所定位置断面は 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作製した^[1]。

【結果と考察】スルーホール形成で V_{oc} が低下した PSC の開孔部周辺 OM 像、SEM 像と同一領域の EBIC 像を図 2 (a,b,c) に示す。端部から内側 100 μ m 程度の領域で EBIC 強度が低下していること、部分的に EBIC 信号が得られていない箇所が存在することがわかる。破線で示した位置の断面 SEM 像を図 2 (d) に示す。EBIC 強度が弱くなっている領域は PVK 膜厚が薄く、EBIC シグナルが検出されていない領域は PVK 膜が存在しないことから、表面 SEM-EBIC 測定により PVK 膜厚分布や漏れ電流発生箇所の特特定が可能であることがわかった。加速電圧 5kV での PVK 膜中の電子線広がりは 0.2 μ m 以下であり、サブミクロンの高空間分解能で漏れ電流発生箇所を特定できる。図 3 に変換効率 12.3% スルーホール集電電極付き PSC の開孔部断面 SEM 像を示す。端部まで PVK 膜厚を均一にすることで V_{oc} 、FF が向上した。

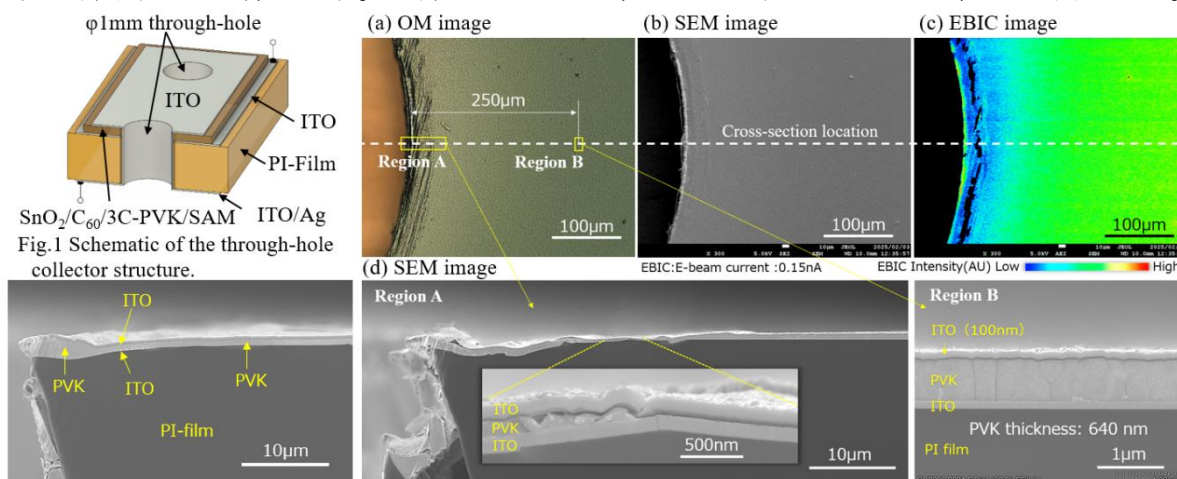


Fig.2 (a) OM, (b) SEM, and (c) EBIC images of the surface region surrounding the through-hole in the PSC, and (d) a cross-sectional SEM image taken along the dashed line indicated in (a)-(c).

[1] 陶山他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C302-10, 2024.

[2] Hayato Okawa et al., Solar RRL, submitted, 2025.

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。また PI フィルムは (株) カネカより提供されたものであり感謝します。

試料冷却下での GCIB-TOF-SIMS によるペロブスカイト膜の深さ方向分析

Depth analysis of perovskite film using cryo-GCIB-TOF-SIMS

1. 嵯峨レリサーチセンター、2. 京大化研

○浅原 千鶴¹、五十嵐 陽彦¹、坂田 智裕¹、二村 寛子¹、稲元 伸¹、
中村 智也²、チョン ミンアン²、大橋 昇²、若宮 淳志²

Toray Research Center, Inc.¹, Kyoto University²,

○Chizuru Asahara¹, Takahiko Ikarashi¹, Tomohiro Sakata¹, Hiroko Futamura¹, Shin Inamoto¹,
Tomoya Nakamura², Minh Anh Truong², Noboru Ohashi², Atsushi Wakamiya²

E-mail: chizuru.asahara.s4@trc.toray

ペロブスカイト型太陽電池は、低照度下でも高い光エネルギーの変換効率を達成していることに加え、軽量かつ柔軟性があることから、次世代の太陽電池として注目を集めている。ペロブスカイト膜は塗布（スピコート）等の技術で容易に作製できる一方で、膜中の成分分布が電池性能に大きく影響する。このため、成分分布の正確な評価が性能向上に向けた技術開発において重要となる。成分分布の評価には、二次イオン質量分析法（SIMS）等、イオンビームを用いて膜をエッチングしながら分析する手法が有効である。しかし、イオンビーム照射によるペロブスカイト膜へのダメージが課題となっている。

本研究では、ガスクラスタイオンビーム（GCIB）を用いた飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）を試料冷却下で実施し、ペロブスカイト膜の深さ方向分析を行った。

測定用試料として、ペロブスカイト膜（Cs, FA, MA, Pb, I, Br）/ITO 電極を用いた（MA：メチルアンモニウム、FA：ホルムアミジニウム）（Fig. 1a）。室温下および冷却下での GCIB-TOF-SIMS 測定により表面から ITO 電極までの深さ方向分析を行った。従来条件である室温下では、Pb、FA、MA の強度が 0～100 nm にかけて低下しており、イオンビーム照射によるアーティファクトの影響で本来の層構成を反映したデプスプロファイルが得られなかった（Fig. 1b）。一方、試料冷却下では、各成分がペロブスカイト層中でおおよそ一定強度で推移し、ペロブスカイト膜本来の層構成に近いデプスプロファイルが得られた（Fig. 1c）。また分析の深さ分解能が向上し、各成分の急峻なデプスプロファイルが得られた。試料冷却により、イオンビーム照射によるダメージが抑制された結果であると考えられる。発表では、走査型電子顕微鏡（SEM）や X 線光電子分光法（XPS）により本現象のメカニズムに関して考察し、併せて報告する。

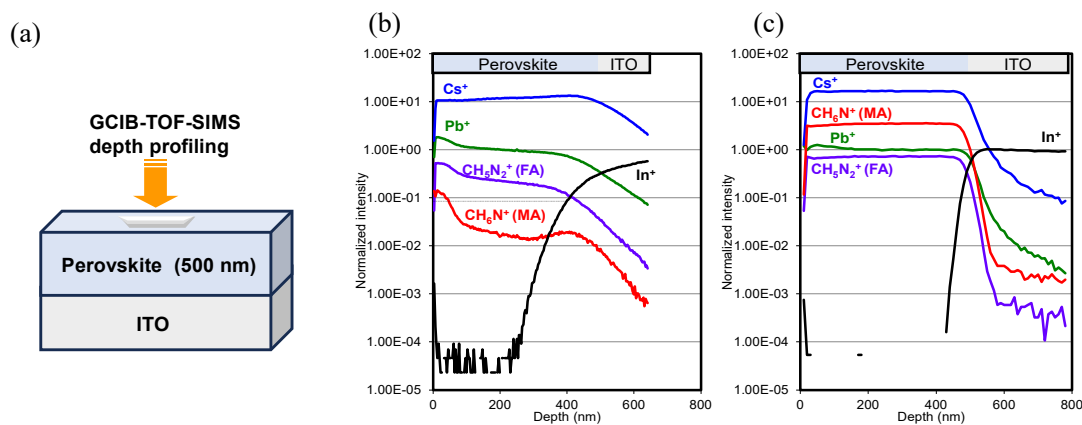


Figure 1. (a) Schematic diagram of the sample structure. Depth profile of positive secondary ions obtained (b) at room temperature and (c) under sample cooling conditions.

両面受光全ペロブスカイト電圧整合多接合太陽電池モジュール

Bifacial all-perovskite voltage-matched multijunction solar modules

豊田中研 °竹田 康彦, 山中 健一, 加藤 直彦

Toyota Central R&D Labs., Inc. °Yasuhiko Takeda, Ken-ichi Yamanaka, Naohiko Kato

E-mail: takeda@mosk.tytlabs.co.jp

有機-無機ハイブリッドペロブスカイト(PVK)太陽電池の多接合化は、変換効率の点では結晶シリコン太陽電池との組み合わせが優位である。しかし、モジュールの大型化や軽量・フレキシブル化、更に量産性の観点からは、モノリシック直列接続構造をもつ全 PVK モジュールが望まれる。我々は、これまでに建物屋根・メガソーラーへの傾斜設置、及び建物外壁への垂直設置に適した、電圧整合 (Voltage-matched, VM) モジュールを提案した[1]。これらを基に、東西向き垂直設置用両面受光モジュールを設計した。

ワイドバンドギャップ (WBG)/ナローバンドギャップ (NBG) モジュールを組み合わせた VM 2 接合 (2J) の裏面に透明電極を用いれば出力が裏面入射光にほぼ比例して増大するが、全ての光子が NBG モジュールにて吸収されるため、その変換効率は単接合 (1J) 相当となる。そこで、裏面光に対しても 2J 相当の高い変換効率を得るため、WBG/NBG/WBG 構造からなる VM 対称 3 接合 (Symmetric triple-junction, S-3J) 構造 (Fig. 1(a)) を適用した。ただし、朝夕など表面、裏面の入射光強度が大きく異なる際には電圧不整合の悪影響が懸念される。そこで、VM S-3J の年間平均変換効率 (日射量の積算値に対する発電量の積算値) を試算し、各モジュールが独立に動作する 6 端子 (6T) S-3J (Fig. 1(b))、及び両面受光 1J の値と比較した。東西向き垂直設置の平均的な気象条件にて変換効率が最大となるように PVK のバンドギャップ、セル幅、透明導電膜厚さを最適化した。2021–2023 年の気象データを用いて[2]、最適化された各モジュールを気象条件の異なる北中米 4 地点に設置したときの年間平均変換効率を求めた。

Fig. 2 に示されるように、何れの地点においても、2 種類の S-3J モジュールの効率は 1J に比べて 5–6% 高く、かつ、VM S-3J の効率は 6T S-3J の値とほぼ等しい。これらの結果は、VM S-3J における電圧整合が朝夕を含めて常におおよそ成り立つからである。更に、VM S-3J の効率は片面受光 2J 2 枚を背面合わせにしたものの値よりも最大でも 0.4% 低いのみであった。従って、電圧の異なる複数が出力される他のモジュールと同等の効率が 1 出力で得られる VM S-3J モジュールが実用上最優位であると結論される。

[1] Y. Takeda, et al., PIP **32**, 442 (2024); JJAP **64**, 03SP37 (2025); IEEE JPV, 10.1109/JPHOTOV.2025.3577361.

[2] National Solar Radiation Database, <https://nsrdb.nrel.gov/>.

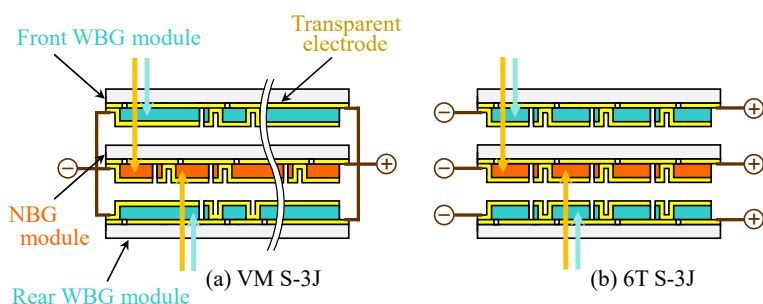


Fig. 1 Bifacial all-PVK multijunction solar modules:
(a) voltage-matched (VM) symmetric triple-junction (S-3J),
(b) six-terminal (6T) S-3J.

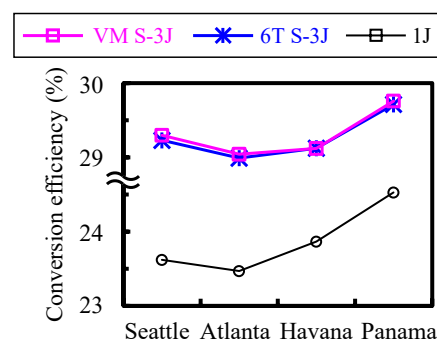


Fig. 2 Annually averaged conversion efficiencies of the all-PVK solar modules vertically installed in an east-west orientation.

ドーパントフリー鉛ペロブスカイト太陽電池における 正孔輸送層-正孔収集層間の電荷拡散の電子スピン共鳴研究

Electron Spin Resonance Study on Charge Diffusion between Hole Transport Layer and Hole Collection Layer in Dopant-Free Lead-Based Perovskite Solar Cells

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

○内海 雄太¹, 佐藤 睦¹, 下位 幸弘^{1,2}, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³,

○Yuta Utsumi¹, Atsushi Sato¹, Yukihiro Shimoi^{1,2}, 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層 (HTL) である Spiro-OMeTAD は、吸湿性ドーパントの使用の課題があり、代替のドーパントフリーの HTL の開発が期待されている。Fu らはドーパントフリー HTL として構造の類似した 4 種類のドナー・アクセプター型ポリマー (PTB7、PTB7-Th、PBDB-T、PM6) を用い、ポリマー構造と太陽電池特性の相関を報告している [1]。このうち、HTL に PM6、正孔収集層 (HCL) に MoO_x を用いたデバイスは 24.04% の高いエネルギー変換効率を示す [1]。本研究では、ペロブスカイト/HTL/HCL/電極 積層膜ならびにペロブスカイト/HTL/電極 積層膜に対し電子スピン共鳴 (ESR) 法を適用し、HTL/HCL 界面における電荷拡散を分子レベルで観測したので報告する。さらに、ドーパントフリーポリマー HTL と MoO_x を HCL に用いた鉛ペロブスカイト太陽電池の素子特性を微視的な観点から議論する。

【実験】ITO 基板上に、SnO₂、FAPbI₃、PM6 ないし PTB7 をスピンコート法により製膜した。その後 MoO_x、Ag を真空蒸着し、太陽電池素子 ITO/SnO₂/FAPbI₃/HTL/MoO_x/Ag (HTL: PM6, PTB7) を作製した。作製素子に対し電流密度-電圧 (J - V) 測定をした。また、積層膜試料を太陽電池素子と同様に作製し、窒素雰囲気下で ESR 試料管に封止し、室温・暗状態で ESR 測定をおこなった。

【結果】PM6、PTB7 を HTL にそれぞれ用いた太陽電池の J - V 曲線を Fig. 1 に示す。PM6 を用いた素子は、PTB7 を用いた素子と比較して素子性能が高いことを確認した。次に、暗状態で測定した FAPbI₃/PM6/MoO_x/Ag 積層膜および FAPbI₃/PM6/Ag 積層膜の ESR 信号を Fig. 2 に示す。ESR スペクトルの g 因子解析から、観測された信号は PM6 の正孔由来であると同定した。さらに、MoO_x の積層により ESR 信号強度が増加した。これは、両者のフェルミ準位が一致する過程で生じた PM6 から MoO_x への電子移動 (電荷拡散) を直接観測したことを意味する。同様の結果は、PTB7 を用いた積層膜の ESR 測定でも得られた (Fig. 3)。Fig. 2 と Fig. 3 の ESR 信号強度の差から、PTB7 と比べて PM6 の電荷拡散が少ないことがわかる。これは、PTB7 より PM6 の方が最高被占分子軌道のエネルギー準位が深いことで説明できる。電荷拡散は HTL 層のバンドの曲がり引き起こすと考えられる。当日は、PM6 素子の高い素子性能の起源についても、ペロブスカイト層と HTL 層のエネルギー準位関係を考慮に入れて議論する予定である。

[1] Fu, Q. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202210356 (2022).

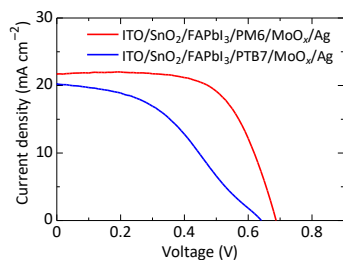


Fig. 1. J - V curves of lead-based perovskite solar cells with dopant-free polymer HTMs.

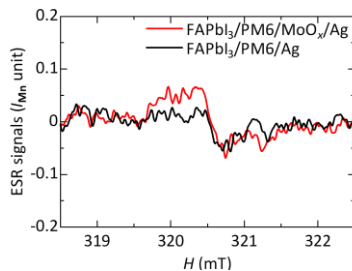


Fig. 2. ESR spectra of the multilayers of FAPbI₃/PM6/MoO_x/Ag and FAPbI₃/PM6/Ag under dark condition.

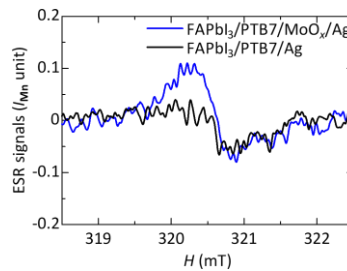


Fig. 3. ESR spectra of the multilayers of FAPbI₃/PTB7/MoO_x/Ag and FAPbI₃/PTB7/Ag under dark condition.

Grain Surface Passivation for Efficient and Stable Inorganic Ultrawide-Bandgap Perovskite Solar Cells

NIMS¹, Univ. of Tsukuba², °Siliang Cao^{1,2}, Md. Abdul Karim¹, Md. Emrul Kayesh¹, Takeaki Sakurai^{2,*}, Ashraful Islam^{1,*}



*E-mail: sakurai.takeaki.ft@u.tsukuba.ac.jp

islam.ashraful@nims.go.jp

All-perovskite tandem solar cells have made remarkable progress due to their tunable bandgap without quality loss¹. Among them, all-inorganic CsPbI_{3-x}Br_x perovskite absorbers, which can simply modify the bandgap via adjusting the proportion of iodine (I) and bromine (Br), hold the promise for constructing integrated tandem solar cells in perovskite photovoltaics². However, until now, the efficiency and operational stability of all-inorganic perovskites still lag behind their hybrid organic-inorganic counterparts, particularly in wide-bandgap (>1.65 eV) I/Br mixed compositions. This limitation primarily arises from the huge energetic mismatch and light-induced phase segregation³. For multiple junction tandem use, the required bandgap above 1.90 eV makes it more challenging to minimize voltage loss caused by non-radiative recombination.

Herein, we have reported a simple fabrication method for inverted 2.1 eV inorganic perovskite solar cells⁴. Building upon our previous work, we accordingly developed a grain surface passivator at the interface between CsPbIBr₂ perovskite and PCBM—effectively modulated the energetic mismatch and further mitigated the interfacial recombination. The optimized perovskite film exhibited homogeneous and hydrophobic surface, offering a favorable contact to facilitate electron extraction. Additionally, it may form dense bindings to interfacial defect sites and inhibit ion migration, leading to improved phase stability. As a result, we achieved a champion power conversion efficiency of 11.3% with negligible hysteresis. This work reveals a key strategy for addressing energetic mismatch and interface modulation in ultrawide-bandgap perovskite solar cells.

Reference

1. Liu, S. *et al.* Triple-junction solar cells with cyanate in ultrawide-bandgap perovskites. *Nature* **628**, 306–312 (2024).
2. Wang, Z. *et al.* Suppressed phase segregation for triple-junction perovskite solar cells. *Nature* **618**, 74–79 (2023).
3. Chu, X. *et al.* Surface in situ reconstruction of inorganic perovskite films enabling long carrier lifetimes and solar cells with 21% efficiency. *Nat Energy* **8**, 372–380 (2023).
4. Cao, S. *et al.* Suppressing Light-Induced Phase Segregation via Dual Interface Modification for High-Performance and Stable Inverted CsPbIBr₂ Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17**(23), 34794–34807 (2025).

塩化イソブチルアンモニウム添加 FAPbI₃ ペロブスカイト太陽電池の評価

Evaluation of Isobuthylammonium Chloride doped FAPbI₃ Perovskite Solar Cells

早大理工¹, 桐蔭横浜大²

○(M2) 岸 絢那¹, 和田 僚平¹, 柴山 直之², 池上 和志², 宮坂 力², 山本 知之¹

Waseda Univ.¹, Toin Univ. of Yokohama², °Ayana Kishi¹, Ryohei Wada¹, Naoyuki Shibayama²,

Masashi Ikegami², Tsutomu Miyasaka², Tomoyuki Yamamoto¹

E-mail: ayana.kishi@toki.waseda.jp

【背景】

ペロブスカイト太陽電池は、低コストや柔軟性といった長所から次世代太陽電池として注目されており、近年ではそのエネルギー変換効率は従来の Si 型太陽電池に匹敵する水準に到達している[1]。FAPbI₃ (FA⁺ = CH(NH₂)₂⁺) は従来の吸光材料よりも耐熱性と広い吸収波長範囲を持つことから特に有望な材料として期待されているが、室温大気中においては不安定であり、これが実用化における大きな課題となっている。先行研究では、塩化プロピルアンモニウム (PACl) を添加することで、FAPbI₃太陽電池の安定性と効率の両方が大幅に向上すると報告されており、これは疎水性を高めることで加水分解が抑制されるためと考えられている[2]。この知見をもとに、本研究では、PACl よりも更に高い疎水性を持つイソブチルアンモニウム (iBACl) を添加剤として用いることにより、FAPbI₃太陽電池の安定性および光電変換効率の向上を目指し、その作製と評価を行った。

【実験方法】

電子輸送層を成膜した ITO 基板上に、iBACl 添加または非添加の FAPbI₃前駆体溶液をスピンドットし製膜した。X線回折 (XRD) 測定により、作製した薄膜の相同定を行うとともに、結晶の配向性と安定性を評価した。紫外可視吸収分光法(UV-vis)を用いて、ペロブスカイト結晶の吸光度とバンドギャップを算出した。上記の成膜過程に加えて、ホール輸送層と金電極を形成して太陽電池デバイスを作製し、擬似太陽照射条件における光電変換効率を評価した。

【実験結果】

XRD による解析では、iBACl 添加により結晶が顕著に配向していることが確認された。また、XRD パターンの時間変化を見ると、作製から 1 週間後、iBACl 非添加の試料では光不活性相に由来するピークが出現したが、iBACl 添加試料ではこのような相転移はほとんど見られず、iBACl が結晶の長期安定性を高めることが示唆された。紫外可視吸収測定では、iBACl 添加によるバンドギャップの変化はほとんど見られなかったものの、吸光度が大幅に向上した。擬似太陽光照射下での電流電圧測定結果では、iBACl 添加によって、短絡光電流密度 (J_{sc}) と開回路電圧 (V_{oc}) が共に向上した[FIG. 1]。その結果、エネルギー変換効率 (PCE) において、平均効率は 11.6 % から 15.1 % に、最大効率は 13.2 % から 16.3 % に向上した[FIG. 2]。以上の結果から、iBACl の添加は FAPbI₃ の結晶の長期安定性と光電変換性能向上の両面で有効であることが確認された。

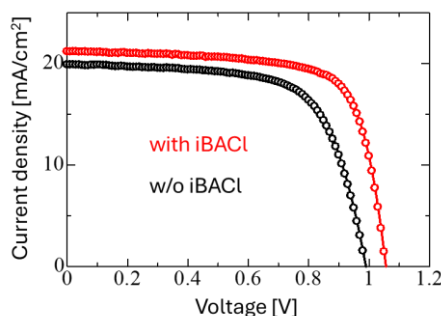


FIG. 1 Observed I-V curves

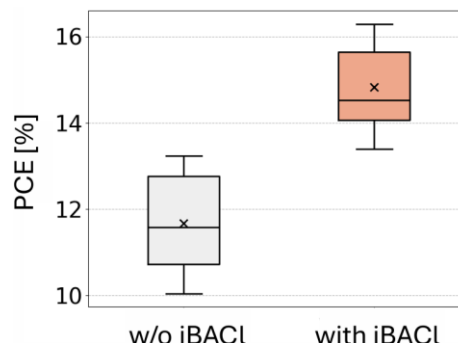


FIG. 2 Observed photo conversion efficiency

【参考文献】

- [1] NREL, "Best Research-Cell Efficiency Chart," <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed May 25, 2025).
 [2] Y. Zhang et al., Adv. Energy Mater., 11, 2102538 (2021).

酸化物ナノ粒子の粒子サイズがペロブスカイト太陽電池の特性に与える影響

Effect of oxide nanoparticle size on the properties of perovskite solar cells

桐蔭横浜大 柴山 直之

Toin University of Yokohama, Naoyuki Shibayama

E-mail: shibayama@toin.ac.jp

[序論]

ペロブスカイト太陽電池は、低温プロセスで作製できるうえ光電変換効率が高く、次世代型太陽電池として注目されている。光吸収層であるペロブスカイト層の上下に正孔輸送層 (HTL) や電子輸送層 (ETL) を設けることで電荷分離を効率的に行い、高い性能を達成している。しかし、電子/正孔輸送層の成膜には耐久性、成膜自由度や電気特性に関する制約が多く、特にフレキシブル基材への適用は大きな障壁となっており、実用化に向けた大きなボトルネックとなっている。

とりわけ、透明導電性基板上に用いられる SnOx や NiOx などの酸化物半導体材料については、粒子径などの構造的特徴に関してあまり注目されてこなかった。本研究では、これらの酸化物ナノ粒子の粒径や形態を精密に制御しながら合成を行った。合成したナノ粒子を電荷輸送層に応用し、ペロブスカイト太陽電池を作製することで、その性能への影響を検討した。

[結果と考察]

図 1 に、作製したペロブスカイト太陽電池の断面および $J-V$ カーブの一例を示す。本発表では、酸化物ナノ粒子の膜厚や粒子サイズを系統的に変化させて検討した結果について紹介する。

また、今回合成した SnOx を用いて作製したペロブスカイト太陽電池は、市販の Alfa Aesar 社製 SnOx コロイドナノ粒子を用いた場合を上回る特性を示し、量産化に向けた実用性の検証にもつながる有望な成果が得られた。

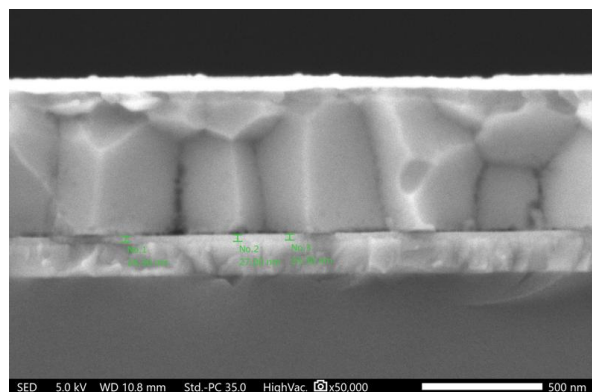


図 1 作製したペロブスカイト太陽電池の断面 SEM

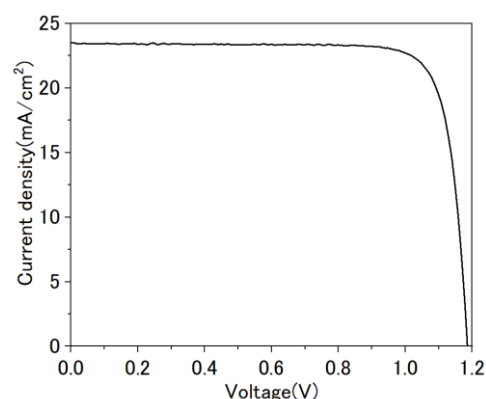


図 2 $J-V$ カーブ

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

[7a-N306-1~9] 12.6 ナノバイオテクノロジー

[7a-N306-1]

マルチアレイプラズモニックチップによる光化学反応促進を利用した蛍光標識タンパク質の定量検出

○谷口 萌衣¹、浅野 恭平¹、名和 靖矩¹、田中 睦生²、田和 圭子¹ (1.関西学院大 院理工、2.埼玉工業大)

[7a-N306-2]

プラズモニックチップ上に調製した異なる捕捉界面による単一エキソソーム分析

○岩村 樹¹、富上 眞¹、重藤 元²、山村 昌平²、名和 靖矩¹、田和 圭子¹ (1.関西学院大 院理工、2.産総研 健康医工学)

[7a-N306-3]

生体試料の高感度蛍光計測のための二次元アレイ型プラズモニックチップの調製

清水 淳史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 院理工、2.産総研 健康医工学)

[7a-N306-4]

プラズモン増強電気化学発光を用いた高感度バイオセンシング

○(M1)井上 史也¹、シャルマ アビナブ¹、田中 拓男^{1,2}、矢野 隆章^{1,2} (1.徳島大pLED、2.理研)

[7a-N306-5]

トリアシルグリセロール液滴とコレステロールエステル液滴の巨大ベシクルへの導入：膜相分離の影響

○片岡 知歩¹、宋 静文¹、川上 亘作^{1,2} (1.NIMS、2.筑波大院)

[7a-N306-6]

Asolectin支持脂質二重膜内のイオン誘起ドメイン形成

○田中 緋郎¹、坂東 樹里¹、加納 花菜¹、手老 龍吾¹ (1.豊橋技科大)

[7a-N306-7]

Co²⁺による中性リン脂質二重膜への可逆的な孔形成○黒田 真紀¹、手老 龍吾¹ (1.豊橋技科大)

[7a-N306-8]

脂質二分子膜の油含有量による膜流動性の変化

○本川 茉奈¹、部家 彰¹、住友 弘二¹ (1.兵庫県立大工)

[7a-N306-9]

人工細胞膜側方電圧印加デバイスの長寿命化プロセス開発

○辻口 丈^{1,2}、野本 達也^{1,2}、太田 光樹^{1,2}、小宮 麻希²、戸澤 譲³、平野 愛弓^{1,2} (1.東北大院医工、2.東北大通研、3.埼玉大院理工)

マルチアレイプラズモニックチップによる光化学反応促進を利用した 蛍光標識タンパク質の定量検出

Sensitive detection of Biotin-Avidin interaction using a plasmonic multi-array with
capture molecule by photochemical reaction

関西学院大 院理工¹, 埼玉工業大学² ○(M1)谷口 萌衣¹, (M2)浅野 恭平¹, 名和 靖矩¹,
田中 睦生², 田和圭子¹

Kwansei Gakuinn Univ.¹, Saitama Institute of Technology², °Moe Taniguchi¹, Kyohei Asano¹,
Yasunori Nawa¹, Mutuo Tanaka², Keiko Tawa¹

E-mail: ktawa@kwansei.ac.jp

プラズモニックチップは金属で覆われた波長サイズの構造を持つ基板で、表面プラズモン共鳴による電場増強が生じる。光応答性分子(4-((2-formyl-3-methyl phenyl)thio)benzoic acid) (B-O-MBA)を修飾したプラズモニックチップに可視光を照射すると、プラズモン構造上の照射エリアのみ中間体の生成が促進され、高密度にマレイミド基を持つ分子と結合する。このプラズモニックチップによる光化学反応の促進と蛍光増強を用いてマルチアレイ型の高感度バイオセンサーの構築を目指した。本研究では、B-O-MBA 中間体にビオチン-マレイミドを結合させて捕捉界面を形成し、Cy5 標識ストレプトアビジン(Cy5-SA)の蛍光像観察によりビオチン-アビジン相互作用を評価した。

洗浄カバーガラスにピッチ 480 nm、直径 20 μ m の同心円状 (ブルズアイ型) アレイのレプリカを光ナノインプリント法により調製した。この基板に RF スパッタ法で Ti、Ag(膜厚 50nm)、Ti、ZnO、SiO₂(膜厚 20nm)を成膜してプラズモニックチップを作製した後、表面をアミノ化した。イェロールームで B-OMBA をアミド結合でチップに修飾し、正倒立顕微鏡を用いて基板の裏面から水銀ランプ光($\lambda = 414 \pm 23$ nm)を 100 倍対物レンズで照射し B-O-MBA 中間体を形成した。そこに、10 nM のビオチン-マレイミドを加え照射エリア内にビオチンを修飾した。その後、10 pM～10nM に調製された Cy5-SA 溶液を加えて、これらの蛍光像を正倒立蛍光顕微鏡で観察した。

蛍光像解析より、反応促進率はおおよそ 2 倍、プラズモニックチップ増強度はおおよそ 10 倍で、合計 20 倍の蛍光増強センサープラットフォームを構築できたことが示された。検出限界の評価では、プラズモニック構造外では到達できなかった 10 pM まで検出することができた。さらに、1 枚のプラズモニックチップ内で照射スポットごとに濃度が異なる Cy5-SA の結合量を評価することができ、マルチアレイ化の実行もできた。

【謝辞】 光硬化性樹脂を提供頂いた東洋合成株式会社様に感謝いたします。

Reference

1) K.Mizutani, et al., *J.Photochem.Photobiolo. A: Chemistry*. 433, 114177(2022).

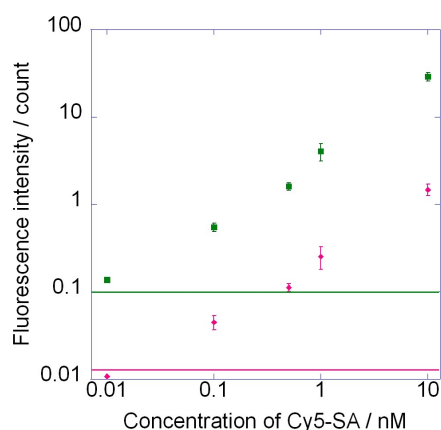


Figure 1. Calibration curves of Cy5-SA in the range of 10 pM-10 nM: ■:in plasmonic pattern, ◆:out of pattern. Lines correspond to limit of detection.

プラズモニックチップ上に調製した異なる捕捉界面による 単一エキソソーム分析

Analysis of a Single Extracellular Vesicles with Different Capture Interfaces on the Plasmonic Chip

関西学院大 院理工¹ 産総研 健康医工学²

○岩村 樹¹, 富上 眞¹, 重藤 元², 山村 昌平², 名和 靖矩¹, 田和 圭子¹

Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University¹, HMRI, AIST²

○Tatsuki Iwamura¹, Makoto Tokami¹, Hajime Shigeto², Shohei Yamamura², Yasunori Nawa¹,
Keiko Tawa¹, E-mail: ktawa@kwansei.ac.jp

直径 100 nm 程度の細胞外小胞体エキソソーム(Ev)は細胞間を移動して情報を伝達し、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、将来罹患する疾病の予測に利用できると考えられている。一般的にその小ささから光学顕微鏡で単一 Ev を観察することは困難であったが、当研究室では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による蛍光増強を用いて、蛍光標識した単一 Ev をサンドイッチアッセイによって輝点として検出してきた [1]。本研究では、二種類の捕捉抗体によって正常細胞由来の Ev または培養中の乳がん細胞から分泌された Ev の膜タンパク質を分析した。

ピッチ 480 nm の同心円周期構造アレイをもつプラズモニックチップレプリカは UV ナノインプリント法で作製し、その後、RF スパッタリング法で、膜厚 50 nm の Ag と 20 nm の SiO₂ を成膜してプラズモニックチップを作製した。アミノ化したチップ表面に NHS-PEG-NHS cross-linker の片末端を結合し、もう一方の末端に Ev 捕捉抗体(Anti-CD326 抗体あるいは Anti-CD63 抗体)を結合して捕捉界面を調製した(Fig.1)。そこへ正常細胞由来の Ev 溶液または培養乳がん細胞 MCF-7 から分泌された Ev が含まれている培地を加え、最後に蛍光標識 APC Anti-CD9 検出抗体を加えた。また、Ev 溶液を加えず蛍光標識検出抗体のみを加えた系をコントロール実験とした。単一 Ev 検出は水銀ランプ、EM-CCD カメラ、対物レンズ 100 倍 (開口数 0.95)と Cy5 フィルターを装備した透過型正倒立蛍光顕微鏡による輝点観察で評価された(Fig. 2)。

コントロール溶液では Ev に帰属される輝点はほぼ 0 個であったが、正常細胞由来 Ev でも乳がん細胞由来 Ev でも各捕捉抗体に対する Ev の定量評価ができた。また乳がん細胞由来の Ev 検出では、細胞培養日数に依存した Ev 分泌も確認できた。

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。

Reference [1] K, Fukutomi, et al. *ACS Omega*, **2024**, 9, 44396–44406.

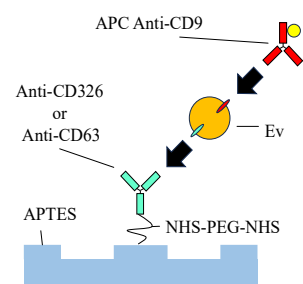


Figure 1. Ev detection assay

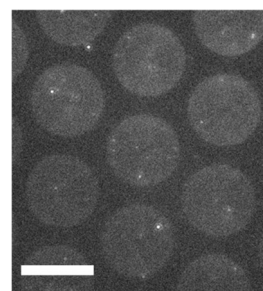


Figure 2. Fluorescent image of bright spots assigned to Ev. Bar corresponds to 20 μ m.

生体試料の高感度蛍光計測のための 二次元アレイ型プラズモニクチップの調製

Preparation of 2D array plasmonic chip for high-sensitivity fluorescence measurement of biological sample

関西学院大 院理工¹, 産総研 健康医工学², (M)清水 淳史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 University¹, HMRI, AIST²

E-mail: ktawa@kwansei.ac.jp

生体試料の蛍光顕微鏡イメージングは、特定の生体分子を標識することでその動態を可視化できるため、生体機能の理解に有用である。高感度・高速観察を目指して、我々は格子結合型表面プラズモン共鳴 (Grating Coupled Surface Plasmon Resonance: GC-SPR)を利用した蛍光を増強する銀コート周期構造基板=プラズモニクチップを開発してきた。励起光および蛍光をそれぞれ表面プラズモンポラリトンと結合させることで、大きな増強効果を得ることができる。これまでにプラズモニクチップを用いることで基板表面に捕捉した腫瘍マーカーや生活習慣病マーカー、エキソソームの高感度検出や、乳がん細胞の高感度マルチカラー観察を行ってきた。しかし正立顕微鏡下での応用が主であり、倒立顕微鏡での観察は困難であった。そこで本研究では、倒立落射蛍光観察が可能な、光透過性を有したプラズモニクチップ構造を検討した。

本研究では、構造周期に対して溝が深い、高アスペクト比を有するプラズモニク構造に注目し、深さ 500 nm のディープホールアレイ型構造を採用した。ホール底面に金属薄膜が成膜されず、チップ表面にのみ成膜できれば、光透過性を改善できると考えた。周期構造は、光硬化性樹脂を用いて UV ナノインプリント法によりカバーガラス上に転写された。ホールの周期は 460 nm で六方格子状に配列された。転写した構造に Ti、Ag、Ti、SiO₂を rf-sputter 法で成膜した。それぞれの膜厚は<1 nm、50-60 nm、<1 nm、20 nm であった。増強度の評価には粒径がそれぞれ 1 μm 、0.2 μm である蛍光標識ナノ粒子(FluoSpheres™ Carboxylate-Modified Microspheres、F88116、F8807、Thermo Fisher Scientific Inc.)を使用した。また、細胞観察には APC-Epcam 抗体 (324208, BioLegend) で標識した乳がん細胞(MCF-7)を使用した。

図 1 に構造上に散布された粒径 0.2 μm の蛍光標識ナノ粒子の蛍光画像を示す。単一の粒子が十分な信号対雑音比(SNR)で鮮明に観察できることを確認した。従来型のプラズモニクチップと比較したところ、検出された蛍光強度がおおよそ 64 倍に向上していることが分かった。当日の発表では、細胞の蛍光観察結果についても報告する。

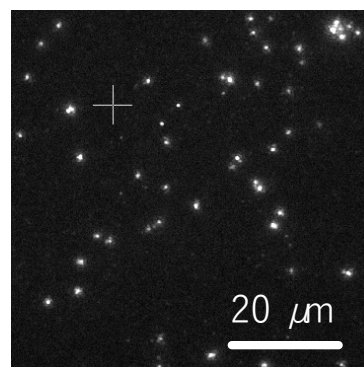


Figure 1. Fluorescence image of $\Phi 0.2 \mu\text{m}$ fluorescently labeled microspheres.

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。

プラズモン増強電気化学発光を用いた高感度バイオセンシング

Highly Sensitive Biosensing Using Plasmon-Enhanced Electrochemiluminescence

徳島大 pLED¹, 理研² ○(M1)井上 史也¹, Abhinav Sharma¹, 田中 拓男^{1,2}, 矢野 隆章^{1,2}

Tokushima Univ.¹, RIKEN.², °Fumiya Inoue¹, Abhinav Sharma¹, Takuo Tanaka^{1,2}, Taka-aki Yano^{1,2}

E-mail: yano.takaaki@tokushima-u.ac.jp

近年、疾患の早期発見や医療予防の進展に向けて、電気化学発光 (Electrochemiluminescence: ECL) を用いたバイオセンシングが注目を集めている。ECL は電気化学反応で生成された中間体同士の電子移動により光を放出する現象で、励起光を必要としない。そのため、低バックグラウンドで高感度な測定が可能である。最近では、局在表面プラズモン効果を利用することで ECL 信号を増強し、より高感度な測定を実現するアプローチが注目されている。本研究では、金属ナノギャップを用いた ECL 増強による高感度バイオセンサーを実現した。

本実験ではまず、金属ナノ構造を ITO 電極上に形成し、ルテニウム錯体（発光波長 620 nm）を含む電解液中で電位を掃引して ECL スペクトルを測定した (Fig. 1a)。局在表面プラズモン共鳴波長 (~620 nm) と ECL 発光波長を一致させることによって、金属ナノ構造を持たない電極に比べて著しい ECL 増強が確認された。

さらに、抗原抗体反応を利用したプラズモン増強 ECL バイオセンシングを実現した。Fig. 1b に示すように、一次抗体を固定化した金基板と、二次抗体およびルテニウム錯体を修飾した金ナノ粒子を組み合わせることで、抗原が両者のナノギャップに挟み込まれる構造を形成した。ギャップモードプラズモンが ECL を強く増強し、特に共鳴波長と発光波長が一致する場合に検出感度が大幅に向上することを明らかにした。詳細は当日の発表で議論する。

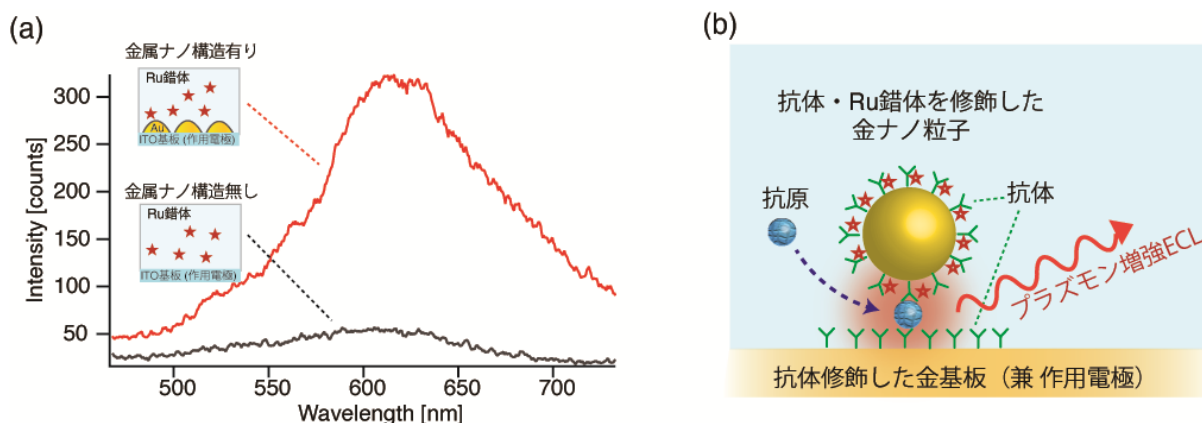


Figure 1 (a) ECL spectra measured with and without gold nanostructures on ITO substrate. (b) Plasmon-enhanced ECL biosensing system based on antigen–antibody interactions. Gold nanoparticles functionalized with secondary antibodies and Ru(bpy)₃²⁺ are coupled to a gold substrate modified with primary antibodies via the target antigen, forming a nanogap that supports gap-mode plasmon resonance and enhances ECL emission.

トリアシルグリセロール液滴とコレステロールエステル液滴の 巨大ベシクルへの導入：膜相分離の影響

Incorporation of Triacylglycerol and Cholesteryl Ester Droplets in Giant Unilamellar Vesicles: Effect of Bilayer Phase Separation

NIMS¹, 筑波大院² °片岡 知歩¹, 宋 静文¹, 川上 亘作^{1,2}

NIMS¹, Univ. Tsukuba², °Chiho Kataoka¹, Jingwen Song¹, Kohsaku Kawakami^{1,2}

E-mail: kataoka.chiho@nims.go.jp

細胞小器官である脂肪滴は、リン脂質単分子膜で覆われた油滴であり、油の主要成分はトリアシルグリセロール (TAG) とコレステロールエステル (CE) である。脂肪滴の形成過程において、油滴を挟んだリン脂質二分子膜の構造が生じるが、このような膜構造の性質はよく理解されていない。そこで以前に、基板支持脂質膜や巨大ベシクルに TAG 液滴を導入し、膜と液滴の性質を研究した [1,2]。これらの研究では、相分離のない一様なリン脂質二分子膜を用いた。本研究では、相分離した巨大ベシクルに TAG 液滴と CE 液滴を導入し、液滴導入と相分離の関係を調べた[3]。

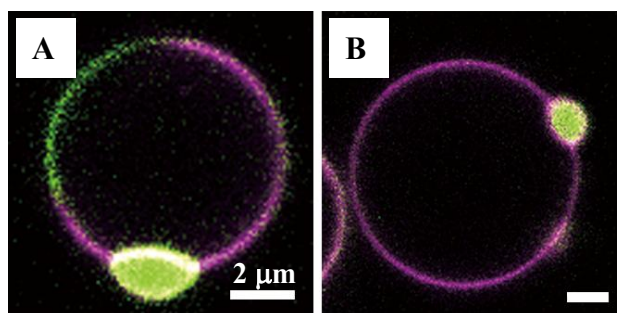


図1 Triolein 液滴 (A) および cholesteryl arachidonate 液滴 (B) を取り込んだベシクルの蛍光像。Texas Red-DHPE (マゼンタ)、NBD-DPPE (緑)、TopFluor-TAG (緑)、BODIPY (緑)。

巨大ベシクルは、DOPC/DPPC/cholesterol (3:3:2) の脂質組成で作製した。この膜は、liquid-ordered (Lo) 相と liquid-disordered (Ld) 相に分離する。TAG には triolein, trilinolein, trimyristolein, tricosenoin を使用し、CE には cholesteryl arachidonate を用いた。これらの TAG と CE は、室温で液体である。TAG 液滴の導入後、ベシクルは膜相分離の状態を維持することが分かった (図 1 A)。また、TAG 液滴は Ld 相に優先的に取り込まれることも分かった (図 1 A)。そこで、Ld 相への優先的分配の原因を調べるため、TAG/水界面の界面張力と脂質一分子面積との関係を調べた。その結果、cholesterol < DPPC < DOPC の順に、TAG/水界面がより安定化することが分かった。従って TAG 液滴は、DOPC の含有量が多くより界面が安定化される Ld 相に、優先的に分配される、と考えられる。また、ベシクルに cholesteryl arachidonate 液滴を導入した場合、蛍光像において、相分離構造が消失した (図 1 B)。CE 分子が二分子膜内を拡散し、相分離を妨げたと考えられる。

文献 [1] C. Kataoka-Hamai and K. Kawakami, *Langmuir* 39 (2023) 10001–10010.

[2] C. Kataoka-Hamai, *Biophys. J.* 123 (2024) 1857–1868.

[3] C. Kataoka-Hamai, J. Song, and K. Kawakami, *Langmuir* 41 (2025) 6113–6123.

謝辞 本研究は JSPS 科研費 22K05179 の助成を受けたものです。

Asolectin 支持脂質二重膜内のイオン誘起ドメイン形成 Ion-induced domain formation in asolectin supported lipid bilayers

豊橋技科大¹,[○]田中 緋郎¹, 坂東 樹里¹, 加納 花菜¹, 手老 龍吾¹

Toyohashi Univ.Tech.¹,[○]Hiro Tanaka¹, Juri Bando¹, Hana Kano¹, Ryugo Tero¹

E-mail: tanaka.hiro.hq@tut.jp, tero@tut.jp

細胞膜は脂質二重膜を基本構造とし、細胞内外での物質輸送やシグナル伝達を行う反応場として働く。脂質二重膜は膜タンパク質の構造や機能を保つ役割を持ち、膜内ドメイン・クラスターの形成による局所的な脂質組成や粘弾性などの物理的・化学的性質が膜タンパク質の活性に影響を与える。Asolectin は大豆から粗精製した多成分混合脂質であるグリセロリン脂質の phosphatidylcholine, phosphatidylethanolamine, phosphatidylinositol (PI)をおよそ等量ずつ含み、膜タンパク質の無細胞合成や機能解析に広く用いられている。本研究では、asolectin の支持脂質二重膜(SLB)において水相中のイオンにより誘起されるドメイン形成現象について報告する。このドメイン形成について、面積率のイオン種依存性を調べた。

Asolectin と蛍光標識脂質を混合して調製した脂質フィルムに、短鎖リン脂質である 1,2-dihexanoyl-sn-glycerol-3-phosphocholine を添加した緩衝液(K-buffer: KCl 120 mM, HEPES 10 mM/KOH [pH 7.2])を加えて超音波処理することで、バイセル懸濁液を調製した。この懸濁液中でマイカ基板を incubation した後に、K-buffer で置換洗浄することで余剰のバイセルを除去した。液相を Na-buffer (NaCl 120 mM, HEPES 10 mM/NaOH [pH 7.2])および Ca^{2+} または Mg^{2+} を含む K-buffer, Na-buffer で置換し、それぞれの緩衝液中で蛍光顕微鏡観察を行った。ドメイン面積率の解析には ImageJ を用いた。

K-buffer を用いて作製した asolectin-SLB は試料全体ではほぼ均一な蛍光強度を示したのに対し、Na-buffer で置換すると暗い領域が現れた(Fig.1)。この暗領域は、周囲より暗いながらも、SLB 内の欠陥よりも高い蛍光強度を持っていたことから、膜内に形成された脂質ドメインであることが示された。このドメインの面積率は、 Mg^{2+} および Ca^{2+} の添加によって増加した。負に帯電した脂質を含む脂質二重膜中において、二価カチオンが相分離を引き起こすことは知られている。しかし、 K^+ と Na^+ のような一価カチオンの交換によって誘起される脂質二重膜内のドメイン形成(Fig.1)は、新規な現象である。 Ca^{2+} は、PI を含む脂質ベシクルの相分離や凝集を引き起こす^[1]。本研究で観察された Mg^{2+} と Ca^{2+} の添加によるドメイン面積率の増大は、二価カチオンによる PI のヘッドグループへの架橋効果が影響していると考えられる。

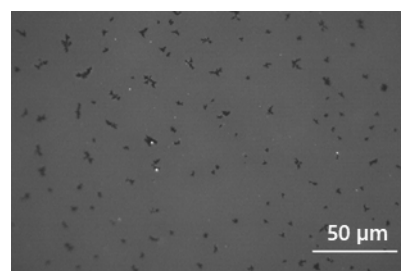


Fig.1. A fluorescence image of the asolectin SLB observed in Na-buffer.

[1] K. Ohki, et al., Biochim. Biophys. Acta - Biomembr. 1981, 644, 165.

Co²⁺による中性リン脂質二重膜への可逆的な孔形成

Reversible pore formation in neutral phospholipid bilayers by Co²⁺

豊橋技科大¹ ○(M1)黒田 真紀¹, 手老 龍吾¹

Toyohashi Univ. Tech.¹, ○(M1) Maki Kuroda¹, Ryugo Tero¹,

E-mail: kuroda.maki.po@tut.jp, tero@tut.jp

細胞膜は細胞の最外層に存在し、細胞内外を隔てていることに加え、物質輸送や情報伝達などの反応場として生体の生命維持に重要な役割を果たしている。その基本骨格は脂質二重膜であり、その構造や物性が膜を介した物質の輸送反応の効率を決める要因となっている。細胞膜への化学物質や薬剤等の影響を調べるために、支持脂質二重膜(supported lipid bilayer: SLB)や脂質ベシクルなどの人工脂質二重膜系が用いられている。

Co²⁺は、蛍光消光材として人工脂質二重膜系での研究に古くから用いられている。本研究では、中性リン脂質である 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DOPC)の SLB に、Co²⁺を特定の条件で添加することで微小孔が形成される現象を見出した。負電荷脂質を含む二重膜では二価カチオンの添加によりドメイン形成や孔形成などが起きることが報告されている。しかし、電気的に中性な脂質からなる二重膜への Co²⁺添加による孔形成は新しい現象である。本研究では、Co²⁺が電気的に中性な DOPC-SLB の構造変化を誘起するメカニズムを解明することを目指し、DOPC-SLB への孔形成の Co²⁺濃度依存性を蛍光顕微鏡観察により詳細に調べた。

DOPC と蛍光標識脂質 (Rb-DPPE)を 100:2 (モル比) で混合して調製した乾燥脂質フィルムに、緩衝液(100 mM KCl, 25 mM HEPES/ KOH [pH 7.4])を加えて攪拌および超音波処理を行い、ベシクル懸濁液を調製した。この懸濁液を用いて、piranha 洗浄した熱酸化 SiO₂/Si 基板上に、ベシクル融合法により SLB を作製した。CoCl₂・6H₂O を添加した[Co²⁺]=1–50 mM の Co²⁺含有緩衝液で SLB 上の水相を置換し、異なる[Co²⁺]下での SLB につい

て、蛍光顕微鏡観察および光褪色後蛍光回復(fluorescence recovery after photobleaching: FRAP)観察を行った。

Co²⁺非存在下で作製した DOPC-SLB の蛍光顕微鏡観察では、試料表面全体で均一な蛍光強度が得られた。FRAP 観察では褪色領域の蛍光強度が回復したことから、基板上に連続的で流動性のある SLB が形成されたことが示された。この DOPC-SLB に Co²⁺を添加すると、[Co²⁺]=1 mM では SLB の構造的な変化はなく、[Co²⁺]=5 mM で直径 1–5 μm 程度の暗点が生じた(Fig. 1, 赤丸)。暗点の数は[Co²⁺]=5–10 mM の範囲で[Co²⁺]とともに増加し、[Co²⁺]≥15 mM では大きな変化は見られなかった。暗点が存在する領域で FRAP を行くと蛍光の回復が遅く、膜全体としての流動性が低下していたが、暗点の蛍光強度や形状には変化がなかったことから、この暗点は SLB 内に生じた孔であると考えられる。また、Co²⁺を含まない緩衝液で置換洗浄することで溶液中から Co²⁺を取り除くと、暗点は消失した。暗点消失後の FRAP で流動性も回復していたことから、Co²⁺による孔形成は可逆的であると考えられる。

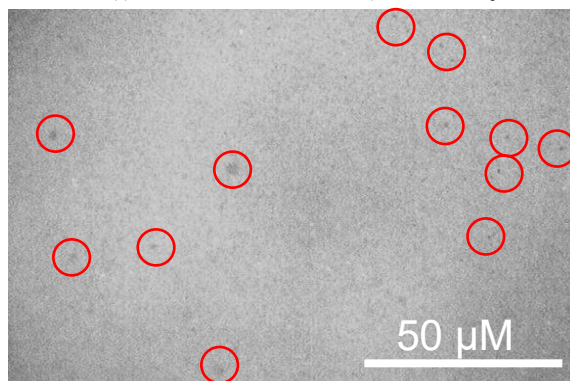


Fig. 1. A fluorescence image of DOPC-SLB in the presence of [Co²⁺]=5 mM. Red circles indicate the dark spots appeared after Co²⁺ addition.

脂質二分子膜の油含有量による膜流動性の変化

Effect of oil content on the fluidity of lipid bilayers

兵庫県立大工, °本川 茉奈, 部家 彰, 住友 弘二

University of Hyogo, °Mana Honkawa, Akira Heya, Koji Sumitomo

E-mail: ma.honkawa@gmail.com

巨大ベシクル(GUV)は、サイズや構造が細胞と同程度であることから細胞モデルとして注目され、膜タンパク質の機能解明や分子センサーへの応用が期待されている。GUV 作製方法には様々あり、油水界面通過法は目的の水溶液を GUV に内包できる方法である。しかし、作製過程で脂質二分子膜内に油が残留し、脂質二分子膜の特性や膜タンパク質の機能に影響を与えてしまう可能性がある。これまで、脂質二分子膜内に残留した油の存在位置は分子構造によって異なり、油の種類が膜流動性に異なる影響を与えることを明らかにした¹⁾。本研究では、最低限の構成物質で GUV の作製が可能な Electroformation 法に、任意の割合で油を導入することで脂質二分子膜に含有される油の定量化を行い、油が膜流動性へ与える影響について光退色後蛍光回復法(FRAP 法)を用いて調査した。

直鎖アルカンであるヘキサデカン($C_{16}H_{34}$)を用いて油水界面通過法、Electroformation 法によって GUV を作製した。各 GUV の FRAP 結果を Fig.1、それより求めた拡散係数の平均値を Table.1 に示す。脂質二分子膜内に油が入ることによる脂質分子の流動性促進は、Electroformation 法のヘキサデカン含有量 5 mol%では 0 mol%と比較して拡散係数が増加したことから確認された。今後は、膜流動性のヘキサデカン含有割合依存性を計測することで、油水界面通過法で作製した脂質二分子膜の含有量を見積もると共にその流動性促進メカニズムを検討する。また、表面修飾基板上でも評価を行うことで、表面電荷等の膜特性に与える影響についての評価も報告する。

1) 本川他：2025 年 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 17p-K402-7

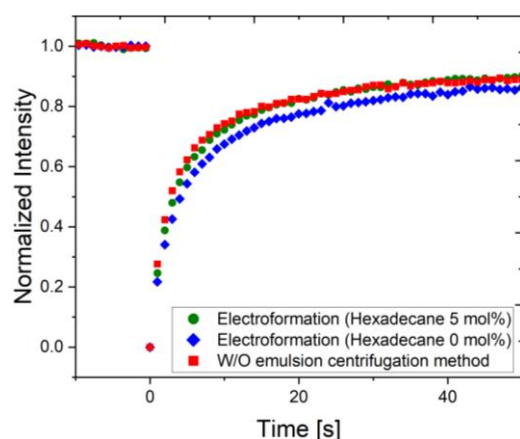


Fig.1 Fluorescence recovery curves in supported lipid bilayers formed by rupturing each GUV on a SiO_2 substrate.

Table.1 Diffusion coefficient (mean $\pm$ SD) of GUVs prepared under each condition.

Method	Diffusion coefficient [$\mu m^2/s$]
Electroformation method (Hexadecane 5 mol%)	2.73 ± 0.15
Electroformation method (Hexadecane 0 mol%)	2.28 ± 0.19
W/O emulsion centrifugation method	3.45 ± 0.45

人工細胞膜側方電圧印加デバイスの長寿命化プロセス開発

Development of a fabrication process for highly durable devices to apply horizontal voltage to artificial lipid bilayer membranes

東北大院医工¹, 東北大通研², 埼玉大院理工³

○辻口 丈^{1,2}, 野本 達也^{1,2}, 太田 光樹^{1,2}, 小宮 麻希², 戸澤 譲³, 平野 愛弓^{1,2}

Grad. Sch. Biomed. Eng., Tohoku Univ.¹, RIEC, Tohoku Univ.², Grad. Sch. Eng., Saitama Univ.³

Jo Tsujiguchi^{1,2}, Tatsuya Nomoto^{1,2}, Kouki Ohta^{1,2}, Maki Komiya², Yuzuru Tozawa³,

Ayumi Hirano-Iwata^{1,2}

E-mail: tsujiguchi.jo.q1@dc.tohoku.ac.jp

【背景】我々は、従来の膜間電圧に加えて側方電圧を印加可能な人工細胞膜システムを新たに開発し、このシステムを用いて、側方電圧が低活性なヒト由来電圧依存性 Na イオンチャネルの活性向上に寄与できることを先行研究において報告した^[1]。この結果は、測定が困難な不活性化しやすいイオンチャネルの活性を向上させるための重要な新規パラメーターとして、側方電圧が有用である可能性が示唆された。しかし、電極の寿命が短く、側方電圧印加デバイスの作製における歩留まりの低さが、側方電圧に基づくイオンチャネルの新たな機能解析システムの確立における大きな障壁となっている。電極寿命は電極材料(Ti)の酸化により約 30 分と短く、作製歩留まりは絶縁層である SiO₂ 層のクラックにより 10%以下であった。本研究では、電極金属として Au、フレキシブル絶縁層として CYTOP 樹脂を用いることで、より長寿命で安定したデバイスの高効率作製プロセスの開発を目指した。

【方法】テフロンフィルムに電気スパークにより微細孔(ϕ : 110-180 μ m)を形成した。そこに、電極パターンを有する Ni マスクを被覆し、Ti を密着層として Ti/Au/Ti 薄膜をスパッタすることでフィルム上に Au 電極を形成した。そして、Ti 薄膜と絶縁層の密着性向上のためアッシング及び APTES を用いたシラン化処理を行った。次に、側方電圧源の接続端である電極接触領域を除いたテフロンフィルム部位を CYTOP (CTL-109AE) に浸漬し、ディップコーターで 1.2 mm/s の速度で引き上げ、焼成することで絶縁層を形成した。製造したデバイスの電気的特性を評価するため、電極間の抵抗と、側方電圧印加時の電極接続端の接触抵抗の経時変化を測定した。さらに、ヒト Na イオンチャネルに対する膜側方電圧印加の効果をチャネル電流値から評価した。

【結果】製造したデバイスの電極寿命を調査するため、デバイスに側方電圧を一定時間印加した後、接触抵抗の測定を行った。その結果、側方電圧を 24 時間以上印加しても接触抵抗は膜側方電圧印加実験に使用可能な 1 k Ω 未満を維持した。また、バッファー中における Au 電極間の抵抗値を測定したところ、約 7 割が 100 G Ω を超えたことから、CYTOP 被膜が十分な絶縁性を有することが示された。また、新規プロセス方法で製造したデバイスを使用して、不活性化状態の Na チャネルに側方電圧を印加したところ、側方電圧によりチャネル機能が再活性化されることが観察された。膜側方電圧を導入したイオンチャネル機能解析システムを確立することで、イオンチャネルの新たな知見の発見と薬物発見に貢献するものと期待される。

[1] T. Ma et al., *Faraday Discussions*, 233, 244-256 (2022).

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

[7p-N306-1~15] 12.6 ナノバイオテクノロジー

[7p-N306-1]

レーザー分子線堆積DNA薄膜の物性制御に向けた基礎的検討

劉 帥¹、劉 博林¹、支 淵策²、楊 云皓²、村田 朋大³、Shen Xuechen³、南 皓輔⁴、山崎 智彦⁴、佐藤 知正²、鯉沼 秀臣⁵、有賀 克彦⁴、○松木 伸行^{1,2} (1.神奈川大院工、2.神奈川大工、3.東大院新領域、4.物材機構、5.SCT (株))

[7p-N306-2]

温度応答性分子を用いた集光レーザービーム誘起加熱の定量計測と分子凝集制御

○(M2)川浪 礼士¹、松崎 賢寿¹、森本 展行²、松浦 友亮³、吉川 洋史¹ (1.阪大院工、2.島根大自然科学、3.科学大地球生命)

[7p-N306-3]

集光レーザービームによる生体分子濃縮の時空間制御と酵素反応系への応用

○藤田 萌々香¹、松元 脩真¹、白田 廉¹、深澤 元喜²、松崎 賢寿¹、築地 真也³、松浦 友亮⁴、吉川 洋史¹ (1.阪大院工、2.科学大生命理工、3.名工大生命応化、4.科学大地球生命研)

[7p-N306-4]

中赤外パルスレーザーを用いた無細胞系と細胞系GFP合成と評価

○高山 有理人¹、菅原 隆世¹、羅 簡²、長尾 翌手可²、鈴木 勉²、山崎 洋人¹ (1.長岡技大工学専攻、2.東大化学生命工学専攻)

[7p-N306-5]

光ピンセットを用いたAMPA型グルタミン酸受容体分子の捕捉過程：レーザー照射時間依存性

○清家 知英¹、宮崎 達夢¹、谷本 泰士¹、増井 恭子¹、細川 千絵¹ (1.阪公大院理)

[7p-N306-6]

プラズモン誘起熱対流を用いた抗原抗体反応の迅速化

○(B)松浦 愛紗¹、シャルマ アビナブ¹、田中 拓男^{1,2}、矢野 隆章^{1,2} (1.徳島大pLED、2.理研)

[7p-N306-7]

Using the boundaries of ferroelectric domains as a potential virtual electrode for living cells

○ALEXIS BOROWIAK^{1,2}、YOHEI KONO^{1,2}、TAKESHI SHIMI^{1,2}、TAKESHI FUKUMA^{1,2} (1.Kanazawa Univ., 2.NanoLSI)

[7p-N306-8]

AFM探針修飾用DNAナノ四面体の機械特性評価

○(M2)築島 琢磨¹、小林 圭¹ (1.京都大工)

[7p-N306-9]

六方晶窒化ホウ素表面における2種類のペプチドの相分離型自己組織化

○(M1)小美野 天加瑠¹、早水 裕平¹ (1.東京科学大)

[7p-N306-10]

自己組織化ペプチド-Dps融合タンパク質による酸化鉄ナノ粒子作製と結晶化

○奥田 充宏^{1,2,3}、Gabriela Pretre^{2,3} (1.明治大学、2.CIC nanoGUNE、3.Komie Corp.)

[7p-N306-11]

生理的環境下での有機ナノ粒子の分散安定性におけるBSA添加効果

○砂田 明子¹、崎山 亮一¹、藤井 秀司^{1,2}、神村 共住^{1,3}、安國 良平¹ (1.大阪工大、2.大工大ナノ材研センター、3.阪大レーザー研)

[7p-N306-12]

細胞外小胞の形状分布と表面組成分布の相関性

○龍崎 奏¹、小本 祐貴²、今枝 佳祐¹、上野 貢生¹、谷口 正輝² (1.北大院理、2.阪大産研)

[7p-N306-13]

高分子溶媒下における幾何学的異方性を持つナノポア近傍でのDNAダイナミクス

○吉永 拓馬¹、加藤 直樹¹、畑野 優悟¹、守山 裕大^{1,2}、三井 敏之¹ (1.青学大理工、2.JST さきがけ)

[7p-N306-14]

ナノポア計測とペプチド核酸を用いたDNAストレージの開発

○(M2)土屋 渉¹、愛場 雄一郎²、山崎 洋人^{1,3} (1.長岡技大 工学専攻、2.名古屋大 理学研究科、3.長岡技大 機械系)

[7p-N306-15]

PDMS担持型SiNナノポアによる低ノイズ化

○畑下 晃也¹、山崎 洋人¹ (1.長岡技大)

レーザー分子線堆積 DNA 薄膜の物性制御に向けた基礎的検討 Fundamental Study on Property Control of DNA Thin Films Prepared via Laser Molecular Beam Deposition

神奈川大院工¹, 神奈川大工², 東大院新領域³, 物材機構⁴, SCT (株)⁵
劉 帥¹, 劉 博林¹, 支 淵策², 楊 云皓², 村田 朋大³, Xuechen Shen³,
南 皓輔⁴, 山崎 智彦⁴, 佐藤 知正², 鯉沼 秀臣⁵, 有賀 克彦^{3,4}, ○松木 伸行^{1,2}
Grad. Kanagawa Univ.¹, Kanagawa Univ.², The Univ. of Tokyo³, NIMS⁴, SCT Inc.⁵
Sui Liu¹, Hakurin Liu¹, Ensaku Shi², Unhao You², Tomohiro Murata³, Xuechen Shen³,
Kosuke Minami⁴, Tomohiko Yamazaki⁴, Tomomasa Sato², Hideomi Koinuma⁵
Katsuhiko Ariga^{3,4}, ○Nobuyuki Matsuki^{1,2}

E-mail: matsuki@kanagawa-u.ac.jp

【はじめに】デオキシリボ核酸 (DNA) は、その精緻な分子構造に起因する特異な機能性から、次世代のナノ機能材料として注目されている [1-3]. 我々はこれまでに、無機・有機ハイブリッド材料の積層が可能でレーザー分子線堆積法 (LMBD 法) を用いた DNA 薄膜の形成技術を構築し、その応用展開に取り組んできた [4]. 本研究では、DNA 原料に断片化処理を施すことで塩基鎖長に変化を与えた場合に、LMBD 法で製膜される DNA 薄膜の構造および電気特性にどのような影響が生じるかを基礎的に検討し、物性制御の可能性を評価した。

【実験方法】魚類抽出 DNA 溶液に対して超音波破碎による断片化処理を施した原料と未処理の原料をそれぞれ準備した。合成石英基板上に Au ギャップ電極を形成した基板を LMBD 装置内に設置し、対向配置した DNA 原料ターゲットへ、波長 532 nm, 出力 2.8 W, 繰り返し周波数 10 Hz の可視パルスレーザーを照射して薄膜を形成した。比較のため、同一原料を用いた Drop-cast 法による薄膜作製も併せて実施した。DNA 薄膜試料作製後、触針表面プロファイル測定による表面粗さ、フーリエ変換赤外分光スペクトル測定による分子結合構造評価、相対湿度制御電圧-電流測定による抵抗率の相対湿度依存性評価を行った。

【実験結果】LMBD-DNA 薄膜表面における平均二乗粗さ (RMS) は、原料に対して超音波破碎処理をしなかった試料においては平均 0.89 μm であったが、超音波破碎処理を施し断片化した試料においては平均 0.36 μm まで減少した。DNA 塩基鎖長の減少がドロップレット状堆積を緩和する傾向があることを示唆している。Fig. 1 に Drop-cast および LMBD により作製した DNA 薄膜における導電率の相対湿度依存性を

示す。Drop-cast DNA 薄膜においては相対湿度 (RH) 約 5~75% の範囲で 5 桁程度の顕著な抵抗率変化を示している。また、Unfrag. (鎖長非断片化) 膜に対して Frag. (鎖長断片化) 膜は全体的に約 1 桁程度の抵抗率低下を生じている。LMBD DNA 薄膜においては Unfrag. 膜において RH 約 40~70% の範囲で 4 桁程度の抵抗率変化を示したが、Frag. 膜では 2 桁程度の抵抗率変化にとどまった。以上の結果から、DNA 塩基鎖長の減少により抵抗率が低下する傾向があることがわかり、この特徴をデバイス特性の制御へ応用することも可能であると考えられる。

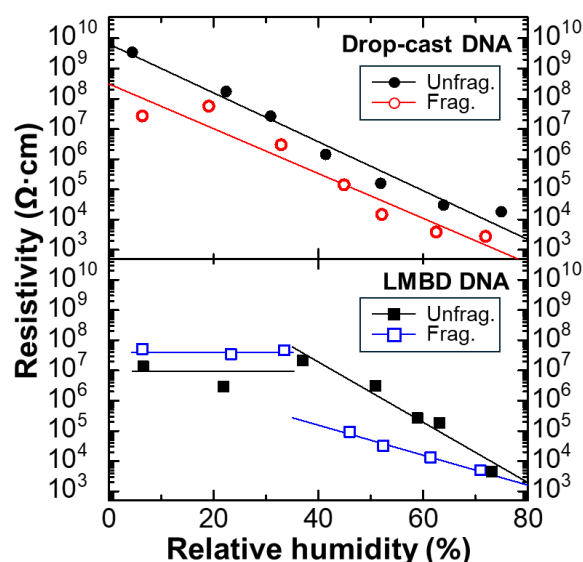


Fig. 1 Resistivity of DNA thin films prepared via Drop-cast and LMBD methods with unfragmented (Unfrag.) and fragmented (Frag.) DNA sources, plotted as a function of relative humidity.

- [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).

温度応答性分子を用いた集光レーザービーム誘起加熱の定量計測と分子凝集制御 "Quantitative measurement of focused laser beam-induced heating using a thermoresponsive molecule and molecular aggregation control "

阪大院工¹, 島根大自然科学², 科学大地球生命³

○(M2)川浪 礼士¹, 松崎 賢寿¹, 森本 展行², 松浦 友亮³, 吉川 洋史¹

Grad. Sch. Eng., Univ. Osaka¹, Grad. Sch. Natural Science and Technology, Shimane Univ.², ELSI, Science Tokyo³

○Reiji Kawanami¹, Takahisa Matsuzaki¹, Nobuyuki Morimoto², Tomoaki Matsuura³, Hiroshi Y. Yoshikawa¹

E-mail: r.kawanami@mp.ap.eng.osaka-u.ac.jp

【序論】高開口数の対物レンズを用いてレーザーを集光すると、集光領域方向に光圧(勾配力)が発生し、微小粒子を集光領域で捕捉・操作することができる。本技術はレーザー捕捉(光ピンセット)とも呼ばれ、近年では液中の分子やクラスターを集光領域に濃縮させることで、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)。一方、分子系の光捕捉には数ワット程度のレーザー出力が必要であり、物質による光吸収が微小であっても温度上昇の影響が完全には無視できないケースが多々ある。例えば蛍光相関分光法(FCS)を用いた先行研究では、レーザー捕捉で広く用いられる 1064 nm のレーザーを水に集光照射した場合、集光領域(直径約 1 μm)では 1 W あたり約 20 度程度の温度上昇が生じうることが報告されている(2)。しかしより幅広い空間・時間スケールでの温度上昇挙動の知見は不足しており、レーザー捕捉が誘起する分子濃縮現象の理解のためにはその定量評価が必要不可欠である。そこで本研究では温度応答性の発光や凝集挙動を示す分子群を用いて、レーザー捕捉における温度変化を定量評価した。

【実験】集光領域における温度の時空間挙動を調べるために、温度応答性の発光を示すタンパク質 (B-gTEMP) を用いた(3)。B-gTEMP は波長 495 nm に吸収ピークを有し、温度に依存して 517 nm と 581 nm の蛍光ピーク強度比が変化する。本実験では B-gTEMP 溶液にレーザー捕捉用光源である連続発振レーザー($\lambda = 1064 \text{ nm}$)を B-gTEMP 溶液の底面から高さ 65 μm の液中に照射し、波長 488 nm の青色レーザーで励起して得られる 2 つの波長領域(500 ~ 550 nm, 560 ~ 750 nm)の蛍光画像の経時変化をレーザー走査型共焦点顕微鏡(Nikon)で取得した。その後 2 つの画像の蛍光強度比を検量線を用いて温度分布に変換した。全ての実験で対物レンズは 60 倍で開口数 0.9 のものを用いた。

【結果】Fig. 1 に代表的な温度計測実験の結果を示す。B-gTEMP 溶液(B-gTEMP 濃度: 1.15 μM , 水と重水の混合溶媒 (1:19, v/v) に対し捕捉用レーザーを 1 W で 5 分間照射した。レーザー開始直後 10 秒ほどで集光点から半径 60 μm の領域において 5 K の温度上昇が見られ、その後レーザーを約 300 秒後に停止するまでにさらに約 3 K の緩やかな温度上昇が観測された。またレーザー停止後直後に温度は開始温度付近まで降下した。本結果から分子系のレーザー捕捉条件における集光点近傍の温度分布に関する情報を得ることができた。また本知見をもとに、温度上昇により凝集挙動を示す高分子溶液に対してレーザー捕捉を行ったところ、レーザー照射位置に凝集体が形成される様子を観察することができた。発表では、これら温度応答性分子を用いた結果について系統的に報告する。

Ref: (1) Takahashi et al., *J Photochem Photobiol A: Chem*, 456, 115845 (2024). (2) Ito, et al., *J Phys Chem B* 111, 2365 (2007). (3) Lu, et al., *Nano Lett* 22, 5698 (2022).

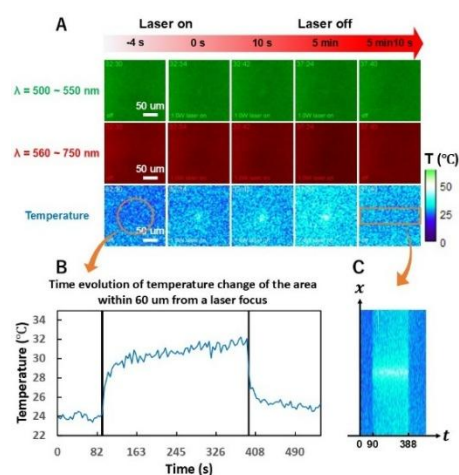


Fig. 1 (A) Fluorescence images and the corresponding temperature distribution image under focused laser irradiation. (B) Time evolution of temperature change of the area within 60 μm from a laser focus. (C) Temperature-time kymograph obtained from the region marked with an orange square in (A).

集光レーザービームによる生体分子濃縮の時空間制御と酵素反応系への応用
Development of a Novel Laser-Induced Molecular Condensation Method and
Its Application to Promotion of Enzymatic Reactions

阪大院工¹, 科学大生命理工², 名工大生命応化³, 科学大地球生命⁴

○(M1)藤田 萌々香¹, 松元 脩真¹, 白田 廉¹, 深澤 元喜²,
松崎 賢寿¹, 築地 真也³, 松浦 友亮⁴, 吉川 洋史¹

Grad. Sch. Eng., Univ. Osaka¹, Grad. Sch. Life Sci. Tech., Science Tokyo²,
Life Sci. and Applied Chem., NITech³, ELSI, Science Tokyo⁴,

○Momoka Fujita¹, Shuma Matsumoto¹, Ren Shirata¹, Genki Fukasawa²,

Takahisa Matsuzaki¹, Shinya Tsukiji³, Tomoaki Matsuura⁴, Hiroshi Y. Yoshikawa¹

E-mail: fujita.m@mp.ap.eng.osaka-u.ac.jp

[序論]細胞内は様々な生体分子が高濃度かつ不均一に存在する夾雑環境であり、その時空間的なゆらぎの中で様々な細胞機能が発現している。近年では細胞内夾雑環境の生体外モデルとして、限外濾過による生体分子の濃縮や、高分子などを添加して液-液相分離を人為的に誘導するアプローチが盛んである。しかし、これらの手法では分子濃度を厳密に時空間制御することはできず、局所の揺らぎが夾雑環境の分子機能に与える影響を調べる上で技術的障害がある。そこで近年我々は、集光レーザービームの物理作用を用いて生体分子を局所的に濃縮する手法の開発に取り組み、分子夾雑環境における生体分子機能解明の新しいアプローチとして期待している。本研究では、集光レーザービームによる分子濃縮の最適条件の検討およびレーザーによる分子濃縮が酵素反応に与える影響の評価を行った。

[実験]本研究では、連続発振レーザー(波長 1064 nm)を、蛍光タンパク質(mCherry)・DNA(Alexa oligo DNA)・低分子色素(BODIPY)の3成分からなる混合水溶液の気液界面に対して対物レンズ(40× NA0.9)により集光照射し、共焦点レーザー走査型顕微鏡を用いて分子濃縮のダイナミクスを蛍光観察した。また、人為的に2分割した酵素(Split-Esterase)と蛍光基質(Fluorescein-AM₂)¹を対象とし、集光レーザービームが酵素反応性に与える影響をプレートリーダーを用いて評価した。

[結果]Fig 1a にレーザー照射によるタンパク質の凝集挙動を示す。レーザー照射により数分程度で分子が数 10 倍以上濃縮されることがわかった。またこのようなレーザー濃縮現象が、界面活性剤(Tween-20)の臨界ミセル濃度付近(CMC=0.0072 % w/v)でレーザーによる分子濃縮が顕著に促進されることが明らかとなった(Fig. 1b)。そこでこの集光レーザービームによる分子濃縮の最適条件の知見をもとに、高濃度分子環境中での酵素反応性の評価を行った。その結果、集光レーザービーム照射により Split-Esterase の酵素反応が有意に促進されることが明らかとなった。これらの結果は、レーザーを用いた生体分子の局所濃縮により生体分子の機能を時空間制御できることを示しており、今後様々な生体分子系への応用が期待できる。

[引用文献] 1) K. A. Jones et al., *ACS Central Science*, 5, 1768 (2019).

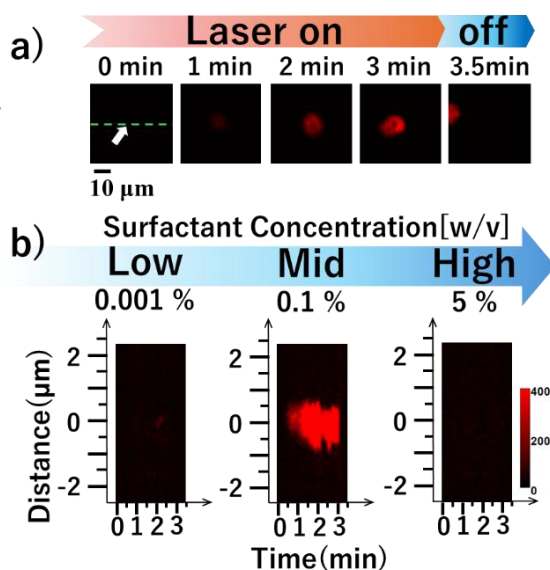


Fig.1 a) Dynamics of protein (mCherry) condensation with a focused laser beam
b) Spatiotemporal maps created from line profiles of a).

中赤外パルスレーザーを用いた無細胞系と細胞系 GFP 合成と評価

Cell-free and cell-based GFP synthesis and evaluation using mid-infrared pulsed laser

長岡技大工学専攻¹, 東大化学生命工学専攻²

○(M2) 高山 有理人¹, 菅原 隆世¹, (D2) 羅 簡², 長尾 翌手可², 鈴木 勉², 山崎 洋人¹

Nagaoka Univ. of Tech.¹ and The Univ. of Tokyo² ○Yurito Takayama¹, Ryusei Sugawara¹, Jian Luo²,

Asutaka Nagao², Tutomu Suzuki², Hirohito Yamazaki¹

E-mail: s223040@stn.nagaokaut.ac.jp

近年、光照射によるタンパク質合成の時空間的制御技術が医療分野で注目されている。しかし、従来法は、光応答性のある化合物をタンパク質合成に関わる生体分子に修飾する必要があり、化合物導入や光励起に伴う生体機能への影響と分子修飾にかかる時間・費用的コストが課題である。そこで本研究では、中赤外光が分子振動を直接励起できる点や生体分子へのダメージが低い点に着目し、中赤外パルスレーザーを用いたラベルフリータンパク質合成制御法の開発を行う。

本研究では、これまでに無細胞系において DNA 及び mRNA からタンパク質を合成する過程に直線偏光の中赤外パルスレーザーを照射すると、励起された分子によってタンパク質合成量が増加することが分かった。更に、実験結果の比較から、翻訳過程のみが関与する mRNA から開始されるタンパク質合成は、DNA から転写と翻訳によってタンパク質が合成される過程と比較して、レーザー照射の影響が小さいことが示唆された。これまでの無細胞系での研究成果を発展させて、細胞系において中赤外光の効果があるかを調査するために、GFP を合成する大腸菌に中赤外光を照射する系を立ち上げた。大腸菌の培養は培養プレートの蓋に光学窓付きプレートを設置したものを開発し、レーザー照射下での大腸菌の培養を可能とした。中赤外光照射下での培養実験の結果、吸収の内サイレント帯の 1800 cm^{-1} では輝度分布が中央が最大となるガウシアン分布となった。一方で、リン酸基吸収帯の 1070 cm^{-1} では、全体的に平坦な分布となり、無細胞系と概ね同様に中赤外照射によるタンパク質合成の抑制効果を示唆する様子が見られた。本実験結果から細胞系においても中赤外光照射がタンパク質合成に作用する可能性を示唆することが出来た。本発表では中赤外レーザー照射によるタンパク質合成への効果を偏光や波長、無細胞系や細胞系などの比較を交え多角的な視点から議論を行う。

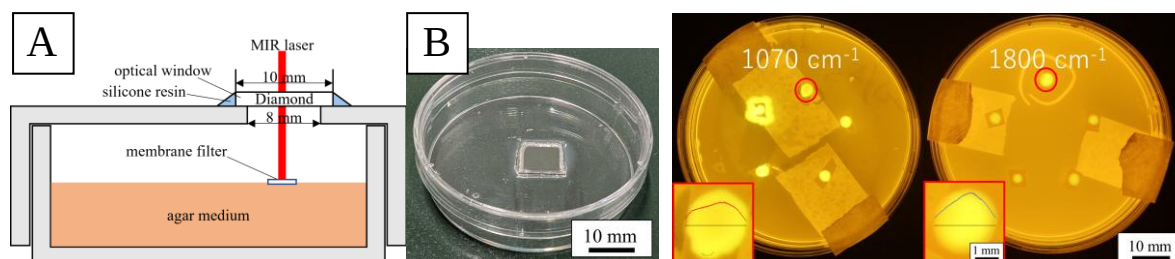


Fig.1 Plate with optical window (A: Schematic diagram, B: Created product) Fig.2 Experimental results

光ピンセットを用いた AMPA 型グルタミン酸受容体分子の捕捉過程： レーザー照射時間依存性

Optical trapping dynamics of AMPA-type glutamate receptors on neurons: Laser irradiation time dependence

阪公大院理 °清家 知英, 宮崎 達夢, 谷本 泰士, 増井 恭子, 細川 千絵

Osaka Metropolitan Univ. °Tomohide Seike, Tatsumu Miyazaki, Yasushi Tanimoto, Kyoko Masui,
Chie Hosokawa

E-mail: sf24188a@st.omu.ac.jp

神経回路網は神経細胞間においてシナプス結合を介した神経伝達を行い、個々のシナプス伝達が神経回路網の機能的結合特性に影響を及ぼす。興奮性シナプスでは、細胞膜上の AMPA 型グルタミン酸受容体 (AMPA) の分子動態や分子数の変化によりシナプス伝達効率が変化することが知られている。我々は、シナプス伝達効率の光制御を目的として、非接触・非破壊に物体を操作可能な光ピンセットを用いて、量子ドットを標識した AMPAR (QD-AMPA) の分子拡散の抑制を報告している [1]。シナプス後膜には足場タンパク質等、多様な分子が集積し、AMPA 分子と相互作用をするため、その光捕捉過程の詳細な解明が必要となる。そこで本研究では、光ピンセット用近赤外 (NIR) レーザーを神経細胞表面の QD-AMPA に集光し、レーザー照射時間に依存した QD-AMPA の分子動態変化について検証した。

培養 15-16 日目のラット胎児由来海馬神経細胞の細胞膜に局在する AMPAR に対し、QD (発光ピーク波長: 655 nm) を免疫染色法により標識した。波長 1064 nm の Nd:YVO₄ レーザーを倒立顕微鏡に導入し、100 倍の油浸対物レンズを用いて QD-AMPA に集光した。LED 励起 (励起波長: 530-550 nm) により QD-AMPA の蛍光像を取得し、レーザー集光領域 (2×2 μm) における QD-AMPA の分子動態を一粒子追跡法により解析した。神経突起上を拡散している QD-AMPA に対してレーザー出力 300 mW の条件でレーザーを集光したところ、QD-AMPA の分子拡散が集光領域内で一時的に抑制される様子が観察された (Fig. 1)。抑制される頻度はレーザー照射時間の増加に伴って増加した。以上の結果は、QD-AMPA が集光領域内で光捕捉されることを明示しており、レーザー照射時間が QD-AMPA の分子拡散の抑制に寄与していると考えられる。本研究結果は、光ピンセットを用いてシナプス伝達効率を可逆的に操作できる可能性を示唆している。

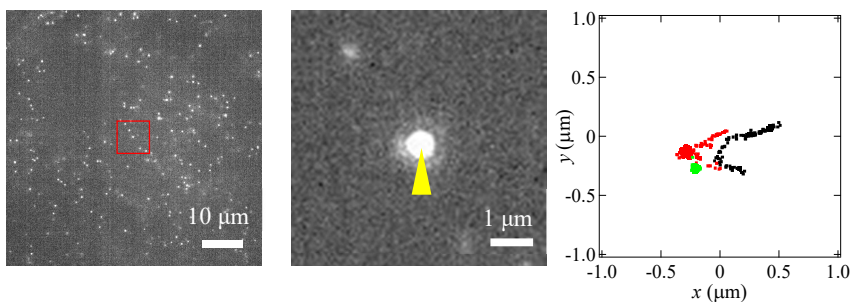


Fig. 1. Fluorescence images of QD-AMPA on neurons at 15 days *in vitro* (left), magnified image at the red square (center), and plot of QD-AMPA positions (right) before (black) and during (red) laser irradiation, and after laser off (green). The yellow arrow indicates the laser focal spot.

[1] 宮崎達夢他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-K402-6 (2025).

プラズモン誘起熱対流を用いた抗原抗体反応の迅速化

Rapid Immunoreaction Enabled by Plasmonic Photothermal Convection

徳島大 pLED¹, 理研² ○(B3)松浦愛紗¹, Abhinav Sharma¹, 田中拓男^{1,2}, 矢野隆章^{1,2}

Tokushima Univ.¹, RIKEN², ○Aisa Matsuura¹, Abhinav Sharma¹, Takuo Tanaka^{1,2}, Taka-aki Yano^{1,2}

E-mail: yano.takaaki@tokushima-u.ac.jp

抗原抗体反応を用いた表面プラズモン共鳴 (SPR) バイオセンサーは高感度性と非侵襲性に優れたセンシング技術である。一方で、高感度検出を目的とする試料の抗原濃度は低く、拡散律速型の抗原抗体反応であるために、所要時間が長いことが課題とされている。そこで本研究では、表面プラズモンによって誘起された光熱効果を利用し、抗体が修飾された基板表面に熱対流を誘起して抗原を能動的に輸送し、抗原抗体反応速度を向上させる手法を開発した(Fig. 1a)。

本実験では、ポリスチレンビーズ (直径 300 nm) の動態を暗視野顕微鏡観察することによってプラズモン誘起熱対流を可視化した。金 10 nm を蒸着したガラス基板上に 300 nm のポリスチレンビーズ懸濁液を封入し、波長 532 nm の連続発振型レーザーを基板表面に NA0.55 の対物レンズで集光照射した。照射中のビーズの軌跡を暗視野観察したところ(Fig. 1b)、レーザー集光点に集まるような挙動が観測された。これは基板表面に形成された島状金ナノ構造に局在表面プラズモン (LSPR) が誘起され、集光点付近が局所加熱され、マランゴニ対流が誘起されたことによる。また、Fig. 1c に示すように、このビーズ速度つまり熱対流速度はレーザーパワー等のパラメータで制御できることが示された。

これらの結果は、抗原の空間移動を光によって制御できる可能性を示し、抗原と抗体が近接する可能性を高めるため、抗原抗体反応の速度向上と高効率化につながることを期待される。抗原抗体反応を用いた実験の詳細については当日発表および議論する。

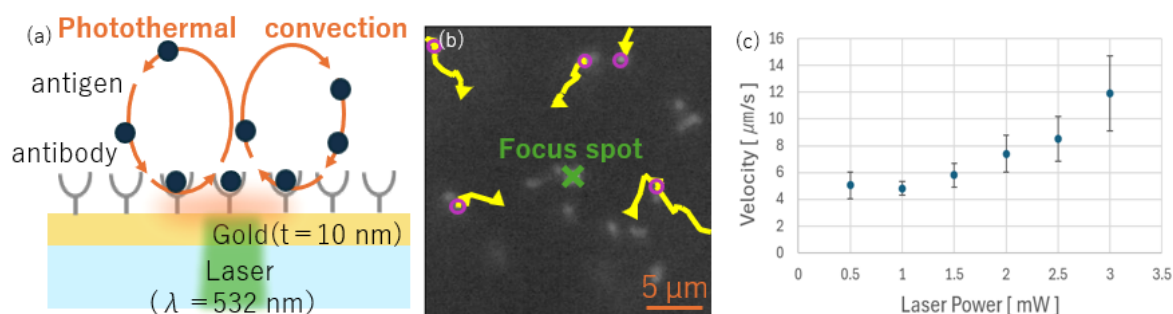


Figure 1 (a) Schematic of photothermally-induced convection at the gold-coated substrate and the resulting acceleration of antigen-antibody reaction (binding). (b) Trajectory of 300 nm polystyrene beads carried toward the laser focus spot by the convection flow. (c) Laser power dependence of bead velocity.

Using the boundaries of ferroelectric domains as a potential virtual electrode for living cells

Kanazawa Univ.¹, NanoLSI², °Alexis S. Borowiak^{1,2}, Yohei Kono^{1,2}, Takeshi Shimi^{1,2}, Takeshi Fukuma^{1,2}

E-mail : aborowiak@staff.kanazawa-u.ac.jp

In recent years, interest has grown in using ferroelectric materials as virtual electrodes for investigating biological specimens. Ferroelectric materials have been used to study the electromechanical properties of cell and nucleus membranes, showing that surface-screened charges influence cell mechanics. We aim to establish a method for exploring living cell mechanics with an AFM nanoneedle on electrical stray fields between polarized domains. Our results suggest that the field gradient at opposite ferroelectric domains affects mechanical properties. We observed reduced elastic properties in the cell membranes of cells grown on a Periodically Poled Lithium Niobate crystal compared to those on a Lithium Niobate crystal. The cell membrane is penetrated more easily with minimal force required. These findings open new opportunities for understanding and modulating cellular inner dynamics under electrical stray fields at 180° ferroelectric domain walls.

AFM 探針修飾用 DNA ナノ四面体の機械特性評価

Mechanical Property Measurement of DNA Tetrahedra for AFM Tip Functionalization

京大工¹ ○(M2)築島 琢磨¹, 小林 圭¹

Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.¹, [○]Takuma Tsukishima¹, Kei Kobayashi¹

E-mail: tsukishima.takuma.43r@st.kyoto-u.ac.jp

原子間力顕微鏡 (AFM) は、液中における生体分子の微細構造計測や表面電荷分布などの物性計測に非常に有用である。しかしながら、その分解能は探針先端の曲率半径に大きく依存し、高分解能観察の再現性・信頼性を必ずしも高くない。極低温超高真空 AFM においては、探針先端に CO 単分子を修飾することにより非常に高い空間分解能での測定が確立されているように、大気中や液中でも利用可能な高分解能観察用単分子修飾探針が実現すれば、高分解能観察の再現性・信頼性を飛躍的に高めることができる。われわれは DNA ナノ四面体を利用した単分子修飾 AFM 探針の実現に向け、これまでに DNA ナノ四面体の作製と、作製・精製法の改良による収率向上について報告してきた[1]。今回は、DNA ナノ四面体が AFM 探針先端を構成するのに十分な機械的強度を備えているかどうかを調べるため、作製した DNA ナノ四面体に対してフォースカーブ測定を行い、その機械特性を評価したので、その結果について報告する。

DNA ナノ四面体を形成するよう塩基配列設計した 1 本鎖 DNA オリゴマー4 種を TM Buffer (20 mM Tris, 50 mM MgCl₂) で 100 nM になるよう希釈し、95°C で 2 分加熱後 -0.5°C/min の勾配で室温まで降温し、DNA ナノ四面体を作製した。この DNA ナノ四面体溶液 100 nM を公称分画分子量 (NMWL) が 50 kDa のメンブレンで限外濾過し、濾過後の溶液 5 μL を 4 mM NiCl₂ 75 μL と共にへき開した mica 基板へ滴下した。30 分静置後、5 回リンスした後に得られた DNA ナノ四面体の液中周波数変調 AFM (FM-AFM) 像を Fig. 1 に示す。この DNA ナノ正四面体を含む直線上で得られた二次元周波数シフトマップを Fig. 2 に、DNA 正四面体上の領域で平均した周波数シフトカーブから変換して得られたフォースカーブを Fig. 3 に示す。ここから換算された実効的なヤング率は約 21 MPa となった。

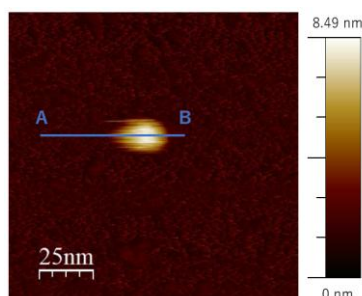


Fig. 1: FM-AFM image of DNA nanotetrahedron.

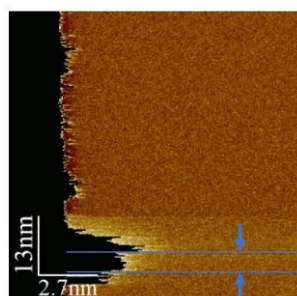


Fig. 2: Frequency shift map obtained on the A-B line indicated in Fig. 1.

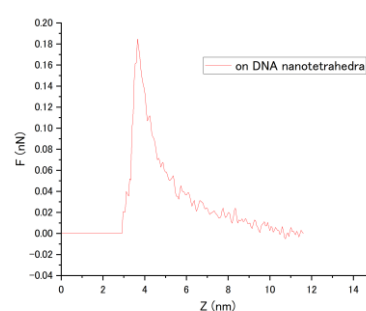


Fig. 3: Force curve on DNA tetrahedron shown in Fig. 1.

[1] 築島ら, 第 72 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-K402-11 (2025).

六方晶窒化ホウ素表面における 2 種類のペプチドの相分離型自己組織化

Phase-Separated Self-Assembly of Two Distinct Peptides on Hexagonal Boron Nitride Surfaces

東京科学大¹ ○(M1)小美野 天加瑠¹, 早水 裕平¹

Institute of Science Tokyo¹, °Kakeru Komino¹, Yuhei Hayamizu¹

E-mail: komino.k.f742@m.isct.ac.jp

【背景・目的】自己組織化ペプチドは、2次元ナノ材料の表面において2次元結晶を形成することが知られている。近年、この特性を活用したグラフェンベースの匂いセンサが開発されており、ペプチド水溶液をグラフェン表面に滴下することで、特異的に匂い分子を認識可能な分子界面が構築された[1]。従来の研究は主に単一種類のペプチドによる自己組織化に焦点が当てられてきたが、複数種類のペプチドを混合した場合、それらが相溶的に協同構造を形成するのか、あるいは空間的に分離した構造をとるのかについて明らかになっていない。本研究では、アミノ酸配列に大きな差異を有する2種類のペプチドを選定し、その混合水溶液を六方晶窒化ホウ素 (h-BN) 基板上に滴下することで形成される構造およびその形成過程を評価することを目的とする。

【研究手法】2次元材料表面に単分子膜を形成するペプチドとして、アミノ酸配列 YSYSGAGAGA を有する SY ペプチド、および YHYHYHYH を有する (YH)₄ ペプチドを用いた。さらに、蛍光観察のため、N 末端に蛍光分子 5-Carboxytetramethylrhodamine (5-TMR) を修飾したアミノ酸配列が SSS-YHYHYHYH からなる TMR-(YH)₄ ペプチドを使用した。最終濃度は、SY ペプチド 100 nM、(YH)₄ ペプチド 9.9 nM、TMR-(YH)₄ ペプチド 0.1 nM とし、水溶液を調整した。この混合水溶液を、Si/SiO₂ 基板に機械的に転写した h-BN 鱗片上に滴下し、1 時間静置した。その後乾燥室素により水分を除去し、大気中において蛍光顕微鏡および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面構造を評価した。

【実験結果】

Fig.1 に、h-BN 鱗片上における蛍光画像 (左)、その一部の拡大像 (中)、および同領域に対応している AFM 像 (右) を示す。Fig.1 (左) より、蛍光

強度の高い領域と低い領域が明確に面内で分離して存在していることが

観察された。また、Fig1. (中) および Fig1. (右) の比較から、蛍光強度の高い領域は AFM で測定された高さが低く、逆に蛍光強度の低い領域は高さが高いことが示された。これらの結果から、混合水溶液を h-BN 表面上に滴下すると、面内で高さの異なる2種類の領域が相分離的に形成され、高さの高い領域には SY ペプチド、高さの低い領域には (YH)₄ ペプチドがそれぞれ自己組織化していることが示唆された。

【参考文献】

1. Homma C., et al. Biosensors and Bioelectronics, 2023, 224, 115047.

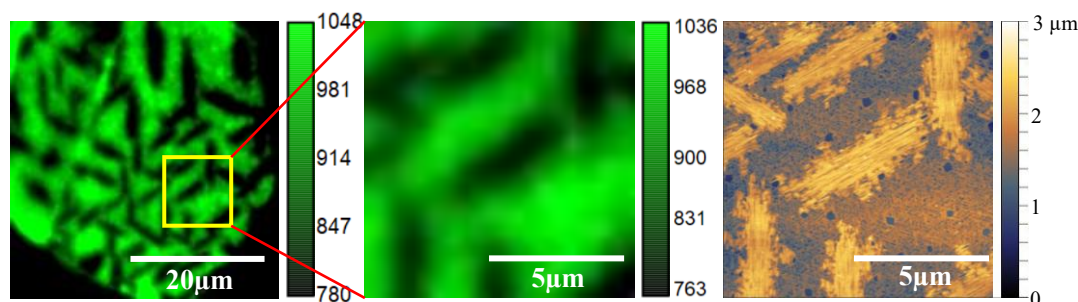


Fig. 1. Fluorescence and AFM image of self-assembled peptides on a h-BN surface. (Left) Wide-field fluorescence image; (Middle) magnified view of the selected region; (Right) AFM image corresponding to the area shown in the middle panel.

自己組織化ペプチド-Dps 融合タンパク質による 酸化鉄ナノ粒子作製と結晶化

Fabrication and Crystallization of Iron Oxide Nanoparticles

Using a Self-Assembling Peptide-Dps Fusion Protein

明治大¹, CIC-nanoGUNE², Komie corp.³ ○奥田充宏^{1,2,3}, Gabriela Pretre^{2,3}

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】 カゴ状構造を有するフェリチンやウイルスキャプシドなどのタンパク質は、内部空間に無機ナノ粒子や高分子などの機能性材料を内包できる。これらのカゴ状タンパク質は、内包した機能性材料と共に自己組織化することで、秩序ある集合体を形成できるため電子デバイスや医療応用への展開が期待できる。

【研究目的】 カゴ状タンパク質の一種である Dps タンパク質は、直径約 4.5 nm の中空構造を有し、生体中ではその空間内に酸化鉄のナノ粒子を形成する機能を持つ。我々はこれまでに、Dps タンパク質の C 末端に自己組織化ペプチド (SAP58) を遺伝子工学的に導入し、Dps-SAP58 複合体の結晶化に成功している (2024 年応用物理学会秋季)。本研究では、スピン波デバイス応用を視野に入れた鉄系磁性体ナノ粒子配列構造の構築を目指し、Dps-SAP58 の空洞内に酸化鉄ナノ粒子を人工的に形成させ、複合体の結晶化を試みた。

【実験方法】 Dps-SAP58 (最終濃度: 0.1 mg/mL) に対し、硫酸アンモニウム鉄 (0.5 mM) および HEPES 緩衝液 (100 mM, pH 7.5) を加え、Dps タンパク質 1 分子あたり鉄原子約 500 個が内包される条件で酸化鉄ナノ粒子を合成した。合成後、遠心分離およびサイズ排除クロマトグラフィーにより溶液中の非内包酸化鉄を除去した。得られた酸化鉄内包 Dps-SAP58 を濃縮し、100 mM MES-NaOH 緩衝液 (pH 6.0) を結晶化溶液として用いてハンギングドロップ法により結晶化を実施した。ナノ粒子合成後、及び結晶化後において光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (TEM) により構造観察を行った。

【実験結果と考察】 TEM 観察により、Dps-SAP58 の空洞内に酸化鉄ナノ粒子が形成されていることが確認された。この結果は、C 末端に結合したペプチドの影響を受けずに、空洞内での酸化鉄ナノ粒子合成が可能であることを示している。光学顕微鏡観察では、Apo 型 (ナノ粒子非内包) Dps-SAP58 では結晶様構造が観察された一方で、酸化鉄を内包した Dps-SAP58 では凝集体は形成されたが明確な結晶構造は確認できなかった。TEM 像からは、複数のナノ粒子が集合した非晶質的構造が観察され、結晶化を妨げている可能性が示唆された。発表では、酸化鉄ナノ粒子の有無による Dps-SAP58 の結晶性の違いについて議論を行う。

生理的環境下での有機ナノ粒子の分散安定性における BSA 添加効果

Effect of BSA on the dispersibility of organic nanoparticles in physiological environments

大阪工大¹, 大工大ナノ材研センタ², 阪大レーザー研³

○(M2)砂田明子¹, 崎山亮一¹, 藤井秀司^{1,2}, 神村共住^{1,3}, 安國良平¹

OIT¹, Nanomaterials Microdevices Res. Ctr. OIT², ILE, Osaka Univ.³

°Akiko Sunada¹, Ryoichi Sakiyama¹, Syuji Fujii^{1,2}, Tomosumi Kamimura^{1,3}, Ryohei Ysukuni¹

E-mail: ryohei.yasukuni@oit.ac.jp

背景

現在市販される薬の約 4 割は難水溶性と推定されており, 溶解性向上の手法として薬剤結晶の粒径をナノメートルスケールにしたナノ薬剤が注目されている[1]. しかし, ナノ薬剤の安定化剤として使用される添加剤もアレルギーなどを引き起こすことが報告されている[2]. 液中レーザー粉砕法は, 不溶性の有機結晶にパルスレーザーを照射して純水中でコロイド溶液としてナノ粒子を得る手法である. 本手法は添加剤を使用しないことを特徴とするが, イオン濃度の高い生理的環境では粒子が凝集するという課題があった. 本研究では人体に無害で凝集抑制効果をもつタンパク質に注目し, タンパク質溶液中で作製した有機ナノ粒子の生理的環境における分散安定性を評価した.

実験

難溶性薬剤のモデルとして, ビス(3,5-ジメチルフェニル)-3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド (PR149), 添加するタンパク質にはウシ血清アルブミン (BSA) を使用した. PR149 を純水または BSA (4 mg/ml) 溶液中に 0.003 wt% で懸濁し, 各試料 3 ml を攪拌しながら Nd:YAG レーザーのレーザーパルス(波長 532 nm, パルス幅 8 ns, 繰り返し周波数 10 Hz, フルエンス 20 mJ/cm²) を 15 分間照射した. 生理的環境としてはダルベッコリン酸緩衝液(PBS)を使用した.

ナノ粒子の生成と粒径分布は, それぞれ吸収スペクトルと動的光散乱測定で評価した. 各試料へのレーザー照射前後, さらに PBS 添加直後と添加 4 日後における吸収スペクトルと粒径分布の変化より, ナノ粒子の分散安定性を議論した.

結果と考察

純水中と BSA 溶液中に懸濁した PR149 にレーザーを照射すると, どちらの場合も吸収スペクトルに PR149 の吸収に起因するピークの増加が観測され, これはナノ粒子が生成したことを示している. 次にレーザー照射後の試料に PBS を加えて 4 日間静置したところ, BSA 溶液中で作製したナノ粒子では吸光度の低下がなく (Fig.1), また粒径分布も PBS 添加前と同様であった. ナノ粒子のゼータ電位は pH7 付近で -30 mV 未満を示したことから負に帯電しており, BSA も一般的に負に帯電していることが知られている. 従って BSA は疎水性相互作用により粒子表面に吸着しており, BSA の立体障害効果により分散安定性を向上させていると考えられる. 発表では BSA が吸着したナノ粒子と培養細胞との親和性についても報告する.

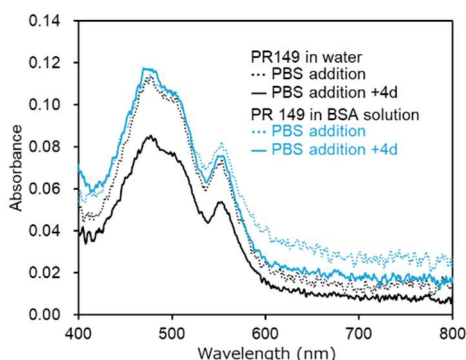


Fig.1 Changes in the absorption spectra of PR149 suspensions in water (black) and BSA solution (blue) after laser irradiation, following the addition of PBS. Solid lines represent the spectra immediately after PBS addition, while dashed lines represent those measured four days later.

[1] H. D. Williams *et al.*, Pharmacol. Rev., 65, 315(2013)

[2] S. Kalepu, *et al.*, Acta Pharm. Sin. B, 5, 442 (2015)

細胞外小胞の形状分布と表面組成分布の相関性

Correlation between morphological and surface molecular distributions of extracellular vesicles

北大院理¹, 阪大産研²

○龍崎 奏¹, 小本 祐貴², 今枝 佳祐¹, 上野 貢生¹, 谷口 正輝²

Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ.¹, SANKEN. Osaka Univ.²

°Sou Ryuzaki¹, Yuki Komoto², Keisuke Imaeda¹, Kosei Ueno¹, Masateru Taniguchi²

E-mail: ryuzaki@sci.hokudai.ac.jp

細胞外小胞 (EV: extracellular vesicles) は細胞からの分泌物で、脂質二重膜からなるカプセル状の生体粒子である。その大きさは直径 40 ~ 200 nm 程度で、内部には主に microRNA を内包し、表面の脂質膜にはタンパク質をはじめ様々な分子が含まれている。特筆すべきは、これらの分子が分泌元の細胞に依存しているため、体液中 EV の化学的特徴を計測することができれば、体内のがんを検出することができ、さらにがん種を特定できることが期待されている。また、表面分子はがん転移などの EV の機能にも関わっているため特に重要とされている。一方、粒径や形状などの物理的特徴も注目を集めている。EV は脂質二重膜が基本構成物質であるため、脂質組成や脂質膜に含まれている膜タンパク質の種類や量によってその物理的特徴が変化する。そして、それらの特徴が細胞への取り込み過程に影響していることが知られており、EV の物理的特徴は生物学的な観点からも重要とされている。また、EV は多様性が高く、同一の 1 細胞から分泌された EV であっても様々な EV が存在しているため、1 粒子解析技術が重要である。そのため、EV の化学的特徴と物理的特徴の双方を 1 粒子ごとに正確かつ簡便に分析し、それらの相関性を解明することは EV への理解が進むだけでなく、次世代がん検査技術の構築へと応用が期待される。

本発表では、ナノポアデバイスによって化学的特徴と物理的特徴を解析した EV (HepG2-EV, MDA-MB-231-EV, HCT116-EV) について報告する。

高分子溶媒下における幾何学的異方性を持つナノポア近傍での DNA ダイナミクス

DNA Dynamics near rectangular nanopores in PEG solutions

青学大院理工 ○吉永 拓馬, 加藤 直樹, 畑野 優悟, 守山 裕大, 三井 敏之

Aogaku Univ., °Takuma Yoshinaga, Naoki Katoh, Yugo Hatano,

Yuuta Moriyama, Toshiyuki Mitsui

E-mail : mitsui@phys.aoyama.ac.jp

固体ナノポアは、DNA やウイルスなどを個別に検出・識別する。特に、分子の形状や付着分子なども、単一分子レベルで識別が可能であることから、次世代のバイオセンシング技術として期待されている。一方で、対象物の高速通過による S/N 比の低下や、DNA などの高分子がナノポア内部で詰まることによる電流測定不安定性が大きな課題となっている[1,2]。イオン電流の測定において、表面修飾や pH 調整による詰まりの低減が示唆されたが、通過速度には大きな変化がみられなかった。一方、ポリエチレングリコール(PEG)の高粘度溶媒中では、DNA の通過速度の低下がみられた[3,4]。速度の低下は分子の進入形状に影響することから、詰まりの低減も期待できる。そこで本研究では、PEG を添加した溶媒下における DNA のナノポア進入速度および詰まり頻度を、直接観測により定量的に評価した。ナノポアは、アスペクト比 1:1、1:5、1:20 の矩形とし、膜厚 200 nm の SiN 薄膜に集束イオンビーム(FIB)によって加工した。このアスペクト比により、電気浸透流の影響も観測可能である。溶媒は 0.01 M KCl 溶液と、PEG 4000、PEG 6000 を 10 mM として比較した。さらに COMSOL Multiphysics を用いて、ナノポア近傍の電場分布および電気浸透流の影響について数値解析も行った。

1:1 ポアでは、PEG 溶媒下において DNA の進入速度が低下した(Fig. 1)。また、ナノポアに進入する直前の DNA 形態は PEG なしでは、伸長することが知られているが、PEG ありでは、凝縮状態で進入する傾向が見られた(Fig. 2)。これは特に PEG 6000 において顕著であり、詰まり頻度も 3 割程度低減した。本発表では、PEG 添加による DNA の速度・形態・詰まり抑制への影響を議論する。

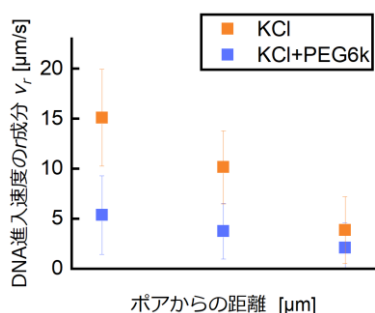


Fig. 1. DNA speed in PEG 6000 near 1:1 nanopore

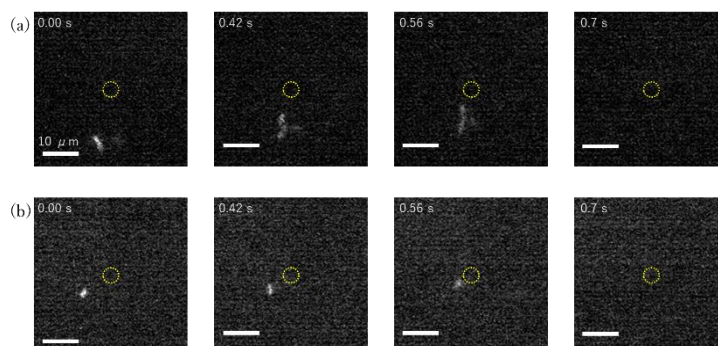


Fig. 2. DNA conformation during translocation 1:1 nanopore (a) in free solution (b) in PEG 6000 solution. In each image, the nanopore is located at the center of the yellow circle.

参考文献：

- [1] M. Wanunu, W. Morrison, Y. Rabin, A. Y. Grosberg, and A. Meller, Nat. Nanotechnol., 3, 160 (2008).
- [2] N. Laohakunakorn, M. G. Gollnick, S. R. MacKenzie, U. F. Keyser, and T. E. Ouldrige, Nano Lett., 13, 2798 (2013).
- [3] C. C. Chau, S. E. Radford, E. W. Hewitt, and P. Actis, Nano Lett., 20, 5553 (2020).
- [4] T. Kawaguchi, M. Tsutsui, S. Murayama, I. W. Leong, K. Yokota, Y. Komoto, and M. Taniguchi, Small Methods, 8, 2301523 (2024).

ナノポア計測とペプチド核酸を用いた DNA ストレージの開発

Development of DNA storage using nanopore measurement and peptide nucleic acids

長岡技大 工学専攻¹, 名古屋大 理学研究科², 長岡技大 機械系³

○(M2)土屋 渉¹, 愛場 雄一郎², 山崎 洋人^{1,3}

Nagaoka Univ. of Tech.¹, Nagoya Univ.², Nagaoka Univ. of Tech., Mech.³

°Wataru Tsuchiya¹, Yuichiro Aiba², Hirohito Yamazaki^{1,3}

E-mail: s223044@stn.nagaokaut.ac.jp

現在, 世界のデータ総量は年々増加しているため, 大容量かつ長期保存可能な情報記録技術の開発が急務の研究課題となっている. そこで新たな情報記録技術として, DNA の塩基にデジタルデータを保存する情報記録技術である DNA ストレージが注目されている. ナノポアを用いた DNA ストレージの先行研究では ssDNA に DNA ヘアピンを結合させ, ナノポアで DNA ヘアピンを検出し, デジタル情報を解読した^[1]. 本研究では DNA に対して, 高い拡張性を持ち, 三重鎖が形成可能であるペプチド核酸(PNA)^[2]に着目した DNA ストレージの開発を行う. DNA コーディングは DNA に PNA を修飾させ, 読み取りはナノポア計測を用いて修飾の有無を読み取ることで行う(Fig.1a). まず, 本研究手法が可能であることを示すため, 異なる塩基配列を持つ 3 種類の bis-PNA を用いて, 3bit の DNA コーディングと読み取りを行った. 保存するデータに該当する PNA を DNA に 41.9°C, 1 時間でアニーリングして結合させ, 約 4nm のナノポアに通過させ, 電気信号(I)を取得し, ノイズや通過速度の影響を除くため, 重ね合わせて解析を行った. その結果, 「1」ビットの位置に「0」ビットにはない二次遮断が発生し, 保存したデータを読み取ることができた(Fig.1b). 今後は 5bit に拡張し, 1 文字のアルファベットのコーディングと読み取りを実装する.

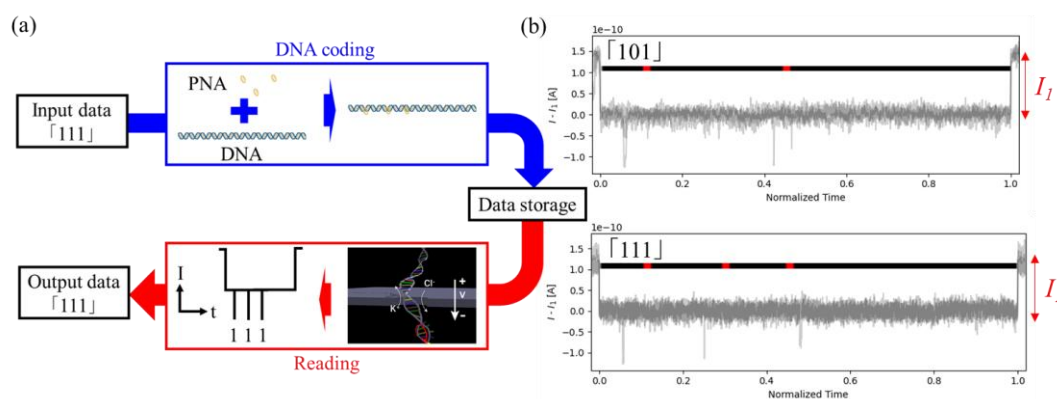


Fig.1 Reading 3 bit of data using a nanopore

参考文献

- [1] Kaikai Chen, *et. al.* Digital Data Storage Using DNA Nanostructures and Solid-State Nanopores, *Nano Lett.* 2019, 19, 1210-1215
- [2] Thomas Bentin, *et. al.* Structural diversity of target-specific homopyrimidine peptide nucleic acid-dsDNA complexes, *Nucleic Acids Res.* 2006;34(20):5790-9

PDMS 担持型 SiN ナノポアによる低ノイズ化

Noise reduction using PDMS-supported SiN nanopore

長岡技大¹ ○(M1) 畑下晃也¹, 山崎洋人¹

Nagaoka University of Technology,¹ Koya Hatashita¹, Hirohito Yamazaki¹

E-mail: s223061@stn.nagaokaut.ac.jp

◆ 緒言

固体ナノポアデバイスは、タンパク質、DNA、RNA などの様々な生体分子が、高速かつ低コストで検出可能なポータブル計測技術として注目されている。従来の固体ナノポアデバイスは基板大部分に半導体材料を用いており、高い静電容量が大きな電流ノイズの原因となる。この解決策として静電容量の低い半導体材料に置き換える加工プロセス開発が進められ、大幅なノイズ抑制が実現できた。この結果から、基板部を静電容量がほとんどない絶縁体材料を用いることで一層ノイズの低減化が期待できる。本研究では PDMS が絶縁体の性質を持ち、かつマイクロ流路加工ができることに着目し、これを基板とした低ノイズ固体ナノポアデバイスの開発を目的とする。Fig.1 に本研究が目指す、マイクロ流路併設型低ノイズ固体ナノポアデバイスの概念図を示す。

◆ 実験方法・結果

硬化剤とエラストマーベースを混合させて 6 mm 角、厚さ 1 mm の PDMS 基板を作製した。基板中央にはテーパ付きの 50 μm の貫通穴を針によって作製した。また、SiN 膜付き Si ウェハをドライ・ウェットエッチングによって、SiN 薄膜が自立されたウィンドウサイズ 0.85 mm のチップを設計し、PDMS 基板中央の穴上にウィンドウ部を強固な化学結合を利用して接着させた。計測バッファは 1 M KCl 25mM HEPES pH7 を用いて、レーザー強度 75 mW、印加電圧 1000 mV の条件下で下ナノポアを作製した。Fig.2 にナノポア作製時の電流波形を示す。レーザー照射後、約 2.4 秒後にナノポアが作製され、電流波形の急激な増加が確認できた。Fig.3 にナノポア作製後のローパスフィルタ 10 kHz、印加電圧 100 mV 時の電流波形を示す。Fig.3 の電流波形の比較から、絶縁体である PDMS 基板を支持台にすることで、従来の約 200 pA から約 10 pA へと 20 分の 1 のノイズ低減化に成功した。

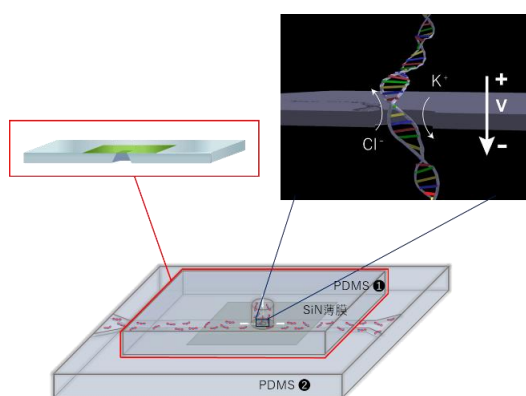


Fig.1 Conceptual Diagram of the Target Nanopore

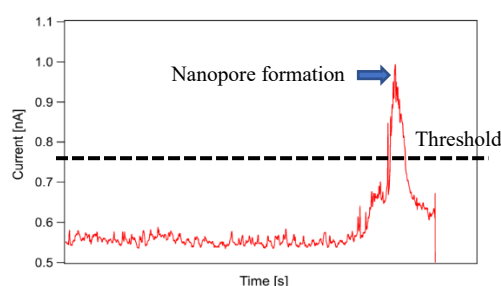


Fig.2 Current trace during nanopore

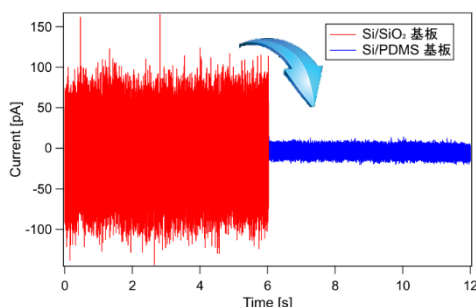


Fig.3 Comparison of Ionic Current Traces at 100 mV Between Si/SiO₂ and Si/PDMS Substrates

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

[8a-P06-1~10] 12.6 ナノバイオテクノロジー

[8a-P06-1]

プラズモニクチップ上でのルシフェリン化学発光の検出角依存性

○中辻 駿太¹、山中 瞳¹、下坂 凌丘¹、名和 靖矩¹、田和 圭子¹ (1.関西学院大学 院理工)

[8a-P06-2]

固体金ナノポアにおけるスルーホールビア抵抗のメンブレン膜厚依存性

○小野澤 耀¹、日色 由将¹、伊澤 誠一郎¹、真島 豊¹ (1.科学大)

[8a-P06-3]

固体金ナノポアDNAシーケンサに向けた反応性イオンエッチングによる20 nmスルーホールビアの作製

○日色 由将¹、小野澤 耀¹、伊澤 誠一郎¹、真島 豊¹ (1.東京科学大)

[8a-P06-4]

1粒子表面分子解析に基づく脳腫瘍由来細胞外小胞と糸球体の相互作用解析

○井上 貴美子¹、今枝 佳祐²、上野 貢生²、安井 隆雄³、龍崎 奏² (1.北大院総化、2.北大院理、3.東科大 院生理)

[8a-P06-5]

ペプチド集合βシート/水界面における単一アミノ酸レベル界面構造解析

○小笠原 萌¹、本間 千柊²、早水 裕平²、浅川 雅¹ (1.金沢大、2.東京科学大)

[8a-P06-6]

化学勾配表面を用いた連続パラメータ評価による機能材料の高効率開発

○花園 歩¹、森本 将行¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

[8a-P06-7]

液中原子分解能AFMによるアルカンチオールSAM/スパッタAuの理解

○山下 美桜¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

[8a-P06-8]

アトムトラッキング法を用いた液中AFMによる生体分子間相互作用計測

○中野 花菜¹、小林 圭¹ (1.京大工)

[8a-P06-9]

新規膜平行電圧印加デバイスを用いたNaチャネル機能解析と薬物スクリーニング評価系の構築

○(M1C)太田 光樹^{1,2}、野本 達也^{1,2}、辻口 丈^{1,2}、小宮 麻希²、戸澤 譲³、平野 愛弓^{1,2,4} (1.東北大院医工、2.東北大通研、3.埼玉大理工、4.東北大AIMR)

[8a-P06-10]

SH-SY5Y細胞の細胞体および神経突起への収束電子線による刺激によって誘発される細胞内Ca²⁺応答

○居波 渉^{1,2,3}、山口 哲世^{2,3}、益田 有^{2,3}、細見 圭^{2,3}、川田 善正^{1,2,3} (1.静大電研、2.静大院工、3.CREST)

プラズモニックチップ上でのルシフェリン化学発光の検出角依存性

Detection Angle Dependence of Luciferin Chemiluminescence on the Plasmonic Chip

関西学院大 院理工¹, 中辻 駿太¹, 山中 瞳¹, 下坂 凌丘¹, 名和 靖矩¹, 田和 圭子¹

Kwansei Gakuin Univ.¹, Shunta Nakatsuji¹, Hitomi Yamanaka¹, Riku Shimosaka¹,

Yasunori Nawa¹, Keiko Tawa¹

E-mail: ktawa@kwansei.ac.jp

ルシフェリンは、アデノシン三リン酸(ATP)、 O_2 、 Mg^{+} 、酵素ルシフェラーゼ存在下で、励起状態のオキシルシフェリンが生成され、それが基底状態に遷移する過程で化学発光が検出される。よって、ルシフェリンは ATP の高感度検出法として用いられている。当研究室では迅速かつ高感度計測法として波長サイズの周期構造を持ち金属薄膜で覆われたガラス基板プラズモニックチップを用いた蛍光イムノセンサーの開発を行ってきた。一方で、励起光を入射しない化学発光においてもプラズモン増強効果が調べられた。これまでにピッチ (Λ)480 nm で平坦な基板と比べ発光の増強が見られた。本研究では、ルシフェリン発光のプラズモン増強と発光の検出角依存性を調べた。

プラズモニックチップは一次元のライン&スペース型のピッチ 480 nm と 400 nm を使い、Ti、Ag、Ti、 SiO_2 を成膜した。Ag の膜厚は 80 ± 5 nm であった。プラズモニックチップ表面をアミノ化し、ポリドーパミンを成膜した後、20 μM のルシフェラーゼ溶液を加えてルシフェラーゼを表面に固定化した。その後、基質溶液($MgSO_4$ 、ルシフェリン、ATP、Tris-Glycine buffer)を加えた。サンプル台にプラズモニックチップを設置し、4 mm 角の穴の空いたマスクを貼り付け、プラズモニックチップの構造内と構造外を交互に計測できるようにした(Fig.1)。検出器は光電子増倍管を使用し、検出角($-16^\circ \sim +16^\circ$)に対する発光強度の経時変化を測定した。

ピッチ 480 nm で得られた発光スペクトルは 0° で最大値を示した。ピーク強度(検出角 0° の強度)はベース強度(検出角 -16° の強度)の 3 倍であることが分かった(Fig.2)。また、このベース強度と構造外の強度は等しいことが分かった。一方で、ピッチ 400 nm での発光スペクトルではほとんど増強は見られなかった。

【謝辞】 光硬化性樹脂をご提供下さいました東洋合成工業株式会社に感謝申し上げます。

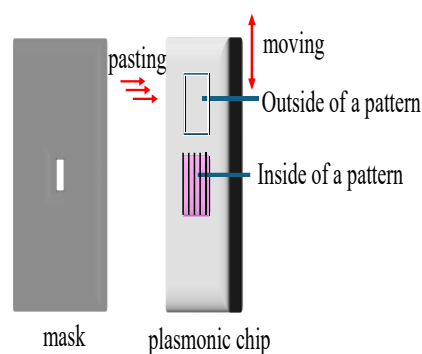


Fig. 1 Schematic of a plasmonic chip

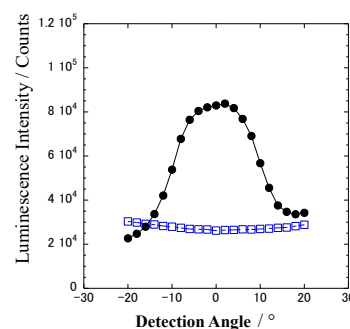


Fig. 2 Luminescence intensity plotted against detection angle: inside (●) and outside (□) of the plasmonic structure.

固体金ナノポアにおけるスルーホールビア抵抗のメンブレン膜厚依存性

Thickness-Dependent Through-Hole Via Resistance in Solid-State Gold Nanopore Membranes

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所

○小野澤 耀, 日色 由将, 伊澤 誠一郎, 真島 豊

Materials & Structures Laboratory, Institute of Integrated Research, Institute of Science Tokyo

○Yoh Onozawa, Yoshimasa Hiroyasu, Seiichiro Izawa and Yutaka Majima

E-mail: majima@msl.titech.ac.jp

ゲノム中には、多くの遺伝性疾患やがんの原因解明等に不可欠な、DNA の繰り返し塩基配列や構造多型といった情報が含まれている。現在主流の高精度なショートリード型シーケンサーは DNA を 150 塩基程度に断片化して読み取るため、繰り返し領域をまたいで断片化すると DNA の塩基配列を正確に再構築できない。タンパク質ナノポアを用いるロングリード型は、DNA を断片化することなく、ナノポア通過時のイオン電流から塩基配列を読み取るため、繰り返し塩基配列の解読に適している。しかしながら、高い誤り率、堅牢性、長時間測定、再利用性などの点において改善が望まれている。これらの課題を克服し、より高精度で安定なシーケンサーを実現するため、固体ナノポアシーケンサーの開発が世界中で進められている。既報の固体ナノポアは DNA の通過速度が速く、塩基配列を識別するのに十分な分解能が得られていないのが現状である。

我々は、固体金ナノポア DNA シーケンサーの開発を現在進めている。SiN_x/SiO₂/Si 基板に電子線リソグラフィ[1]と反応性イオンエッチングを用いてスルーホールビアを含む白金(Pt)ナノポアを作製し、裏面からアルカリ異方性エッチングでシリコンを除去することで、ナノポアを含むメンブレンを形成する(Fig. 1)。さらに白金ナノポア部を独自の無電解金めっき (ELGP) [2]によりポア径を狭窄する。ELGP では、Pt ポア表面で金がヘテロエピタキシャル成長し、自己停止機能により、ポアを金めっきで塞ぐことなく数 nm 径の金ナノポアを作製することが可能である。

金ナノポアを用いた DNA シーケンスを実現するには、金ナノポア狭窄部における DNA 通過時の抵抗変化を、スルーホールビア部の金ナノポア抵抗成分及びノイズから分離し、感度良くイオン電流波形を測定することが必要である。したがって、金ナノポアと接結するイオン経路、すなわちスルーホールビア抵抗を低減することが、ナノポア部の抵抗変化を捉える上で重要となる。そこで本研究では、スルーホールビア抵抗を低減することを目的とし、メンブレンの薄化を行った。当日は、スルーホールビア抵抗のメンブレン膜厚依存性について報告する。

[参考文献]

[1] Y. Y. Choi, T. Teranishi, and Y. Majima, *Appl. Phys. Express* **12**, 025002 (2019)

[2] Y. Y. Choi, A. Kwon and Y. Majima, *Appl. Phys. Express* **12**, 125003 (2019)

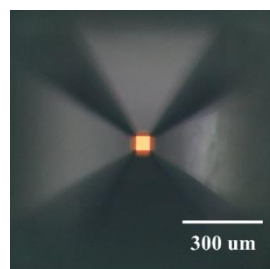


Figure 1. Transmission optical microscopy image of membrane.

固体金ナノポア DNA シーケンサに向けた反応性イオンエッチング による 20 nm スルーホールビアの作製

Fabrication of 20 nm Through-Hole Vias by Reactive Ion Etching for Solid-State Au Nanopore DNA Sequencers

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所

○日色 由将, 小野澤 耀, 伊澤 誠一郎, 真島 豊

Materials & Structures Laboratory, Institute of Integrated Research, Institute of Science Tokyo

Yoshimasa Hiroyoshi, Yoh Onozawa, Seiichiro Izawa, Yutaka Majima

E-mail: majima@msl.titech.ac.jp

近年、ナノポア（細孔）を用いて DNA の塩基配列を直接読み取るロングリード型のナノポア DNA シーケンサが注目されている。ナノポア DNA シーケンサは、ナノサイズのポアを形成したメンブレンを介して、既知の一本鎖 DNA がナノポアを通過する際のイオン電流波形を計測し、機械学習または深層学習により学習させ、任意の DNA 塩基配列を解読する。タンパク質を用いたナノポアによる DNA シーケンシング技術[1]が実用化されているが、タンパク質ゆえの脆弱性があり、連続使用や長期保存といった面で制限がある。そのため、より耐久性に優れ、ナノ構造を精密に制御できる固体ナノポア DNA シーケンサの実現が強く望まれている。

本研究では、固体ナノポア DNA シーケンサに用いる堅牢な金ナノポアの作製に向け、反応性イオンエッチング(RIE)により $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ メンブレンにスルーホールビアを作製した。具体的には、Fig. 1 に示すように、電子線リソグラフィ(EBL)[2]で初期ポアのパターンを形成し、RIE を用いてホールビアを開け、裏面 Si をアルカリ異方性エッチングしナノポア構造を作製した。さらにナノポアの白金表面に無電解金めっき(ELGP)[3]によって金をめっきし、孔径を ELGP の自己停止機能で数 nm に狭窄する。

ELGP でナノポアを精度よく狭窄するためには孔径の小さいスルーホールビアが適している。

本研究では、上述の作製プロセスを最適化することによって、孔径 20 nm 程度のスルーホールビア (Fig. 2)の作製に成功したので報告する。

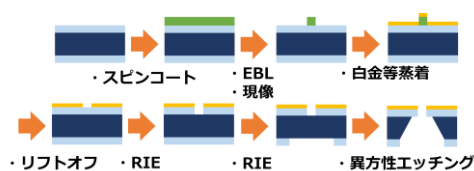


Fig 1. Fabrication process of a through-hole via.

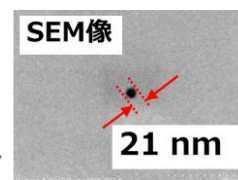


Fig 2. SEM image of a through-hole via.

[参考文献]

- [1] S. Howorka, S. Cheley and H. Bayley, *Nat. Biotechnol.*, **19**, 636 (2001).
- [2] Y. Y. Choi, T. Teranishi, and Y. Majima, *Appl. Phys. Express* **12**, 025002 (2019).
- [3] Y. Y. Choi, A. Kwon and Y. Majima, *Appl. Phys. Express* **12**, 125003 (2019).

1 粒子表面分子解析に基づく 脳腫瘍由来細胞外小胞と糸球体の相互作用解析

Analysis of interactions between brain tumor-derived extracellular vesicles and the glomerulus via single-particle surface molecular profiling

北大院総化¹, 北大院理², 東科大院生理³

○(M2)井上貴美子¹・今枝佳祐²・上野貢生²・安井隆雄³・龍崎 奏²

Grad. Sch. Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ.², Dept.
Life Sci. & Tech., Inst. Sci., Tokyo³

○Kimiko Inoue¹, Keisuke Imaeda², Kosei Ueno², Takao Yasui³, Sou Ryuzaki²

E-mail: ryuzaki@sci.hokudai.ac.jp

細胞外小胞 (EV: extracellular vesicles) は、細胞が分泌する直径100 nm程度の生体粒子で、血液や尿などの体液中に存在している。EVは親細胞由来の物質を他の細胞へ運ぶことで、細胞間の情報伝達を仲介する重要な役割を担っている。また、EVを構成する物質は主にリン脂質・miRNA・タンパク質・糖鎖などがあり、これらの構成分子は細胞種ごとに異なっている。つまり、がん細胞由来のEVは分子生物学的に識別可能であるため、EVが新たながんマーカーとして期待されている。特に脳腫瘍由来EVは尿中に含まれていることが報告されており、EVは新たな脳腫瘍マーカーとしても注目を集めている¹⁾。しかしながら、腎臓でろ過を行う糸球体のSize selective barrierは10 nm程度であるため、EVが糸球体を通過することは考えにくく、EVが尿に到達するメカニズムは明らかにされていない。

本研究では、ポドサイトと糸球体内皮細胞からなる糸球体デバイスを用いて脳腫瘍由来EVと糸球体との相互作用について評価した。具体的には、脳腫瘍由来EV (GL261-EV)、糸球体デバイスが放出するEV (G⁻-EV)、さらにGL261-EVを導入した糸球体デバイスが放出するEV (G⁺-EV) の3種類のEVに対して1粒子表面分子解析を行った。1粒子解析には独自のプラズモニックナノポアデバイスを採用し、1粒子ごとの表面増強ラマン分光 (SERS) スペクトルを計測した。得られたSERSスペクトルに対して機会学習を行うことで、最終的にGL261-EVと糸球体との相互作用について評価を行った。結果の詳細については当日報告する。

1) T. Yasui, et al., ACS Applied Materials & Interfaces 2021 13 (15), 17316-17329

ペプチド集合 β シート/水界面における単一アミノ酸レベル界面構造解析

Single amino acid-level structural analysis at β -sheet peptide/water interface

金沢大¹, 東京科学大² [○]小笠原萌¹, 本間千秋², 早水裕平², 浅川雅¹

Kanazawa Univ.¹, Science Tokyo²,

[○]Moe Ogasawara¹, Chishu Homma², Yuhei Hayamizu², Hitoshi Asakawa¹

E-mail: oga.moe@syu.kanazawa-u.ac.jp, hi_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

β シートはタンパク質の3次元構造の形成から生体機能の発現に深く関わっており、創薬のターゲットとなる。バイオセンサ開発などでも β シートと標的分子との相互作用構造を理解することが重要であり、水分子やイオンなども含めた界面構造の解明が期待される。 β シート表面から突出する側鎖の揺動構造や溶媒和構造を1アミノ酸レベルで理解することが求められるが、これらを直接観察することは挑戦的な研究課題である。一方、我々はこれまでに3次元走査型原子間力顕微鏡 (3D-AFM) を開発し、固液界面の揺動構造や水和構造をサブナノメートル分解能で直接可視化できることを実証してきた。

そこで本研究では、グリシン (G) とアラニン (A) の繰り返し構造とその両端をチロシン (Y) とグルタミン酸 (E) で終端したモデルペプチドを用い、グラファイト上で形成した β シート様構造の水中3D-AFM計測を行った。その結果、 β シート内のジグザグ構造に由来するアミノ酸2残基相当の0.7 nmの周期で吸着水分子と思われる斥力構造が観察された。さらに疎水性アミノ酸G, Aの上部には、バルク水と比較して探針先端に短距離引力が生じる領域が存在することが分かった。これは疎水性アミノ酸周囲に存在する水分子の水素結合ネットワーク形成が阻害され、水分子密度が低い領域が存在することを示唆している。一方、ペプチド両端には、Y, Eの上向き側鎖と思われる特徴的な斥力分布が観察された。このペプチド両末端は斥力の大きさ、空間分布に違いがみられており、アミノ酸の違いを見分けられたと考えている。以上の成果は、液中3D-AFMが単一アミノ酸レベルで β シート/水界面の構造分布を可視化できる可能性を示しており、今後は創薬、バイオセンサ分野などへの貢献が期待できる。

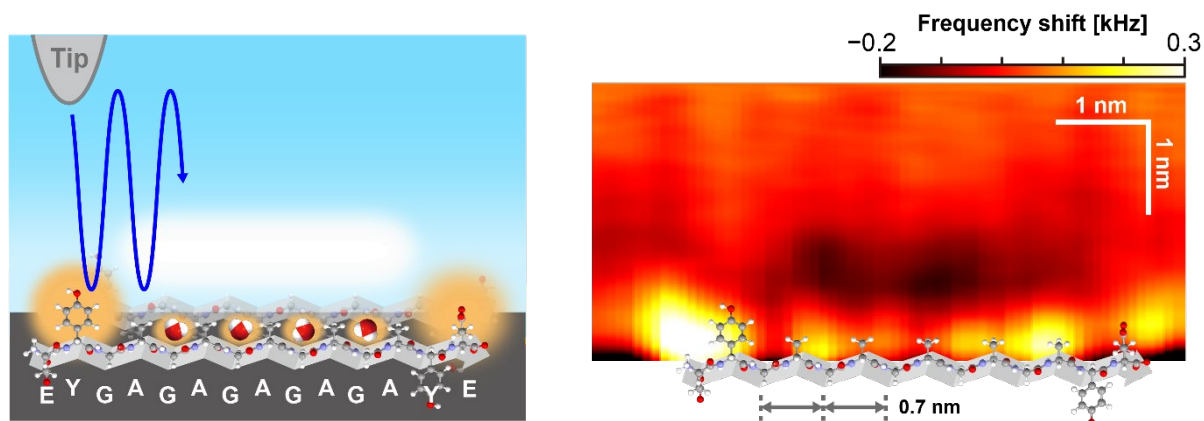


Figure 1. 3D-AFM visualization of the interaction force distribution originating from the β -sheet peptide structure and surrounding water molecules

化学勾配表面を用いた連続パラメータ評価による機能材料の高効率開発 Continuous parameter evaluation with chemical gradients for efficient material development

金沢大¹花園 歩¹, 森本 将行¹, 浅川 雅¹

Kanazawa Univ.¹, [○]Ayumu Hanazono¹, Masayuki Morimoto¹, Hitoshi Asakawa¹

E-mail: ayumu87zono0221@stu.kanazawa-u.ac.jp, hi_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

材料表面を精密に分子設計することで、材料性能を向上させたり、新規機能を付加したりすることが広く行われる。材料表面の設計指針を得るために、従来は機能性官能基の密度や組成、配向などの条件パラメータを変化させた分析試料を多数準備し、試料ごとに評価を繰り返すというアプローチが取られてきた。しかしこの方法では、膨大な時間とコストを費やすことになり、高効率な材料表面設計が困難となる場合がある。この課題を解決するため、1枚の基板上で条件パラメータを連続変化させた化学勾配表面を調製し、連続パラメータの範囲を一度の分析で効率的に評価できる方法論の開発を目指した。この化学勾配表面を用いた方法論は、細胞接着基板の設計や分子吸着剤の開発にも応用できると期待される (Fig. 1a)。

そこで本研究では、Au(111)基板にアルカンチオール分子の密度や配向が連続的に変化した化学勾配を自在に調製する方法を検討した。Au基板を設置した反応容器にチオール溶液および水を精密に流量制御しながら送液・吸液し、液面上昇に伴う濃度減少によって基板上部へ分子密度が連続的に減少する化学勾配表面を調製する方法を確立した (Fig. 1b)。実証モデルとして、スルホ基末端を有する化学勾配表面を調製した結果、分子密度や分子配向の連続変化を確認できた。次に材料表面のスルホ基が有機溶媒中のシリカ粒子吸着に与える影響を評価することにした。これまでイソプロピルアルコール (IPA) 中でシリカナノ粒子を吸着除去する機能性官能基としてスルホ基が有用であることを見いだしており、その密度や周辺微小環境などの条件パラメータと吸着特性の関係を明らかにすることを目指した。IPA中の化学勾配表面に対するシリカナノ粒子の吸着を走査電子顕微鏡で直接観察すると共に、原子間力顕微鏡のフォースカーブ計測によって相互作用力計測を行った。この取り組みにより、スルホ基の密度・配向パラメータとシリカナノ粒子の吸着分布、粒子/表面相互作用に関する情報が1枚の基板・一度の解析で得られることを実証した。本実証例に限らず、広範な材料・デバイスの高効率開発への応用が期待できる。

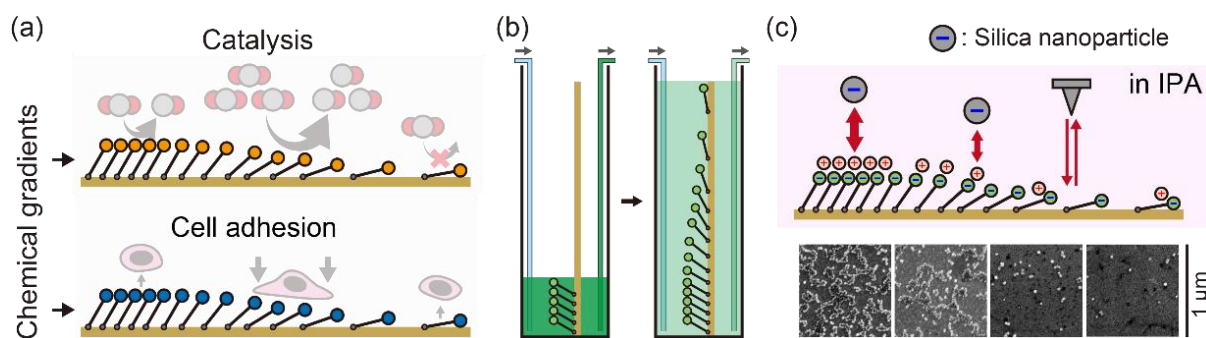


Figure. 1 (a) Continuous parameter evaluation with chemical gradients. (b) Method for preparing chemical gradients. (c) Evaluation of the relationship between the functional group and silica nanoparticles.

液中原子分解能 AFM によるアルカンチオール SAM/スパッタ Au の理解

Understanding of alkanethiol SAMs on sputtering Au by atomic-resolution AFM

金沢大 °山下 美桜, 浅川 雅

Kanazawa Univ., °Yamashita Mio, Hitoshi Asakawa

E-mail: mio1125@stu.kanazawa-u.ac.jp, hi_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

Au 表面に形成されるアルカンチオール自己組織化膜(SAM)は単分子厚さの薄膜を容易に調製できることから材料・デバイスやモデル表面など広範に利用されている。真空蒸着法などで調製できる原子レベルで平坦な Au(111)表面に形成した SAM の単分子スケール構造は走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) で十分な理解が進んでいる。一方、多くの材料・デバイスでは必ずしも原子レベルで平坦ではないスパッタ Au 薄膜や金ナノ粒子が用いられ、このような非平坦性表面上に形成される SAM 構造に対する理解はいまだ不十分である。

そこで本研究では、広範に利用されているスパッタ Au 薄膜上に形成されたアルカンチオール SAM を液中原子分解能 AFM で直接観察し、SAM 構造の均一性や分子配列を単分子スケールで評価することを目的とした。モデル分子として ヒドロキシ基やスルホ基の終端構造を有するアルカンチオール分子を用いて SAM を形成し、自作液中 AFM 装置を用いた計測を行った。その結果、スパッタ Au 薄膜中の粒子表面 (直径=数 10 nm) に SAM 形成で平坦領域が出現することが分かった。その平坦領域を拡大して AFM 観察すると、Au(111)表面で観察されるサブナノメートル周期構造が可視化された。以上の結果より、非平坦性のスパッタ Au 表面であってもチオール分子による Au エッチングにより不安定な Au 原子が脱離し、原子レベルの平坦領域が形成され、Au(111)表面で観察される分子配列を有する SAM 構造が形成されることが分かった。また固液界面のナノ空間を計測する 3 次元走査型 AFM で SAM と水界面を計測した結果、分子配列に由来する局所的な水和構造が可視化された。SAM/水界面の 3D-AFM 計測は、水和構造に加えて SAM 修飾したプローブ分子の 3 次元的分布やその揺動構造を理解し、機能性材料やセンシングデバイスなどの高機能化・高性能化に貢献できると考えている。

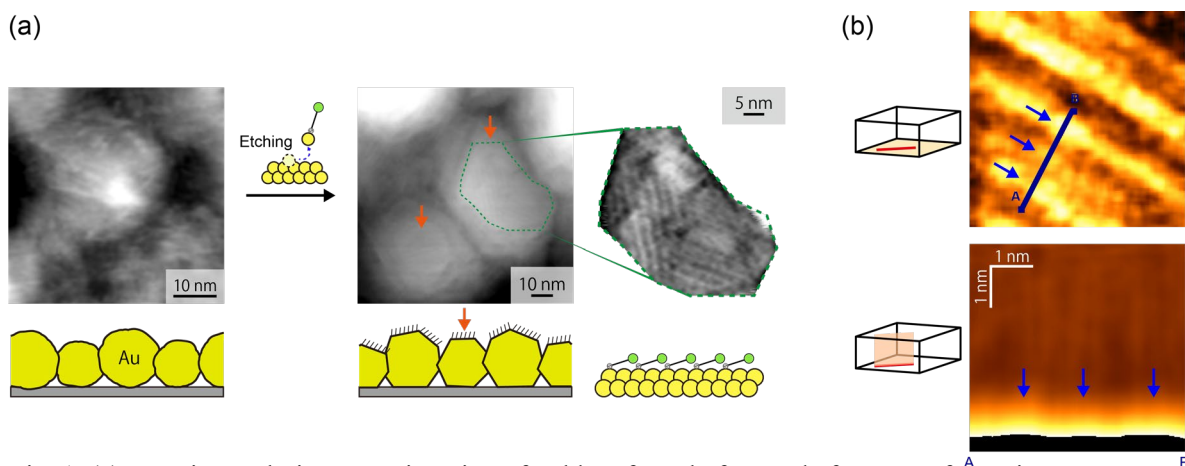


Fig. 1. (a) Atomic-resolution AFM imaging of gold surfaces before and after SAM formation.
(b) 3D-AFM imaging of SAM/water interfaces with sputtering Au substrate.

アトムトラッキング法を用いた 液中 AFM による生体分子間相互作用計測

Implementation of Atom Tracking Method in AFM in Liquids for Investigation of Biomolecular Interactions

京大工¹, °中野 花菜¹, 小林 圭¹

Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ¹, °K. Nakano¹, K. Kobayashi¹

E-mail: nakano.kana.84c@st.kyoto-u.ac.jp

今日医療や創薬の分野に応用されるナノバイオテクノロジーの発展のために、生体分子の分子認識機能である特異的相互作用の解明が必要とされている。原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) は生理環境下における生体分子の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、脂質二重膜上に固定した streptavidin (SA) 分子を対象に、時分割フォースマッピング法を用いて biotin 分子との特異結合力計測を行ってきた。最近、脂質二重膜上の SA 二次元結晶について、SA-biotin 破断力検出確率の結合待機時間依存性から結合速度定数を見積もることに成功したが、先行研究における溶液中の SA の結合速度定数と比べ、4 桁小さい値となった[2]。この原因を明らかにするため、脂質二重膜上で孤立した、より構造自由度の高い SA を対象に同様の測定を行う必要があるが、実験効率の観点から、時分割フォースマッピング法を用いずに直接対象分子の上でフォースカーブ測定を行うことが望ましい。しかしながら、孤立した SA 分子は脂質二重膜内を拡散移動することが知られており、多数回のフォースカーブ測定により破断力検出確率を議論するためには、孤立した SA 分子の位置を追跡する必要がある。そこで、液中 AFM にアトムトラッキング法[3]を実装し、生体分子間相互作用計測への有用性を検討したので、その結果について報告する。

アトムトラッキング法では、探針-試料間距離を制御した状態で探針の x, y 位置を変調し、これに誘起された探針の高さ (z 位置) の変調成分から x, y 方向の試料の傾きを検知し、これが 0 となるよう x, y 位置をフィードバック制御する。液中 AFM を用いてアトムトラッキング法により Ag ナノ粒子を追跡した結果を Fig. 2 (追跡前) および Fig. 3 (追跡後) に示す。また、Fig. 3 に追跡中の 5 分間の探針の軌跡も示す。熱ドリフトの影響で Ag ナノ粒子は走査範囲の中心から外れたが、探針はこの間、Ag ナノ粒子直上を追ったことがわかる。

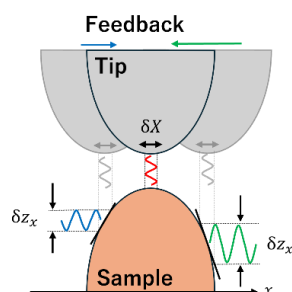


Fig. 1: Schematic diagram of atom tracking method.

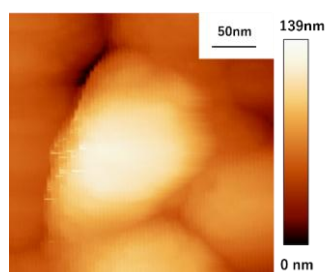


Fig. 2: AFM image of Ag nanoparticles (NPs).

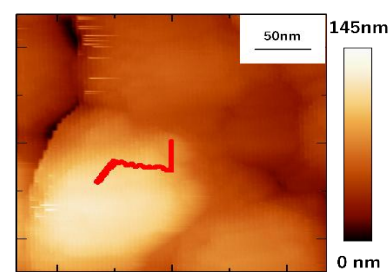


Fig. 3: AFM image of Ag NPs taken after 5 min. Trajectory of the Ag NP is also shown.

[1] D. J. Müller, *et al.*, *Chem. Rev.* **121**, 11701 (2021).

[2] 和田ら, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Z15-12 (2021).

[3] M. Abe, Y. Sugimoto, Ó. Custance and S. Morita, *Nanotechnol.* **16**, 3029 (2005).

新規膜平行電圧印加デバイスを用いた Na チャネル機能解析と 薬物スクリーニング評価系の構築



Functional Analysis of Voltage-Gated Sodium Channels Using a Novel Lateral Electrode Device for Application to Drug Screening Systems

東北大院医工¹, 東北大通研², 埼玉大理工³, 東北大 AIMR⁴

○(M1C) 太田光樹^{1, 2}, 野本達也^{1, 2}, 辻口丈^{1, 2}, 小宮麻希², 戸澤譲³, 平野愛弓^{1, 2, 4}

Grad. Sch. Biomed. Eng., Tohoku Univ.¹, RIEC, Tohoku Univ.², Grad. Sch. Sci. Tech. Saitama Univ.³,
WPI-AIMR, Tohoku Univ.⁴

○Koki Ohta^{1, 2}, Tatsuya Nomoto^{1, 2}, Jo Tsujiguchi^{1, 2}, Maki Komiya²,
Yuzuru Tozawa³, Ayumi Hirano-Iwata^{1, 2, 4}

E-mail: ohita.kouki.s3@dc.tohoku.ac.jp

[はじめに] 近年我々は、従来の膜貫通電圧に加えて膜平行電圧も印加可能な新しい人工細胞膜系を開発した。膜平行電圧を印加することで、一度不活性化したヒト電位依存性 Na イオンチャネルを再活性化できることを報告し[1]、それにより膜平行電圧がイオンチャネル活性化の重要な新規パラメータとなる可能性を示した。膜平行電圧を印加するためのデバイスにおいて、Au 電極と柔軟性絶縁被膜層を有する新たなデバイス作製プロセスの開発を行ったが、イオンチャネルへの活性化に対する効果の実証には現状まだ至っていない状況であった。そこで、本研究では新規デバイスを用いて Na イオンチャネルに対する膜平行電圧印加によるイオンチャネル再活性化の効果をチャンネル電流値から評価するとともに、阻害剤添加濃度に応じた電流値の減少度合を指標に阻害剤の阻害効果を定量化することで、薬物スクリーニング系への応用展開性の検証を行った。

[方法] 本研究では、微細孔を形成したテフロンフィルムに Au 電極をスパッタリングにより形成後、柔軟性絶縁樹脂 CYTOP により絶縁被覆することで作製した新規デバイスを膜支持体として、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人工細胞膜を形成した。この人工細胞膜に対し、無細胞タンパク質合成によって得られた Na イオンチャネル含有リポソームを添加し、膜融合によってイオンチャネルを包埋した。そして、膜平行電圧の有無の条件下においてチャンネル電流を測定することで膜平行電圧印加の効果を評価した。さらに、阻害剤テトロドトキシンの濃度を変化させて滴下していった場合のチャンネル電流値より、阻害効果の定量化を行った。

[結果] 新規デバイス上において形成した人工細胞膜中に Na イオンチャネルを包埋し、チャンネル活性を確認したところ、検出できるチャンネル電流の頻度は低かった。そこに膜平行電圧を印加したところ、チャンネル電流の検出頻度の増大が確認された。さらに、膜平行電圧印加中のイオンチャネルに対して、阻害剤であるテトロドトキシンを滴下していくと、阻害剤濃度依存的にチャンネル電流値が減少していき、定量的に減少することが確認された。今後の展望として、膜平行電圧を導入したイオンチャネル機能解析系を利用して、Na イオンチャネルの新たな阻害剤、開口剤の発見および創薬に貢献していきたい。

【1】 T. Ma *et al.*, *Faraday Discussions*, 233, 244-256 (2022).

SH-SY5Y 細胞の細胞体および神経突起への収束電子線刺激によって誘発される細胞内 Ca^{2+} 応答

Intracellular Ca^{2+} Responses in SH-SY5Y Cells Induced by Focused e-Beam Stimulation of the Cell Body and Neurites

静大電研¹, 静大院工², CREST³ ○居波 渉^{1,2,3}, 山口 哲世^{2,3},
益田 有^{2,3}, 細見 圭^{2,3}, 川田 善正^{1,2,3}

RIE, Shizuoka Univ.¹, Eng., Shizuoka Univ.², CREST³ ○Wataru inami^{1,2,3}, Tessei Yamaguchi^{2,3},
Yu Masuda^{2,3}, Kei Hosomi^{2,3}, Yoshimasa Kawata^{1,2,3}

E-mail: inami.wataru@shizuoka.ac.jp

本研究では、神経細胞 SH-SY5Y の細胞体および神経突起に対して、収束電子線による局所刺激を行い、細胞内 Ca^{2+} 応答を評価した。電子線はナノスケールの空間分解能を有し、他の刺激法と比較して極めて高い位置選択性を持つ。この特性により、細胞の微細構造に対する非接触かつ高精度な刺激が可能となる。

図 1 に、我々が開発した生細胞への電子線照射装置を示す。倒立に配置された小型電子線鏡筒内で発生させた電子線を、厚さ 50 nm の SiN 薄膜を介して、培養液中の神経細胞 SH-SY5Y に照射した。細胞内 Ca^{2+} 濃度の変化は、蛍光顕微鏡を用いてリアルタイムで可視化した。図 2(a)には、電子線を照射した細胞体上の位置 (ROI1) および、そこから少し離れた位置 (ROI2) における Ca^{2+} 濃度の測定領域を示す。図 2 (b)に電子線照射後の Ca^{2+} 濃度の時間変化を示す。図中の矢印は電子線照射のタイミングを示している。照射条件は、電子密度 10,000 [electrons/nm²]、加速電圧 5.0 [kV]、照射回数は 2 回である。この条件下では、ROI2 の Ca^{2+} 濃度は ROI1 に比べて 2 倍以上高かった。一方、照射回数が 1 回の場合には、両 ROI における Ca^{2+} 濃度の変化はほぼ同等であった。単発および繰返し照射を用いて照射位置や照射回数による応答特性の違いを検討した結果、刺激に対する細胞の応答は照射位置および照射回数に依存している可能性が示唆された。

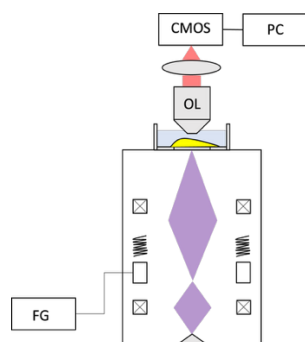


図 1. 生細胞への電子線照射装置

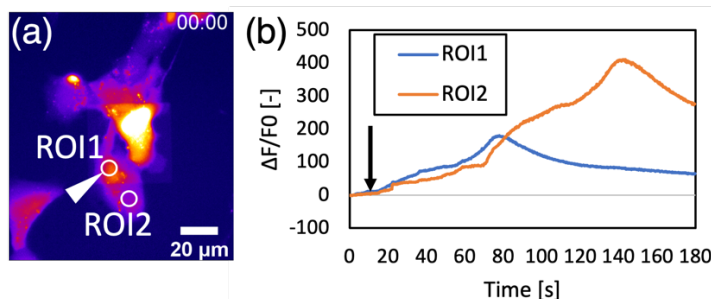


図 2. (a)電子線照射位置と Ca^{2+} 濃度の測定位置、
(b)電子線照射後の Ca^{2+} 濃度の時間変化

謝辞 本研究の一部は JST-CREST (JPMJCR2003)の支援のもと行われた。

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

[7p-N305-1~18] 12.7 医用工学・バイオチップ

[7p-N305-1]

広範囲の化学情報を計測可能なマルチチップイオンイメージングデバイスの試作と検証

○北村 俊喜¹、中村 優斗¹、木村 安行¹、飛沢 健¹、赤井 大輔¹、野田 佳子¹、土井 英生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)

[7p-N305-2]

スマート農業での窒素とリンの計測を目指したCMOSイオンセンサの作製

○岡本 凜太郎¹、松下 優介¹、権 益 賢¹、土井 英生¹、高山 弘太郎¹、澤田 和明¹、高橋 一浩¹、崔 容俊¹、野田 俊彦¹ (1.豊橋技科大)

[7p-N305-3]

画素混載型CMOSにおいセンサに搭載する抵抗分圧画素の設計と作製

○高橋 改¹、上條 友暉¹、木村 安行¹、野田 佳子¹、赤井 大輔¹、飛沢 健¹、権 益賢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)

[7p-N305-4]

Development of microplasma-generating multi-material fibers via thermal drawing of 3D-printed preforms

○(M2)Huixin Meng^{3,1}, Etienne Le Bourdonnec^{1,2}, Yuanyuan Guo^{3,2,1} (1.Grad.Sch.Biomed.Eng., 2.FRIS, 3.Tohoku Univ.)

[7p-N305-5]

Microelectrode Modified with Co-doped CuO/MWCNTs Composite for Electrochemical Detection of Dopamine

○(M2)Kulanit LANAMKHAM^{1,2}, Virgil Christian Castillo¹, Oratai Jongprateep², Jun Ohta¹, Ryoma Okada¹, Kiyotaka Sasagawa¹ (1.NAIST, 2.KU)

[7p-N305-6]

Lens-Free CMOS Microimaging Device with Diffractor Pattern for Improving Fluorescence Imaging

○(D)Arphorn Promking¹, Yoshinori Sunaga¹, Yasumi Ohta¹, Ryoma Okada¹, Hironari Tashiro^{1,2}, Jun Ohta¹, Kiyotaka Sasagawa¹ (1.NAIST, 2.Kyushu University)

[7p-N305-7]

頸髄を電気刺激可能なWrap Around Electrodeの作製とIn Vivo評価

○辻 一志¹、二宮 敦彦²、岩沼 尚樹³、大庭 脩太郎³、橘田 圭吾¹、片山 統裕⁴、新妻 邦泰^{2,5,6}、遠藤 英徳²、福島 誉史^{1,3}、田中 徹^{1,3} (1.東北大院医工、2.東北大院医神経外科、3.東北大院工、4.尚絅学院大理工、5.東北大院医工先端治療開発、6.東北大院医先端治療開発)

[7p-N305-8]

近赤外光伝搬型UCNP神経プローブのためのUVナノインプリントリソグラフィを用いたグレーティングカプラの設計と作製

○橘田 圭吾¹、辻 一志¹、岩沼 尚樹²、大庭 脩太郎²、福島 誉史^{1,2}、田中 徹^{1,2} (1.東北大院医工、2.東北大院工)

[7p-N305-9]

高密度に電極配置可能な低侵襲Tentacle-Type骨髄神経プローブの開発

○岩沼 尚樹¹、辻 一志²、大庭 脩太郎¹、橘田 圭吾²、福島 誉史^{1,2}、田中 徹^{1,2} (1.東北大院工、2.東北大院医工)

[7p-N305-10]

マイクロニードルの先端機能化に向けたハイドロゲル材料の検討

○(M1)日高 宏野¹、竹原 宏明^{1,2}、一木 隆範^{1,2} (1.東大院工、2.iCONM)

[7p-N305-11]

体内一次電池の電極材料と作製プロセスに関する検討

○(M1)加茂 滉基^{1,2}、竹原 宏明^{1,2}、一木 隆範^{1,2} (1.東大院工、2.iCONM)

[7p-N305-12]

PDMSシートを用いたメラトニンバイオセンサ

○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)

[7p-N305-13]

フレキシブルニューロン記録デバイスに向けたSi薄膜のParylene集積化技術

○松下 剛芽¹、近藤 悠輝¹、山下 幸司¹、沼野 利佳¹、鯉田 孝和¹、河野 剛士¹ (1.豊橋技術科学大学)

[7p-N305-14]

直径 5 μm マイクロニードル電極を用いたニューロン刺激

○川崎 純平¹、山下 幸司¹、清水 快季¹、佐々木 陽向¹、沼野 利佳¹、鯉田 孝和¹、河野 剛士¹ (1.豊橋技術科学大学)

[7p-N305-15]

マウス脳活動のリアルタイム解析に向けたワイヤレス計測システム

○(M2)GU JIAXUAN¹、伊藤 寛記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)

[7p-N305-16]

フレキシブル基板マイクロニードル電極アレイによる低侵襲ニューロン計測

○山下 幸司¹、坂本 兼盛¹、清水 快季¹、中村 翼¹、鈴木 巧²、沼野 利佳¹、鯉田 孝和¹、河野 剛士¹ (1.豊橋技科大、2.テクノプロ R&D)

[7p-N305-17]

低侵襲ニューロン計測に向けた直径5 μm パリレンマイクロニードル電極デバイス

○佐々木 陽向¹、清水 快季¹、Rexy Alvian Nerchan¹、高橋 尚大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)

[7p-N305-18]

CMOS-グラフェン集積センサのアレイ化

○佐藤 光翼¹、齋藤 優人¹、横式 康史²、渡辺 剛志²、黄 晋二²、徳田 崇¹ (1.東京科学大、2.青山学院大)

広範囲の化学情報を計測可能なマルチチップイオンイメージングデバイスの試作と検証

Validation and Prototyping of Multi-chip Ion Imaging Device

Enabling Measurement of Chemical Information on Wide Area

豊橋技術科学大学 ○北村 俊喜, 中村 優斗, 木村 安行, 飛沢 健, 赤井 大輔, 野田 佳子,
土井 英生, 堀尾 智子, 崔 容俊, 高橋 一浩, 野田 俊彦, 澤田 和明

Toyohashi Univ. of Tech.,

°T. Kitamura, Y. Nakamura, Y. Kimura, T. Hizawa, D. Akai, Y. Noda,

H. Doi, T. Horio, Y.-J. Choi, K. Takahashi, T. Noda, K. Sawada

E-mail: kitamura.toshiki.qc@tut.jp

生体や流体環境においてイオン分布を計測する技術の重要性が高まっている⁽¹⁾。複数チップをFPC 基板上へ実装し曲面も計測可能となれば計測対象物の拡大につながる。複数チップの分散センシングは信号伝達や同期制御が困難でデータの整合性確保に課題がある⁽²⁾。本研究では、複数のセンサチップを直列接続しチップ間での信号伝達を利用した連結動作に基づく信号読み出しを可能とするマルチチップイオンイメージングデバイスを提案し、試作検証した。

複数のセンサチップを連結して広範囲を計測するためには、チップ間における信号伝達の正確性と効率性が重要となる。そこで、複数のチップを直列接続し、1つの信号で制御可能な構成を採用することで、配線の簡略化とシステムの拡張性を両立させた。各チップには電源、GND、およびCLK信号を共通で供給し、データ入力信号(DIN)を受信すると、内部の全画素を順次読み出す。動作終了を示すデータ出力信号(DOUT)を次のチップのDINに出力することで、複数のセンサチップを連結動作させ、広範囲のイオン分布を連続的に計測できるシステムを実現した(図1)。

本研究のセンサ仕様は以下のとおりである：チップサイズは 4.2 mm^2 、チップ厚は $525\text{ }\mu\text{m}$ 、画素数は 4×4 、画素ピッチは $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 、端子数は16、製造プロセスには本学の $5\text{ }\mu\text{m}$ -CMOSプロセスを用いた(図2)。製作したデバイス上に、 K^+ 認識素子(イオノフォア)を含有したPVC感応膜を形成し、 K^+ に対する電位応答を計測することでセンサの機能を検証した。

1.5 cm 間隔で3つのセンサチップを連結配置した測定系を構築した。 10^{-6} M のKCl溶液でセンサ間を満たした後に、 10^{-1} M のKCl溶液をチップ1付近へ注入した。その結果、 K^+ 濃度拡散に起因するセンサ応答の取得に成功し(図3)、マルチチップ構成によって広範囲の液中イオン分布を画像情報としてリアルタイムに計測できることを実証した。チップ数の増加や感応膜の塗分け、FPC基板への実装によって測定範囲の拡張や曲面への対応も可能となり、広い領域のイオン分布計測に基づく生体や流体環境への応用が期待できる。

謝辞：本研究は、MEXT X-NICS JPJ011438, JSPS 科研費 JP23H00182の支援を受けたものである。

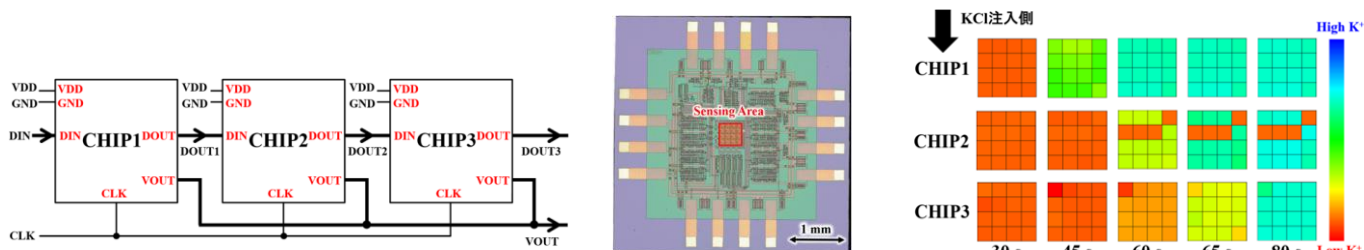


図1 マルチチップデバイスの概略図 図2 作製したセンサチップの顕微鏡写真 図3 3チップでのセンサの出力画像

[1] Jiang Tingting, et al. *Analyst*, 147.6, 1144-1151, 2022.

[2] Jun Ohta, et al. *Sensors and Materials* 23.7, pp.369-379, 2011.

スマート農業での窒素とリンの計測を 目指した CMOS イオンセンサの作製

Fabrication of CMOS ion sensors

for measuring nitrogen and phosphorus in smart agriculture

豊橋技術科学大学¹ ○岡本 凜太郎¹, 松下 優介¹, 土井 英生¹,

高山 弘太郎¹, 権 益賢¹, 崔 容俊¹, 高橋 一浩¹, 澤田 和明¹, 野田 俊彦¹

Toyohashi Univ. of Tech.¹, ○R. Okamoto¹, Y. Matsushita¹, H. Doi¹,

K. Takayama¹, I.-H. Kwon¹, Y.-J. Choi¹, K. Takahashi¹, K. Sawada¹, T. Noda¹

E-mail: noda.toshihiko.zk@tut.jp

我々の研究グループでは、これまでに植物刺入型 pH イメージセンサを開発し、トマト茎内の pH 変化の可視化に成功している[1]。また、イオン感応膜を応用し、植物体内での K^+ の可視化も実証した[2]。本研究では、植物の三大栄養素のうち窒素とリンを含むアンモニウムイオン (NH_4^+) とリン酸イオン (HPO_4^{2-}) を計測するセンサを作製し、基礎検証を行った。

本研究では、画素ピッチ $30\ \mu m$ (256×256 画素) の電位検出型 CMOS アレイセンサを用いた(Fig. 1)。これにイオン感応膜を形成するため、まず母材となる PVC に可塑剤とイオン選択性を向上させるイオノフォアを添加し、これらを有機溶媒に溶解して膜溶液を調製した。センシングエリア表面に作製した感応膜溶液を滴下し、24 時間乾燥することで PVC 感応膜を成膜した。作製した NH_4^+ センサの濃度依存特性を Fig. 2 に示す。応答感度は $48.9\ mV/dec$ であり、高い線形性をもつ特性であった。また、植物体内の NH_4^+ 濃度も測定レンジ内であった。Fig. 3 に作製した HPO_4^{2-} センサの濃度依存特性を示す。植物体内 HPO_4^{2-} 濃度を測定可能なレンジの線形応答が得られ、感度は $-17.5\ mV/dec$ であった。植物にセンサを刺入した際の出力ノイズは、 $9\ mV_{p-p}$ であるため、作製した 2 つのセンサは植物刺入計測においても十分な S/N 比が期待できる。本研究では、植物体内濃度の NH_4^+ 、 HPO_4^{2-} を測定可能なセンサを作製することに成功し、開発済みの K^+ センサと合わせて植物の三大栄養素すべてが単一のイメージセンサで測定可能となった。また、本研究で作製した感応膜を植物刺入型 pH イメージセンサ上に成膜できれば、植物体内測定にも応用可能と考えられ、スマート農業の飛躍的な発展に繋がると期待される。



Fig. 1 CMOS potentiometric

array sensor

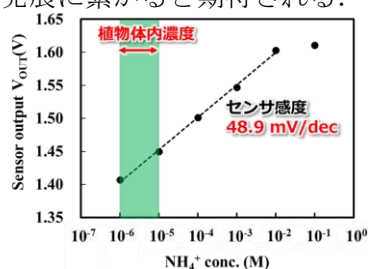


Fig. 2 NH_4^+ concentration

dependence

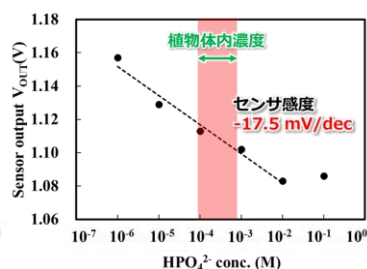


Fig. 3 HPO_4^{2-} concentration

dependence

[1] K. Sembo et al., Transducers 2021, 20-24 June 2021, B3-3C3.

[2] 吉田 他, 第 69 回 応用物理学会春季学術講演会, 2022, 23p-E105-10

画素混載型 CMOS においセンサに搭載する抵抗分圧画素の設計と作製

Design and Fabrication of Resistive Divider Pixels for CMOS Odor Sensors Featuring a Diverse Pixel Array

豊橋技術科学大学 ○高橋 改, 上條 友暉, 木村 安行, 野田 佳子, 赤井 大輔,

飛沢 健, 權 益賢, 崔 容俊, 高橋 一浩, 澤田 和明, 野田 俊彦

Toyohashi University of Tech., °A. Takahashi, T. Kamijo, Y. Kimura, Y. Noda, D. Akai,

T. Hizawa, I.-H. Kwon, Y.-J. Choi, K. Takahashi, K. Sawada, T. Noda

E-mail: noda.toshihiko.zk@tut.jp

近年, 生体の嗅覚機能を模倣した におい センサシステムの研究開発が進展している. 我々の研究グループでは, 電位センサアレイ上に複数種のにおい感応膜を塗り分けた CMOS 電位検出型においセンサを提案し, これまでに複数種のガス識別を実現してきた^[1]. また, 現在用いている導電性高分子系の感応膜では, におい分子の吸着による電位変化に加えて誘電率や抵抗率の変化も生じることが明らかとなっており, 従来の電位検出型画素と混載可能な容量検出型画素の開発により, 誘電率変化をガス識別に利用することを可能にしている^[2]. 本研究ではさらに におい 感応膜の抵抗変化を検出可能な画素を設計し, 画素混載によるガス識別能力の向上を目指した.

設計した抵抗検出画素は, におい 感応膜と NMOSFET 間の抵抗分圧による電位を読み出す構成とした. 設計に先立つ予備実験では, 50ppm NH₃ 曝露時のにおい感応膜の抵抗値の変化が約 2.6%にとどまることが確認されており, 要求仕様である数 ppm のガス濃度では抵抗値変化が僅かであり, 抵抗分圧の電位変化が雑音以下になると予想された. そこで, 電荷転送によるセンサゲインの向上が可能な回路構成とした(Fig. 1). さらに, 従来の電位検出画素と混載しセンサアレイとして動作させるため, 必要配線や出力回路を共通化可能な設計とし, 32×32 画素のアレイセンサを設計・試作した(Fig. 2).

画素回路の特性評価のため, 感応膜箇所が配線で直接接続された特性検証用画素を用い, 感応膜抵抗を模擬した抵抗器を外部接続して提案手法の実証を行った(Fig. 3). 感応膜が 50ppm の NH₃ に応答した場合を想定し, 接続する抵抗器の抵抗値を 2.6%増加したところ, 提案手法に基づいた出力変化と電荷転送によるセンサゲインの向上が確認できた.

謝辞: 本研究は, 文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 JPJ011438 及び JSPS 科研費 24K21610 の支援を受けたものです.

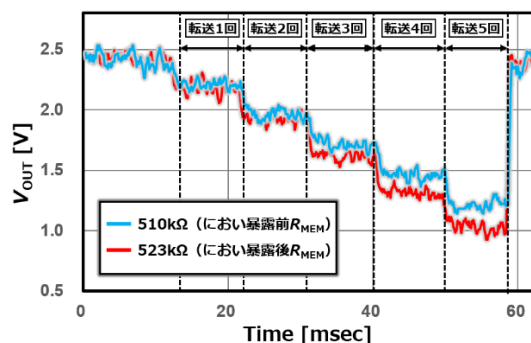
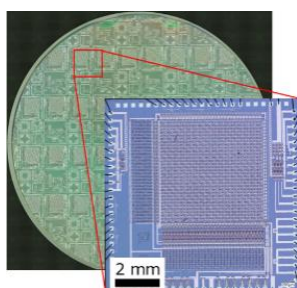
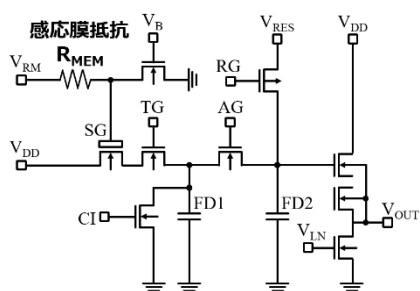


Fig.1. Resistance detection pixel. Fig.2. Photograph of microchip.

Fig.3 Resistance change measurement.

[1] R. Wada, et al, IEEE SENSORS 2021, B1L-02, 2021.

[2] 上條//野田 他, 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, 18p-C31-14, 2024 年秋季.

Development of microplasma-generating multi-material fibers via thermal drawing of 3D-printed preforms,

Grad. Sch. Biomed. Eng. ¹, FRIS ², Tohoku Univ.,

°Huixin Meng¹, Etienne Le Bourdonnec², Yuanyuan Guo^{1,2*}

E-mail: yyuanguo@fris.tohoku.ac.jp(*)

Plasma technology plays a critical role in diverse fields such as material processing, surface treatment, and biomedicine. However, conventional plasma generation methods, such as direct current (DC) and radio frequency (RF) plasma, are often constrained by inherent limitations, including elevated temperatures, rapid electrode wear, and complex equipment requirements. These challenges significantly restrict their applications into microscale and controlled plasma generation, particularly in the biomedicine where it requires precise microscale modulation, flexibility, and multifunctionality.

In this study, we present a novel method for microplasma generation utilizing thermally drawn fibers fabricated from 3D-printed preforms (Fig. 1(a)). The plasma generation is based on dielectric barrier discharge principle to generate non-thermal plasma at atmosphere environment. We adopted the fused deposition modeling (FDM) based 3D printing to produce preforms with the versatility in structural designs. The current preform consists of polycarbonate (PC) and is integrated with one center channel for gas flow and two channels to host electrodes. Two copper wires were converged into the preform and the preform was drawn into fibers with an average diameter of 1.8 mm using a customized thermal drawing tower (Fig. 1(b~c)). To prepare the plasma-generating fiber device, the fibers were then cut to 80 mm and formed electrical connections and gas inflow connections. To enable the localized microplasma generation at the fiber tip, the tip was thermally treated and pressed to bring the electrodes closer together. Finally, the electrodes were sealed with UV epoxy to electrically isolate them from each other, which provides stronger dielectric barrier (Fig. 1(d)).

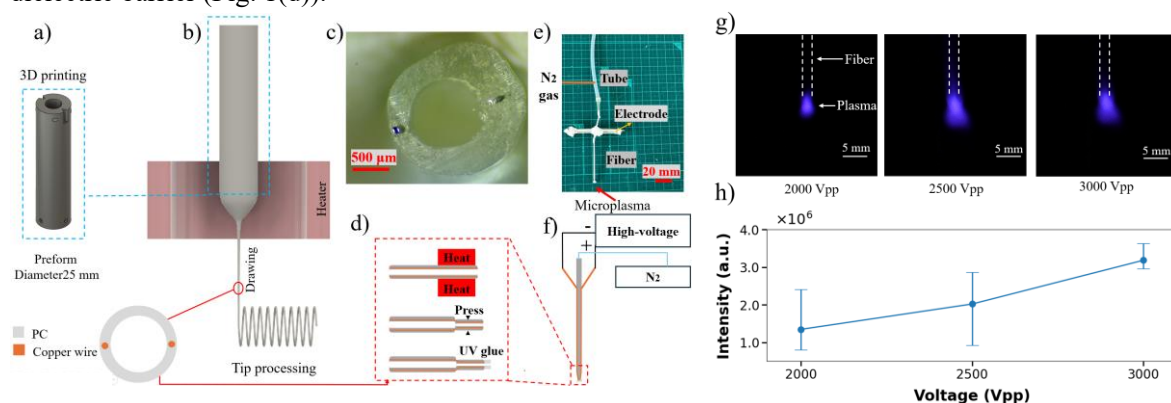


Fig 1. Schematics of the fabrication process and plasma generation

The fabricated plasma-generating fiber devices (Fig. 1(e)) were connected to a high-voltage source operating at 10 kHz and tested under the inflow of N₂ gas (Fig. 1(f)). Stable N₂ plasma was successfully generated at voltages ranging from 2~3 kV (Fig. 1(g)) with plasma intensity quantitatively evaluated. Results indicate a clear increase in plasma intensity with higher applied voltages, demonstrating the controllability and efficacy of the device (Fig. 1(h)).

Current efforts aim to optimize fiber design and materials offered by 3D printing and the thermal drawing to increase the efficiency of plasma generation and device durability. We are also working towards the applications of such microplasma generating fibers in biomedical applications

Authors gratefully acknowledges funding from the JST FOREST, Grant No. JPMJFR205D and the Mitsubishi Foundation Research Grants in the Natural Sciences.

Microelectrode Modified with Co-doped CuO/MWCNTs Composite for Electrochemical Detection of Dopamine

Kulanit LANAMKHAM^{1,2}, Virgil Christian Castillo¹, Oratai Jongprateep², Jun Ohta¹, Ryoma Okada¹, Kiyotaka Sasagawa^{1,*}

Nara Institute of Science and Technology¹ Kasetsart University²

* e-mail: sasagawa@ms.naist.jp

1. Background

Dopamine (DA) is a key neurotransmitter involved in regulating mood, motor function, learning, and memory in the central nervous system. Imbalanced dopamine levels are linked to mental health conditions and brain disorders, including Parkinson's disease, attention-deficit/hyperactivity disorder (ADHD), and depression [1]. Electro-chemical sensors offer low-cost for real-time monitoring, with fast-scan cyclic voltammetry (FSCV) enabling rapid dopamine detection [2]. This study presents the synthesis of a cobalt-doped copper oxide (Co-doped CuO)/ multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) composite via solution combustion synthesis (SCS). CuO provides less toxicity and a narrow bandgap, while Co-doping enhances electron transfer and catalytic activity [3]. The composite was applied to polyimide-based microelectrodes, offering high sensitivity and suitability for biomedical sensing.

2. Methodology

Co-doped CuO was synthesized via SCS using $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ as reactants, and glycine as fuel. The homogeneous solution was heated up to 400°C for combustion, then the obtained powder was calcined.

The synthesized powder was composited with MWCNTs via the hydrothermal method, then dispersed in a deionized water and ethanol solution, using Nafion as a binder. The mixture was ultrasonicated to ensure uniform dispersion and then drop-cast onto the microelectrode shown in Fig.1.

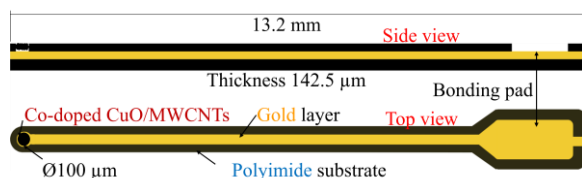


Fig. 1 Schematic of modification microelectrode

The electrode's real-time DA sensing performance was evaluated using FSCV with a Ag/AgCl reference electrode. The triangular

waveform was used, ranging from -0.4 V to +1.3 V and back to -0.4 V was applied at a scan rate of 400 V/s. A flow-injection system was used to deliver DA solutions of known concentration.

3. Results

As shown in Fig.2(a) the peak currents observed around 20 s after injecting 10 μM, 50 μM, and 100 μM reveal an increasing current trend with higher DA levels. A representative color plot is shown in Fig. 2(b) exhibiting the FSCV signal for 100 μM of DA, recorded after a 10 s injection of 100 μM DA.

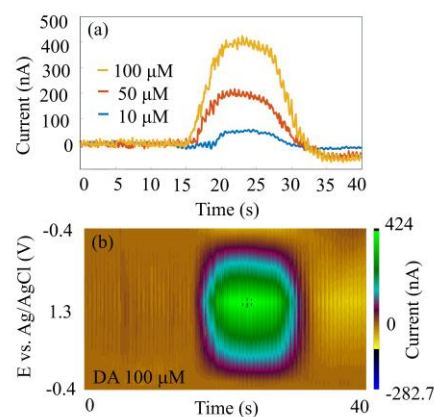


Fig. 2 FSCV detection of DA showing (a) current vs time plots extracted from color plots such as in (b) corresponding to 100 μM DA

Acknowledgement

This work is financially supported by KAKENHI JP23H05450, JST, Networked Exchange, United Strength for Stronger Partnerships between Japan and ASEAN (NEXUS) (Y2024L0906025) and Kasetsart University Research and Development Institute (FF.KU 51.67)

Reference

- [1] L. Speranza et al. (2021). Cells, 10(4), 735.
- [2] S. Banerjee et al. (2020). Biosensors, 10(8), 101.
- [3] G.S. Jamila et al. (2019). J. Phys. Chem. Solids., 138, 109233.

Lens-Free CMOS Microimaging Device with Diffractor Pattern for Improving Fluorescence Imaging

Nara Institute of Science and Technology¹, Kyushu University²

[○](D)Arphorn Promking¹, Yoshinori Sunaga¹, Yasumi Ohta¹, Ryoma Okada¹, Hironari Takehara¹, Hiroyuki Tashiro^{1,2}, Jun Ohta¹, and Kiyotaka Sasagawa¹

E-mail: sasagawa@ms.naist.jp

1. Introduction

A lens-free CMOS microimaging device has been developed to observe brain activity with animals moving freely [1]. This thin device can be implanted on the surface and deep in the mouse's brain. However, the lack of a lens and uneven LED excitation light pose challenges in producing a high-quality fluorescent image. Recently, we successfully enhanced fluorescent imaging contrast by proposing a diffractor pattern with a hybrid filter in a lensless commercial CMOS image sensor. This revealed the light source directs to the target in the same direction as an image sensor, like epifluorescence imaging [2,3].

In this study, a diffractor pattern was implemented in the lens-free CMOS microimaging device, and a waterproof layer was sealed around that pattern.

2. Experimental procedures

2.1 Replica molding of NOA 81 diffractor and transferring to microimage device

A CMOS image sensor with 120×268 pixels was first coated with a yellow absorption filter to eliminate excitation light in fluorescence imaging.

A low-fluorescent diffractor was made using UV-curable NOA 81 (Norland) through double replication. A photoresist SU-8 mold was replicated in polydimethylsiloxane (PDMS) and subsequently replicated using NOA 81. A stripe pattern mold with identical dimensions in [3] was fabricated on a cover glass using SU-8 and then replicated by a 10:1 ratio of PDMS (KE-106, Shin-Etsu Silicone). For transferring, NOA 81 was applied to the PDMS copy and covered with a thin PDMS on a cover glass for easy peeling. A pre-curing UV light of 5 seconds was used on this assembly to enhance adhesion. The NOA 81 pattern was then peeled off and placed on the image sensor's absorption layer, followed by a 2-minute UV exposure to secure.

2.2 Sealed waterproof on diffractor pattern

After transferring, the image sensor's operating pads were bonded to the control board. To ensure devices work in biological fluids, preventing water from entering the pattern's thickness is crucial. Excess NOA 81 substrates were removed by laser treatment. Pre-cured NOA 81 was sealed to a

coupling light part, while the rest used pre-cured NOA 63. The assembly in Figs. 1(a) was finalized with a complete UV exposure of 3 minutes. Preventing water was assessed by dropping water over the device, then successfully capturing images underwater, as in Figs. 1(b) and (c), respectively.

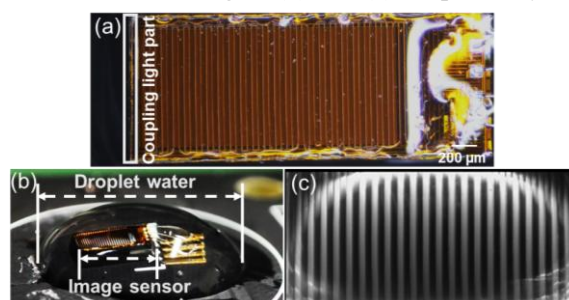


Fig. 1. (a) NOA 81 diffractor on microimaging device with sealed waterproof (b) testing performance by dropping water, and (c) capturing a pattern image underwater.

3. Fluorescence intensity result from diffractor

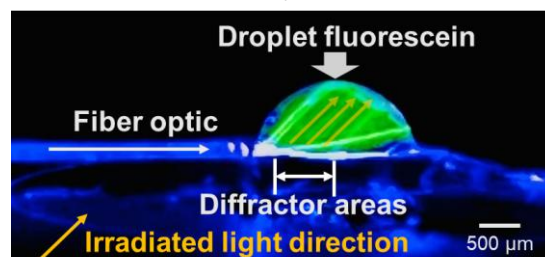


Fig. 2. Fluorescence intensity in water on diffractor areas.

A 450 nm fiber optic excitation light was coupled to the pattern, and fluorescein solution was dropped to evaluate the diffractor's efficiency. Figure 2 shows the light propagation result from the diffractor areas, as indicated by the increasing fluorescence intensity in the same direction. This revealed that the diffractor pattern on a CMOS microimaging device has the potential to improve the contrast of fluorescence imaging.

Acknowledgement

This study was supported by the Japan Society for the Promotion of Science KAKENHI (JP23K21853, and JP23H05450), the Uehara Memorial Foundation. This work is supported by VLSI Design and Fabrication Center (VDEC), the University of Tokyo, in collaboration with CADENCE corporation and Siemens Electronic Design Automation Japan K.K..

References

- [1] Y. Ohta *et al.*, Neuroelectronics 2(1), 0002, 2025.
- [2] K. Sasagawa *et al.*, Proc. IEEE BioCAS (2023).
- [3] A. Promking *et al.*, Sens. Mater. **37**, 1363 (2025).

頸髄を電気刺激可能な Wrap Around Electrode の作製と In Vivo 評価

Fabrication and In Vivo Evaluation of Wrap Around Electrode Capable of Electrical Stimulation of the Cervical Spinal Cord

○辻 一志¹、二宮 敦彦²、岩沼 尚樹³、大庭 脩太郎³、橘田 圭吾¹、
片山 統裕⁴、新妻 邦泰^{2,5,6}、遠藤 英徳²、福島 誉史^{1,3}、田中 徹^{1,3}

(東北大院医工¹、東北大院医神経外科²、東北大院工³、

尚綱学院大理工⁴、東北大院医工先端治療開発⁵、東北大院医先端治療開発⁶)

○Kazushi Tsuji¹, Atsuhiko Ninomiya², Naoki Iwanuma³, Shutaro Oba³, Keigo Kitta¹,

Norihiro Katayama⁴, Kuniyasu Niizuma^{2,5,6}, Hidenori Endo²,

Takafumi Fukushima^{1,3}, and Tetsu Tanaka^{1,3}

(Grad. Sch. of Biomed. Eng.¹, Grad. Sch. of Eng.³,

Dept. of Neurosurg. Eng. and Transl. Neurosci., Grad. Sch. of Biomed. Eng.⁵, Tohoku Univ.,

Dept. of Neurosurg.², Dept. of Neurosurg. Eng. and Transl. Neurosci.⁶,

Tohoku Univ. Grad. Sch. of Med.,

Fac. Sci. and Eng., Shokei Gakuin Univ.⁴)

E-mail: link@lbc.mech.tohoku.ac.jp

1. 背景

頸髄は全身の神経が走行しており損傷すると四肢麻痺など重篤な神経障害を引き起こす。これに対し、我々は頸髄に埋植し神経機能を回復する Wrap Around Neural-Pass の開発を進めている。その主構成要素である Wrap Around Electrode は頸髄を走行する神経を機能的に刺激することで神経機能の回復を実現する。本研究では電気刺激用に PEDOT:PSS 電極を用いた。PEDOT:PSS は EDOT モノマー溶液中で電解重合を行うことで Au 電極上に形成する。先行研究では刺激電極として仕様を満たす重合条件を見出した[1]。一方、頸髄を機能的に電気刺激するためには頸髄全周に 31 個の電極を貼付する必要がある(Fig. 1)。これら多数の電極に電解重合を行うと重合不良が発生する電極も多く歩留まりが十分ではないという課題があった。

2. 頸髄を電気刺激可能な Wrap Around Electrode の作製

電解重合の歩留まりが十分でない原因として、Au 電極表面に微量のレジストが残存し、Au 表面の性状が適切でないことが考えられた。そこで本研究では、電極形成後にエキシマ処理を追加し、Au 表面状態の改善を図った。その結果、PEDOT:PSS の電解重合における歩留まりが大幅に向上した。

改善後の作製プロセスは以下の通りである。まず 2 inch の Si ウェハ上に犠牲層の SiO₂ を堆積する。次に SU-8 をスピン塗布しマスクアライナで基板形状をパターンニングする。スパッタリングで Ti/Au を成膜し、エッチングにより配線を形成する。レジスト除去後にエキシマ処理を施し、パッシベーションとして再度 SU-8 をスピン塗布及びパターンニングする。最後にフッ酸水溶液に浸漬してウェハから剥離し、電解重合を行い PEDOT:PSS 電極を形成する。

3. 頸髄を電気刺激可能な Wrap Around Electrode の評価

作製した PEDOT:PSS 電極を有する Wrap Around Electrode を用いて、ラットの脊髄を電気刺激する実験を実施した。その結果、神経活動の誘発に成功し、本研究における Wrap Around Electrode が頸髄の神経刺激に有効であることが示された。

4. まとめ

本研究では、頸髄刺激が可能な Wrap Around Electrode の作製と評価を行った。エキシマ処理の導入により PEDOT:PSS の電解重合の歩留まりが向上した。ラットの脊髄への電気刺激実験により有効性が実証され、Wrap Around Neural-Pass の実現に向けた重要な成果となった。

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, T. Tanaka et al., Jpn. J. Appl. Phys., **63** 12SP24 (2024)

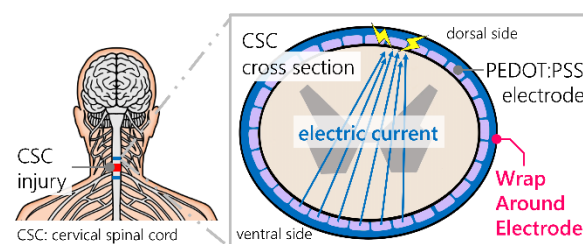


Fig. 1. Schematic of electrode arrangement for cervical spinal cord stimulation.

近赤外光伝搬型 UCNP 神経プローブのための UV ナノインプリント リソグラフィを用いたグレーティングカプラの設計と作製

Design and Fabrication of Grating Coupler with UV Nanoimprint Lithography for NIR Light-Propagating UCNPs Neural Probe for Deep Brain Stimulation

○橘田 圭吾¹ 辻 一志¹ 岩沼 尚樹² 大庭 脩太郎²

福島 蒼史^{1,2} 田中 徹^{1,2}

(1. 東北大院医工 2. 東北大院工)

○Keigo Kitta¹, Kazushi Tsuji¹, Naoki Iwanuma², Shutaro Oba²

Takafumi Fukushima^{1,2}, and Tetsu Tanaka^{1,2}

(Graduate School of Biomedical Engineering¹, Graduate School of Engineering²)

E-mail: link@lbc.mech.tohoku.ac.jp

1. 背景

光遺伝学は、特定の光で神経細胞の活動を精密に制御する技術であり、生体動物の細胞機能解明に貢献する[1]。光遺伝学における光刺激方法としてこれまで使われている光ファイバやマイクロ LED では有線接続が必須である。近年、アップコンバージョンナノ粒子(UCNP)がワイヤレス・ファイバレスな光刺激手法として注目されている[2, 3]。UCNP は低エネルギーの近赤外(NIR)光を吸収し、高エネルギーの可視光を発光する。これにより、低光毒性、低自家蛍光、そして精密な吸収・発光波長制御が可能となる。

本研究では、この特性を活かしてワイヤレス・ファイバレスな脳深部光刺激を可能にする NIR 光伝搬型 UCNP 神経プローブを提案する。このプローブは、NIR 光の高い組織透過能力と UCNP を利用して神経細胞を光刺激する。具体的には、頭蓋表面のグレーティングカプラ(GC)で皮膚透過 NIR 光をプローブの光導波路へ結合し、シャンクで深部脳へ伝播させる。プローブ先端の UCNP が NIR 光を可視光に変換し、深部ニューロンのオプシンを刺激することで、ワイヤレスかつ高精度な深部脳活動の光遺伝学操作が可能となる。

2. グレーティングカプラの構造最適化

本研究では、プローブ性能に不可欠な GC の構造最適化を行った。SU-8($n = 1.57$)、PEGDA($n = 1.44$)、および背景領域(実効屈折率 1.33)を想定したシミュレーションにより、グレーティングピッチ、深さ、デューティ比と結合効率の関係を調査した。その結果、導波路厚 $2 \mu\text{m}$ 、グレーティング深さ $0.4 \mu\text{m}$ 、デューティ比 0.5 の条件下で、ピッチ $0.51 \mu\text{m}$ において最大 46.8% の結合効率を達成した。さらに、ピッチを $0.51 \mu\text{m}$ に固定し、深さ $0.7 \mu\text{m}$ で最大 61.5% の効率が得られた。

3. グレーティングカプラの作製

最適構造のデバイスを実現する作製方法を Fig. 1 に示す。まず石英ウェハ上に SiO₂ を成膜後、金属マスクを用いてパターンニングする。次に、PEGDA をスピンコートし、フォトリソグラフィとエッチングを行う。その後、SU-8 をスピンコートし、電子ビーム(EB)描画とドライエッチングで作製した Si モールドを用いた UV ナノインプリントリソグラフィ(UV-NIL)により、グレーティング構造を形成する。最後にフッ酸で SiO₂ 層を除去し、デバイスを剥離する。本プロセスはプローブの基礎光学特性評価に注力するため UCNP を使用しない。

本研究では Si ウェハ上に直接 SU-8 をスピンコートし、作成したモールドパターンの転写を UV-NIL により行っ

た。作製した Si モールドを Fig. 2(a)に、転写した SU-8 の GC を Fig. 2(b)に示す。SEM 観察から、周期性のあるグレーティング構造の適切な形成が確認された。

4. まとめ

本研究は、ワイヤレス・ファイバレスな深部脳光遺伝学神経プローブ向けに最適化された GC の設計と作製に成功した。シミュレーションでは 61.5% の結合効率が達成された。

今後の研究では、光学特性評価のための PEGDA を用いたプローブの作製や、シャンク先端への UCNP の集積、およびその発光評価に焦点を当てる。

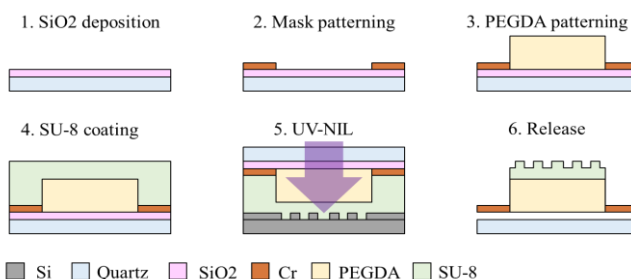


Fig. 1. Process flow of the NIR light propagating probe.

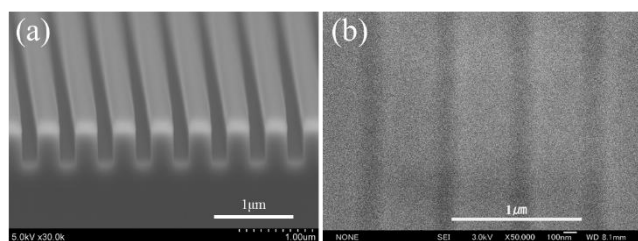


Fig. 2. SEM images of fabricated grating structures.

(a) SEM of created silicon mold ($\times 30000$). (b) SEM of the SU-8 GC fabricated via UV-NIL ($\times 50000$).

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] Boyden E. S., et al., Nat. Neurosci. Vol. 8, 1263 (2005)
- [2] S. Urayama, T. Tanaka *et al.*, SSDM2019, 41-42.
- [3] S. Urayama, T. Tanaka *et al.*, SSDM2020, 471-472.

高密度に電極配置可能な低侵襲 Tentacle-Type 骨髄神経プローブの開発 Development of a Minimally Invasive Tentacle-Type Bone Marrow Neural Probe with High-Density Electrode Integration

○岩沼 尚樹¹ 辻 一志² 大庭 脩太郎¹ 橋田 圭吾² 福島 誉史^{1,2} 田中 徹^{1,2}

(1. 東北大院工 2. 東北大院医工)

○Naoki Iwanuma¹, Kazushi Tsuji², Shutaro Oba¹, Keigo Kitta², 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. 背景

骨髄は皮質骨の中心部に位置する造血器官である。近年の研究により、骨髄内の造血細胞や間葉系細胞が交感神経系の活動によって制御されていることが明らかとなり、神経活動と造血との間に密接な関係が存在することが示唆されている。しかし、発火パターンや活動電位などの神経信号と造血との具体的な関係は、いまだ明らかにされていない。

従来の神経プローブは、半導体微細加工技術によって製造されており、極めて小さな電極を高密度に集積することが可能であり、広範囲にわたって高い空間分解能で複数の神経活動を同時に記録できる。これまでの研究において、骨髄への応用を目的としたシリコン製神経プローブを開発してきた[1]。しかし、シリコン製神経プローブは侵襲性の観点で課題がある。無機材料であるシリコンは剛性が高く、骨髄のような柔軟な組織との間に機械的なミスマッチが生じやすく、これが挿入後の炎症を引き起こす原因となる。このような生体反応は、時間の経過とともに信号品質の劣化を招く可能性がある。

2. Tentacle-Type 骨髄神経プローブの提案

この問題を解決するために、我々はプローブの基材として SU-8 を採用し侵襲性の低減に成功した[2]。従来の SU-8 神経プローブでは、電極は二次元的に配置されており、単位体積あたりの電極数には自ずと限界がある。そこで、本研究では骨髄内での三次元的な電極配置を可能とする低侵襲 Tentacle-Type 骨髄神経プローブを提案する。Fig. 1 にその模式図を示す。このプローブは、複数の柔軟な SU-8 製のシャンクに電極を配置した構造を有している。プローブはポリエチレングリコール (PEG) を用いて支持棒に固定された後、骨髄内に挿入される。挿入後に支持棒を取り除くことで、極めて低侵襲な状態で神経記録を行うことができる。従来の設計とは異なり、本プローブは骨髄内において三次元的な電極配置を実現しており、体積内での電極密度を最大化する構造となっている。

3. Tentacle-Type 骨髄神経プローブの作製

Fig. 2 に Tentacle-Type 骨髄神経プローブのプロセスフローを示す。2 インチの Si ウェハ上にプラズマ CVD にて犠牲層として SiO₂ を堆積する。SU-8 をスピン塗布しパターニングすることでプローブ形状を作製する。次にスパッタリング法で Ti/Au を積層する。配線のパター

ニングを行いウェットエッチングによって配線を作製する。SU-8 で配線を保護するカバー層を作製する。その後、犠牲層を溶解させてプローブを基板から剥離する。作製したプローブの電極インピーダンスは 1 kHz で 1 MΩ であり、神経活動記録に適していることを確認した。

4. まとめ

本研究では、骨髄内の神経活動を超低侵襲かつ高電極密度で記録するための Tentacle-Type 骨髄神経プローブを提案した。電極インピーダンス測定により本プローブが神経活動記録に適していることが確認した。今後は、マウスの骨髄を用いた動物実験による in vivo 評価を進めていく予定である。

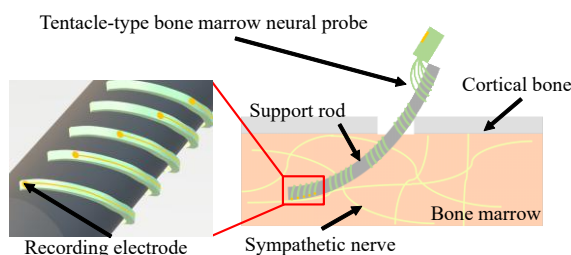


Fig. 1. Schematic of tentacle-type bone marrow neural probe.

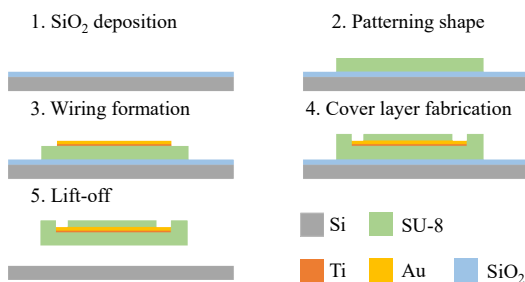


Fig. 2. Process flow of tentacle-type bone marrow neural probe.

謝辞

本研究は AMED の課題番号JP22gm1510001h の支援を受けたものである。

参考文献

- [1] 岩沼尚樹, 田中徹, 他, 第70回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 18p-E102-6, 2023.
- [2] 岩沼尚樹, 田中徹, 他, 第84回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 22a-D902-2, 2023

マイクロニードルの先端機能化に向けたハイドロゲル材料の検討

Investigation of Hydrogel Materials for Functionalization of Microneedle Tips

東大院工¹, ナノ医療イノベーションセンター²

○日高宏野¹, 竹原宏明^{1,2}, 一木隆範^{1,2}

Tokyo Univ.¹, iCONM.²

○Hiroya Hidaka¹, Hiroaki Takehara^{1,2}, and Takanori Ichiki^{1,2}

E-mail: hidaka@bionano.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】生体吸収性ポリマーから成るマイクロニードルは、体内残留時の安全性の観点から、低侵襲な経皮薬剤送達技術として注目されている[1]。本研究では、生体吸収性マイクロニードルの光検出デバイスとしての医療応用の可能性を検討している。マイクロニードル先端のような微小領域で分子を計測するためには、計測の高感度化が不可欠であるが、蛍光性分子センサをハイドロゲル中に包埋して3次元的に配置することにより、2次元的に配置した場合と比べて領域内に固定化された蛍光性分子の数が増加し、より高感度な測定が可能となる[2]。本研究では、マイクロニードル先端を光分子プローブで機能化し、抗原抗体反応による蛍光変化を測定することを目的とし、蛍光測定に必要な光透過性および計測対象分子の拡散性を有するハイドロゲルの形成プロセスについて検討した。

【実験方法】PEGDA の分子量(Mn=250, 575, 700)及び濃度(70wt%, 50wt%, 30wt%) の各条件で、PEGDA および光重合開始剤(Irgacure 2959)をメタノールに混合し、UV 光($\lambda = 365$ nm, $33.6 \mu\text{W}/\text{mm}^2$, 3 min) で光架橋を行い、ハイドロゲルを作製した。マイクロニードル先端部で蛍光測定するため、ハイドロゲルには高い光透過性が求められる。そこで、紫外可視分光法によって、各ハイドロゲルの光透過性を評価した。また、ハイドロゲル内への抗原分子の拡散性を調べるため、ハイドロゲル中に分子量の異なる FITC デキストランを添加した。FITC デキストランの分子量として、抗原分子に近い分子量を持つ分子量 4000 のものと、夾雑分子となりうるアルブミン(Mn=66000)に近い分子量を持つ分子量 70000 のものを選定し、蛍光相関分光法によってハイドロゲル中の分子の拡散係数を算出した。

【結果・考察】異なる分子量・濃度条件での光透過性を評価した結果、PEGDA の分子量を大きく、

PEGDA 濃度が高いハイドロゲルほど透過率が低い傾向が確認された。Mn=700 のハイドロゲルは最大で 70%程度の透過率を示した一方で、Mn=250 の場合は透過率が 0.1%未満となり、ゲルが白濁した。Fig.1 に、最も透過率が高かった Mn=700 のハイドロゲル中での FITC デキストランの拡散係数の測定結果を示す。Mn=700 のハイドロゲル中では分子量が 4000, 70000 のどちらの蛍光分子の拡散係数も、水中と比較して同程度(20~30%)低下した。これは、Mn=700 のハイドロゲルは網目サイズが大きく、夾雑分子と抗原分子が同程度拡散していることを示唆している。

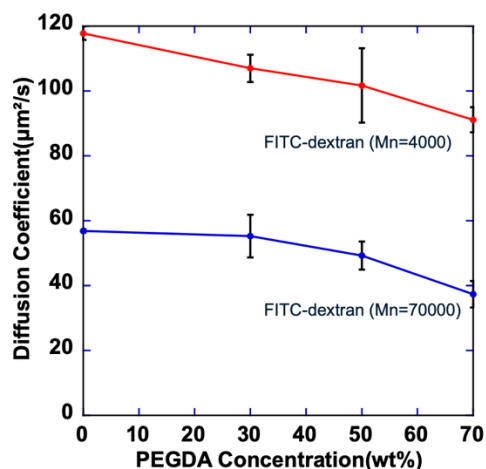


Fig.1 Diffusion Coefficient of FITC-dextran in PEGDA Hydrogel

【結言】分子量及び濃度の異なるハイドロゲルの光透過性及び分子拡散性について評価した。分子量が大きい PEGDA を用いると、高い透過率を示す一方で夾雑分子の拡散の抑制が困難であることが確認された。今後は、ハイドロゲルの光透過率を高めるための作製プロセス、光分子プローブのハイドロゲルへの修飾方法を検討する。

【参考文献】

- [1] M. Wang, *et al.*, *Lab on a Chip*, 17, 1373-1387, 2017
- [2] Kim, H. J., *et al.* *Sensor Actuat B-Chem.* 302, 127190, 2020

体内一次電池の電極材料と作製プロセスに関する検討

Investigation of electrode materials and fabrication processes for implantable primary batteries

東大院工¹, ナノ医療イノベーションセンター²

○(M1)加茂滉基¹, 竹原宏明^{1,2}, 一木隆範^{1,2}

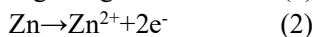
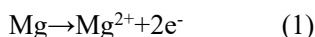
Sch. Eng., Univ. Tokyo.¹, iCONM.²

○Koki Kamo¹, Hiroaki Takehara^{1,2}, and Takanori Ichiki^{1,2}

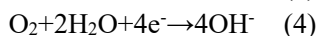
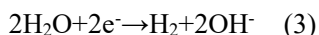
E-mail: kamo@bionano.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】 生体吸収性医療デバイスは体内で一定期間機能した後安全に分解され、体外に排出される機能を有しており、診断及び治療への応用が期待されている[1]。生体吸収性金属および高分子材料は生体吸収性医療デバイスの構築において極めて有望であり、デバイスの低侵襲化に向けた生体吸収性金属及び高分子材料の微細加工プロセス技術の研究が進められている[2]。そこで、本研究では生体吸収性医療デバイスの電力源としての生体吸収性電池の小型化に向けて、生体吸収性金属からなる電極材料及び微細加工プロセスを検討した。

【実験方法・結果】 生体吸収性を有する金属である Mg または Zn をアノード電極、Mo をカソード電極に用いた。Mg、Mo は標準電極電位が低いためアノード電極として選択した。Mg、Zn アノード電極の反応を式(1)、(2)に示す。



Mo カソード電極の反応を式(3)、(4)に示す。



リン酸緩衝液(PBS)中で電流密度を 0~20 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ で変化させた際の Mg、Zn、Mo の電位の変化を三電極法により測定した。Figure 1 より Mo カソードは 0.2 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ で約 0.5 V 電位が低下した。一方で Mg、Zn 電極でほとんど電位の変化は見られなかった。また、PBS 中で Mg-Mo 電池及び Zn-Mo 電池を 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で放電させた出力電圧を Fig. 2 に示す。Mg-Mo 電池及び Zn-Mo 電池はそれぞれ平均約 1.05 V 及び約 0.45 V の出力電圧を発生した。次に生体吸収性金属および高分子材料から一次電池を作製した。生体吸収性高分子材料であるポリ-L-乳酸(PLLA)を基盤として円柱状(直径 8 mm、厚さ 0.5 mm)に成形した。Mg アノ

ード電極は厚さ 0.3 mm の SUS をレーザー加工して作製したステンシルマスクを用いて抵抗加熱蒸着法によって成膜した。Mo カソード電極も同様にステンシルマスクを用いてマグネトロンスパッタリング(8W、15 min、Ar 3 Pa)により成膜することで、電極が直径 8 mm の円内に配置され、アノード電極とカソード電極の表面積がそれぞれ 21.1 mm^2 と 9.6 mm^2 になるような小型の生体吸収性電池を試作した。

今後は作製した電池の電気化学的な評価及び電極の溶解と副生成物の析出に伴う電池特性の変化について検討を進めていく。

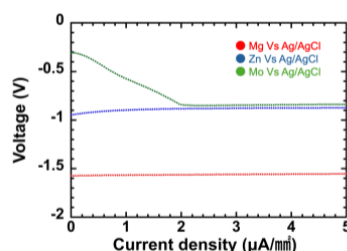


Figure 1. Voltage of bioabsorbable metal electrodes in PBS at pH 7.0 (VS Ag/AgCl)

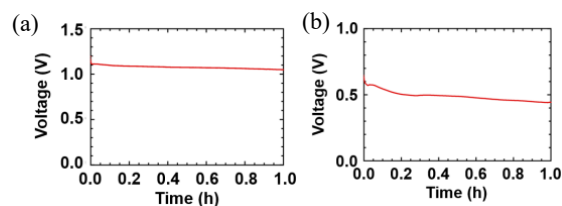


Figure 2. Discharge voltage of (a) Mg-Mo electrodes and (b) Zn-Mo electrodes in PBS at pH 7.0

【参考文献】

- [1] Li, Rongfeng, *et al.*, Bioactive materials, **3.3**, 322-333, 2018.
- [2] Takehara, H, *et al.*, Biomed. Mater. & Dev., 00357-7, 2025.

PDMS シートを用いたメラトニンバイオセンサ

Melatonin biosensor with PDMS sheet

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】

睡眠は主観的に評価されることが多く、信頼性の高い生体指標の導入が求められている。そこで、睡眠状態を反映するメラトニンに着目し、唾液中の濃度を測定することで定量的な睡眠管理を可能にするセンサの開発が注目されている。しかし、従来のメラトニンバイオセンサでは、低濃度域 ($<10^{-9}$ M) の正確な測定が課題となっていた。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】

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.1 に、メラトニン濃度 10^{-10} mol/L の溶液中に浸漬させ、測定を繰り返し行った際のデータのばらつきを Fig.2 に示す。Fig. 1 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。抗体なし(Blocking)の結果は Rct の上昇率が大幅に低下しており、Rct の変化は抗原抗体反応によるものであるとわかる。図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。また、Fig.2 の PDMS シート有無の比較から、シート装着により実験の再現性がかなり高まったことがわかる。

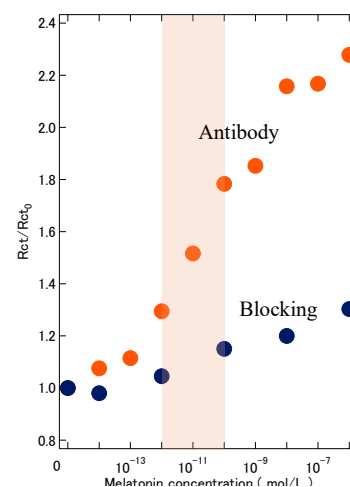


Fig.1 Results of EIS measurements

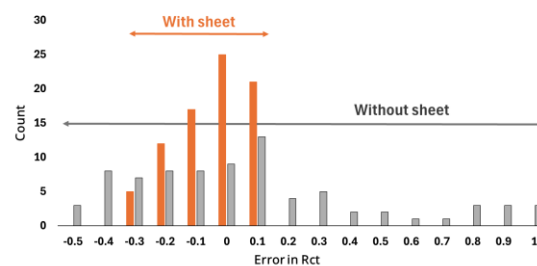


Fig.2 Reproducibility checks

フレキシブルニューロン記録デバイスに向けた Si 薄膜の Parylene 集積化技術

Integration of Si-membranes with Parylene film for a fully flexible neural recording amplifier

豊橋技術科学大学¹ ○(M1)松下剛芽¹, 近藤悠輝¹, 山下幸司¹, 沼野利佳¹, 鯉田孝和¹, 河野剛士¹

Toyohashi University of Technology¹

○Koga Matsushita¹, Yuki Kondo, Koji Yamashita¹, Rika Numano¹, Kowa Koida¹, Takeshi Kawano¹

E-mail: matsushita.koga.za@tut.jp

はじめに：脳神経科学や脳治療，さらには BMI（Brain-machine interface）への応用に向け，脳組織内のニューロン活動を高精度に計測する電極デバイス技術の開発が求められている．私たちは，この実現に向け，Si 結晶成長技術である VLS（vapor-liquid-solid）法を用いて直径 3 μm 以下，長さ 400 μm 以上の低侵襲マイクロプローブ電極を提案してきた．また，微小電極の高インピーダンス特性に伴う高周波ニューロン信号（スパイク， ~ 1 kHz）の電圧減衰を，バッファアンプの実装により解決してきた．しかし，これまでのバッファアンプは，厚く固質な Si 基板上に形成されていたため，デバイスの脳組織への埋め込む時に基板の厚さおよび組織との機械的剛性の差から，脳表面の凹みや脳組織の損傷反応を引き起こす課題があった．この課題を解決するため，本研究では，Si 製バッファアンプの薄膜化およびフレキシブル化を提案し，その実現に向け，Si 薄膜を高生体適合性材の Parylene 製フィルム基板へ集積化するプロセスの検討を行なった．

デバイス設計：バッファアンプとしてソースフォロワ（SF）を低ノイズ特性の PMOS 構成で設計した．また，デバイスの長期埋め込みを想定し，入力部には静電対策としてクランプ保護回路を設計した．本学の 5 μm PMOS プロセス技術を基に，2 つの PMOS と 2 つのクランプ回路を含むバッファアンプを，長さ約 6,500 μm ，幅 640 μm の基板上にレイアウトした (Fig. 1)．基板幅は，対象とするマウス頭蓋骨の開口量 (<3 mm 径) を考慮したサイズとし，また配線に起因する信号対雑音比の低減を抑制するため，入力部からドライブトランジスタまでの距離を最短化した．

デバイス製作と評価：本研究では，SOI（silicon-on-insulator）基板 Top-Si 層の Parylene フィルムへの集積化を行う手法を提案する．そこで，Top-Si 層 2 μm ，BOX（SiO₂）層が厚さ 1 μm ，4 μm の 2 種類の SOI 基板を用いて，Parylene フィルム基板への Si 薄膜の集積化プロセスを検討した．まず，MOSFET を形成する Top-Si 層のパターニングを行い，次にフッ酸（HF）を用いて Top-Si 層の下部の SiO₂ を溶液エッチングした．この時，SiO₂ の一部をアンカー（柱）として機能させ，中央の Si（素子形成予定の場所）を浮かした．その後，デバイスの基板材となる Parylene を成膜することで，Top-Si 層を被膜し，Parylene 層ごと基板から剥離した (Fig. 2)．その結果，フレキシブル Parylene フィルム基板に Si 薄膜の集積化が可能であることを確認した．今後は剥離プロセスの精度向上を図り，その後 Parylene フィルムへの Si-PMOS ソースフォロワを集積化していく．

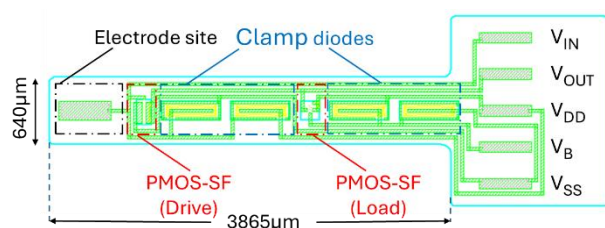


Fig. 1. Layout of Si-membrane-based amplifier integrated with a Parylene film.

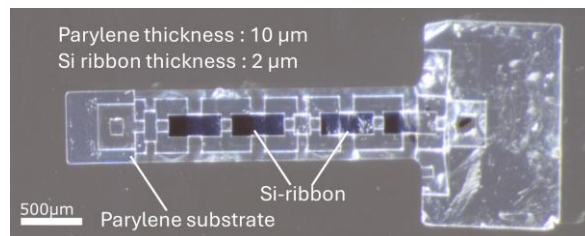


Fig. 2. Photograph of Si-membranes integrated with a Parylene film.

直径 5 μm マイクロニードル電極を用いたニューロン刺激

Electrical neural stimulation using 5- μm -diameter microneedle electrodes

豊橋技術科学大学¹,

○川崎 純平¹, 山下 幸司¹, 清水 快季¹, 佐々木陽向¹, 沼野 利佳¹, 鯉田 孝和¹, 河野 剛士¹

Toyohashi University of Technology¹,

°J. Kawasaki¹, K. Yamashita¹, S. Shimizu¹, H. Sasaki¹, R. Numano¹, K. Koida¹, T. Kawano¹

kawasaki.jumpei.cy@tut.jp

はじめに: 脳神経科学や脳疾患治療の分野において、ニューロン刺激による神経システムへの介入技術が注目されている。特に刺入型電極は、高い時空間分解能でのニューロン刺激が期待できる。しかし、従来の刺入型電極は、直径が数十 μm 以上であるため、脳組織への損傷が課題である。私たちは、これまでに脳組織の損傷を低減する半導体 Si 結晶成長技術による直径 5 μm マイクロニードル電極を開発してきた。本研究では Si マイクロニードル電極を刺激電極として用いることで、低侵襲かつ高い時空間分解能でのニューロン刺激を実現する。

Si マイクロニードル刺激電極デバイス: 刺激用電極として、直径 5 μm , 長さ 400 μm の 2 本の Si マイクロニードル電極によるバイポーラ電極デバイスを製作した (図 1)。直径 1 mm のピン上に 300 μm 以下の間隔で Si マイクロニードル電極デバイスを配置し、導電性ペーストにより外部接続用ケーブルと電極デバイスを配線した。また、絶縁性の紫外線硬化型樹脂で電極デバイス全体を被膜した。実装後の各電極に対し、白金黒 (PtB) によるメッキ処理を施し、 $\sim 300 \text{ k}\Omega$ (1 kHz) のインピーダンス特性を実現した。

急性ニューロン刺激実験: 麻酔下のマウスの第

一次体性感覚野バレル領域 (S1B) に製作した刺激電極デバイスを刺入した。また、刺激応答を確認するため、投射のある第一次運動野 (M1) に市販の記録電極 (タングステン) を刺入した。刺激には、電流値 $\pm 200 \mu\text{A}$, 幅 100 μs の双方向性パルスによる定電流刺激の条件を用いた。結果として、S1B に対する電気刺激に誘発された M1 領域の神経応答を確認することができた (図 2)。

以上の結果から、直径 5 μm の Si マイクロニードル電極を刺激電極として用いることで、低侵襲かつ高い時空間分解能でのニューロン刺激を実現することができる。

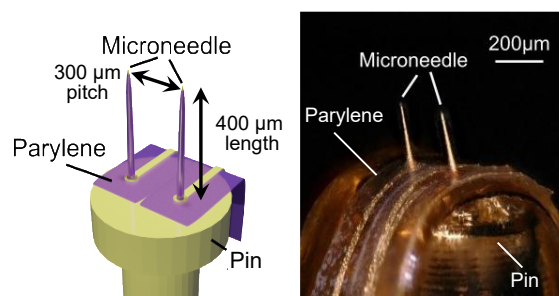


図 1 直径 5 μm マイクロニードル電極によるバイポーラ刺激電極デバイス。

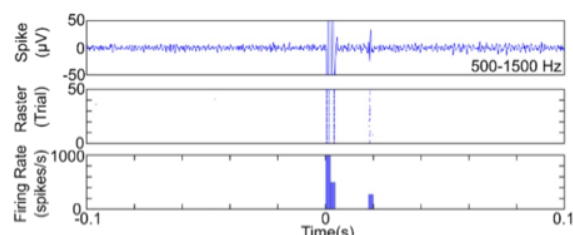
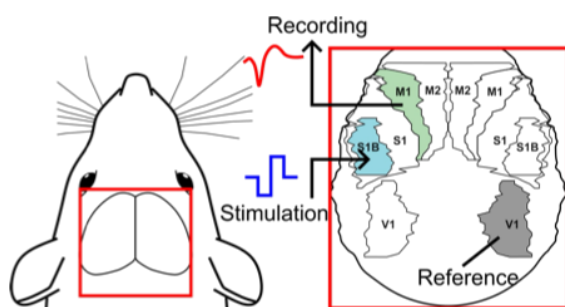


図 2 急性ニューロン刺激評価. マウス第一次体性感覚野バレル領域 (S1B) 刺激に対する第一次運動野 (M1) から記録された応答。

マウス脳活動のリアルタイム解析に向けたワイヤレス計測システム

Fabrication of a wireless system for real-time recording of neuronal activity in mice

豊橋技術科学大学, (M2) Jiaxuan Gu, 伊藤 寛記, 山下 幸司, 沼野 利佳, 鯉田 孝和, 河野 剛士

Toyohashi University of Technology, ○J. Gu, H. Ito, K. Yamashita, R. Numano,

K. Koida, T. Kawano

E-mail: gu.jiaxuan.tm@tut.jp

はじめに: 脳神経科学分野において、低ノイズかつ高時空間分解能で脳内のニューロン活動をリアルタイムで計測・解析することは、感覚・認知・行動のパターン識別モデル構築などの研究分野において不可欠である。一方、マウスなどの小型げっ歯類は、ライフサイクルの短さや多様な病理モデルが確立されている利点から、神経科学研究に広く用いられている。こうした、マウスなどの小型実験動物に適用するためには、自由行動下での計測を可能とする計測システムの小型・軽量化が重要である。私たちはこれまでに、BLE (Bluetooth Low Energy) 技術を用いたマウスに搭載可能な小型・軽量ワイヤレス計測システムを開発した⁽¹⁾。また、多チャンネル化に向けた 4 チャンネルシステムも構築してきた⁽²⁾。しかし、従来のシステムは特定のイベントに対する記録時間（例えば約 1 sec）とその送信・表示フローにより、リアルタイム計測には対応していなかった。本研究では、従来のサイズおよびチャンネル数を維持しつつ、BLE を用いた PC との双方向通信機能確立することで、脳活動をリアルタイムで計測するワイヤレスシステム製作し、その計測評価をマウス急性実験により実施した。

実験結果・結論: 開発したワイヤレス計測システムは、信号増幅基板と BLE 通信モジュール基板で構成され、それぞれを FPC (フレキシブルプリント回路) により接続した (Fig. 1)。デバイスの外形寸法は $17 \times 12 \times 7 \text{ mm}^3$ であり、サンプリング周波数は 10 kHz, 12 ビット分解能, 4 チャンネル同時計測が可能で、BLE 伝送速度は 490 kbps を達成した。さらに、MATLAB 上に構築した GUI (Graphical User Interface) は、データ受信・保存に加えてリアルタイムフィルタ処理および神経信号プロット機能を備えており、通信・処理・表示の遅延は 1.5 sec 未満であった。動物実験評価では、マウス一次体性感覚野バレル領域 (S1B) に 4 チャンネル電極デバイスを刺入し、ヒゲ振動刺激に応答する急性計測を行った。その結果、刺激後 18~36 ms の範囲で、各チャンネルから刺激に応答する局所集合電位および単一ニューロンに由来するスパイク信号をワイヤレスかつリアルタイムで取得できることを確認した (Fig. 2)。

(1) S. Idogawa and T. Kawano, *Sens. Actuator B-Chem.* 2021

(2) 伊藤寛記, 河野剛士 他, 第 84 回秋季応用物理学会, 2023 年

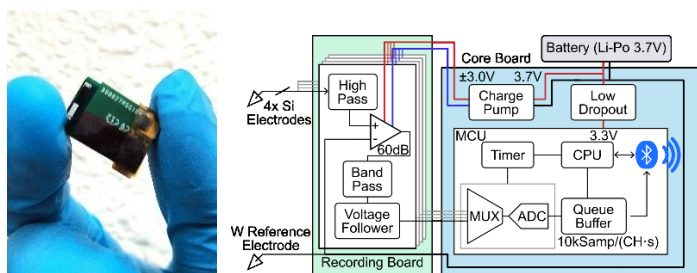


Fig. 1. Photograph and diagram of the fabricated real-time recording system for mouse brain.

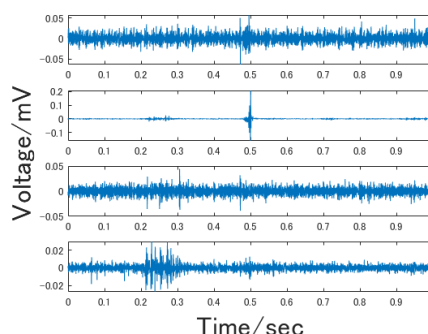


Fig. 2. Recorded waveforms (>500 Hz) via the 4ch recording system.

フレキシブル基板マイクロニードル電極アレイによる低侵襲ニューロン計測

Low-invasive neural recording using flexible substrate microneedle electrode array devices

豊橋技術科学大学¹, テクノプロ R&D²山下 幸司¹, 坂本 兼盛¹, 清水 快季¹, 中村 翼¹, 鈴木 巧²,沼野 利佳¹, 鯉田 孝和¹, 河野 剛士¹Toyohashi University of Technology¹, TechnoPro R&D²K. Yamashita¹, K. Sakamoto¹, S. Shimizu¹, T. Nakamura¹, K. Suzuki²,R. Numano¹, K. Koida¹, T. Kawano¹

E-mail: yamashita.koj.fq@tut.jp

はじめに: 脳神経科学の分野において, 刺入型の微小電極を用いた高い時空間分解能でのニューロン計測は重要である。しかし, 従来の電極は, その高い剛性の電極基板材および直径 $50\ \mu\text{m}$ 以上の電極刺入部位を有するため, 脳組織の損傷を引き起こし, 埋め込みでの計測を困難にする¹。この課題を解決するため, 本研究ではフレキシブルな基板上に形成した直径 $5\ \mu\text{m}$ Si マイクロニードル電極アレイを提案し, 多点同時記録と低損傷埋め込み計測を実現する。

提案デバイス: 図 1 に提案するフレキシブル基板マイクロニードル電極デバイスを示す。刺入型電極として, Si 結晶成長技術のVLS法を用いて直径 $5\ \mu\text{m}$ 以下, 長さ $400\ \mu\text{m}$ のSi マイクロニードルを形成した²。その後, 金属配線を行い, 絶縁および基板材として生体適合性を有するバリレンを成膜した。最後に, ニードルの根本をバリレン膜ごと基板から剥離することでデバイスを作製した³。電極配置はレイアウトを変更することで, 単一電極だけでなく, 1次元配置の4ch, 2次元配置の16chと自在に変更可能である。

ニューロン計測: 提案デバイスの信号取得能力を評価するため, マウスのヒゲ刺激による麻酔下でのニューロン計測を行った (図 2a)。結果として, 第1次体性感覚野 (S1B) から, 計 16ch において局所集合電位, 12ch で単一または複数ニューロンからの信号取得に成功した。また, 4ch 電極の埋め込みによる視覚刺激ニューロン計測を行った結果, 第1次視覚野 (V1) においても同様の結果が得られた (図 2b)。計測したニューロンの解析は, スパイク検出 (図 2b “Raster”) とそれらの特徴抽出およびソーティング, その後の自己相関図 (図 2b “ACG”) および波形形状 (図 2b “Spike”) に基づいて行った。

組織損傷評価: 電極刺入による組織損傷を免疫組織化学染色法により評価した (図 3)。評価には, Si マイクロニードル電極 (直径 $5\ \mu\text{m}$) および比較として一般的に使用されている金属電極 (タングステン, 直径 $50\ \mu\text{m}$) を用いた。電極刺入における損傷評価として, デバイス埋め込み4日後のマイクログリア, 慢性的な損傷評価としてデバイス埋め込み14日後のアストロサイトをそれぞれ観察および定量評価した。結果として, Si マイクロニードル電極はタングステン電極と比較して電極刺入部の周辺 (距離 $50\ \mu\text{m}$) のマイクログリア (図 3a, b) およびアストロサイト (図 3c, d) の有意な減少を示した。これらの結果は, 提案する電極デバイスが, 十分な信号取得能力を有するだけでなく低侵襲でのニューロン計測が可能であることを示唆する。

1. J. W. Salatino et al., Nat. Biomed. Eng. 2017.

2. A. Fujishiro and T. Kawano, et al., Sci. Rep. 2014.

3. H. Sasaki and T. Kawano, et al., Adv. Mater. Interfaces 2025.

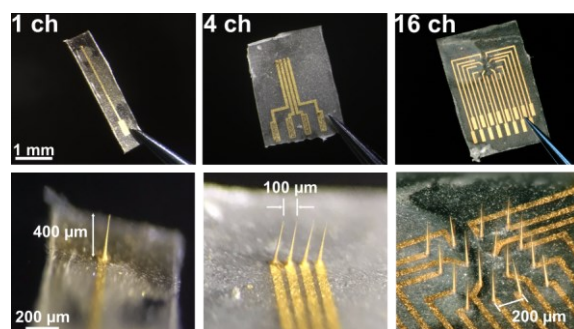


図 1 フレキシブル基板マイクロニードル電極アレイデバイス。

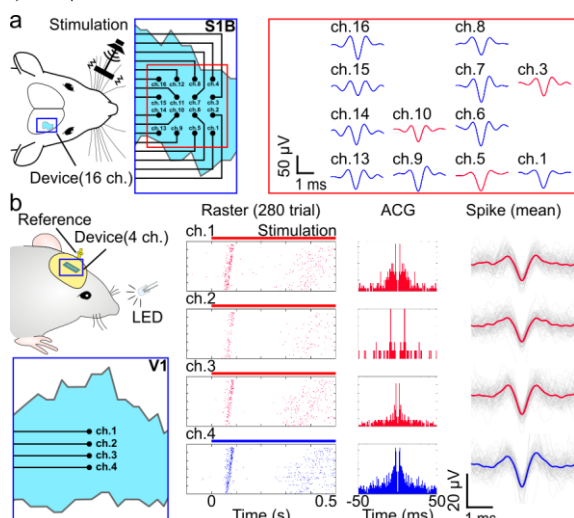


図 2 ニューロン計測。a) 急性 16ch および b) 埋め込み 4ch 計測。青色と赤色波形はそれぞれ, 複数ニューロン, 単一ニューロン由来の信号を示している。

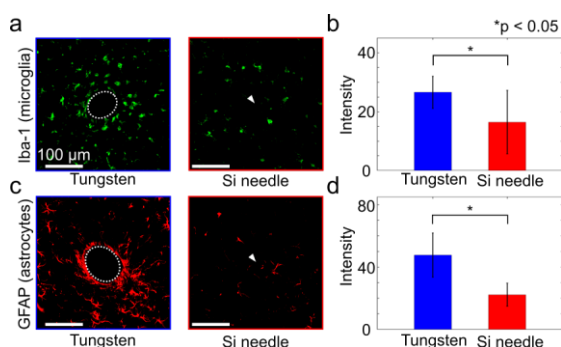


図 3 組織損傷評価。a, b) マイクログリアの観察と定量評価。c, d) アストロサイトの観察と定量評価。

低侵襲ニューロン計測に向けた直径 5 μm パリレンマイクロニードル電極デバイス

A flexible-substrate 5- μm -diameter parylene-needle electrode for low-invasive neural recording

豊橋技科大 ○佐々木 陽向, 清水 快季, Remy Alvian Nerchan, 高橋 尚大,
山下 幸司, 沼野 利佳, 鯉田 孝和, 河野 剛士

Toyohashi Univ. of Tech., °Hinata Sasaki, Sayaki Shimizu, Remy Alvian Nerchan, Naohiro Takahashi,
Koji Yamashita, Rika Numano, Kowa Koida, Takeshi Kawano

E-mail: sasaki.hinata.wc@tut.jp

はじめに：脳神経科学などの分野において，マウスなどの実験動物のニューロン信号を記録する技術が重要である．中でも，高い時空間分解能を有する刺入型電極を用いた手法が有力であるが，電極の太い刺入部 ($>10\ \mu\text{m}$) や高い剛性による侵襲性が課題であった．近年では，脳組織との機械的ミスマッチを低減するため，柔軟なパリレンやポリイミドを用いた電極の開発が進められている．しかし，これらの電極は慢性損傷を軽減する一方で，自立的な刺入が不可能であり，ガイドなどの補助が必要となるため，初期損傷を避けることができない．本研究では，柔軟性を維持しつつ自立的な刺入を可能とする，先端直径 5 μm のパリレン製微小ニードル電極を提案する．

電極デバイス作製：作製したデバイスは，厚さ 10 μm のパリレンフィルム基板と先端直径 5 μm ，長さ 400 μm のパリレンニードル電極から構成されている (Fig. 1a)．まず，VLS (Vapor Liquid Solid) 結晶成長法を用いて，Si 基板上に Si マイクロニードルを形成した．次に，基板およびニードル表面にパリレンを成膜し，Au 配線を形成した．その後，パリレンによる絶縁被膜，電極先端の開口処理を行い，Si 基板からパリレン基板とニードルを剥離した．最後に，二フッ化キセノン (XeF_2) ガスを用いてニードル内部の Si をエッチングすることでデバイスを完成させた (Fig. 1b, c)．

電気生理計測：作製したパリレンマイクロニードル電極をマウスの大脳皮質 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応答を計測した (Fig. 2a, b)．電極埋め込みから 1 日後において，単一ニューロンに由来する spike 信号 (500–1500 Hz) を取得した (Fig. 2c)．

組織損傷評価：作製デバイスを埋め込んだ脳組織の損傷を，免疫組織化学法により評価した．電極埋め込みから 1 ヶ月後の脳切片に対して NeuN 抗体による蛍光染色を行い，ニューロンへの影響を評価した (Fig. 3a)．その結果，パリレンマイクロニードルは市販のタングステン電極 (WPI 社製) と比較し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 (sham) と同程度であることが確認された (Fig. 3b)．

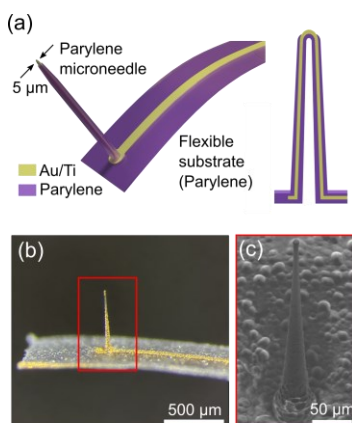


Fig.1. Parylene microneedle electrode device. a) Schematics of device overall and cross-sectional views of the device. b) Photograph of the device. c) SEM image of the needle.

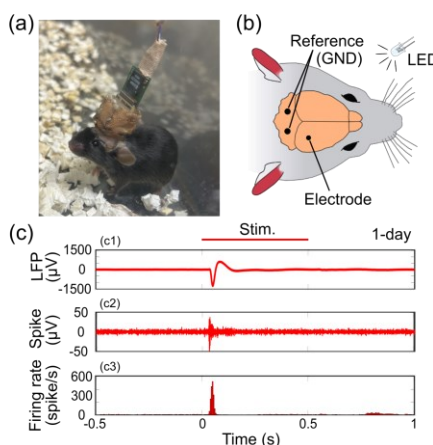


Fig.2. Neural recording. a) An electrode implanted mouse. b) Position of the brain. c) Recorded signals 1 day after implantation.

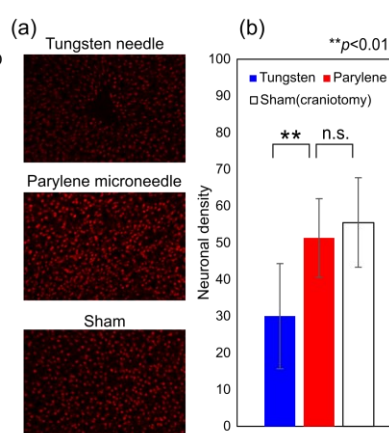


Fig.3. Histological comparison of the brain. a) Images of brain implanted with tungsten needle and Parylene microneedle, labeled for neuronal nuclei. b) Neuronal density. ** $p < 0.01$.

CMOS-グラフェン集積センサのアレイ化

CMOS-Graphene Integrated Molecular Sensor Array

東京科学大学¹, 青山学院大学² ○(M2)佐藤 光翼¹, 齋藤 優人¹, 横式 康史²,
渡辺 剛志², 黄 晋二², 徳田 崇¹

Institute of Science Tokyo¹, Aoyama Gakuin Univ.²

Kosuke Sato¹, Masato Saito¹, Yasufumi Yokoshiki², Takeshi Watanabe²,

Shinji Koh², Takashi Tokuda¹

E-mail: tokuda@ee.eng.isct.ac.jp

1. はじめに

グラフェンは炭素が蜂の巣状に結合した 2 次元物質であり、外部環境や吸着物質に対して鋭敏な特性変化を示し、また、化学修飾により分子選択性を付与できることから高性能センサ材料として注目されている。我々は、CVD で形成したグラフェンを CMOS チップ上に転写し、高機能な CMOS-グラフェン集積センサの実現を目指している[1]。Fig.1 にコンセプト図を示す。CMOS チップ上に多数集積された各画素の信号を読み出し、走査回路で読み取することを想定している。本手法により、多数センサの応答の平均処理によるばらつき抑制、多種分子の同時センシングが可能となる。今回、センサアレイの設計・評価を行ったので報告する。

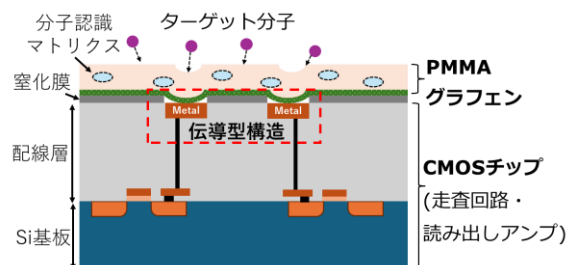
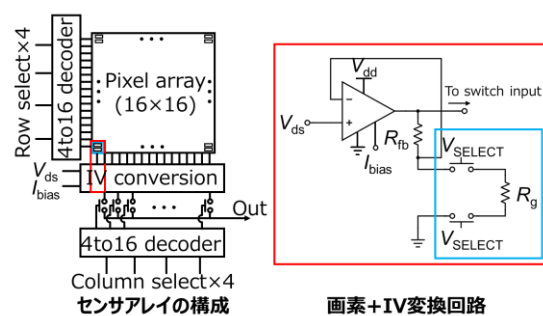


Fig.1 Proposed CMOS-graphene integrated sensor[1]

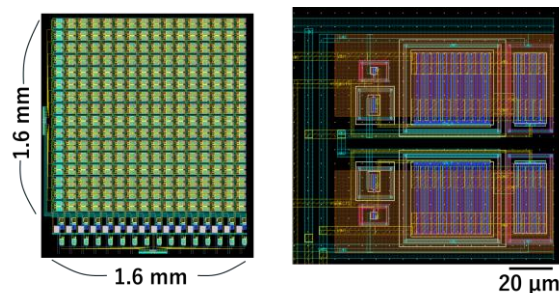
2. アレイ化 CMOS センサチップの設計

前回までに Au めっきによる電極とグラフェンの接続性改善を報告した[1]。今回、グラフェン抵抗読み出し回路を合わせたセンサアレイの設計とセンシングの実証を行った。設計は、TSMC 0.35 μm 2-poly 4-metal 標準 CMOS プロセスで作製した。Fig.2(a)にブロック図を示す。16 $\times$ 16 の画素、I-V 変換回路、画素選択用のデコーダで構成される。行選択信号で選択された画素が列共通の I-V 変換回路につながる。そして、列選択信号によって選ばれて出力され、256 個の画素を読み出すことができる。I-V 変換回路はオペアンプによる電圧制御・電流計測回路構成をとり、画素グラフェンに流れる電流を計測することができる。Fig.2(b)にセ

ンサアレイのレイアウトを示す。ピッチ 100 μm の画素を 16 $\times$ 16 個配置しているため、画素部分の面積は 1.6 mm $\times$ 1.6 mm である。グラフェンは、PMMA (Polymethyl methacrylate) を支持層とする手法を用いて転写した[2]。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ため、PMMA 膜を残した状態でセンシングを行った。当日は、エタノール分子の吸着による信号変化についても報告する。



(a)



(b)

Fig.2 (a)Block diagram and (b)layouts of the CMOS sensor array.

謝辞

本研究の遂行にあたり貴重な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] 佐藤ほか, 2025 年応用物理学会春季学術講演会 16p-K403-8 (2025/3/16)
- [2] T. Watanabe *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 138, 107290 (2022).

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

[8a-P07-1~16] 12.7 医用工学・バイオチップ

[8a-P07-1]

1D溝構造上を動く単一細胞の挙動

○青木 一浩¹、乗原 宙歩¹、守山 裕大¹、三井 敏之¹ (1.青学大理工)

[8a-P07-2]

マラリア感染赤血球のマイクロポア通過電流波形非対称性にもとづく変形能評価

○横田 一道¹、平野 研¹、梶本 和昭¹、橋本 宗明¹ (1.産総研)

[8a-P07-3]

変形カプ型電極の多点化に向けたパリレン二層薄膜の自己組立て技術

○後藤 東一郎¹、酒井 洸児¹、水野 陽介¹、大友 泰輝¹、田中 あや¹ (1.NTT物性研/BMC)

[8a-P07-4]

動物・昆虫向け間欠駆動トラッキングのための基礎検討

○南部 秀介¹、鎌田 悠貴乃¹、井上 颯士¹、横式 康史¹ (1.青学大)

[8a-P07-5]

不揮発性メモリICと間欠駆動型RISC-V CPUの統合

○井上 颯士¹、横式 康史¹ (1.青学大)

[8a-P07-6]

熱電デバイス向け間欠駆動デバイスのためのマイコン駆動の検討

○鎌田 悠貴乃¹、井上 颯士¹、南部 秀介¹、笠原 船斗¹、横式 康史¹ (1.青学大)

[8a-P07-7]

体液内塩分濃度測定に向けた埋め込み型センシングデバイスの検討

○(M1)村田 将弘¹、井上 剛²、松岡 悟志¹ (1.長崎大総合生産、2.長崎大医歯薬)

[8a-P07-8]

Design and Fabrication of Self-Folding Inkjet-Printed Electrochemical Sensors for 3D Cellular Organization

○(M2)Eduardus Ariasena¹, Toshinori Fujie¹ (1.School of Life Science and Technology, Institute of Science Tokyo)

[8a-P07-9]

腎機能指標の尿素を検出するための拡張ゲートFET型バイオセンサー

○(M1C)山名 一生¹、日後 太一¹、本多 真也¹、安藤 樹¹、広藤 裕一¹、廣芝 伸哉¹、小池 一步¹ (1.大工大ナノ材研センター)

[8a-P07-10]

Surface Plasmon Resonance-enhanced Photoelectrochemical Flexible Sensor based on PEDOT:PSS Thin Film with Nanostructured Gold Electrode

○(DC)Charin Seesomdee¹, Sachiko Jonai¹, Kazunari Shinbo¹, Akira Baba¹ (1.Niigata Univ.)

[8a-P07-11]

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人感染性インフルエンザウイルスに対する反応性評価

○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.慈恵医大、4.大阪大、5.東北大)

[8a-P07-12]

ゾル-ゲル法により作製した分子鑄型ITOチャネルTFTのアミノ酸応答性

○(DC)長沼 律¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

[8a-P07-13]

血流感染症検査向け高収率血中細菌捕集技術の開発

○柳川 善光¹、三雲 祥太¹、清水 沙彩¹、坂井 友幸¹ (1.日立製作所)

[8a-P07-14]

導波モードセンサ・イメージング併用における金ナノ粒子の利用

○安浦 雅人¹、芦葉 裕樹¹、野村 健一¹ (1.産総研)

[8a-P07-15]

バルクヘテロ有機半導体層を用いたフレキシブル光アドレス電位差センサ

○市川 亜美¹、逸見 悠大¹、Guo Yuanyuan²、Bairaktaris Georgios³、Werner Carl Frederik⁴、松井 弘之¹ (1.山形大学ROEL、2.東北大学際研、3.サリー大、4.京工繊大)

[8a-P07-16]

Image Reconstruction of Yeast Cells from Dual-Frequency Impedance Signals Using a CNN-Based Generative Framework

○(D)Bela Hanief Abdurrahman¹, Trisna Julian¹, Tao Tang², Yoichiroh Hosokawa¹, Yaxiaer Yalikun² (1.Nara Institute of Science and Technology, 2.Chongqing General Hospital, China)

1D 溝構造上を動く単一細胞の挙動

Single Cell Dynamics on 1D Microgroove Substrate

青学大理工¹ ○(B) 青木 一浩¹, (M2) 桑原 宙歩¹, 守山 裕大¹, 三井 敏之¹

Aogaku Univ.¹, [○]Hiromu Kuwabara¹, Kazuhiro Aoki¹, Yuuta Moriyama¹, Toshiyuki Mitsui¹

E-mail: mitsui@phys.aoyama.ac.jp

【はじめに】3D 構造をもつサブストレイト上では、細胞、単一状態でも、高密度化した集団でも、その幾何学的構造に応答して運動・配向する。密度が高いコンフル状態では、細胞はマイクロ流路内の壁に沿って配向したり、円形や三角形の枠内では、数理モデルで記述可能な配向パターンを示す。一方で、初期の細胞密度や分布によって、配向にはばらつきが生じ、配向の形成過程には未解明な点が多い。そこで、本研究では、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 上に一次元 (1D) 溝群の構造上に、細胞が自由に動ける環境を構築した。単一細胞の“壁”との相互作用から、細胞密度の増加に伴う集団運動と壁との関係を定量的に調べた。この配向の形成過程の解明は、細胞の配向をもつ組織の再生医療への応用が期待される。

【実験方法】溝構造の作製には、シリコンウエハー上にフィルムタイプのフォトリソグ (SU-8 3045CF DFR) をパターンニングしたモールドを用いた。PDMS 基板の表面には、細胞接着性を高めるため、プラズマ処理を行った後にコラーゲンでコーティングを行った。溝は、高さ 45 μm 、幅 30~150 μm 、溝間隔 50~200 μm とした。細胞は、受精後 7 日目のニワトリ胚心臓より単離した線維芽細胞・心筋細胞として、PDMS 基板上の一部領域に境界を設けて細胞を播種し、18 h の培養により、コンフルエント状態にした。その後、境界を除去し、細胞が細胞のない溝構造内へ動き、分裂して、秩序を形成する過程を位相差顕微鏡を用いて 5 分間隔で 48 h にわたりタイムラプス観察を行った。

【実験結果】境界を除去した後のスナップショットを Fig. 1(a)に示す。下方の細胞はコンフルエントであった。幅 50 μm の溝間では、溝に平行に伸長した細胞が溝の向きに移動する挙動が観測された。一方、幅 100 μm の溝間では、垂直方向への移動も観測された。Fig. 1(b)では溝の間隔が 50 μm と 100 μm における速度の垂直成分である。本発表では細胞とのスケールが異なる空間制限が細胞の形状と移動の効率に及ぼす影響について議論する。

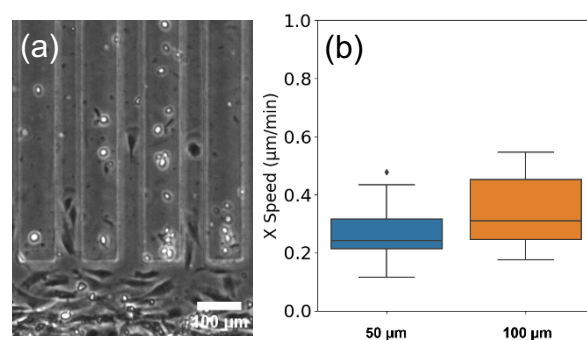


Fig. 1. (a) Fibroblasts entering groove structures. (b) Velocity of cells in horizontal direction between grooves with the width of 50 and 100 μm .

マラリア感染赤血球のマイクロポア通過電流波形非対称性にもとづく変形能評価

Evaluation of Deformability in *Plasmodium falciparum*-Infected Red Blood Cells Based on Asymmetry in Current Waveforms During Micropore Translocation

産総研¹、[○]横田 一道¹、平野 研¹、梶本 和昭¹、橋本 宗明¹

AIST¹, [○]Kazumichi Yokota¹, Ken Hirano¹, Kajimoto Kazuaki¹, Muneaki Hashimoto¹

E-mail: kazumichi-yokota@aist.go.jp

マラリア原虫感染時の赤血球 (RBC) 変形能はエクタサイトメトリーを用いて測定されてきたが、この手法では多数の RBC の平均値としてしか感染による RBC 変形能低下を評価できない。微細加工によってポアと呼ばれる微細孔を形成したポアデバイスでは、電解質溶液中の微小検体がポア通過する際のイオン電流変化を計測し、その電流波形の評価により、一粒子分解能での検体検出や識別が可能となる。我々は、RBC 一個が通過可能なマイクロポアを用い、RBC のポア通過時に生じるイオン電流波形について、その非対称性を評価することで個々の RBC 変形能が評価可能なマイクロポアデバイスの研究開発を進めている^{1,2}。

Fig.1 に赤血球を模した球状弾性膜 (直径 7.5 μm 、膜厚 30 nm) が直径 8.0 μm 、長さ 10 μm のポアを通過した際のイオン電流波形のシミュレーション結果を示す。球状弾性膜の弾性率 E の増加に伴って、波形の非対称性が増加した。非対称性を、左右の半値幅の比 L/R として評価すると、 $E < 10$ kPa の範囲では、 L/R 比は通過する球状弾性膜の直径に大きく依存することなく、 E の増加に伴って単調に増加した (Fig. 2)。波高や全値幅なども E の増加に伴って増加するが、これらは直径にも大きく依存しており、赤血球などのサイズにばらつきのある生体粒子の硬さ (変形能) 評価では、波形の非対称性が適切な指標となり得ると分かった。

これらの結果をもとにマイクロポアデバイスを作製し、通常 RBC やマラリア原虫の培養系における感染および非感染 RBC についての電流波形計測と変形能評価を実施した。

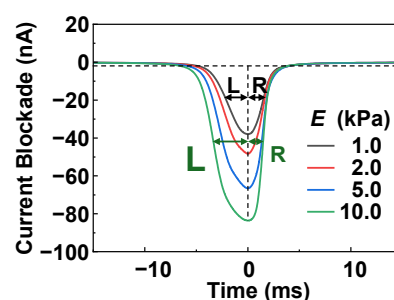


Fig.1 Numerical simulations of current waveforms during micropore translocation of a spherical elastic membrane with different Young's moduli (E).

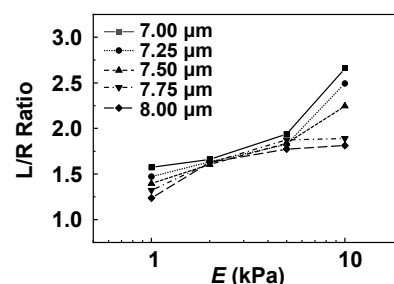


Fig.2 Simulated results of L/R ratio for spherical elastic membranes with different diameters.

1. 浮遊細胞の変形能評価方法、横田一道、橋本宗明、梶本和昭、PCT/JP2024/021668, WO2024-257854
2. ポアデバイスによる赤血球変形能評価法の開発、横田一道、橋本宗明、梶本和昭、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、2025 年 3 月 15 日

本研究は JSPS 科研費 JP19H04495、JP22K04893 の助成を受けたものです。

変形カフ型電極の多点化に向けたパリレン二層薄膜の自己組立て技術

Self-folding technique of Parylene Bilayer Films for Multielectrode Formation in

Foldable Cuff Electrodes

NTT 物性基礎研, NTT バイオメディカル情報科学研究センタ

○後藤 東一郎, 酒井 洸児, 水野 陽介, 大友 泰輝, 田中 あや

NTT Basic Research Laboratories and Bio-Medical Informatics Research Center

○Toichiro Goto, Koji Sakai, Yosuke Mizuno, Taiki Otomo, Aya Tanaka

E-mail: toichiro.goto@ntt.com

【緒言】近年、カフ型電極を末梢神経線維に負担なく装着させる方法として、薄膜電極に生じる応力勾配により電極を自動的に屈曲する(自己組立)技術が注目されている[1]。我々はこれまで、微細な神経線維への装着を目指してサブミクロン厚の自己組立電極を開発し、実験動物の末梢神経刺激に適用できることを実証してきた[2]。神経線維に混在する複数の軸索を選択的に刺激するためには電極の多点化が望ましいが、これまでの手法では電極そのものが屈曲の誘導に必要な構造であるため、電極や配線を多点に分けることが難しかった。そこで本研究では、電極とは独立に、絶縁層であるパリレンのみで構成される薄膜による自己組立技術を確立した。

【実験と考察】多点化した自己組立カフ電極の概念図を Fig.1 に示す。配線および電極を導電性および柔軟性に優れた多層グラフェンにより構成し、それらを組成の異なる絶縁層(パリレン C および N)により挟み込む。本稿では、二層パリレン薄膜の自己組立ての実験結果について以下に述べる。パリレン二層薄膜(Fig. 2)はアルギン酸カルシウム層(犠牲層)上に化学気相成長を用いて成膜した。正方形パタン下の犠牲層を溶解することで薄膜の応力が解放され、自己組立てが生じる。なお、パタン内にはホールアレイを設置して犠牲層溶解を促進した。パリレン C を下層にした薄膜は正方形パタンのカール端が上側に向くように自己組立てしたのに対し、積層順序を逆にした薄膜ではカール端を下側に自己組立てした。積層順序に依らずパリレン N が内側に屈曲したことから、成膜により生じる残留応力はパリレン N の方が大きく、組成の異なる絶縁層を重ねることで屈曲を誘導するという本手法のコンセプトが確認された。

[1] C. Dong and G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* 2417325 (2025).

[2] T. Goto, K. Sakai, Y. Mizuno, M. Yamaguchi, and T. F. Teshima, *APL Mater.* 13, 031107 (2025).

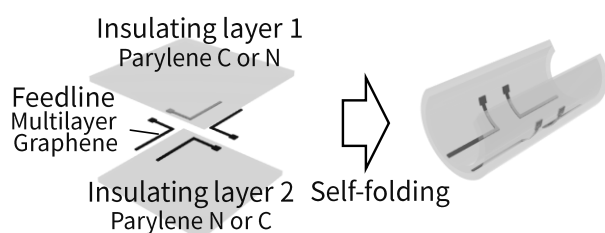


Fig. 1. Schematics of self-foldable multielectrode film.

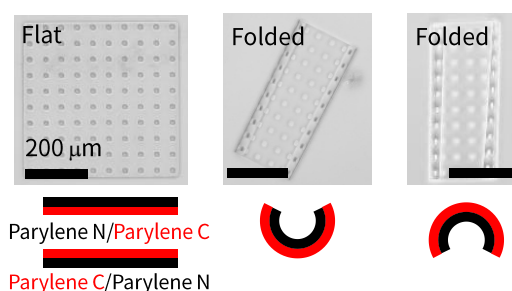


Fig. 2. Optical images of parylene bilayer films with schematic cross sections.

動物・昆虫向け間欠駆動トラッキングのための基礎検討
Tracking System Targeted as Animals and Insects Regard as Sensors and RF Communication
青山学院大学 南部秀介, 鎌田悠貴乃, 井上颯土, 横式 康史
Aoyama Gakuin Univ. Syusuke Nanbu, Yukino Kamada, Hayato Inoue, Yasufumi Yokoshiki
E-mail: t26343@aoyamagakuin.jp

1. 研究背景・研究目的

これまで、筆者らは超小型太陽電池を用いて、間欠駆動により動作するデバイスの実現を目指している[1]。間欠駆動で回路を動作させる利点として、デバイス全体を小型化することができる。トラッキングシステムは生物の生態を知るために重要であり、これまでに様々な先行研究がなされている[2]。動物が小さくなる、または昆虫などをターゲットとする際に問題となるのが重さであり、小型・軽量なデバイスを製作できれば、新たな動物・昆虫の生態への知見を広げられる可能性がある。そこで、本研究ではシステムを製作前に、トラッキングのための検討を行った。

2. 間欠駆動の仕組み

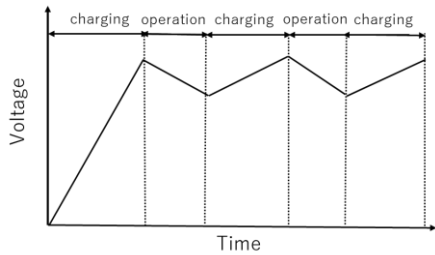


Fig.1 The mechanism of intermittently driven circuit using thermoelectric device.

これまで筆者らが行ってきた間欠駆動の仕組みを図1に示す。間欠駆動では外部のキャパシタに電力を充電し、一定電圧に達するまで充電を行う。一定電圧に達した後にそれを負荷回路に放電することで駆動を行う。充電時間は外部環境によって左右され、充電用キャパシタのサイズによって左右されるが、原理的には充電用キャパシタからの漏れ電流と電圧検出回路によって消費される電流を、太陽電池から供給される電流を下回れば良い。

3. トラッキングのためのセンサと間欠駆動回路

広範囲において位置を取得するためには Global Navigation Satellite System (GNSS)センサが有用であるが消費電力が大きいう問題がある。消費電力が大きくなると、間欠駆動回路に付随するキャパシタの容量を大きくしなければならず、トラッキングの間隔が伸びることになる。一方、単純な位置のみを知るのであれば、単から相対的な位置のみがわかれば良い。それであれば加速度、角速度、磁気コンパスが組み込まれている9軸センサなどを用いて消費電力を抑えて、高頻度なトラッキングを行うことができる。本システムでは、これらのセンサのいずれかを用いたトラッキングシステムの構築を目指す。

4. 無線回路の検討

トラッキングシステムのためには、センシングしたデータを不揮発性メモリに保存するか、その他の方法で外部に送信する必要がある。昆虫をターゲットにする場合、センサを回収するのが困難である場合も想定されるため、無線回路の検討も必要である。そこで本研究では、汎用性の高い Bluetooth Low Energy について検証を行った。図2(a)にブロック図を、図2(b)に実際の実験環境を示す。あらかじめ1Fのキャパシタに充電を行い、Bluetooth に関しては送信側のデバイスからスマートフォンのアプリケーションにデータを送信させた。その結果を図3に示す。左側が受信したデータの画面で、測定値は1,2桁目が整数、3,4桁目が少数であるためそれを変換したのが右の表である。

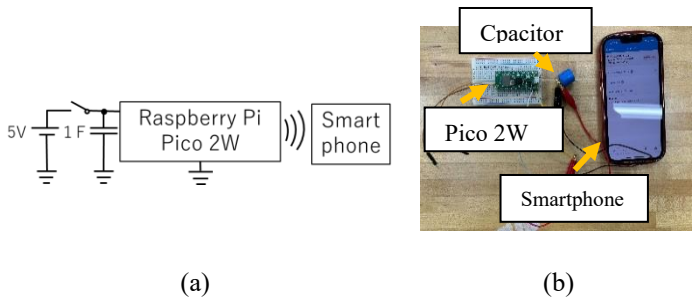


Fig.2 (a)The mechanism of intermittently driven circuit using thermoelectric device. (b)The photo of measurement setup.

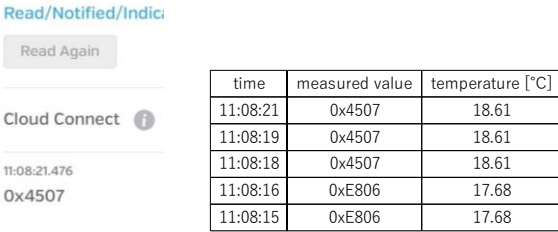


Fig.3 The result of received temperature data from Pico 2W.

5. まとめ

本研究では、トラッキングのためのセンサとして、GNSSセンサと9軸センサを用いた場合の消費電力について検討し、Bluetooth 付属マイコンによる間欠駆動を行った。今後は、長距離通信が可能な LoRaWAN での通信について検討し、間欠駆動でセンシングしたデータを送信するシステム構築を目指す。

6. 参考文献

[1] Shimizu, *et al.* Appl. Phys. Express, 16, 056501, 2023
[2] Iyer, *et al.* Sci. Robot., 5, eabb0839, 2020

不揮発性メモリ IC と間欠駆動型 RISC-V CPU の統合

Intermittently Driven RISC-V CPU Using Non-Volatile Memory IC

青山学院大学 °(B4) 井上 颯土, 横式 康史

Aoyama Gakuin Univ. °Hayato Inoue, Yasufumi Yokoshiki

E-mail: t26343@aoyamagakuin.jp

1. 研究背景・研究目的

これまで、筆者らは数ミリ角の太陽電池と外付けのキャパシタのみで動作する、小型デバイスの実現に取り組んできた[1]。このデバイスは間欠的に動作し、一定時間ごとにオンオフが繰り返されるため、通常の CPU を用いると、外付けキャパシタに充電された電力の一部が CPU に消費されるのに相当する時間しか利用できない。これでもデバイス制御へ利用可能ではあるものの、より使いやすいデバイスを目指して、電源がオフになってもプログラムが継続される間欠駆動型の CPU 製作を目指している[2]。これまでの報告では、チップ内にレジスタを別電源で用意し、それを駆動する方法で間欠的な動作を実現するものだった。より実践的な方法として、不揮発性メモリを使用する方法があり、本研究ではその実装内容について報告する。

2. 間欠駆動動作の仕組み

CPU は RISC-V の RV32E に基づいている。間欠駆動型 CPU では、電源が一度オフになっても動作を継続するために必要なデータを、不揮発性メモリに保存する。図 1 に示すように、命令の実行開始時に不揮発性メモリからデータを読み出す他、命令デコードの後に、デコードした命令の演算に必要なデータを読み出す。命令の実行の終了時には、不揮発性メモリへの書き込みを行う。

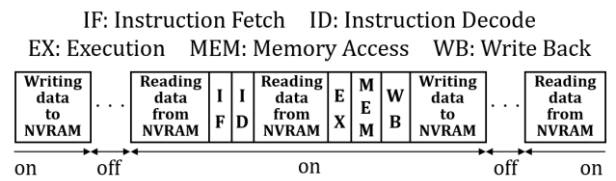


Fig.1 The explanation of 1 cycle process about intermittently driven CPU

また、間欠駆動型の CPU ではメモリ内部に書かれているデータに意味があるデータなのか CPU 側からはわからないため、チェックフラグ (CF) というメモリ管理のためのデータを別途用意し、それぞれメモリ番地に対して 1 ビットを割り当てる。該当するメモリ番地に対して CF が 1 のとき、データは有効であるとする。CPU がリセットされても、このままでは CPU は次に実行するプログラムのアドレスを示すプログラムカウンタ (PC) の番地の命令を読み出してしまいうので、間欠駆動型 CPU では CPU リセットのコマンドがあり、CPU リセット時には CF に 0 を書き込む。

3. 不揮発性メモリとの接続

不揮発性メモリは市販の FeRAM IC (MB85RS64T, 富士

通セミコンダクターメモリソリューション株式会社, 日本) を用いた。インターフェースはシリアル通信の一種である SPI である。RV32E では内部に 16 個のレジスタを持つため、これらをそれぞれ FeRAM の番地に割り当て、内部レジスタへのアクセス時にバス経由で FeRAM に書き込み、読み込みされるようにした。プログラムカウンタ (PC) と CF も同じ様に FeRAM に保存する。図 2 に設計した回路のチップを示す。チップは TSMC 0.18 μm 1-poly 6metal 標準 CMOS プロセスで試作した。

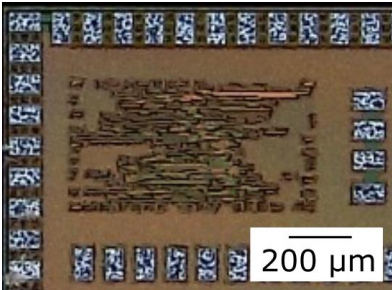


Fig.2 The designed circuit and fabricated chip

4. 検証プログラムによる CPU の動作確認

標準出力 (GPO) から一定時間おきに信号を出力するプログラムを FeRAM に書き込み、CPU の動作を確認した。GPO が切り替わるタイミングの計測結果を図 3 に示す。PC はデバッグピンから下位 8 ビットのみを計測した。プログラムが進むと、GPO の出力が 0 から 1 に切り替わり、再度 0 になっていることがわかる。

5. まとめ

本研究では間欠駆動型の RISC-V CPU に不揮発性メモリ IC を接続し、事前に書き込んだプログラムを実行できるようにした。今後はデバイス制御のための、間欠駆動電源と組み合わせた動作検証などを行っていく。

6. 謝辞

本研究は、東京大学 V D E C 活動を通して、日本シノプシス合同会社、日本ケイデンス・デザイン・システムズ社、シーメンス EDA ジャパン株式会社の協力で行われた。また、本研究の一部は ACT-X、JPMJAX21KL の支援を受けた。

7. 参考文献

[1] Kaisei Yoshimoto et al 2024 Appl. Phys. Express 17 114501
[2] Y. Yokoshiki *et al.*, ELEX, 21(1), pp. 1-6, 2025.

The output had changed 1

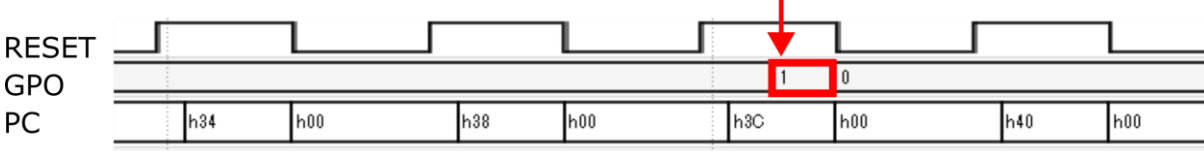


Fig.3 The measurement result of external pin the test program

熱電デバイス向け間欠駆動デバイスのためのマイコン駆動の検討

Evaluation of Microcomputer Drive Regard as Intermittently Drive Using Thermoelectric Device

青山学院大学 鎌田悠貴乃, 井上颯士, 南部秀介, 笠原舶斗, 横式 康史

Aoyama Gakuin Univ. Yukino Kamada, Hayato Inoue, Syusuke Nanbu,

Hakuto Kasahara, Yasufumi Yokoshiki

E-mail: t26343@aoyamagakuin.jp

1. 研究背景・研究目的

熱電デバイスは、その特性から排熱などを使って電力を生み出すことができ、エナジーハーベスティングなどで注目を集めている[1]。これまで、筆者らは小型太陽電池を利用した間欠駆動デバイスの研究に従事してきた[2]。間欠駆動により小型であっても太陽電池で十分回路を駆動できるが、光の当たらないところでも回路を駆動できるとより応用範囲が広がる。そこで、本研究では市販の IC を利用して、その特性評価と、特に、センシング IoT デバイスとして熱電デバイスを利用することが可能なのかを検討するため、無線回路が組み込まれたマイコンで無線通信ができるかどうか検討した。

2. 熱電発電デバイスの仕組み

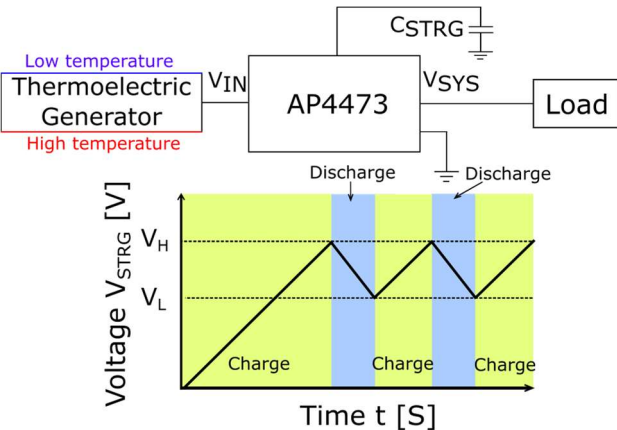


Fig.1 The mechanism of intermittently driven circuit using thermoelectric device.

熱電発電による間欠駆動の仕組みを図 1 に示す。熱電発電デバイスに生じる電圧はゼーベック効果を用いた素子においては、数 mV ～数十 mV と小さく、一方で電流は数 mA と大きい電流を得られる。この低電圧では一般のトランジスタを駆動することが困難なため、本研究に用いた熱電発電 IC (AP4473, AKM, 日本) では、トランスとキャパシタを用いて入力信号を発振させたのち、それを整流して高い電圧を得る。昇圧動作により蓄電素子 C_{STRG} へ電荷が蓄えられると、蓄電素子の電圧 V_{STRG} が上昇する。AP4473 内部の給電制御用コンパレータのしきい値電圧 V_H を超えるまでの間、 V_{SYS} と外部回路は遮断されており、外部回路は動作を停止している。 C_{STRG} の電圧である V_{STRG} が V_H に達すると、 C_{STRG} と V_{SYS} が IC 内部で接続され外部システムへの電源供給が開始される。外部への電源供給は C_{STRG} 内の電荷によって行われるため、電源供給中は V_{STRG} は減少する。 V_{STRG} が V_L まで低下するとコンパレータがそれを検出し、 V_{SYS} から外部への電源供給を遮断する。昇圧動作は常時継続されており、 V_{STRG} が V_H に達すると V_{SYS} から外部への電源供給が再開される。これを繰り返すことによって、間欠駆動が実現される。

3. 評価のための基板試作

AP4473 は表面実装型の IC であるため、評価を行うためには専用基板が必要である。そこで、評価用の基板を試作し、部品を実装した。それを図 2 に示す。



Fig.2 The layout of the evaluation board.

4. 熱電発電デバイスによるマイコンの駆動

図 3 にマイコン (nRF52832, NORDIC SEMICONDUCTOR, 日本) でスマートフォンと Bluetooth で通信できるかを確認した際の回路を示す。また、図 4 にテキストを送るプログラムを書き込み、間欠駆動させた結果を示す。1F のキャパシタでは 2 分 26 秒の動作を確認できた。図 4 (a) は接続し始め、図 4 (b) は接続が終了した際の画面である。

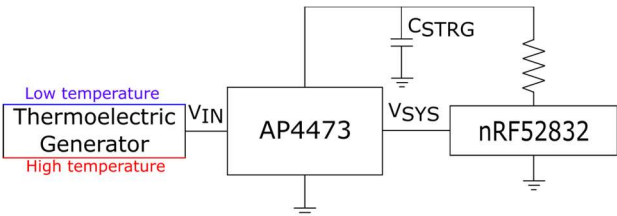


Fig.3 The block diagram for the demonstration circuit.

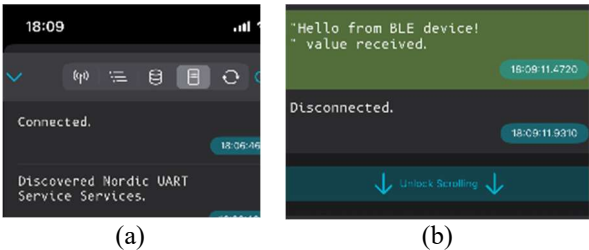


Fig.4 The demonstration of intermittently operation. (a) The screen of connection start. (b) The screen of connection end.

5. まとめ

本研究では、熱電発電デバイスによる間欠駆動電源システムの検証のため、IoT デバイスとしての利用を目的とした、間欠駆動センシングシステム構築のために、間欠駆動 IC を用いて Bluetooth マイコン駆動の検討を行った。今後はペルチェ素子を用いて動作するセンサシステム構築や、より長距離を通信できるマイコンの検討を行っていく。

6. 参考文献

[1] N. Nazir *et al.*, 2021 ICSCC, pp 334-339, 2021
[2] T. Shimizu, *et al.* Appl. Phys. Express, 16, 056501, 2023

体液内塩分濃度測定に向けた埋め込み型センシングデバイスの検討

Investigation of Implantable Sensing Devices for Salinity Concentration Measurements

長崎大総合生産¹, 長崎大医歯薬² ○(M1)村田将弘¹, 井上剛², 松岡悟志¹

Grad. Sch. of Int. Sci. Tech, Nagasaki Univ.¹, Grad. Sch. of Biomedical Sci, Nagasaki Univ.²

°Masahiro Murata¹, Tsuyoshi Inoue², Satoshi Matsuoka¹

E-mail: bb54125447@ms.nagasaki-u.ac.jp

本邦には高血圧患者が 4,300 万人おり、高血圧に起因する脳血管障害による死亡は年間 10 万人に達する。高血圧の多くは原因不明な本態性高血圧であり、塩分摂取が高血圧発症に与える影響は非常に大きく、近年では塩分の過剰摂取が社会問題の一つとなっている。体内血圧の制御に神経系および免疫系が関与することが明らかとなりつつあるが、その全容解明には至っておらず、塩分と血圧制御機構の関係には不明な点が多い。経口摂取された塩分 (NaCl) は小腸にて Na^+ として吸収され血液を通じて全身に運ばれた後に、約 9 割が腎臓から尿として排泄される。この一連の過程における各種臓器周辺の体液 Na 濃度変化と神経系-免疫系の機能を比較検討することで体内での塩分の機能がより明確となると考えられ、本研究では、体液内 Na 濃度を直接的にリアルタイム計測できる埋め込み型センシングデバイスの開発を目的として研究を行う。

Na 濃度の測定は体液の電気伝導度が Na^+ 濃度に依存することを利用して行う。測定用センシングデバイスには、生体適合性の高いポリジメチルシロキサン (PDMS) フィルム (厚み約 75 μm) を基材として用い、基材上に Au 電極 (厚み 100 nm) を長さ約 10 mm、電極間隔約 0.5 mm で形成し、銀ペーストを用いて配線を固定した。測定中に PDMS フィルムから Au 電極が剥離することを防ぐために、電極スリットがむき出しになるように PDMS を重ねて貼り付けた (Fig. 1)。作製した素子の初期検討として、食塩水による測定を行った。Fig. 2 に、電極間に 1 V_{p-p} (オフセット 0.5 V) の交流電圧を印加した状態で、300 秒ごとに約 0.2 wt% ずつ塩分濃度を増加させたときの電流値の経時変化を示す。塩分濃度の増加により電流値が増加し、概ね塩分濃度に対して対数的に増加していることが分かった。この変化は先行報告とよく一致し、Na 濃度変化が電流値として計測できていることを示唆する。当日は、マウスによる生体計測実験の結果と併せて、埋め込み型センシングデバイスの開発について議論する。

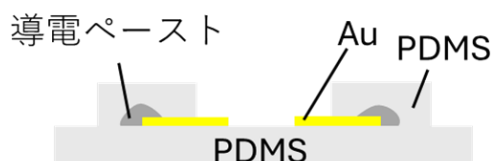


Fig. 1. Schematic of sensing device.

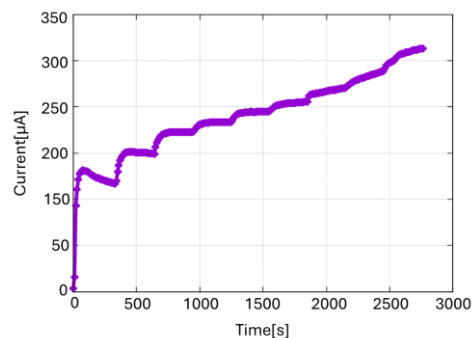


Fig. 2. Time dependence of current in saline solution. The salinity increases by about 0.2 wt% every 300 seconds.

Design and Fabrication of Self-Folding Inkjet-Printed Electrochemical Sensors for 3D Cellular Organization

School of Life Science and Technology, Institute of Science Tokyo¹

°Eduardus Ariasena¹, Toshinori Fujie¹

E-mail: t_fujie@life.isct.ac.jp

Micro-physiological systems (MPS) equipped with electronic sensors provide a more ethical, simplified alternative to animal testing for disease modeling and drug development by using cell cultures.¹ The flexibility and softness of such systems have recently been explored to enhance tissue conformability.² Building on this, several studies introduced a bilayer stress-mismatch self-folding mechanism into flexible materials, enabling the fabrication of 3D-shaped devices for organizing 3D cells.^{3,4} This approach opens the potential for monitoring 3D cellular physiology that mimics real conditions and complexity in the human body, such as in the case of neurons, in the form of spheroids or organoids.³ In this study, we developed thermally induced self-folding electrochemical sensors based on flexible polymeric thin film for 3D extracellular activity monitoring. Electrochemistry was selected as the sensing technique since it can detect specific extracellular biochemicals like dopamine. For fabrication, an inkjet printing method was used to print the gold electrode patterns on a 5 μm -thick polyimide (Kapton) film substrate. Layers of polyimide (PI) ink were then printed over the gold wiring to serve not only as insulation layers, but also as a pre-strain promoter for the self-folding mechanism. We found that polymerizing temperature of the PI ink influenced the level of compressive pre-strain, which created a strain mismatch with the Kapton substrate. This mismatch triggered self-folding after the electrode patterns were laser-cut. The electrode design was optimized to encapsulate PC12 spheroids (neuron-like immortalized cells) as shown in **Fig. 1a**. The sensor's ability to detect dopamine is shown in **Fig. 1b**, where the current measured via constant-potential amperometry increases with dopamine spiked-concentration. This self-folding sensor shows promise for future use in real-time, non-invasive monitoring of other 3D cell models and extracellular components.

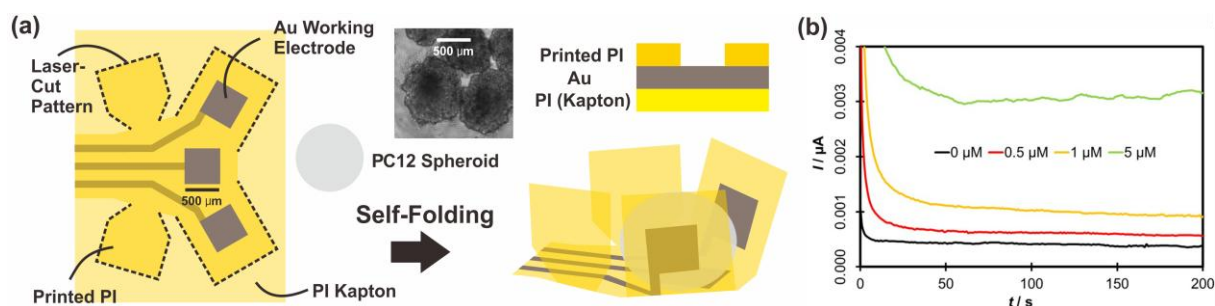


Figure 1. (a) Schematic of the electrodes design and setup for spheroid encapsulation. (b) Amperometric responses of the electrode in different dopamine concentrations.

¹ D. E. Ingber, *Nat. Rev. Gen.* **2022**, 23 (8), 467–491. ² M. C. Lefevre, G. Dijk, A. Kaszas, M. Baca, D. Moreau, R. P. O'Connor, *Npj Flex. Elec.* **2021**, 5 (1). ³ K. Sakai, T. F. Teshima, T. Goto, H. Nakashima, M. Yamaguchi, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2301836. ⁴ Q. Huang, B. Tang, J. C. Romero, Y. Yang, S. K. Elsayed, G. Pahapale, T. J. Lee, I. E. Morales Pantoja, F. Han, C. Berlinicke, T. Xiang, *Sci. Adv.* **2022**, 8 (33), p. eabq5031.

腎機能指標の尿素を検出するための拡張ゲート FET 型バイオセンサー

Extended Gate FET-Type Biosensor for Detecting Urea as an Indicator of Kidney Function

大阪工業大学 ナノ材研センター ^{α(MIC)} 山名 一生, 日後 太一, 本多 真也, 安藤 樹,

広藤 裕一, 廣芝 伸哉, 小池 一步

Osaka Inst. of Tech., NMRC, ^{α(M1C)} Issei Yamana, Taichi Higo, Masaya Honda, Itsuki Ando,

Yuichi Hirofuji, Nobuya Hiroshiba, Kazuto Koike

E-mail: m1m02510439@oit.ac.jp

我々は腎機能指標であるクレアチニンおよび尿素を長時間連続モニタリングするための拡張ゲート (EG) FET 型バイオセンサーの開発を行っている[1~4]。パッチ式センサーへ応用できれば、血中や皮下間質液中のクレアチニンや尿素濃度の比より、急性腎不全や慢性腎不全などの早期発見や予防につながる可能性がある。前回我々は、EG 電極へ形成するウレアーゼ酵素膜の厚みを 100 nm 程度に薄くすることで、尿素に対する応答特性が改善したことを報告した[4]。本研究では、被検液のモル濃度や pH 依存性を調べた結果について報告する。

まず、n チャネル MOSFET を 2 つ用いた EGFET 型尿素センサーを作製した。2 つの EG 電極のうち、1 つは酵素を含まない絹フィブリン膜を、もう 1 つはウレアーゼ酵素を含む絹フィブリン膜を形成した。いずれの膜厚も約 100 nm である。EG 電極と Ag/AgCl 参照電極をリン酸緩衝液 (PBS) に浸漬し、両 FET に 100 μ A の定電流を流して、PBS 中の尿素濃度の変化に対する両 V_{DS} の電圧差 (ΔV) を測定した。

Fig.1 に PBS のモル濃度を 10 mmol/L に固定し尿素濃度を 0~300 mg/dL の範囲で段階的に変化させた際の ΔV の応答を示す。尿素濃度の増加に伴い ΔV が増加していることや血中の尿素濃度の基準値(17~43 mg/dL)をカバーしていることが判る。また、リフレッシュの度に元の電圧レベルに戻っていることから、尿素濃度を可逆的かつ連続モニタリングできることもわかった。Fig.2 に PBS のモル濃度を 1, 10, 100 mmol/L に変化させた際の、尿素濃度と ΔV の関係を示す。ここで、それぞれのモル濃度で得られた実験値に対して、Hill 式でフィッティングしたカーブも示した。PBS 濃度の増加に伴い、センサーの検出可能な尿素濃度範囲が高濃度側へシフトし、感度が低下した。これは、モル濃度が高くなることで緩衝液の緩衝能が増大し、酵素反応によって EG 電極表面で生じる pH 変化が抑制されたためと考えられる。また、モル濃度の増加によってデバイ長が小さくなったことも、感度低下の要因として考えられる。PBS

の pH を変化させた際の影響についても報告する。

酵素膜を成膜する際に使用したシランカップリング剤は信越化学工業株式会社の廣神氏より、ナノフィブリン®パウダーは松田養蚕場の松田氏より提供いただいた。本研究の一部は、公益財団法人 泉科学技術振興財団の研究助成を受けて実施した。

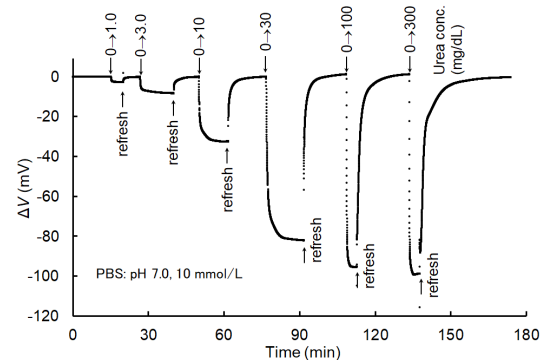


Fig.1 Response of ΔV to changes in urea concentration in 10 mmol/L PBS.

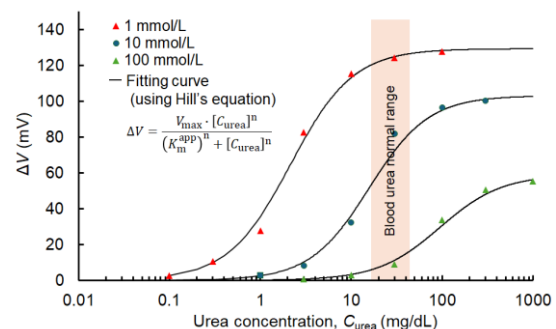


Fig.2 Correlations between the molar concentration of PBS and ΔV .

- [1] 廣芝, 牧野, 道端, 広藤, 小池, 電気学会誌 C, 143-4 (2023) 498.
- [2] 小池, 道端, 日後, 前川, 楯, 山本, 広藤, 廣芝, 材料誌, 73-10 (2024) 763.
- [3] 日後, 山名, 小野, 広藤, 廣芝, 小池, 電気学会研究会資料, EFM-24-019 (2024) 69.
- [4] 日後, 山名, 広藤, 廣芝, 小池, 第 72 回応物春季学術講演会, 2025 年 3 月 15 日, 東京理科大.

Surface Plasmon Resonance-enhanced Photoelectrochemical Flexible Sensor based on PEDOT:PSS Thin Film with Nanostructured Gold Electrode



Niigata Univ., °Charin Seesomdee, Sachiko Jonai, Kazunari Shinbo and Akira Baba*

E-mail: ababa@eng.niigata-u.ac.jp

A flexible photoelectrochemical (PEC) glucose sensor is presented, incorporating a poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) thin film integrated with gold nanoparticles (AuNPs) and a grating-structured gold (Au) electrode on a polydimethylsiloxane (PDMS) substrate [1]. The sensor harnesses both localized surface plasmon resonance (LSPR) from AuNPs and grating-coupled surface plasmon resonance (SPR) from the nanostructured Au substrate to enhance light absorption and facilitate glucose oxidation [2]. AuNPs are deposited via electrochemical methods to increase charge density and improve electrochemical doping within the PEDOT:PSS film, significantly enhancing PEC performance [3]. Under white light illumination, the grating-AuNP sensor exhibited an enhanced photocurrent response with a limit of detection (LOD) of 0.35 mM. Flexibility testing under various bending conditions showed only a slight reduction in sensitivity, and the results indicated that the AuNPs remained stable and continued to contribute effectively to sensor performance. These findings confirm the sensor's potential for practical, wearable biosensing applications. This study demonstrates the synergistic role of plasmonic enhancement and conductive polymers in achieving high-performance, flexible PEC glucose sensors.

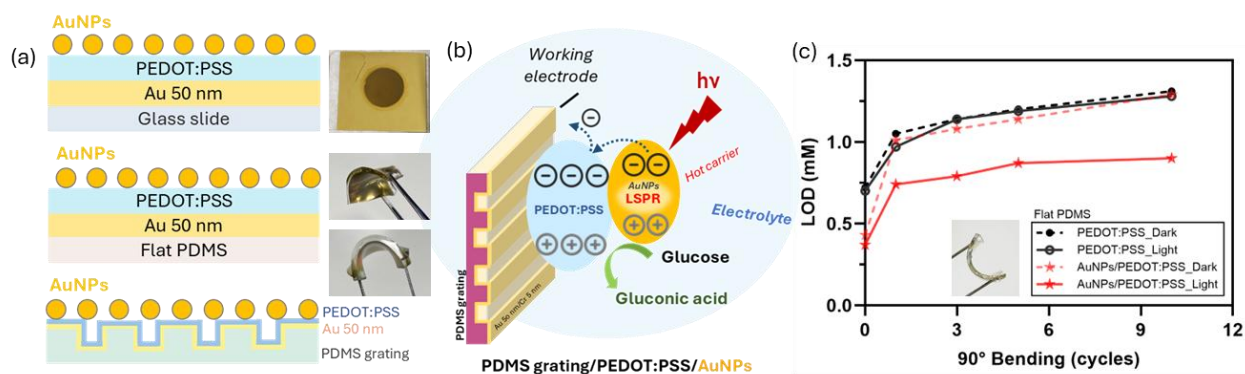


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the PEC sensor (top) glass slide (middle) PDMS flexible (bottom) grating PDMS substrates. (b) Mechanism of PEC glucose sensor and (c) Post-bending LOD comparison of PEC flexible sensors.

References

- 1) J. N. Patel, B. L. Gray, B. Kaminska, and B. D. Gates: 2008 30th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 5749 (2008).
- 2) S. Karra, M. Wooten, W. Griffith, and W. Gorski: *Electrochim. Acta* 218, 8 (2016).
- 3) S. Loch, S. Phetsang, K. Shinbo, K. Kato, and A. Baba: *IEICE Conf. Arch. IEICE-123, IEICE-OME* (2023).

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 人感染性インフルエンザウイルスに対する反応性評価

Binding capability evaluation of the sugar chain to Human influenza viruses for the
development of influenza biosensors

中部大¹、香川大²、慈恵医大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, Jikei Univ. Sch. of Med.³, The Univ. of Osaka⁴, 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。我々は、感染性を含めた変異を検出する超高感度センサーによる、早期の感染制御・対策の実現のため、グラフェン電界効果トランジスタを用いた電氣的検出に向けて研究を進めている。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 2025 年 9 週～2025 年第 13 週では B 型: 45%、AH3 亜型: 35%、AH1pdm09: 19% 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 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、型や亜型などの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ことを検証した。

糖鎖分子としてピレン化 SGP を 2 μ g/mL ~ 62.5 ng/mL の濃度でプレート上に展開し、ウイルスとの反応性の評価系は 酵素結合免疫吸着法を用いた。糖鎖を準備したプレート上にヒトインフルエンザウイルス A/Kobe/536/2011 (H1N1)、A/Panama/ 2007/99 (H3N2)、および鳥インフルエンザウイルス A/swan/shimane/11018/2015 (H5N3) 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、例えば、A/Panama/ 007/99 (H3N2) の検出では糖鎖濃度範囲の最適化が必要であるものの、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反応性を示すことが明らかになった (Fig.1)。

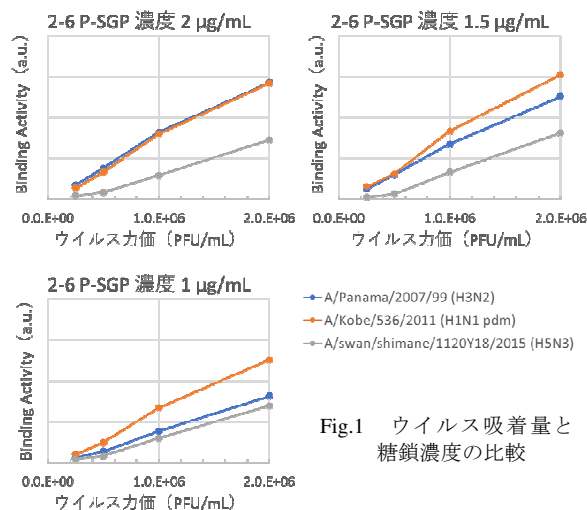


Fig.1 ウイルス吸着量と糖鎖濃度の比較

ゾル-ゲル法により作製した分子鋳型 ITO チャネル TFT のアミノ酸応答性

Amino acid responsivity of molecularly imprinted ITO channel TFT fabricated by sol-gel method

東大院工 (D2) 長沼 律, 坂田 利弥

The Univ. of Tokyo, (D2) Ritsu Katayama Naganuma, 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 gate 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) をチャネルとした薄膜トランジスタ (TFT) の Bio-FET 応用を検討している。特に、ITO 薄膜が高い導電性を示すだけでなく膜厚 30 nm 以下で半導体特性を示すことを利用し、簡便なプロセスにより溶液ゲート FET の作製が可能であることを見出した[1, 2]。さらに、この溶液ゲート ITO-TFT は、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ことから、高感度な生体分子認識が可能である[3]。

一方、溶液ゲート FET の機能化には、電極表面に分子認識プローブを化学修飾する方法が一般的であるが、この方法では標的分子と反応するプローブの捕捉サイトとチャネル表面との距離が課題となる。つまり、標的分子の電荷は溶液中のカウンターイオンにより遮蔽される可能性がある (デバイス長に基づく制限)。特に、生体液や培養液など高いイオン強度下では標的分子の電荷は遮蔽され検出が困難となる。

そこで本研究では、ITO チャネルと標的分子を直接相互作用させ、カウンターイオンの影響を受けず標的分子の検出が可能となるよう、ウェットプロセスであるゾル-ゲル法により、分子鋳型からなる ITO チャネルを作製する (Molecularly imprinted ITO channel, MI-ITO channel)。特に本発表では、複数の L-アミノ酸を標的分子 (鋳型分子) として MI-ITO チャネルを作製し、各種 L-アミノ酸に対する電気的応答性の評価を行い、分子鋳型の効果について調査した。

2. 実験方法

硝酸インジウム 0.14 M と塩化スズ 0.02 M、0.01 M の鋳型分子とするアミノ酸を含む水溶液を原料溶液とした。この原料溶液に 2 M のアンモニア水を加え pH 8.5 としてゾル粒子を析出させ、遠心分離後、1 M の塩酸中に分散させゾル液を準備した。次に、スパッタ法でガラス基板上に成膜した導電性 ITO からなるソース・ドレイン電極の間にゾル液をスピコートした後、基板を 110 °C で 30 分、300 °C で 20 分焼成し ITO チャネルとした。最後に、鋳型作製のため 10 mM NaOH に一晩浸漬後、10 μ M HCl に 1 分浸漬し超純水で洗浄して鋳型分子を除去した。

アミノ酸計測では、10 mM の各種アミノ酸を含む各緩衝液を MI-ITO チャネル TFT に添加後 20 分浸漬し、洗浄後、緩衝液中にて反応前後のしきい値電圧の変化 (ΔV_{th}) を半導体パラメーターアナライザーにより評価した。

3. 実験結果

フェニルアラニン (Phe、MW = 165) の分子鋳型を含む Phe-MI-ITO チャネル TFT と Phe より低分子のアスパラギン酸 (Asp、MW = 133) の鋳型を含む Asp-MI-ITO チャネル TFT を用い、Asp と Phe への ΔV_{th} を評価した。その結果、Phe-MI-ITO チャネル TFT の Asp への ΔV_{th} が最も大きくなった (図 1)。このように、MI-ITO チャネルにおける分子サイズ排除効果が示唆された。今後は、種々のアミノ酸や他の生体低分子に対する MI-ITO チャネル TFT の応答性について調査する予定である。

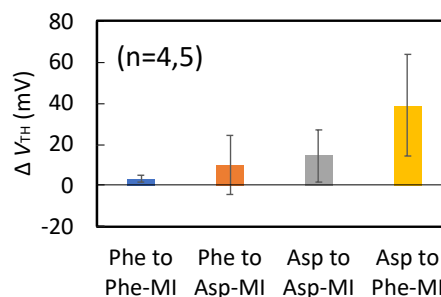


図 1 Phe-MI、Asp-MI-ITO チャネルの Phe、Asp に対する応答

参考文献 [1] Sakata, T. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 38569–38578. [2] Katayama, R.; Sakata, T. *ECS Trans.* **2023**, *111*, 37. [3] Katayama, R.; Sakata, T. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2025**, *7*(5), 1862–1870.

血流感染症検査向け高収率血中細菌捕集技術の開発

Development of Rapid Bacterial Capture for Detecting Bloodstream Infection

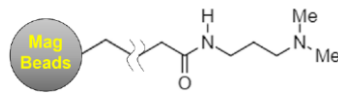
柳川善光¹, 三雲祥太¹, 清水沙彩¹, 坂井友幸¹

Hitachi, Ltd.¹ E-mail: yoshimitsu.yanagawa.xd@hitachi.com

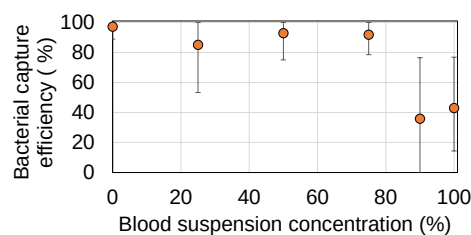
【背景】薬剤耐性菌による死者数は、2050 年には世界で 1,000 万人/年に達すると推定され、世界的な問題となっている[1]。血流感染症は血液中に細菌が侵入する重篤な感染症であり、発症から 1 時間以内の投薬が必要である。従来の細菌培養ベースの検査には 2~3 日を要するため、治療初期は経験に基づき広域抗菌薬を使わざるを得ず、薬剤耐性菌蔓延の原因の一つとなっている。血流感染症の細菌検査を 1 時間まで短縮できれば、耐性菌による死者数減につながると期待される。

【目的】我々は Fig. 1 に示す 4 段階からなる sample-to-answer 遺伝子検査システムの実現に向けて、迅速増幅[2]や迅速検出[3]の各技術を開発してきた。DNA 抽出工程では、血液中の菌を濃縮したのち、その遺伝子を抽出する。血流感染症患者の血液中には、1 mL 当たり 1 菌~数 10 菌のわずかな菌しか存在せず、そのままでは遺伝子の抽出が困難であった。本発表では、血液中の菌の迅速(目標 25 分以内)かつ高収率(同 80%以上)な捕集技術を報告する。

【方法及び結果】短時間で血液中のわずかな菌を捕集するため、Fig. 2(a)に示すジメチルアミンを表面修飾したビーズを作製した。アミンは水溶液中でアンモニウムカチオンになることで、マイナスに帯電した細菌に静電的に吸着すると考えられ、例えばジメチルアミンに蛍光色素を結合させた細菌標識技術が報告されている[4]。菌に結合する表面修飾としては、この他にヒト由来のタンパク質(アポリポプロテイン H やマンノース結合性レクチン)が知られている。しかし、タンパク質は製造コストや保管の安定性の観点で懸念があったことから、採用しなかった。菌の捕集性能を評価するため、購入血液 5 mL に黄色ブドウ球菌 50 菌をスパイクした模擬検体を作製した。血液に含まれる各種成分の影響を抑制することを期待し、10 mM NaCl 溶液で希釈した検体もあわせて作製した。これらの検体に磁気ビーズを添加して 15 分反応させたのち、10 分かけて磁気ビーズを回収し、コロニーカウント法で菌の回収率を評価した。その結果、検体を 75%に希釈することで目標の 80%を上回る 92%の回収率を達成できることを確認した(Fig.2(b))。



(a)



(b)

Fig.2 (a) Dimethylamine-group modified magnetic-beads and (b) effect of blood suspension concentration on bacterial capture efficiency.

[1] JIMO' NEILL et al., Tackling Drug-resistant Infections Globally (2016)

[2] 柳川善光 他、「血流感染症検査向け迅速サーマルサイクル技術の開発」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (2024)

[3] 清水沙彩 他、「血流感染症向け迅速遺伝子検出技術の開発」第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (2024)

[4] Sayed, S.M. et al. "Naphthalimide-based multifunctional AIEgens Selective, fast, and wash-free fluorescence tracking and identification of Gram-positive bacteria," Analytica Chimica Acta. 1146. 41-52 (2021)

導波モードセンサ・イメージング併用における金ナノ粒子の利用

Utilization of Gold Nanoparticles in Waveguide-Mode Sensing and Imaging Combination

産総研¹ °安浦 雅人¹, 芦葉 裕樹¹, 野村 健一¹

AIST¹, °Masato Yasuura¹, Hiroki Ashiba¹, Ken-ichi Nomura¹

E-mail: yasuura-masato@aist.go.jp

バイオセンシングにおいて、近接場光はバックグラウンドの少ない蛍光励起や表面近傍の微細な屈折率変化をノンラベルで捉えることに有用なツールである。中でも、表面プラズモン共鳴励起増強蛍光分光 (SPFS) や表面プラズモン共鳴 (SPR) 免疫センサなど、金属薄膜表面を用いた表面プラズモン共鳴を利用するタイプの研究が数多く行われてきた。しかし、表面プラズモン共鳴の電場の染み出し長は数 10 ~ 数 100 nm (半波長程度) と短く、安定性の高い金薄膜では複素誘電率の虚部の周波数特性の関係で、赤色以上の長波長しか効果的に利用できない欠点がある。

我々は、SiO₂ 薄膜/Si 薄膜/SiO₂ 基板による平面導波路構造を利用した導波モードセンサについて研究してきた[1, 2]。導波モードセンサにおける近接場光の染み出し長はおおよそ波長程度と表面プラズモンよりも長いため、表面近傍のより大きな空間をセンシング領域として扱うことができる利点がある。また、その染み出し長を活用し、基板上に培養した細胞の核や細胞骨格などに対する近接場照明蛍光像の取得にも利用できる。

本研究では、導波モードセンサのセンシング領域をイメージングの対象領域としても同時に扱うべく、導波モードセンサ・イメージング併用系の構築を試みた。併用系の評価には金ナノ粒子を利用した。金ナノ粒子は、粒径に依存して 500~600 nm 波長域に吸収ピークを持ち、導波モードセンサの反射スペクトルの反射率減衰を大きくする効果があることが確認されている[1]。また、近接場光の散乱源としても利用できるため、導波モードセンサ・イメージング双方の信号源として活用できる。タンパク質等の非特異吸着を抑える SAM 膜 (メトキシトリエチレングリコール基を有するシラン剤) を表面に形成した導波モードセンサチップに、20, 40, 100 nm 径の金ナノ粒子を滴下して吸着させたところ、100 nm 粒径において多量の金ナノ粒子吸着が導波モードイメージングにおいて確認できるにもかかわらず、導波モードセンサの反射率への影響が小さい状況を確認した(Fig. 1)。ポリエチレングリコールとストレプトアビジンの混在表面を形成し、ストレプトアビジン量で金ナノ粒子の吸着量を制御して検証した所、導波モードセンサの励起波長と金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴波長が数 10 nm 程度乖離している場合、散乱が強く観測される状況でも反射率への影響が小さいと判明した。

[1] S.C.B. Gopinath et al., PLoS ONE 8(7): e69121 (2013).

[2] M. Yasuura et al., Sens. Mater. 31, 63-70 (2019).

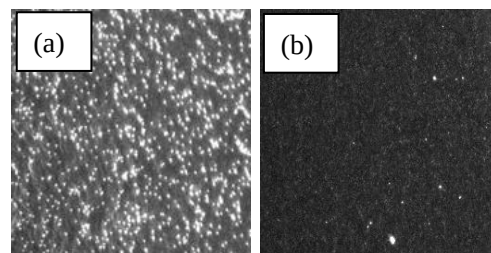


Fig. 1. Scattered light images of gold nanoparticles. (a) 100 nm ϕ , reflectance -2.2 percentage points. (b) 20 nm ϕ , reflectance -13.0 percentage points.

バルクヘテロ有機半導体層を用いたフレキシブル光アドレス電位差センサ Flexible Light-Addressable Potentiometric Sensor Using Bulk Hetero-Organic Semiconductor Layer

山形大 ROEL¹, 東北大学際研², サリー大³, 京工繊大⁴ (M2) 市川亜美¹, 逸見悠大¹,

Guo Yuanyuan², Bairaktaris Georgios³, Werner Carl Frederik⁴, 松井弘之¹

ROEL, Yamagata Univ.¹, FRIS, Tohoku Univ.², Univ. Surrey³, KIT⁴ (M2) Ami Ichikawa¹, Yudai

Hemmi¹, Yuanyuan Guo², Georgios Bairaktaris³, Carl Frederik Werner⁴, Hiroyuki Matsui¹

E-mail: t241905m@st.yamagata-u.ac.jp, h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】光アドレス電位差センサ (LAPS) は、光が照射された領域における電位変化を測定することで、目的とする化学種のイメージングができる^[1]。また、感応膜を変更することで、様々なバイオマーカーを高感度に検出可能である。しかし、従来のシリコン基板を用いた LAPS は剛直であり、生体組織への応用に課題があった。本研究は、PEDOT:PSS 透明電極層、バルクヘテロ有機半導体層、パリレン絶縁層を用いたフレキシブルな有機 LAPS (OLAPS, Fig.1) の構成を提案し、原理検証を行った。

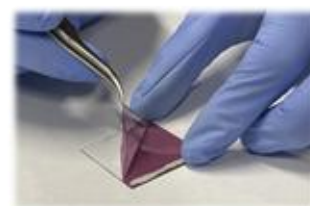


Fig. 1 OLAPS

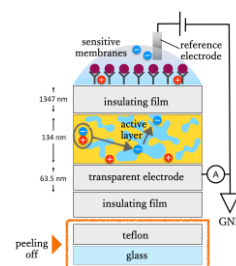


Fig. 2 OLAPS structure

【実験方法】作製した OLAPS の構造を Fig.2 に示す。原理確認のため、全て感応膜なしで実験を行った。デバイス下面から断続的な光を照射し、光電流を測定した。各層の膜厚を調整する事で作製条件を最適化し、信号強度と耐久性を評価した。最後に下地のテフロン層とパリレン層の間で剥離し、フレキシブル OLAPS を作製した。

【結果】テフロンから剥離する前の状態において、参照電極電位と光電流の関係を測定した結果、負の電位領域で光電流が増加する傾向が確認され、光電流から電位分布を計測する LAPS として機能する事が分かった (Fig.3)。さらに、基板からデバイスを剥離した前後の光電流応答特性を比較したところ、剥離後には光電流の低下が見られたものの、LAPS としての動作が確認された (Fig.4)。以上の結果から、OLAPS が柔軟性を有しながら、電位応答機能を保持していることが確認された。今後は感応膜を OLAPS に積層し、特定の化学種に対する応答性の評価を目指す。

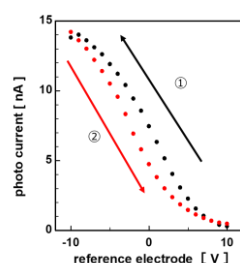


Fig. 3 Dependence of photocurrent amplitude at 200 Hz on reference electrode voltage

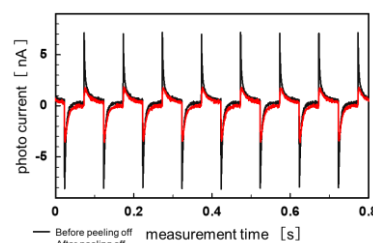


Fig.4 Photocurrent responses at 10 Hz before and after peeling off

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 24K21336 の助成を受けて行われました。

References: [1] D. G. Hafeman et al., *Science* 240, 4856 (1988)

Image Reconstruction of Yeast Cells from Dual-Frequency Impedance Signals Using a CNN-Based Generative Framework

Bela Hanief Abdurrahman¹, Trisna Julian¹, Tao Tang², Yoichiro Hosokawa¹, and Yaxiaer Yalikun¹

¹ Nara Institute of Science and Technology

² Chongqing General Hospital, China

E-mail:

bela.hanief_abdurrahman.bm9@naist.ac.jp

Microfluidic impedance cytometry has emerged as an effective label-free modality for high-throughput analysis of individual particles [1]. Despite its strengths, a key bottleneck remains: converting complex electrical signals into meaningful visual information, particularly under rapid flow conditions where traditional imaging methods often fail. To overcome this limitation, we introduce an AI-driven framework capable of reconstructing microscopic particle images directly from multi-frequency impedance measurements acquired in real time. The platform utilizes a coplanar three-electrode microfluidic device, structured on a Cr/Au-coated glass substrate. A PDMS microchannel (dimensions: $37\ \mu\text{m}$ width $\times$ $10\ \mu\text{m}$ height) is integrated to ensure narrow confinement, thereby minimizing particle overlap and promoting single-file transit across the sensing zone. Alternating current (AC) signals at two frequencies (1 MHz and 6 MHz) are applied to the central electrode, while voltage differentials are detected at the adjacent electrodes. Signal acquisition and demodulation are executed via a custom FPGA board (see Figure 1), and the resulting impedance signals are digitized and

temporally aligned with high-speed video footage (captured at 4000 fps using a $63\times$ inverted microscope). By aligning electrical and optical data streams, this synchronization process enables reliable image reconstruction of rapidly transiting particles. The elevated frame rate enhances event detection within brief acquisition intervals, supporting efficient high-throughput data collection. Ultimately, this strategy links real-time electrical signal measurement with image-based morphological interpretation, offering a robust alternative to conventional optical microscopy in flow-based cytometry systems.

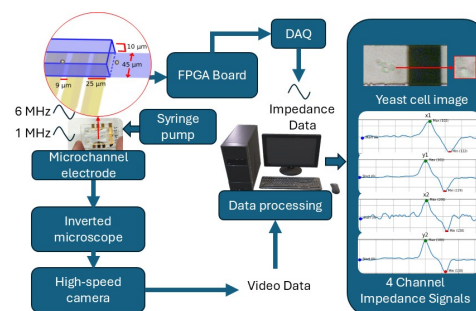


Figure 1: Experimental setup for microfluidic impedance-based imaging of yeast cell.

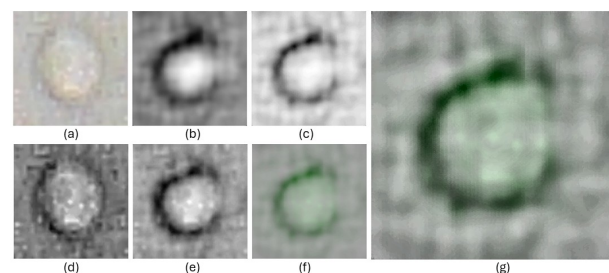


Figure 2. Visual Comparison of yeast image.

REFERENCES

1. Tang, T., Julian, T., Ma, D., Yang, Y., Li, M., Hosokawa, Y., & Yalikun, Y. A review on intelligent impedance cytometry systems: Development, applications and advances. *Analytica Chimica Acta*, 1269, 341424 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341424>

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

[8p-N305-1~18] 12.7 医用工学・バイオチップ

[8p-N305-1]

Development of sub-322MHz RF Transmission Circuit for Optically-Driven, Ultra-Small IoT Edges

○(M2)Yuheng Chen¹, Masato Saito¹, Takashi Tokuda¹ (1.Science Tokyo)

[8p-N305-2]

分散型光電気 BMI デバイス向け複数デバイス対応送信回路設計

○坂田 篤典¹、齋藤 優人¹、横式 康史²、徳田 崇¹ (1.東京科学大、2.青学大)

[8p-N305-3]

環境光駆動IoTエッジデバイスへの蓄電機能実装

○伊藤 淳太郎¹、齋藤 優人¹、横式 康史²、徳田 崇¹ (1.東京科学大、2.青山学院大)

[8p-N305-4]

Optically-Powered IoT/Bioelectronics on Dedicated RISC-V Core

○(DC)Panithan Srisinsuphya¹, Masato Saito¹, Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹ (1.Inst. of Sci. Tokyo, 2.Aoyama Gakuin Univ.)

[8p-N305-5]

単一がん細胞を識別する網羅的並列バイオセンシング技術の開発

○加藤 友基¹、赤尾 アメル¹、坂田 利弥¹ (1.東大院)

[8p-N305-6]

溶液ゲート薄膜トランジスタによるタンパク質検出に向けたアプタマー競合法の実証

○高島 健¹、長沼 律¹、坂田 利弥¹ (1.東京大学)

[8p-N305-7]

環境光駆動超小型IoTエッジ向け温度センサ回路

○富田 健夫¹、齋藤 優人¹、横式 康史²、徳田 崇¹ (1.東京科学大工、2.青学大理工)

[8p-N305-8]

間欠駆動無線データ送信のためのIEEE 802.15.4に基づく変調回路の設計

○(M1)蓮見 蒼一郎¹、横式 康史¹ (1.青学大理工)

[8p-N305-9]

外部スイッチとタイマ回路による間欠駆動型CPUの省電力化

○(M1)山上 椿¹、横式 康史¹ (1.青山学院大学)

[8p-N305-10]

糖鎖機能化GFET を用いたH9N2 インフルエンザウイルスの検出

○山本 佳織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、田中 秀和¹、松本 和彦¹ (1.阪大産研、2.村田製作所)

[8p-N305-11]

酸化物半導体を用いたバイオセンサーにおけるKCL濃度の影響

○鮑 一冉¹、高村 禅¹、廣瀬 大亮¹ (1.北陸先端大)

[8p-N305-12]

Detection of Tuberculosis by RICCA and Oxide TFT

○(M2)Paridhi Nyati¹, Daisuke Hirose¹, Manish Biyani^{2,3,4}, Yuzuru Takamura¹ (1.JAIST, 2.Kwansei Gakuin univ., 3.BioSeedsCo., 4.BiyaniBio.Sol.Pvt.)

[8p-N305-13]

軸方向採光液体電極プラズマにおけるNaの発光分布と時間依存

○中家 蓮仁¹、皆巳 純¹、山本 保²、廣瀬 大亮¹、高村 禅¹ (1.北陸先端大、2.マイクロエミッション)

[8p-N305-14]

光駆動型完全埋め込み連続血糖値センサへのRFデータ送信機能実装

○(M2)板敷 祐斗¹、斎藤 優人¹、横式 康史²、徳田 崇¹ (1.東京科学大、2.青山学院大)

[8p-N305-15]

DNAの電気化学的検出のための溶液内の多価カチオンの効果

○(M2)猪狩 雅徳¹、古澤 宏幸^{1,2} (1.山形大院有機材料、2.山形大教育推進)

[8p-N305-16]

集積化溶液ゲート FET を用いた糖化アルブミンの迅速定量技術の開発

○(M2)赤尾 アメル¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

[8p-N305-17]

体外受精卵の代謝測定に向けたITOからなる窪みチャネルTFTの創製

○(DC)長沼 律¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

[8p-N305-18]

分子鑄型導電性ポリアミノフェニルボロン酸電極の設計・創製

○井上 恵¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

光駆動超小型 IoT エッジ用 sub-322MHz 帯送信回路の検討

Development of sub-322MHz RF Transmission Circuit for Optically-Driven, Ultra-Small IoT Edges

(M2)陳 宇恒, 齋藤 優人, 徳田 崇

Institute of Science Tokyo, (M2)YuHeng Chen, Masato Saito, Takashi Tokuda

tokuda@ee.eng.isct.ac.jp

1. Introduction

Growing need for microelectronics in the field of Internet of Things (IoT) and biomedical application has become significant recently. There are two main difficulties regarding such tiny, or even implantable devices, cable less power accessibility and wireless data transmission function.

To address the first problem, our lab has come up with the “Light Energy Harvesting system” specific for implantable biomedical sensors and IoT nodes. The mechanism of the system is that it absorbs the energy from ambient light by the photovoltaic cells and accumulate it in the capacitor. Once the voltage reaches a certain threshold, it starts to discharge the energy to other modules of the circuits, which lasts for about 10 ms. And then stop power supplying when voltage drops to another level, charging for another cycle for couples of mins to several hrs.

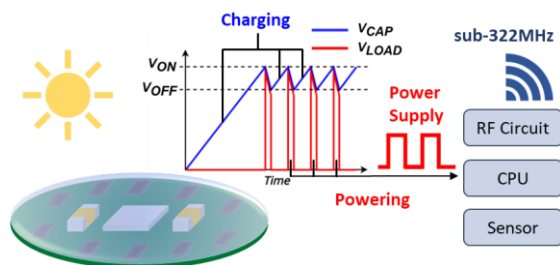


Fig. 1 Concept of the Optically-Driven IoT Nodes

2. Object of the work

However, the wireless transmission system suitable for such power supply system hasn't well developed. There are several constraints when designing a corresponding wireless transmission circuit. First of all, is the limited current which must be less than 3 mA. Besides, the circuit should be able to start up within a short period to transmit data successfully. Meanwhile it must withstand intermittent operation, or the components might be broken. Last but not least, to comply with the radiation emission rules. Not to interfere with the common bands used in daily life, the band with lower frequencies have looser restriction and thus preferred in this application.

3. Circuit design

Therefore, the purpose of the work is to build the rf data transmitter in sub-322 MHz band compatible with the optically-power system. In this work, we focus on 40MHz band to verify this concept

The hybrid crystal oscillator [1] will be adopted in this study as reference frequency, featuring quick startup and low steady-state power consumption that is feasible to our applications. To Replace the LC oscillator used in our previous works which not stable enough without regulation such as Phase-Locked Loop (PLL). The frequency can be increased by using frequency synthesizer to achieve higher transmission speed once the research has first-stage success in 40MHz.

As for modulation, we plan to use Binary Phase Shift Keying (BPSK) instead of On-Off Keying (OOK) for its acceptable power efficiency, data rate, and low Signal-to-Noise Ratio (SNR) requirement.

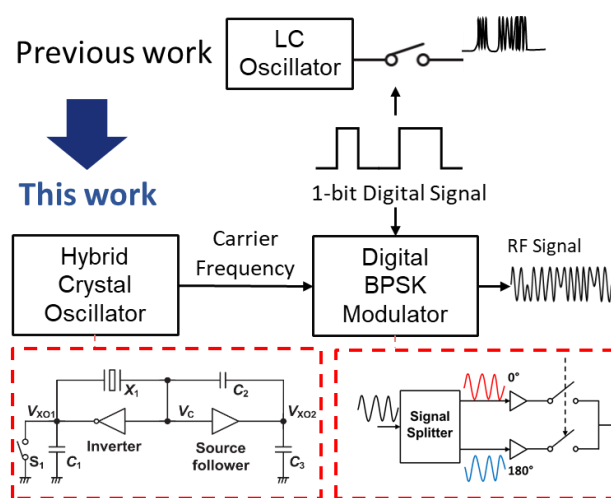


Fig. 2 Comparison of previous work and this work

Acknowledgement: This work was supported in part by the MEXT X-NICS under Grant JPJ011438. This work was also supported through the activities of VDEC, The University of Tokyo, in collaboration with Cadence Design Systems and Siemens Electronic Design Automation Japan K.K.

Reference

[1] IEICE TRANS. ELECTRON., VOL.E106-C, NO.10 OCT 2023

分散型光電気 BMI デバイス向け複数デバイス対応送信回路設計

Design of a transmitter circuit supporting multiple devices for optoelectronic distributed BMI device

東京科学大¹, 青山学院大², [○](M2)坂田 篤典¹, 齋藤 優人¹, 横式 康史², 徳田 崇¹

Institute of Science Tokyo¹, Aoyama Gakuin Univ.²

[○](M2)Atsunori Sakata¹, Masato Saito¹, Yasufumi Yokoshiki² and Takashi Tokuda¹

Email: tokuda@ee.eng.isct.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 チップ内の回路に加え、複数デバイスでの通信を可能にする送信回路を設計したため報告する。

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。

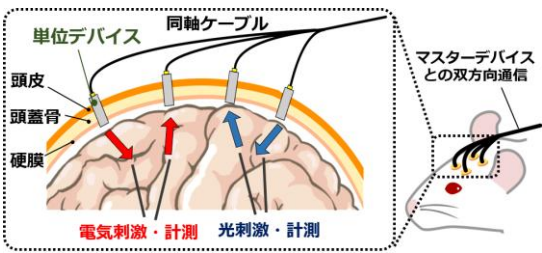


Fig. 1 Concept of the opto-electric distributed Brain Machine Interface

3. CMOS チップの設計と検証

本研究では 0.18 μm 1-poly 6-metal 標準 CMOS プロセスを用いて設計・試作を行った。CMOS チップのブロック図とレイアウトを Fig.2 に示す。これまでに、送受信回路以外のブロックの設計・検証を行い、正常に動作していることを確認した[1]。

今回新たに、時分割多重化によって複数デバイスからのデータ送信を可能にする送信回路を設計するとともに、CMOS チップに搭載している回路を統合し、通信・刺激・計測機能の動作を試作単位デバイス(Fig. 3)で検証した。

Fig. 4 は 2 つの試作単位デバイスを用意し、各デバイスで電位計測機能を動作させたときの単位デバイスからの信号の受信結果である。時分割でデータを送信できており、複数デバイスで正しく通信が行えていることを確認した。また、受信信号を復号した結果、与えた電位を再現することができ、1 つのチップで計

測からデータ送信までを実現できた。また刺激機能に関しても、正しく動作することを確認した。今後は 1 本の同軸ケーブルでの双方向通信実現に向けて受信回路を設計していく予定である。

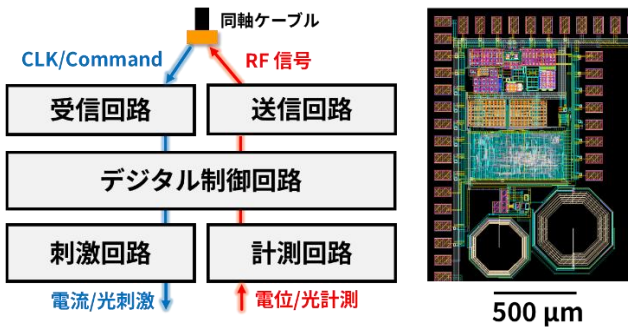


Fig. 2 Circuit configuration (left) and layout (right) of the CMOS integrated chip

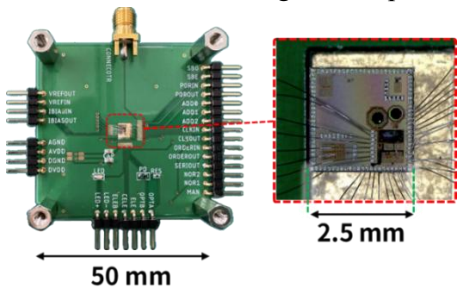


Fig. 3 Prototype of a unit device

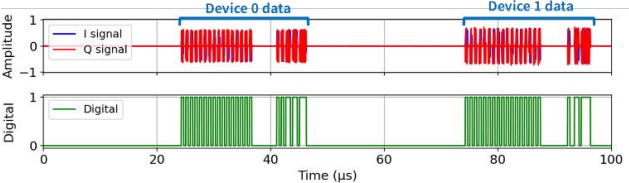


Fig. 4 Simulation result of decoding input sine wave amplified and digitized by the integrated circuit

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, 2025 IEEEJ 412-B2 3-108.

環境光駆動 IoT エッジデバイスへの蓄電機能実装

Implementation of Power Storage on Optically-Driven IoT Edge

東京科学大学¹, 青山学院大学² ◯(M2)伊藤 淳太郎¹, 齋藤 優人¹, 横式 康史², 徳田 崇¹

Institute of Science Tokyo¹, Aoyama Gakuin University²

◯Juntaro Ito¹, Masato Saito¹, Yasufumi Yokoshiki², and Takashi Tokuda¹

E-mail: tokuda@ee.eng.isct.ac.jp

1.はじめに

近年、半導体の微細化に伴い、 cm^3 または mm^3 オーダーの「超小型デバイス」の実現が可能になりつつある。このような小さなデバイスは、身の回りの物体に取り付けて情報化するような IoT エッジ、さらには生体に埋め込むことで神経信号等を観測するようなバイオメディカルデバイスへの応用が期待されている。しかし、超小型デバイスは電力供給面の制約が厳しく、現状、実験室等の限られた環境でしか動作できない。そこで我々は、自律的に広範囲で超小型デバイスを駆動できるような、光エネルギーハーベスティング回路の設計に取り組んできた[1]。これまで、本回路を用いて、LED の発光[2]や独自設計の RF 送信回路の駆動[3]に成功している。今回は、これまでの回路に蓄電素子を導入し、光が得られない時間帯でも電力供給可能な新たな回路を考案・検討したため、報告する。

2.間欠駆動型光エネルギーハーベスティング回路

我々は図 1(a)に示す光駆動・エネルギーハーベスティング回路を提案している[1]。本回路では、太陽電池からの光電流でキャパシタを充電し、一定の電圧に達したら図中のスイッチを閉じて電流を流すことで、負荷回路に電力を供給する。負荷回路の動作により容量は放電するため電圧が下がる。一定電圧まで下がった時点でスイッチを開いて負荷の駆動を停止し、充電を再開する。本システムでは、一定の電力が得られるまで、「貯める」ことができるため、微弱な光電流しか得られない薄暗い環境でも、デバイスを一定間隔で駆動することができる。

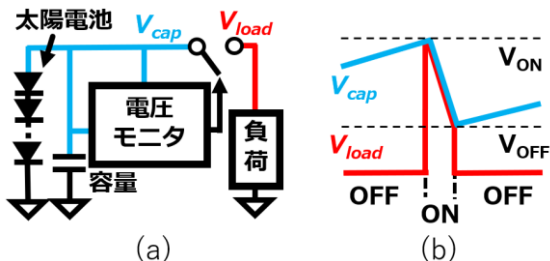


Fig.1: (a) Proposed optical powering circuit (b) Waveform of voltage

3.蓄電機能の実装

これまで実現した光エネルギーハーベスティング回路では、全く光が得られない環境では動作しないことが課題であった。そこで、蓄電素子(スーパーキャパシタを想定)を導入し「光が十分得られる時間帯(昼間)に

負荷を駆動しながら蓄電素子を充電し、光が得られない時間帯(夜間)には、蓄電素子の電力を利用して負荷を間欠駆動する」という仕組みを検討した。

図 2 に提案する回路のブロック図を示す。本回路は 2 つの光駆動・エネルギーハーベスティング(EH)回路により構成される。光が十分に得られる時間帯では、太陽電池からの光電流で容量 C_1 を充電し、昼間駆動用回路によって、負荷へと間欠的に電力が送られる。そのとき、負荷側へ流れる電流の一部を蓄電素子に流すことで蓄電が行われる。一方、光が得られない暗い時間帯では、蓄電素子に充電された電荷が容量 C_2 へと移動し、夜間駆動用回路が負荷を間欠的に駆動する。

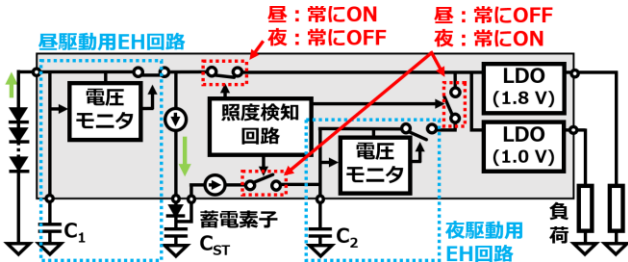


Fig.2: Proposed circuit topology with charging function

図 2 に示す回路を TSMC 1-Poly 6-Metal 0.18 μm 標準 CMOS プロセスにより設計した。図 3 に夜間駆動時の容量と負荷の電圧波形(シミュレーション)を示す。一定周期(900 秒=15 分程度)で 10 時間(=36000 秒)にわたる負荷の駆動を見込む。

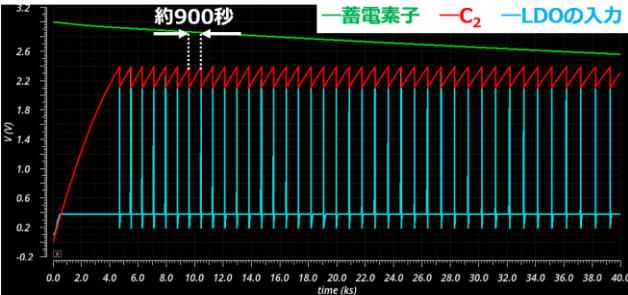


Fig.3: Simulated operation of the circuit for night time.

謝辞

本研究は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 JPJ011438 の助成を受けたものである。また、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及びシーメンス株式会社の協力で行われた。

文献

[1] K. Yoshimoto *et al.* Appl. Phys. Express **17** 114501 (2024)
[2] T. Tokuda *et al.* AIP Advance **8**, 045018 (2018).
[3] 岩崎ほか, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-D902-7 (2023/9/22).

独自 RISC-V コアによる光駆動 IoT/バイオデバイス

Optically-Powered IoT/Bioelectronics on Dedicated RISC-V Core

東京科学大学¹, 青山学院大学² (D3)パニサン スリシンスプヤ¹, 齋藤 優人¹, 横式 康史², 徳田 崇¹

Institute of Science Tokyo¹, Aoyama Gakuin University²,
°(D3)Panithan Srisinsuphya¹, Masato Saito¹, Yasufumi Yokoshiki² and Takashi Tokuda¹

E-mail: tokuda@ee.eng.isct.ac.jp

Introduction

Currently we are developing ultra-small RISC-V based digital platform with original CPU and energy harvesting platform for IoT and Biomedical purposes. It is designed so that we can freely exchange sensors, change programs and operate intermittently. An example of final device can be seen in Fig. 1.

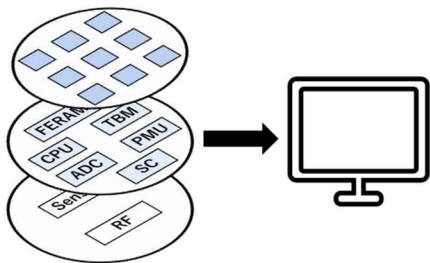


Fig.1 Example of device with optical harvesting, main computational and sensor/RF layers

We present a minimal prototype consisting of a RISC-V CPU, a microcontroller for programming and alternate clock generation, an optical powering unit (OP POW), and a supercapacitor (SCAP) as the energy buffer. This setup enables exploration of key issues such as power-up sequencing, temporary code loading without nonvolatile memory, and stability under supply fluctuations. Insights from this prototype will inform future versions integrating nonvolatile memory, analog sensing, and wireless communication.

System Overview

The prototype as seen in Fig. 2 consists of 4 main sections: 1) a RISC-V CPU serving as the main unit, 2) a PIC12LF1822 microcontroller that provides an alternate clock signal, emulates sensor output and programs the CPU via UART, 3) an OP POW that regulates incoming power and converts it to 1.8V and 4) a SCAP that temporarily stores the harvested energy. The device was tested under both stable 2.5V supplied by a power supply unit (PSU) and charging the SCAP to its maximum before turning on the switch to allow the energy to flow. While

currently everything is done through the PSU we plan to replace it with optical harvesting units down the line. The CLK signals can be provided by either the PIC microcontroller or the OP POW.

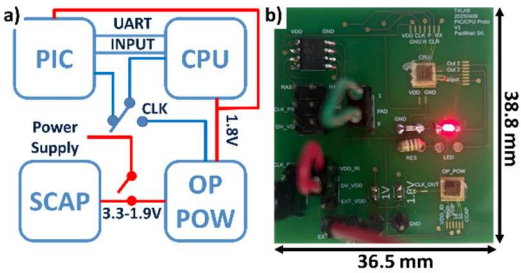


Fig. 2 (a) Block diagram and (b) photograph of the prototype IoT device

Results and Discussion

Successful operation was observed under conditions where the clock and program source (PIC) remained synchronized, even with an unstable power supply. When using the optical power clock, the device could operate; however, under unstable power and clock conditions, programming failed. This suggests that UART-based communication is unreliable under intermittent operation due to potential clock instability.

We are currently developing a demonstration version of the device with improved packaging, as shown in Fig. 3. This version will also be presented at the conference.

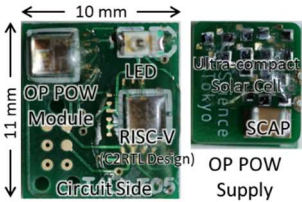


Fig.3 Device with improved packaging

Acknowledgement

This work was supported in part by the MEXT X-NICS under Grant JPJ011438 and Tokyo Tech Spring under grant JPMJSP2180. 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.

単一がん細胞を識別する網羅的並列バイオセンシング技術の開発

Development of massively parallel biosensing technology for single cancer cell recognition

東大院工 °(M1)加藤友基, (M2)赤尾アメル, 坂田利弥

The Univ. of Tokyo, °Tomoki Kato, Amer Akao, and Toshiya Sakata

E-mail: sakata@biofet.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

現在のがん治療において、がんの進行に伴ってその治療は難しくなっていくとされ、その早期発見が重要な課題となっている。がんの発症は、がん細胞の分裂と転移によって引き起こされる。血中を流れる転移性のがん細胞は、循環腫瘍細胞(CTCs)と呼ばれており、他の正常細胞と比較して数が遥かに少ない。そのため、血中から CTCs を識別するのは困難とされるが、がんの早期診断を見据えると CTCs を検出する簡便に診断を可能にするバイオセンサの需要は高まっている。

そこで本研究では、多数の細胞の中から微量の CTCs を特異的に検知するバイオセンサを開発することを目的とする。具体的には、バイオセンサとして、イオン感応性電界効果トランジスタ(ISFET)に着目し、がん細胞表面に特異的に結合するアプタマーをゲート電極表面に固定することで捕捉したがん細胞による電気信号を検出する。特に、ISFETを用いると、イオンや生体分子固有の電荷を直接検出することができるため標識分子を必要とせず、さらに、半導体微細化技術が確立されており集積化も可能である[1]。つまり、小型な1チップ上に多数のISFETを集積化し、複数のイオンや生体分子、細胞を個々の電極で同時に検知することができる[2]。特に本研究では、アプタマーを化学修飾した集積化ISFETを用いて、多数の正常細胞を含むサンプル溶液と反応させ、個々のゲート電極においてアプタマーと反応するCTCs表面の電荷を検出することで、CTCsのみを識別することを目指す。

2. 実験方法

CTCsのモデル細胞として、ヒト急性リンパ芽球性白血病細胞株であるCCRF-CEMを用い、アプタマー分子にはCCRF-CEM(細胞表面のタンパク質)と特異的に結合するsgc8cアプタマー(5'-AAA AAA AAA AAT CTA ACT GCT GCG CCG CCG GGA AAA TAC TGT ACG GTT AGA-3')を使用した[3]。

まず、集積化ISFET(256×256素子、1素子のサイズ $1.42\times 1.42\mu\text{m}^2$)のゲート絶縁膜(Ta_2O_5)表面にポリセロトニン薄膜をアンカー層[4]、m-

Maleimidobenzonyl-N-Hydroxysuccinimide ester (MBS)をスパーサー分子として、チオール化sgc8cアプタマーを化学修飾した。塩橋を介してAg/AgCl電極を参照電極とし、ドレイン電流一定の条件でゲート表面電位の変化(ΔV_g)を測定することで集積化ISFETのCCRF-CEM細胞に対する電気的応答性について調査した。細胞濃度は $3.0\times 10^5/\text{mL}$ とし、細胞添加前後での ΔV_g を観察した。

3. 実験結果と考察

前回の報告では、sgc8cアプタマーを固定化した単一の Ta_2O_5 ゲート電極を用いて、CCRF-CEM細胞の濃度上昇に伴う細胞表面の負電荷をFETにより検出可能であることを示した。つまり、本研究で使用した集積化ISFETの個々の Ta_2O_5 ゲート電極においても同様にCCRF-CEM細胞の検出が可能であると考えられる。実際、sgc8cアプタマーを固定化した集積化ISFETを用いてCCRF-CEM細胞を添加したところ電位応答が確認された。当日は、この電位応答がCCRF-CEM細胞とsgc8cアプタマーとの特異吸着に由来するかを明確にするため、集積化された各ゲート電極での ΔV_g を実際の顕微鏡で観察された細胞の分布と照らし合わせて統計的に考察する。さらに、CCRF-CEM細胞がゲート電極表面に非特異吸着する可能性を想定し、新たな界面設計指針を議論する予定である。

謝辞

本研究で使用した集積化ISFETは豊橋技術科学大学 澤田研究室より提供頂いたものであり、同大学 澤田和明 教授、土井英生 特任助教には厚く御礼申し上げます。

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] Tabrizi, M. A. et al., Analytica Chimica Acta 2017, 985, 61–68.
- [4] Ishino, K.; Nishitani, S.; Man, Y.; Saito, A.; Sakata, T. Langmuir 2022, 38, 8633–8642.

溶液ゲート薄膜トランジスタによるタンパク質検出に向けた アプタマー競合法の実証

Proof of Aptamer Competitive Assay for Protein Detection Using Solution-Gated Thin-Film Transistor

東大院工 °(M1) 高島 健, (D2) 長沼 律, 坂田 利弥

The Univ. of Tokyo, °(M1) Ken Takashima, (D2) Ritsu Katayama Naganuma, and Toshiya Sakata

E-mail: sakata@biofet.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

酸化インジウムスズ (ITO) はディスプレイの電極など広範に利用され、透明性と高い導電性を示す酸化物として知られているが、20 nm 程度の膜厚とすることで半導体特性を示す。当研究室では、この ITO の膜厚依存的に変化する電気特性を利用して、スパッタリングにより成膜した膜厚 100 nm 程度の導電性 ITO 膜の一部をエッチングにより膜厚 20 nm 程度の半導体 ITO 膜とし、これをチャネルとして溶液をゲートとして滴下することで、溶液ゲート ITO 薄膜トランジスタ (TFT) を作製することに成功してきた [1–3]。

本研究では、溶液ゲート ITO-TFT の性能を活かし、糖尿病マーカーであるグリコアルブミン (GA) などのタンパク質の検出を目的とする。一般に、GA などタンパク質は分子サイズが大きく (約 10 nm)、溶液/チャネル界面におけるデバイ長 (数 nm) を超えカウンターイオンの電荷により対象となるタンパク質の電荷が遮蔽され直接検出することが困難である。そこで、GA と結合能を有するアプタマーと相補的な配列を有するプローブ DNA を ITO チャネル表面に固定化し、溶液中での GA/GA アプタマー反応の後、残存する GA アプタマー/プローブ DNA とのハイブリダイゼーションにより、リン酸基由来の負電荷を有する GA アプタマーを検出することで、競合的に GA を定量検出することを目的とする。

2. 実験方法

まず、リン酸緩衝液中で GA と GA アプタマーを混合し反応させた。その後、混合溶液を ITO チャネル表面に滴下することで残存する GA アプタマーとプローブ DNA とのハイブリダイゼーションを誘導し、反応前後のゲート電圧 (V_g) – ドレイン電流 (I_d) 伝達特性の変化幅 (I_d 一定での ΔV_g) を算出することで GA の定量を行った。測定の際、GA アプタマーおよび GA の結合比は 1:1 であると仮定し、アプタマーの濃度は 100 nM で一定、GA 濃度を 0, 12.3, 24.6, 61.5, 123 nM の 5 種類で反応させて、GA 濃度と ΔV_g の関係を調査した。特に、ハイブリダイゼーション前の伝達特性から相互コンダクタンスが最大となる V_{gm} での I_d を一定にし ΔV_g の評価を行った。さらに、X 線光電子分光法 (XPS) により ITO チャネル表

面の組成分析を行い、等温滴定熱測定 (ITC) により各反応の結合能を評価した。

3. 実験結果と考察

アプタマー競合法では、残存する GA アプタマーの数が多いほど、つまり GA 濃度が減少するとハイブリダイゼーションにより ΔV_g は増加することが予想され、図 1 に示すように、低濃度側では概ねその傾向が見られる。一方、GA 濃度の増加にともない ΔV_g は減少するはずであるが、わずかに増加していくことがわかる。これは GA と GA アプタマーの結合比が 1:1 ではなく、プローブ DNA と反応する GA アプタマーが消費され、

残存する GA-GA アプタマー複合体がプローブ DNA とわずかに相互作用するためだと考えられる。

当日は、GA/GA アプ

タマー、GA アプタマー/プローブ DNA、GA-GA アプタマー複合体/プローブ DNA、GA/プローブ DNA といった想定される各反応の ITC に基づく結合定数の比較からアプタマー競合法の妥当性について議論する。

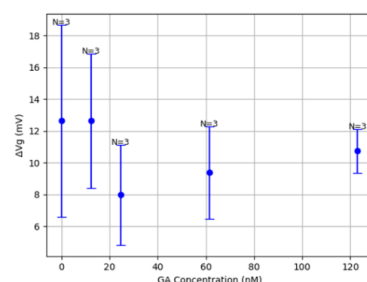


図 1 V_{gm} における I_d 一定での ΔV_g
(GA 濃度依存性)

4. 結論および今後の展望

本研究では、アプタマーを用いた競合法による GA 検出の可能性を示すことができた。今後は GA と GA アプタマーの反応比を明らかにするだけでなく、 ΔV_g の GA 濃度依存性を調査するとともに、測定における誤差低減の条件も検討していく。

参考文献

- [1] Sakata, T.; Nishitani, S.; Saito, A.; Fukasawa, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 28569–38578.
- [2] Katayama, R.; Sakata, T. *ECS Trans.* 2023, 111, 37.
- [3] Katayama, R.; Dong, X.; Sakata, T. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2025, 7, 1862–1870.

環境光駆動超小型 IoT エッジ向け温度センサ回路

Temperature Sensor Circuit for Optical-Powered Ultra-Small IoT Edge Devices

東京科学大学¹, 青山学院大学² [○](M1) 富田 健夫¹, 齋藤 優人¹, 横式 康史², 徳田 崇¹

Institute of Science Tokyo¹, Aoyama Gakuin University²

[○]Takeo Tomita¹, Masato Saito¹, Yasufumi Yokoshiki², and Takashi Tokuda¹

E-mail: tokuda@ee.eng.isct.ac.jp

1. はじめに

我々は、あらゆるものに取り付けて情報化するための超小型 IoT エッジの実現を目指しており、これまで太陽電池を電源とした環境光駆動のエネルギーハーベスティング回路の設計に取り組んできた。先行研究では、10lux での駆動を実現した[1]。本研究では、先行研究で設計された超小型 IoT エッジに搭載するための温度センサ回路を設計・試作・評価したので報告する。

2. 超小型 IoT エッジ向け温度センサの概要

図 1 に、今回設計した回路のブロック図を示す。電源回路として、先行研究で設計された光エネルギーハーベスティング回路を用いている[1]。この電源回路は、太陽電池から供給された光電流をキャパシタに貯蓄し、一定以上の電荷が貯まったらそれを電源パルスとして負荷に供給する。この構成は照度が低く光電流が微弱なときでも負荷に一定以上の電力を供給できる。負荷回路は主に温度センサ回路と ADC、RF 回路で構成されており、温度センサ回路で温度に比例したアナログ電圧を生成し、それを ADC でデジタル電圧に変換し RF 回路で外部に送信するしくみになっている。

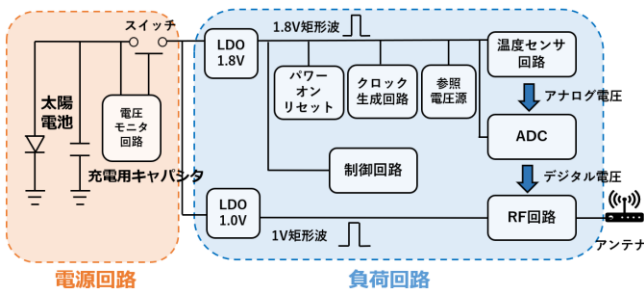


Fig. 1: Block Diagram of the Proposed System

3. 回路の設計と検証

本研究では 0.18 μm 1-poly 6-metal 標準 CMOS プロセスを用いて図 1 のシステムを試作した。システム上の回路のうち、新たに温度センサ回路と制御回路の設計を行い、その他の回路は先行研究で設計されていたものを採用した。図 2 に試作回路のレイアウトを示す。

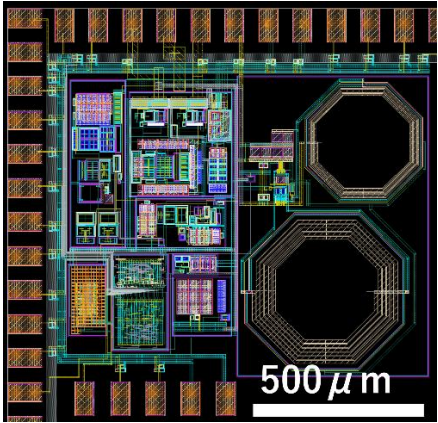


Fig. 2: Layout of the CMOS chip

測定は図 1 の太陽電池に能動的な光の照射、及び環境光による照射を行い、システムを駆動した。システムの ADC 出力の温度特性を図 2 に示す。能動的な光照射による駆動と、環境光駆動の両方で温度に比例した線形な出力を得られ、温度センサデバイスとして動作していることを確認した。

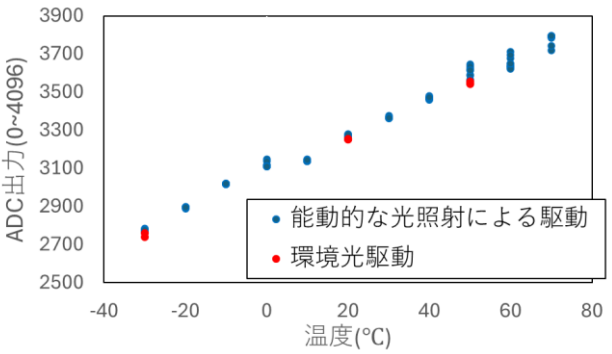


Fig. 3: Temperature Dependence of the ADC output

謝辞

本研究は、文部科学省次世代 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ました。

参考文献

[1] Kaisei Yoshimoto *et al.* Appl. Phys. Express **17** 114501 (2024)

間欠駆動無線データ送信のための IEEE 802.15.4 に基づく変調回路の設計

Design of a Modulation Circuit Based on IEEE 802.15.4 for Intermittent Wireless Data Transmission

青山学院大学 °(M1) 蓮見 蒼一郎, 横式 康史

Aoyama Gakuin Univ. °Soichiro Hasumi, Yasufumi Yokoshiki

E-mail: t26343@aoyamagakuin.jp

1. 研究背景・研究目的

内閣府により提唱された Society 5.0 は「サイバー空間とフィジカル空間を高度に融合させたシステムにより、経済発展と社会的課題の解決を両立する人間中心の社会」という概念である。この Society 5.0 の実現に向けた取り組みとして、太陽光を電源とした、間欠駆動型の超低消費電力小型デバイスの実現のために、無線通信回路の設計を行っている[1]。間欠駆動により、数 ms の間に無線回路部でそのデータを外部に送信または受信する。Zigbee 送信機では、LO(局部発振器)信号や IF (中間周波数) 信号を RF (無線周波数) 信号に変換する必要がある、この変換を担う回路が「アップコンバージョンミキサ (上方変換ミキサ)」[2] である。本研究では、アナログ回路で IEEE 802.15.4(Zigbee 規格)[3]を満たすように設計し、シミュレーションを行った。

2. 研究内容について

2.1 送信の仕組み

作製した送信回路は送信する 4 ビットずつのビット列を、シンボルに変換する。変換したシンボルをそのシンボルに対応する PN 符号のチップ列に置き換えることでスペクトラム拡散を行う。変換されたチップ列の奇数番目を I 相、偶数番目を Q 相の PSK 信号に分け、それぞれ I、Q 信号をデジタル値からアナログ値に変換する。変換したアナログ信号を I 相は搬送波と、Q 相の信号は $\pi/4$ 遅らせた直交搬送波を乗算し、それらを加算し、アンプで信号を増幅し、アンテナから送出する。図 1 に変調回路のブロック図を示す。

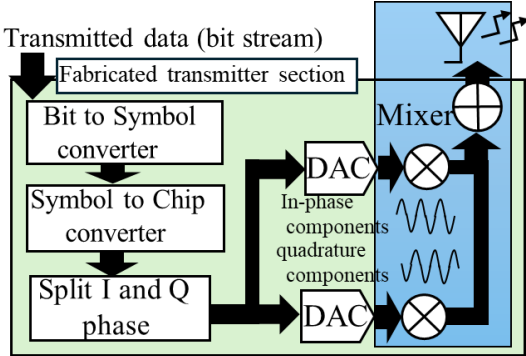


Fig.1 Block diagram of transmitter circuit.

2.2 ミキサ回路の仕組み

ミキサ回路は送信回路、受信回路のどちらにも用いられており、送信回路では送信したいデータを搬送波に掛け合わせて送信用の信号に変換、受信回路では受け取った信号から搬送波を取り除き、元のデータに変換に変換する回路である。ミキサでは 2 つの入力信号が掛け算 (乗算) され、周波数が加算・減算された成分が出力に現れる。送信回路では和周波数成分を使用しデータを乗せ、受信回路では差周波数成分を使用しデータを取り出す。アクティブミキサに比べてノイズや歪みが少なく、電力消費を抑えられるパッシブミキサを採用している。本研究で使用するパッシブミキサは duty-cycle が 25% のクロックを LO の入力としている。

2.3 製作した回路

本研究で作成したパッシブミキサ回路図を図 2(b)に、duty-cycle が 25% のクロックを図 2(b)に示す。

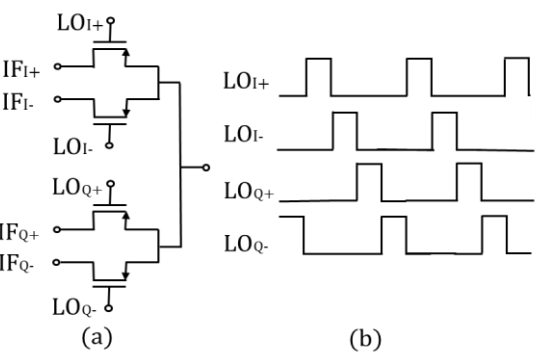


Fig.2 (a)Passive Mixer circuit、(b)25% duty-cycle clocks

3. シミュレーション結果

出力波形のスペクトルを図 3 に示す。入力として IF 信号には 2.4GHz、 $0.75 \pm 0.75V$ の正弦波、LO 信号には 500MHz、1.8V の Duty 比 25% の方形波を入力した。図 3 から所望の 2.4 ± 0.05 GHz の周波数成分が取り出せていることがわかる。

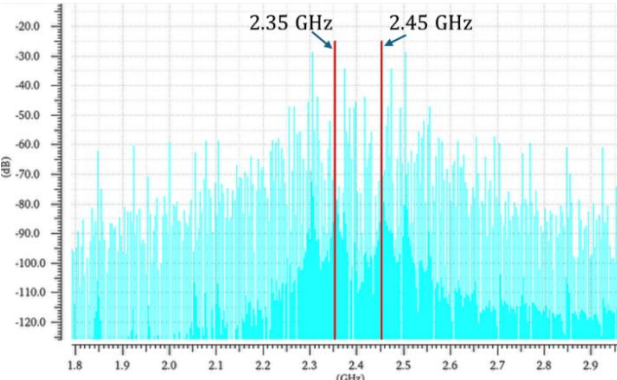


Fig.3 Output Spectrum of the Mixer.

4. まとめ

ZigBee 通信回路の送信部におけるミキサ回路を製作することができた。今後は、送信部全体の完成を目的とし、ミキサ回路に接続される Power Ampなどを製作していく。

5. 謝辞

本研究は、東京大学VDEC活動を通して、日本シノプシス合同会社、日本ケイデンス・デザイン・システムズ社、シーメンス EDA ジャパン株式会社の協力で行われたものである。また、本研究の一部は JSPS 科研費 JP24K20760 の助成を受けた。

6. 参考文献

[1] 蓮見ら、2025 年 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 16p-K403-9 (2025 年 3 月 16 日)
[2] Wireless Transceiver Circuits: System Perspectives and Design Aspects p.1-28
[3] ZigBee 開発ハンドブック (実践入門ネットワーク) / 鄭 立 (著)

外部スイッチとタイマ回路による間欠駆動型 CPU の省電力化

Power Saving for Intermittently Driven CPU Using External Switch and Timer Circuit

青山学院大¹ [○](M1)山上 椿¹, 横式 康史¹

Aoyama Gakuin Univ.¹, [○]Tsubaki Yamagami¹, Yasufumi Yokoshiki¹

E-mail: t26343@aoyamagakuin.jp

1. 研究背景・目的

我々は一定時間ごとにキャパシタから電力を供給する間欠駆動型の電源に適した CPU として、間欠駆動型 CPU の研究を行っている[1]。これまで、間欠駆動型の CPU に組み合わせるためにスイッチとタイマなど、基礎回路を試作した[2]。本研究では試作後のスイッチの評価と、CPU のプログラムからタイマ回路を駆動し外部回路を駆動できるようにした結果を報告する。

2. スwitchのオン抵抗評価

スイッチとして評価した Dual Gating 回路を図 2 に示す。駆動回路部分に抵抗を接続してチップ評価を行った。抵抗にかかる電圧は180Ωでは1.511V、100kΩでは1.788Vと電源電圧1.8Vに近い値をとった。さらに、スイッチの抵抗は180Ωでは34.45Ω、100kΩでは740.44Ωと、最大 10 mA の電流を想定しているスイッチの抵抗として問題ない値が得られた。

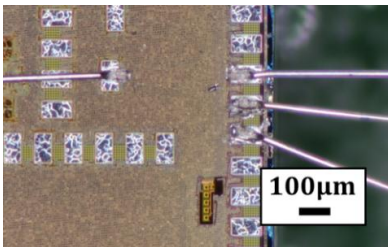


Fig.1. The fabricated chip of the switch circuit.

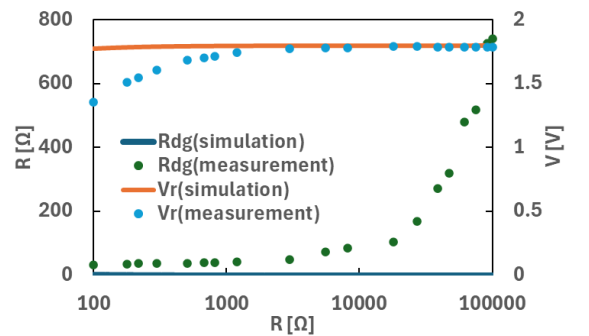


Fig.2. Comparison of simulation and measurement results.

3. タイマ回路と CPU のバスとの接続

本研究では CPU がオフになってもタイマが独自に動き続けることを想定する。それであれば、タイマのみ駆動させ、外部回路をスイッチで駆動し、時間経過後よりオフさせることで間欠駆動型デバイス全体の消費電力を低くできる。CPU か

らの開始信号でカウントを開始し、指定値までカウントをすると終了し、カウント値を Q に出力する。さらに、タイマが動作している間にスイッチ回路への信号を出力し、別電源の周辺回路を駆動することで、CPU なしで外部回路を駆動することができる。

4. シミュレーション結果

タイマのシミュレーション結果を図 3 に示す。図 3 から、CPU が命令を実行して、タイマが接続しているバスへ書き込み信号を送ると、タイマが次のクロックでカウントを開始し、CPU の動作が終了した後もカウントを継続している。そして、カウント値が指定値に到達するとカウントを終了し、カウント値と終了信号 s3_ibus_w_finish_flg を出力している。さらに、カウントしている間のみスイッチへの信号 dg_in を出力していることがわかる。

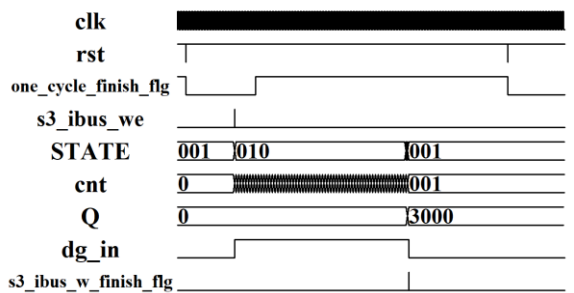


Fig.3. The result of the timer testbench

4. まとめ

本研究では間欠駆動型 CPU で周辺回路を駆動させるために必要となるスイッチ回路の評価とタイマの設計を行った。今後はスイッチを組み合わせた場合のシミュレーションや、電源を切り離すためのレイアウトの変更など、省電力化実現に向けた設計を行っていく。

5. 謝辞

本研究は、東京大学VDEC活動を通して、日本シノプシス合同会社、日本ケイデンス・デザイン・システムズ社、シーメンス EDA ジャパン株式会社の協力で行われた。また、本研究の一部は JSPS 科研費 JP24K20760 の助成を受けた。

参考文献

[1] Y. Yokoshiki *et al.*, ELEX, 21(1), pp. 1-6, 2025.
[2] 山上椿ら, 令和 7 年電気学会全国大会, 3-112, 2025

糖鎖機能化 GFET を用いた H9N2 インフルエンザウイルスの検出

Detection of H9N2 Influenza Virus Using Glycan-functionalized GFET

阪大産研¹、村田製作所²

○山本佳織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、田中秀和¹、松本和彦¹

SANKEN, Osaka Univ.¹, Murata Manufacturing Co., Ltd.²

○K. Yamamoto¹, M. Yano¹, K. Sakano¹, E. Ohnishi, S. Ushiba²,

S. Tani², M. Kimura², H. Tanaka¹, and K. Matsumoto¹

E-mail: k-yamamoto@sanken.osaka-u.ac.jp

我々はグラフェン FET (GFET)を用いてインフルエンザウイルスや新型コロナウイルスの検出を行っている。第 72 回応用物理学会春季学術講演会では、糖鎖機能化 GFET を用いて 4046 HAU の濃度の H9N2 トリインフルエンザウイルスを検出した。今回、同様の条件で更に低濃度の H9N2 を GFET で検出した。測定にはアレイ状に並んだ 32 個の GFET を使用した。32 個の GFET を 4 つに区切り、それぞれヒト型糖鎖である 2,6-SGP、トリ型糖鎖である 2,3-SGP、ウイルスに結合しない asialo-SGP を修飾した。残りの FET には何も修飾しなかった。Fig. 1 にウイルス検出の測定結果を示す。実線はそれぞれの領域の GFET の Dirac point の平均の値である。また、網掛け部分は標準偏差である。入れ替えによるドリフトの影響を確認するため、はじめに 150 mM PBS と 1.5 mM PBS を数回入れ替えた。その後 H9N2 インフルエンザウイルス in 150 mM PBS と 1.5 mM PBS を入れ替えた。ウイルスと糖鎖は体内の環境 (150 mM PBS) で結合能が高くなるが、デバイ長が 0.7 nm と糖鎖の高さより低くウイルスが検出できない。1.5 mM PBS に交換することでデバイ長を 7 nm 程度まで伸長させ、ウイルスを検出できるようにした。4-400 HAU の H9N2 を GFET に導入したところ、400 HAU で V_{DP} が大きく正方向にシフトした。これは負電荷を持ったウイルスがグラフェン近傍に存在することを示す。糖鎖に結合したウイルスのみの電荷を可視化するため、2,3-SGP を修飾した GFET の Dirac point の平均 (Fig. 1 の緑の実線) から他の GFET の Dirac point の平均を差し引いた。Fig. 2 は 2,6-SGP を修飾した GFET の Dirac point の平均 (Fig. 1 の赤の実線) を差し引いた結果である。点線はウイルスが存在しない時の ΔV_{DP} の平均で、網掛け部分はその標準偏差を 3 倍したものである。400 HAU を導入した際、7.4 mV 程度 ΔV_{DP} が正方向にシフトした。これは負電荷を持つ H9N2 インフルエンザウイルスが 2,3-SGP と選択的に結合したためである。また、標準偏差の 3 倍を超えたため GFET で H9N2 インフルエンザウイルスの検出ができたと言える。

【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。

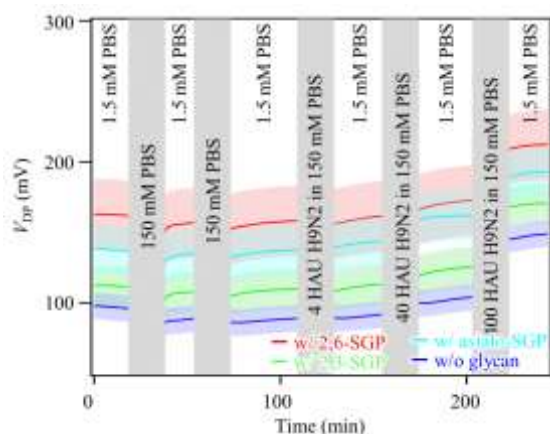


Fig. 1 Measurement results of H9N2 influenza virus detection using glycan-functionalized GFET.

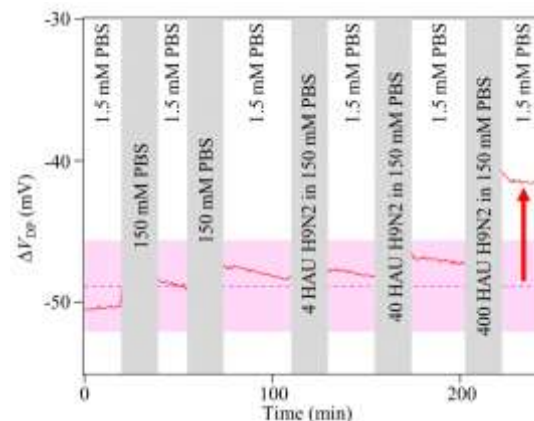


Fig. 2 Calculated results showing response to H9N2 influenza virus binding with 2,3-SGP.

酸化物半導体 In_2O_3 を用いたバイオセンサーにおける KCl 濃度の影響

KCl concentration effect on oxide In_2O_3 semiconductor biosensor

北陸先端大 °(M2)BaoYiran, 廣瀬大亮, 高村 禅

JAIST °Bao Yiran, Daisuke Hirose, Yuzuru Takamura

E-mail: s2410166@jaist.ac.jp

はじめに：我々の研究室では、センサ材料として酸化物薄膜トランジスタ（OxTFT）に着目している。OxTFT はすでに製造プロセスが成熟しており、製造コストが低く、大規模生産にも適している。特に、OxTFT は水中でも高い安定性と優れた電気特性を示し、低濃度の標的物質を検出することが可能である。また、近年では表面構造と感度との関係が明らかとなり、それを適切に制御することで、センサ特性の安定化が期待されている。一方である種の酸化物は内部にイオンが拡散していくことが知られている。バイオセンサーは様々なイオンを含む溶液と接することが考えられ、溶液より半導体内に侵入したイオンが特性に影響を与えることが考えられる。本研究では In_2O_3 をチャネル材料とした OxTFT バイオセンサにおける、接する溶液中の KCl 濃度の影響を調べた。

実験方法：チャネル材料の In_2O_3 は溶液法で製膜し、ソース及びドレイン電極として Pt をパターニングし OxTFT を作成した。これを図 1 のように溶液中に挿入し、参照電極を通してゲート電圧を印加し、実際に溶液に印加されている電圧は 2 本目の参照電極でモニターし、 I_d - V_{gs} 特性を半導体パラメータアナライザーを用いて測定した。測定溶液として、0.01 倍濃度のリン酸緩衝生理食塩水（0.01PBS）に、KCl を 1mM~300mM 溶解したものを用いた。

結果：KCl 濃度が大きくなると、 I_d は減少する傾向が見られた。 I_d が $10\mu\text{A}$ となる V_{gs} を V_{th} として KCl 濃度に対してプロットしたものを Figure 2 に示す。測定は低い濃度から高い濃度にかけて連続して 2 回行った。 V_{th} は KCl 濃度が大きくなるにつれ、約 25mV/decay で正の方へシフトした。2 回目の測定時、最初の 1 mM の測定値に前の測定の影響が見られた。

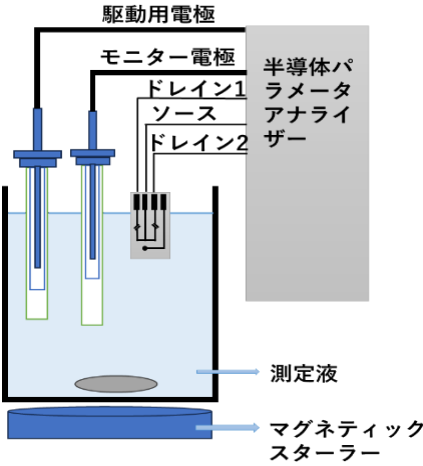


Figure 1 Experimental setup

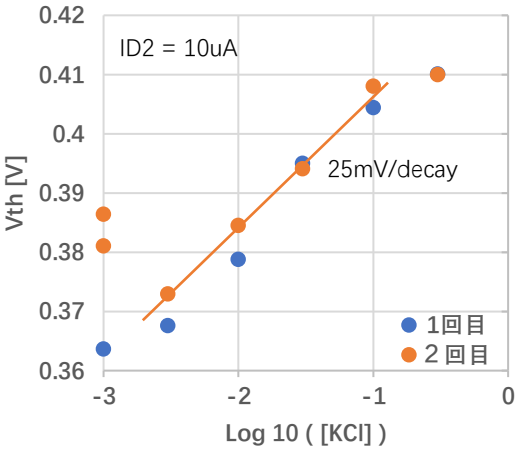


Figure 2. V_{th} dependence on KCl concentration.

Detection of Tuberculosis by RICCA and Oxide TFT

Japan Advanced Institute of Science and Technology ¹, Kwansei Gakuin Univ.²,
BioSeeds Co.³, Biyani Bio Solutions Pvt. Ltd., India⁴

○ Paridhi Nyati¹, Daisuke Hirose¹, Manish Biyani ^{2,3,4} and Yuzuru Takamura¹

E-mail: s2310422@jaist.ac.jp

Background: Rapid diagnosis of Tuberculosis (TB) increases its importance for disease control in some Asian countries. This study aims to detect 85B mRNA of Mycobacterium tuberculosis which is part of the antigen 85 complex. It is essential for the virulence and survival of Mycobacterium tuberculosis. We are developing an early detection method for TB by combining an original high performance isothermal amplification method namely RNA Isothermal Co-assisted and Coupled Amplification reaction (RICCA) and a potentiometric oxide TFT (oxTFT) biosensor. RICCA amplifies RNA with high performance by co-assistance of DNA cycle and RNA cycle.

In this report, we focus probe sequence dependance on oxTFT detection performance, targeting both the outer and inner regions of the RNA amplified product. We designed different types of DNA probe sequences (Fig. 1) for RNA detection.

DNA Probe sequences:

Probe 1 : (AmC6) AAAAAACGAACCCCTAGACGAC

Probe 2 : (AmC6) CGAACCCTAGACGAC

Probe 3 : (AnC6) AAAAAAGCTAGTCCGATC

Probe 4 : (AmC6) GCTAGTCCGATC

Non-Complementary Sequence: CGGGGATTTCACATCTGACT

Fig.1: DNA Probe sequences

Methodology: The In_2O_3 -based TFT was fabricated using photolithography and wet etching. Probes were immobilized via 3glycidyloxypropyltrimethoxysilane.

As shown in Fig. 2, mRNA was amplified using RICCA, then applied

to the TFT biosensor. Hybridization between

the RICCA product and the surface-bound DNA probe was detected by measuring I_d - V_g curves using a semiconductor parameter analyzer. Salt concentration was precisely controlled using double-junction reference electrodes: RE1 applied V_g through Ag/AgCl, and RE2 monitored the actual potential.

Results: Figure 3 shows typical I_d - V_g curves post hybridization, with clear differences between CS and NC. Signal strength varied with probe sequence, giving stronger responses with outer region-targeting area of RNA. Probe 1 and probe 2 showed a stronger signal response compared to others. The outer region areas of RNA are more accessible, allowing the probes to bind more effectively, improving the sensitivity of the oxTFT biosensor.

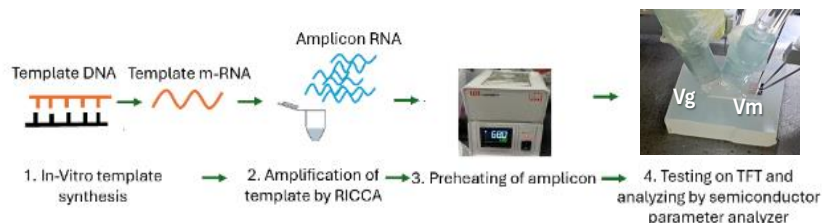


Fig. 2 Experiment methodology

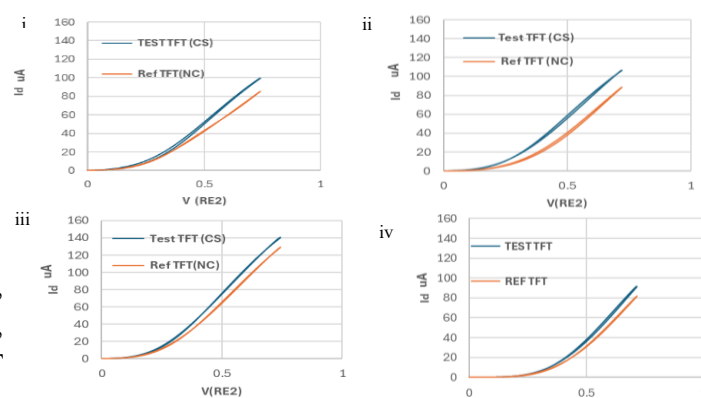


Fig. 3. Results of post-hybridization
(i) Probe 1 (ii) Probe 2 (iii) Probe 3 (iv) Probe 4

References:

1. Wu, W., Biyani, M., Hirose, D., & Takamura, Y. Biosensors, 13 (8), 765 (2023).
2. Biyani, R., Sharma, K., Kojima, K., Biyani, M., Sharma, V., Kumawat, T., ... & Biyani, M, Scientific Reports, 11(1), 15997 (2021).

軸方向採光液体電極プラズマにおける Na の発光分布と時間依存

Spatial and Temporal Distribution of Na Emission in LEP-AES

北陸先端科学技術大学院大学¹ マイクロエミッション²°中家 蓮仁¹, 皆巳 純¹, 山本 保², 廣瀬 大亮¹, 高村 禪¹Japan Advanced Institute of Science and Technology¹, Micro Emission²,°Rento Nakaie¹, Jun Minami¹, Tamotsu Yamamoto², Daisuke Hirose¹, Yuzuru Takamura¹

E-mail: s2410129@jaist.ac.jp

1. 緒言

液体電極プラズマ原子発光分析法 (LEP-AES) は、中央を狭く絞った微小流路中に測定対象の液体サンプルを導入し、両端に高電圧を印加することで生成されるプラズマからの発光を分光し、元素の定性・定量を行う手法である。LEP-AES では、従来プラズマの軸（流れの方向）と垂直な方向から採光（側方向採光）していたが、近年、軸方向からの採光によってより多くの発光を取り込み、検出限界の向上が報告された[1]。また、従来の側方向採光 LEP-AES では、最も発光する位置が元素毎にプラズマ中で異なることが報告されており[2]、良い分析特性を得るには、元素ごとの発光特性解明の重要性が指摘されている。しかし軸方向採光 LEP-AES の素性はまだまだあまり研究されていない。そこで本研究では、軸方向採光によりプラズマの発光分布、時間分布を観測・評価し、その特性を明らかにすることを目的とする。

2. 方法

使用した実験装置の概略図を Fig.1 に示す。試液は、0.1 M HNO_3 に 1 ppm Na を溶解したものを、0.2 mL/min の速さでシリッジポンプから送液する。送液中に電極より 1300 V のパルスを印加すると、狭小部でプラズマが発生する。このプラズマは軸が石英ガラスに対して垂直になっている。この垂直方向に出る光を光ファイバーで採光し、分光器で分光する。また、電流、電圧の印加時間を分光器の露光時間枠に対して遅らせることで、Na の発光における時間分布を観測・評価した。

3. 結果及び考察

上流側を正極とした場合における Na の発光分布を Fig.2 に示す。Na の最大発光は負極側で確認された。また、Fig.3 に発光における時間分布を示す。トリガー時間が $-5000 \mu\text{s}$ では、電圧印加と露光枠の重なりは 0 で、トリガー時間が増えるにつれて、重なりは大きくなる。これより電圧を印加してから 2ms 後から発光がみられる。また OH の発光より遅れて H と Na の発光が立ち上がるのが分かった。

参考文献

- [1] Y.-H. Huang, et al., Anal. Chem., 94, 8209 (2022).
 [2] Y.Kohara, et al., J. Anal. At. Spectrom., 30, 2125 (2015).

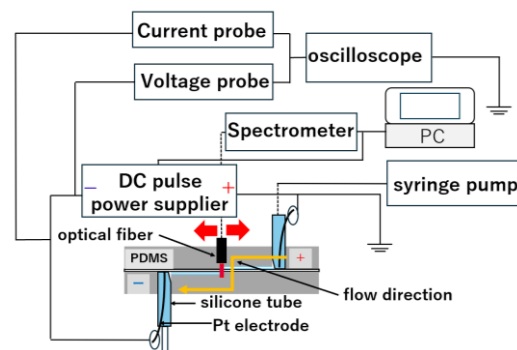


Fig.1 experimental setup

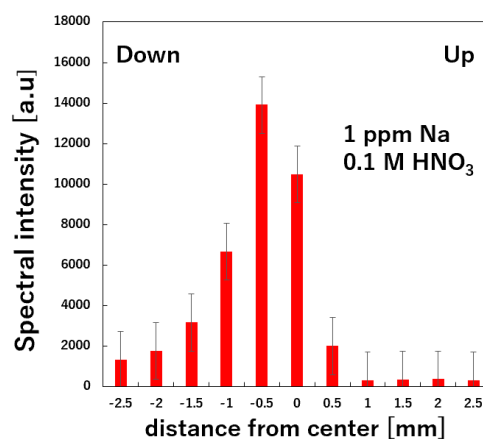


Fig.2 Emission distribution of Na

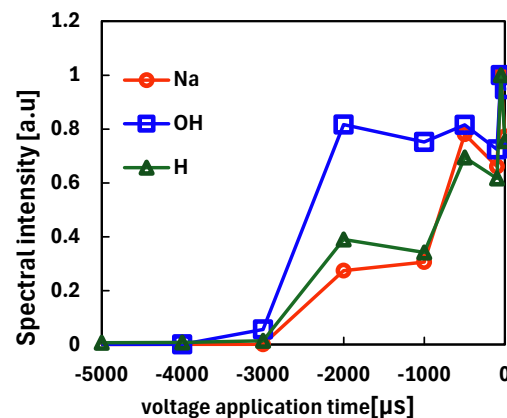


Fig.3 Elemental emission distribution at each trigger time

光駆動型完全埋め込み連続血糖値センサへの RF データ送信機能実装

RF Data Transmission for Optically-Powered, Fully-Implantable Glucose Sensor

東京科学大学¹, 青山学院大学², [○](M2)板敷 祐斗¹, 齋藤 優人¹, 横式 康史², 徳田崇¹

Institute of Science Tokyo.¹, Aoyama gakuin Univ²,

[○]Yuto Itajiki¹, Masato Saito¹, Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹

E-mail: tokuda@ee.eng.isct.ac.jp

1. はじめに

生活習慣病である糖尿病は早期発見が治療の基本であるため、日常生活における血糖値測定は重要である。近年では体内に一部を埋め込むタイプの連続血糖システム(CGMS)が普及しつつあるが、将来的には審美性および安全性の観点から、完全埋め込み型の血糖値センサの実現が期待されており、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]を用いた実現を目指している。今回、通信機能を加えたグルコースセンサ用 CMOS チップの測定結果を報告する。

2. 完全埋め込み型グルコースセンサの構想

本研究で実現するデバイスの構想図を図1に示す。超小型太陽電池・CMOS チップ・センサ電極・チップアンテナを集積化し、外部デバイスからの駆動とのデータ送信を行う。

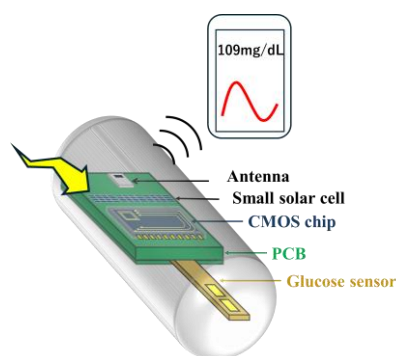


Fig.1 Concept of target device

3. グルコース計測システムの概要と特性

今回試作・評価したグルコース計測チップのブロック図を図2に示す。本回路は0.18 μ m 1poly 6metal 標準 CMOS プロセスにより試作した。電源部 LDO、グルコース測定回路、積分型 ADC、CLK 発生器、RF 送信回路から構成される。今回報告する測定系では、主要

回路に 1.8V パルスを印加し、動作を確認した。無線通信の受信には Analog Devices 社のソフトウェア無線機 ADALM PLUTO を用いた。図3に RF 通信回路にシリアルデータ「11010000」を入力した際の IQ 信号および復調波形の様子を示す。1 μ s ごとにシリアルデータが送信されており、本システムに適した通信回路であることを確認した。今後はグルコースセンサシステムとしての動作検証・改善を進める。

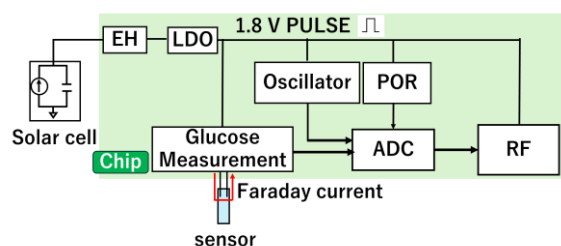


Fig.2 Block diagram of the sensor system

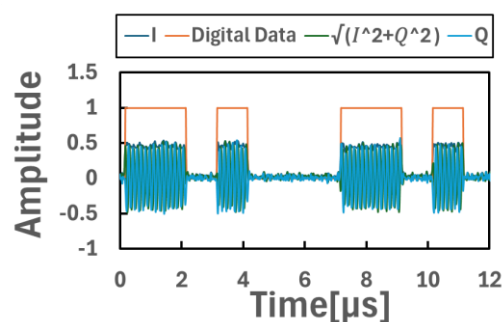


Fig.3 Wireless serial data communication

謝辞 本研究は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 JPJ011438 の助成を受けたものである。CMOS 集積回路の設計は東京大学 VDEC を通し、日本シーメンス株式会社及びメンター株式会社の協力で行われた。

文献

[1] T.Tokuda *et al*, AIP Advance **8**,045018(2018)

集積化溶液ゲート FET を用いた糖化アルブミンの迅速定量技術の開発 Development of rapid determination technology for glycated albumin using integrated solution-gate FET

東大院工 °(M2)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

健康寿命の延伸が急務とされる現代において、生活習慣病の一つである糖尿病の早期診断と病態管理は切実な課題となっている。糖尿病モニタリングには、血中グルコースや各種糖化タンパク質などバイオマーカーの定量が用いられるが、なかでも過去 2~3 週間の平均血糖状態を反映する糖化アルブミン (Glycated Albumin, GA) は、短期的な血糖変動を把握できる指標であり糖化ヘモグロビンと並んで注目されている[1]。GA 値 (GA/総アルブミン比) はインスリン治療の効果判定や食事療法の迅速な評価などに有用である一方、従来の測定法では装置の大型化や試料の前処理など煩雑さが課題として残る。

こうした背景から、微量サンプルで迅速かつ選択的に GA 値を計測できるプラットフォームとして、溶液をゲートとするイオン感応型電界効果トランジスタ (Ion-Sensitive Field-Effect Transistor, ISFET) を用いた FET バイオセンサが期待されている[2]。ISFET は、ゲート絶縁膜表面に吸着する標的分子の電荷を溶液-ゲート界面の電位変化として捉え、種々の生体分子をラベルフリーかつリアルタイムで高感度に検出することができる。さらに、小型化したチップ上に個々の ISFET を集積化することが可能であるため、1 チップでの多項目同時検出やイメージングなど、集積化 ISFET を利用した様々なバイオセンサ応用の可能性が期待される。

そこで本研究では、集積化 ISFET を基盤とし、GA 値を迅速に定量できるバイオセンサの測定原理を提案する。具体的には集積化された ISFET のゲート電極表面に GA と HSA (Human Serum Albumin) を吸着させた後、特定のプローブ分子を添加し、プローブ分子と GA/HSA の特異的・選択的な結合によって誘起される表面電荷密度の変化を、溶液-ゲート界面の電位変化として検出・解析することで、GA 値を定量する。特に本発表では、ナノボディ (Nb) [3]やアプタマー[4]など異なるプローブ分子を用い、電極上に吸着させた GA/HSA との反応に基づく電位変化を解析することで、GA 値を定量するための指針を得ることを目的とする。

2. 実験方法

まず、集積化 ISFET (256×256 素子、1 素子のサイズ 1.42×1.42 μm^2) のゲート絶縁膜 (Ta_2O_5) 表面に GA または HSA 溶液を滴下し、一定時間

静置したのち洗浄し各タンパク質を吸着させた。リン酸緩衝液 (pH 7.4) を測定溶液とし、塩橋を介して Ag/AgCl 電極を参照電極とし、Nb または GA アプタマーを 0 M から所定の濃度で添加した際のゲート表面電位 (V_{out}) の変化を、ドレイン電流一定の条件のもとリアルタイムで測定した。65536 個の各素子に対し、0 M での V_{out} を基準にプローブ分子添加時の V_{out} の変化量 (ΔV_{out}) を評価し、電極表面に吸着したタンパク質との相関を調査した。

3. 実験結果と考察

まず、GA/HSA を吸着させた集積化 ISFET センサと、未処理の集積化 ISFET センサに、Nb を導入したところ、GA/HSA を吸着させたセンサでのみ Nb 濃度の増加に伴って V_{out} が減少した (図 1)。この変化は、ゲート絶縁膜表面における Nb とタンパク質との特異的な結合に起因すると考えられ、このことから、ゲート電極表面に吸着したタンパク質を、後から添加するプローブ分子により検出できることが分かった。

当日は、アプタマーなど他のプローブ分子に対しても同様の実験を行い、特異性・選択性の観点から最適なプローブ分子について議論する。特に、ゲート絶縁膜表面に吸着させたタンパク質の変性やタンパク質間の露出部分への非特異吸着など、本手法に最適な界面設計の指針について報告する。謝辞 本研究で使用した集積化 ISFET は豊橋技術科学大学 澤田研究室より提供頂いたものであり、同大学 澤田和明 教授、土井英生 特任助教に厚く御礼申し上げます。

参考文献 [1] Koga, M. *Clin Chim Acta* **2014**, 433, 96-104. [2] Sakata, T. [Perspective] *ACS Omega* **2019**, 4, 11852-11862. [3] Shen, Z. et al. *iScience* **2021**, 24, 103014. [4] Apiwat, C. et al. *Biosens Bioelectron* **2016**, 82, 140-145.

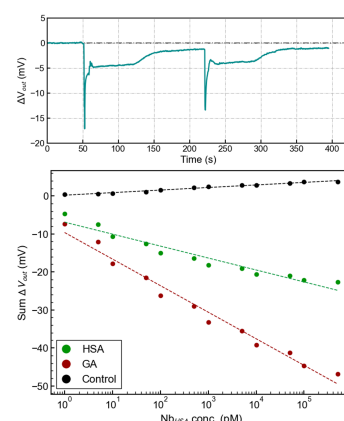


図 1 : GA、HSA を吸着させた集積化 ISFET および未処理の集積化 ISFET での Nb 添加時の ΔV_{out}

体外受精卵の代謝測定に向けた ITO からなる窪みチャンネル TFT の創製

Development of ITO-based concave-channel TFT for measuring metabolism of *in vitro* fertilized embryo

東大院工 (D2) 長沼 律, 坂田 利弥

The Univ. of Tokyo, (D2) Ritsu Katayama Naganuma, Toshiya Sakata

E-mail: sakata@biofet.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

ヒトや家畜の体外受精では、採取した卵子を体外で受精・培養し、選別後に母体に戻すことで妊娠・出産を図る。しかしながら、現状 1 回あたりの産子率は低く、高額のコストを要するなど、成功率とコストが課題である[1]。成功率向上には体外受精卵(胚)の選別が必要であるが、現在主流となっている鏡検下での胚の形態評価だけでは定量性・信頼性に限界がある。そこで、胚の呼吸量やアミノ酸の代謝など代謝測定を用いた定量的な指標に基づく評価精度の向上が注目されている[2]。

その一つに、溶液ゲート電界効果トランジスタ(溶液ゲート FET)が注目されている。溶液ゲート FET は、半導体素子を用いてイオン・分子固有の電荷をチャンネル表面の電位変化として直接検出することが可能である。特に、胚をチャンネル上に静置することで、呼吸に基づく正電荷の水素イオン濃度変化、つまり pH 変化を胚/チャンネル界面で直接検出可能となる[3]。しかしながら、平面形状のチャンネルでは、胚がチャンネル外に転がり出てしまい、胚の代謝を長時間測定することが困難であった。

そこで本研究では、胚を非侵襲的にチャンネル表面に固定し、同時に代謝測定を可能とすべく、我々の研究グループで開発した酸化インジウムスズ(ITO)からなる溶液ゲート電界効果薄膜トランジスタ(溶液ゲート ITO-TFT)[4]のチャンネルを窪ませ、すり鉢状にした窪みチャンネル ITO-TFT を考案する。ITO の透明性により、従来の倒立型顕微鏡による観察を妨げることなく呼吸による pH 変化や代謝物の継続的・定量的な測定を可能とし、胚の評価精度の向上が期待される。特に本発表では、窪みチャンネル ITO-TFT の作製方法について報告する。

2. 実験方法

図 1 に示すように、まず、保護層を介してフォトリソグラフィにより直径約 100 μm の開口部をパターンニングし、30 wt% フッ酸と 36 wt % 塩酸の混合物(49:1, v/v)で露出したガラス部分をエッチングし窪みを形成した。次に、ソースおよびドレイン電極として、パターンニング後、ITO をスパッタリングにより製膜した。最後に、ITO からなるチャンネルをゾルーゲル法により製膜した[5]。まず、硝酸インジウム 0.14 M と塩化スズ 0.02 M を含む水溶液を原料溶液とし、そこに 2 M のアン

モニア水を加え pH 8.5 としてゾル粒子を析出させ、遠心分離後、1 M の塩酸中に分散させゾル液を準備した。次に、窪み内部を含むソース・ドレイン電極間にゾル液を塗布した。最後に、基板を 110 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分、300 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分焼成することで ITO 窪みチャンネルとした。作製したデバイス構造を光学顕微鏡にて観察し、半導体パラメーターアナライザーを用いて電気特性を評価した。

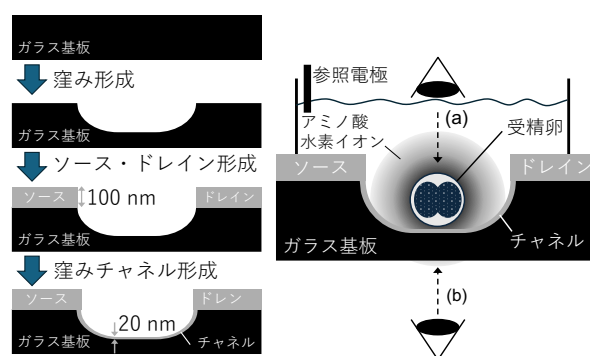


図 1 窪みチャンネル ITO-TFT の作製法

3. 実験結果

チャンネル部分の窪みに胚を模したガラスビーズ(直径 20 μm)を導入し、倒立型顕微鏡により観察を行った結果、窪みにガラスビーズは転がり入り、かつ鮮明な観察像を得ることが可能となった(図 2)。さらに、窪みチャンネル ITO-TFT のトランジスタ特性を確認することができた。今後は窪みチャンネル ITO-TFT 上で胚培養を行い、その代謝挙動を電気測定する予定である。

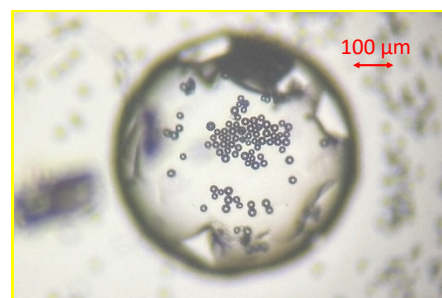


図 2 窪み内部のガラスビーズ (倒立型顕微鏡)

参考文献 [1] 厚生労働省.2021.「不妊治療の実態に関する調査研究」 [2] Huo, P. et.al. *Frontiers in Physiology* **2020**, *11*, 1–10. [3] Sakata, T. et. al. *Anal. Chem.* **2013**, *85*(14), 6633–6638. [4] Katayama, R.; Sakata, T. *ACS Appl. Electron.Mater.* **2025**, *7*(5), 1862–1870. [5] Furusaki, T. et.al. *Ceram. Soc. Japan. Int. ed.* **1994**, *102* (2), 202–207.

分子鑄型導電性ポリアミノフェニルボロン酸電極の設計・創製

Design and development of molecularly imprinted poly(m-aminophenylboronic acid) electrode

東大院工 ○(M2) 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を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。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) を電極上に酸化重合し成膜したポリ m-amino PBA (PANI-PBA) 膜電極により、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、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、PBA とジオール結合する他の生体低分子から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。前回の発表までに、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、さらに電気特性との関係から鑄型分子の適性濃度など、MIP 膜に最適な作製条件を報告した。今回の発表では、前回の結果を踏まえ、膜厚および鑄型分子濃度を制御した上で、さらに分子鑄型導入の効果について報告する。

2. 実験方法

m-amino PBA と、ドーパントとして50%フイ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 (分子鑄型を含まないNIP膜)。一方、MIP膜には、同様のモノマー溶液にPBAに対して20% (物質質量)

の対象分子である乳酸ナトリウム (乳酸Na) を加えて、NIPおよびMIPいずれもカーボン電極上にドロップキャストリングにより成膜した。この際、合成のパラメーターを調節することにより、重合度は同程度で膜厚が異なる PANI-PBA-NIP 膜電極および PANI-PBA-MIP 膜電極をそれぞれ用意した。その後、pH 7.4 のリン酸緩衝液 (PBS) 中で対象分子の除去を行い、過塩素酸Naを含むpH 5.3のPBS中にて、夾雑物としてグルコース濃度が0.1 mM一定になるよう調節し、乳酸Na水溶液の濃度を変化させ、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。

3. 実験結果と考察

グルコースを含む溶液中で、PANI-PBA-NIP 膜電極および PANI-PBA-MIP 膜電極いずれも乳酸Naの濃度上昇に伴い抵抗値の上昇を示したが、特に、PANI-PBA-MIP 膜電極では、乳酸Naに対してより高い感度を示すことが明らかとなった (図1)。これは、MIP膜が夾雑物の存在下においても、ターゲット分子に対し高い選択性を示すことを示唆している。当日は、この分子鑄型効果について、結合定数など種々のパラメーターを用いて議論する予定である。

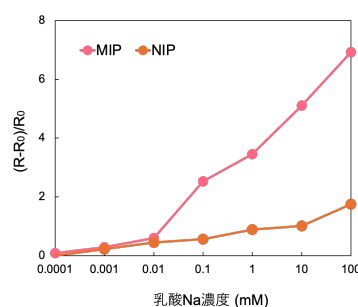


図1 MIP と NIP の乳酸応答性
(グルコース 0.1 mM 存在下)

参考文献

- [1] Kishi, R.; Nishitani, S.; Kudo, H.; Sakata, T. *ACS Omega* **2024**, *9*, 12345. [2] Horikawa, R.; Sunayama, H.; Kitayama, Y.; Takano, E.; Takeuchi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13023. [3] Sakata, T. *Commun. Chem.* **2024**, *7*, 35.

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

[10p-N305-1~12] 12.7 医用工学・バイオチップ

[10p-N305-1]

空間探索型バイオセンサに向けた触媒内包ゲルデバイスの水中三次元移動

○檜森 匠吾¹、高橋 陸¹、田中 あや¹ (1.NTT物性基礎研・BMC)

[10p-N305-2]

立体培養組織の電位計測のためのピラー電極アレイ製作に向けた平面配線と立体電極の一括形成手法の提案

○大友 泰輝^{1,2}、酒井 洸児^{1,2}、高橋 陸^{1,2}、後藤 東一郎^{1,2}、水野 陽介^{1,2}、田中 あや^{1,2} (1.NTT 物性基礎研、2.NTT BMC)

[10p-N305-3]

階層モジュール構造型人工神経細胞回路の損傷・自己修復特性の解析

○(D)渡邊 啓太^{1,2}、山本 英明^{1,2,3}、住 拓磨³、室田 白馬^{1,2}、尾崎 弘展⁴、河本 賢史郎⁴、松井 鉄平⁴、正水 芳人⁴、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、4.同志社大院脳)

[10p-N305-4]

ナノポア計測技術を用いたミトコンドリア膜模倣小胞の評価

○楫 千咲恵^{1,2}、平本 薫³、Lin Yuxi⁴、Lee Young-Ho⁴、平野 愛弓^{2,5} (1.東北大院工、2.東北大通研、3.東北大学際研、4.韓国基礎科学支援研、5.東北大材料研)

[10p-N305-5]

1次元溝構造PDMS基材上における心筋線維芽細胞の運動解析

○桑原 宙歩¹、青木 一浩¹、守山 裕大¹、三井 敏之¹ (1.青学大理工)

[10p-N305-6]

レーザー結晶化技術によるバイオ試料の冷凍損傷プロセスの直接観察

○(M2)井上 奨¹ (1.阪大院工)

[10p-N305-7]

開放型マイクロ流路を利用した細胞の急速凍結

○田辺 よしの¹、辻 康介¹、國本 拓実¹、山中 真仁¹、藤田 克昌^{1,2} (1.阪大工、2.阪大OTRI)

[10p-N305-8]

パリレン被覆によるLAPSのイオン検出性能向上

○松本 晏奈¹、逸見 悠大²、松井 弘之²、宮本 浩一郎³、吉信 達夫³、Carl Frederik Werner¹ (1.京工繊大電、2.山形大ROEL、3.東北大工)

[10p-N305-9]

誘電泳動を用いた力検出カンチレバーへの細胞吸引法の開発

○曾根川 尊喜¹、瀧口 貴大²、河野 息吹²、森岡 雅功²、山田 祥悟²、藤巻 竜星²、影島 賢巳¹ (1.大阪電通大院工、2.大阪電通大工)

[10p-N305-10]

Label-Free Characterization of Plant Protoplasts Using Multifrequency Impedance Flow Cytometry

○(DC)Trisna Julian¹, Muhammad Ridho Priyo¹, Tao Tang², Naomi Tanga¹, Yang Yang³, Yoichiroh Hosokawa¹, Yaxiaer Yalikun¹ (1.NAIST, 2.Chongqing Gen. Hosp., 3.Chinese Aca. of Sci.)

[10p-N305-11]

電気化学インピーダンス測定と機械学習を用いた植物内部水分状態の定量的*in-situ*評価

○杉山 睦^{1,2}、吉永 博紀¹、梅本 遥介¹、篠田 倫太郎¹ (1.東京理科大 創域理工、2.東京理科大 総研)

[10p-N305-12]

電気化学発光バイオセンサーを用いるD-アミノ酸診断マーカーの計測

○民谷 栄一¹、木村 友則² (1.阪大産研、2.阪大医学)

空間探索型バイオセンサに向けた触媒内包ゲルデバイスの水中三次元移動

Three-Dimensional Underwater Locomotion of Catalyst-Integrated Gel Devices toward Autonomous Exploratory Biosensors.

NTT 物性基礎研・BMC [○]檜森 匠吾, 高橋 陸, 田中 あやNTT BRL/BMC, [○]Shogo Himori, Riku Takahashi, Aya TanakaE-mail: shogo.himori@ntt.com

1. 緒言

生体内や河川などの水環境では化学物質の濃度が空間的に不均一である。しかし、従来のバイオセンサは定点で測定が行われているため、その広域分布を把握することは困難だった。そこで本研究では、小型センサがターゲット物質を測定しつつ液中を自律的に移動し続ける空間探索型バイオセンサを提案する。前回の報告では触媒内包ゲルデバイスの水平方向への移動量から過酸化水素濃度を定量化した。本発表では垂直方向の浮上と沈降を繰り返す挙動を解析し、水中空間の広域探索に向けた設計指針を検討する。

2. 実験

ゲルデバイスは直径 3.5 mm の円形ガラス上にアクリルアミドゲルを接着させることで作製した (Fig. 1)。ゲル/ガラス界面では接着/非接着領域を制御し、ゲル膨潤時の座屈剥離によってデバイス中心の蓄積空間と外部へとつながる放出口を形成した[1]。また、蓄積空間の内部にプラチナ薄膜を接着させることで、液中化学反応の触媒を導入した[2]。作製したデバイスを過酸化水素溶液中に配置し、空間的な移動特性を観察した。

3. 結果および考察

過酸化水素のプラチナ触媒反応により生成された酸素気泡は蓄積空間で成長し、一定量に達すると放出口から排出される。デバイスは気泡の蓄積および放出に伴う全体の密度変化により浮力と重力のバランスが周期的に変化し、水面方向への浮上および沈降を繰り返す挙動を示した。過酸化水素濃度が高くなると気泡の生成速度が増加し、沈降状態の時間が短くなるため、デバイスの垂直移動距離が小さくなる (Fig. 2)。当日はデバイス重量や蓄積空間の大きさが移動経路に与える影響を議論する予定である。

【参考文献】 [1] Takahashi, R. *et al. Adv Funct Mater* **33**, 2300184 (2023). [2] Himori, S. *et al. ACS Omega* **9**, 42261-42266 (2024).

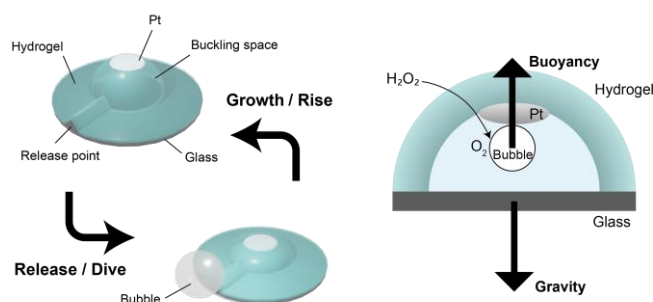
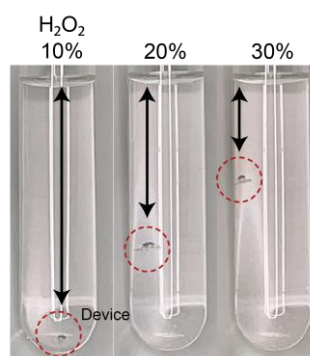


Fig. 1 Schematic of the catalyst-integrated gel device.

Fig. 2 H₂O₂ dependent vertical oscillation.

立体培養組織の電位計測のためのピラー電極アレイ製作に向けた 平面配線と立体電極の一括形成手法の提案

One-Step fabrication of 2D feedline and 3D electrode for a micropillar electrode array
toward measuring potentials of 3D cultured neural tissues

NTT 物性基礎研・BMC

○大友 泰輝, 酒井 洸児, 高橋 陸, 後藤 東一郎, 水野 陽介, 田中 あや

NTT BRL・BMC

○Taiki Otomo, Koji Sakai, Riku Takahashi, Toichiro Goto, Yosuke Mizuno, Aya Tanaka

E-mail: taiki.otomo@ntt.com

【緒言】脳オルガノイド等の三次元培養神経組織は脳の主要な機能を再現可能であり、その内部の活動電位を計測することは神経発達や脳疾患の理解に有用である¹。これに伴い、三次元組織内部を計測可能なピラー電極を有する微小電極アレイの製作技術が近年注目されている。先行研究では、フォトリソグラフィで形成した平面配線上に立体造形したピラー電極を統合する手法が用いられてきたが、配線とピラーの精密な位置合わせが必要であり、多様なスケールの立体構造物を汎用的に微小電極アレイへ統合するうえで技術的障壁となっていた。そこで本研究では、精密な位置合わせが不要で、平面配線と立体電極を一括形成可能な新たな製作手法についての提案・検討をした。

【実験・考察】製作プロセスを図1に示す。ガラス基板上にAu薄膜を成膜後に3Dプリント構造物とAu表面の密着性向上のため、チオール誘導体からなる接着性分子で表面処理をした。3Dプリンティングで中空ピラーと配線パターンを一括で形成し、ウェットエッチングで配線部以外のAu薄膜を選択的に除去した。最後に電解めっきで中空ピラーの内部にAuを析出させピラー電極を形成した。この製作手法の検証として、まず配線のパターンニング精度を評価した。Au薄膜上に長さ500 μm 、高さ50 μm 、幅5, 10, 50 μm の直方体構造を3Dプリンティングで形成後、ウェットエッチングによるパターンニングを試みた。その結果、最小幅5 μm のパターンの形成が可能であることが確認され、基板上に形成する配線の線幅として要求される寸法要件を満たすことが示された。加えて、3Dプリントで形成した角孔を有する中空ピラー(開口寸法25×25 μm 、高さ100 μm)内に電解めっきでAuを析出し、ピラー電極の形成について検討をした。Auは中空ピラーと同程度の高さまで内部空隙に均一に析出していることが確認され、本研究で提案する製作手法の有効性が示された。

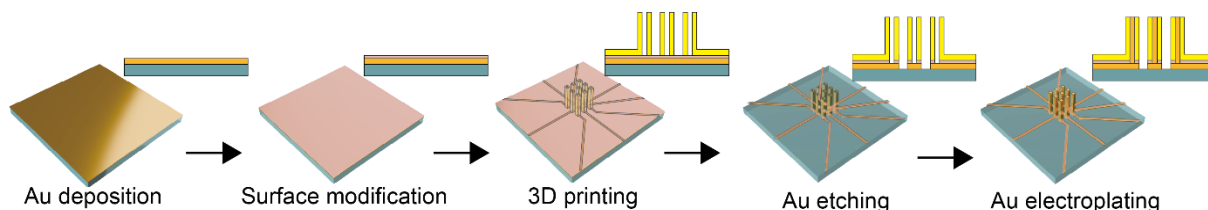


Fig. 1 Fabrication method of micro pillar array

【参考文献】 1.Huang, Q. *et al. Sci. Adv* 8, eabq5031 (2022).

階層モジュール構造型人工神経細胞回路の損傷・自己修復特性の解析

Functional response and self-repair processes after focal injury in artificial neuronal networks with hierarchically modular structure



東北大通研¹, 東北大院工², 東北大 AIMR³, 同志社大院脳⁴
 ○(DC) 渡邊 啓太^{1,2}, 山本 英明¹⁻³, 住 拓磨³, 室田 白馬^{1,2}, 尾崎 弘展⁴, 河本 賢史郎⁴,
 松井 鉄平⁴, 正水 芳人⁴, 佐藤 茂雄^{1,2}, 平野 愛弓¹⁻³

RIEC¹, Grad. Sch. Eng.², AIMR³, Tohoku Univ.; Grad. Sch. Brain Sci., Doshisha Univ.⁴

○K. Watanabe^{1,2}, H. Yamamoto¹⁻³, T. Sumi³, H. Murota^{1,2}, H. Osaki⁴, K. Kawamoto⁴,
 T. Matsui⁴, Y. Masamizu⁴, S. Sato^{1,2}, A. Hirano-Iwata¹⁻³

E-mail: watanabe.keita.q6@dc.tohoku.ac.jp

【背景・目的】 生体の情報処理システムである脳は、損傷を受けても柔軟な再編成により機能を回復させる (Chen et al., Cell, 2021). こうした機能回復には、損傷の大きさだけでなく損傷箇所も重要な要因であることが、動物モデルや数理モデルを通じて示されている (Fukui et al., Sci. Rep. 2020; Alstott et al., PLoS Comput. Biol. 2009; Sumi et al., Front. Neurosci. 2025). しかし、脳は大規模かつ複雑な構造であり、損傷による機能変調やその後の機能回復のメカニズムは依然として十分に理解されていない。そこで本研究では、哺乳類大脳皮質に見られる階層的モジュール構造 (Meunier et al., Front. Neurosci. 2010) を再現した人工神経細胞回路を用いて、特定の接続部位に選択的な損傷を与えることが可能なレーザーマイクロダイセクション実験系を構築した。さらに、構造機能相関の観点から、損傷箇所がネットワークの損傷耐性および自己修復性に与える影響を定量的に解析したので、その結果を報告する。

【実験方法】 マイクロ流体デバイスは、100 μm 四方の正方形 16 個からなる階層モジュール構造に設計し、ポリジメチルシロキサンをレプリカモルディング法で成型することにより作製した (図 1a) (Murota et al., Adv. Mater. Technol. 2025). そのデバイス上に、胎生 18 日ラット大脳皮質由来の神経細胞を播種することで人工神経細胞回路を作製した。培養 10~11 日目に UV ナノ秒パルスレーザーを用いてモジュール間の神経突起を選択的に切断した (図 1a). 自発活動は、損傷前、損傷直後、1, 3, 7 日後の各時点で Ca イメージングにより計測した。

【結果】 損傷直後において、損傷箇所近傍では自発活動がほとんど無くなったのに対し、損傷箇所以外では頻度はやや低下したものの、活動自体は維持されていた (図 1b). このことは、今回の実験系で神経突起のみを選択的に切断できていることを示唆している。また、ネットワークの中心に存在する hub 結合と末端に存在する peripheral 結合では、損傷後の回復速度と活動変化に明確な差が見られ、損傷箇所がネットワークの回復動態を決定する重要因子であることが分かった。発表では、初回から 7 日後に同一箇所を再損傷し、機能回復のメカニズムを調べた実験の結果についても報告する。本研究の結果は、脳損傷の理解と治療、さらには損傷耐性を備えた工学システム設計などに貢献することが期待される。

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いて実施された。

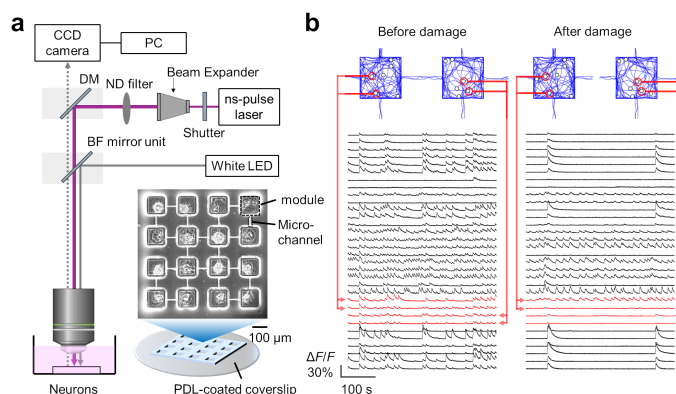


図 1: (a) レーザーマイクロダイセクション実験系の概略図と、人工神経細胞回路の位相差顕微鏡画像. (b) 損傷実験の模式図 (上) と、損傷前後における代表的な GCaMP 蛍光波形 (下). 赤色の波形は、損傷箇所に対応するモジュール内の神経細胞を示す. (Watanabe et al., bioRxiv, 2025)

ナノポア計測技術を用いたミトコンドリア膜模倣小胞の評価

Nanopore-Based Characterization of Mitochondrial Membrane-Mimetic Vesicles

東北大院工¹, 東北大通研², 東北大学際研³, Korea Basic Science Institute⁴, 東北大材料高等研⁵

○楢 千咲恵^{1,2}, 平本 薫³, Yuxi Lin⁴, Young-Ho Lee⁴, 平野 愛弓^{2,5}

Grad. Sch. Eng. Tohoku Univ.¹, RIEC², FRIS³, KBSI⁴, AIMR⁵

○Chisae Kaji^{1,2}, Kaoru Hiramoto³, Yuxi Lin⁴, Young-Ho Lee⁴, Ayumi Hiramono-Iwata^{2,5}

E-mail: kaji.chisae.t8@dc.tohoku.ac.jp

1. 緒言

当研究室ではこれまでに脂質膜コートナノポアの測定系を確立し、ミルエクソソームの検出において捕捉率の向上や滞在時間の延長といった効果を確認した。現在はこの技術を発展させ、脂質膜小胞の組成を変えることで生体内の脂質膜環境を模倣し、ナノポアを用いた生体分子（タンパク質）と脂質膜の相互作用検出の可能性を検討している。

本研究ではミトコンドリア膜に多く存在するカルジオリピンがタンパク質の特異吸着や活性発現に関与することに着目し、カルジオリピン濃度を変えたミトコンドリア膜模倣小胞を作製してナノポア検出時の挙動を調査した。また、ミトコンドリア膜模倣小胞とタンパク質を混合した場合のシグナル変化についても検証を行った。

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ボソーム分散液(直径約 100 nm, 構成脂質 2-Dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine(DOPC))に浸し、ベシクル破裂によりポアに脂質膜を形成した。リボ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検出対象であるミトコンドリア内膜組成を模倣したリボソーム(直径約 200 nm)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。その後、さらにタンパク質 A を追加し、10 分間のインキュベートの後に再度電流計測を行った(Fig. 1)。

3. 結果・考察

ミトコンドリア膜模倣リボソームの分散液中でポアの内外に電圧を印加したところ、カルジオリピンの有無で異なる傾向の電流阻害波形(ブロッキング電流)が計測された。さらにタンパク質を液中に追加した場合にも、ブロッキングイベントの持続時間が延長された。これは小胞の組成やタンパク質の吸着の有無で表面電荷が変化したことにより、粒子に働く電気泳動力が変化したためであると考えられる。

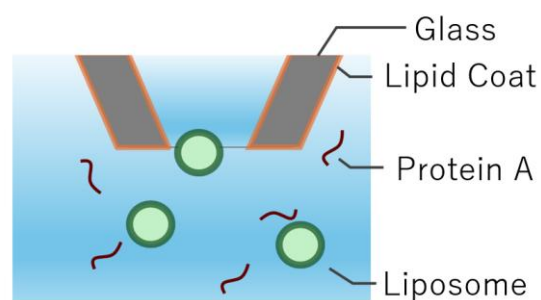


Fig. 1 実験模式図,
Experimental schematic

1 次元溝構造 PDMS 基材上における心筋線維芽細胞の運動解析

Migration Analysis of Cardiac Fibroblasts on One-Dimensional grooved

PDMS Substrates

青学大理工¹ ○(M2) 桑原 宙歩¹, 青木 一浩¹, 守山 裕大¹, 三井 敏之¹

Aogaku Univ.¹, °Hiromu Kuwabara¹, Kazuhiro Aoki¹, Yuuta Moriyama¹, Toshiyuki Mitsui¹

E-mail: mitsui@phys.aoyama.ac.jp

【はじめに】組織再生や創傷治癒において、細胞の配向は細胞外環境の幾何学的構造に大きく影響を受ける。*In vitro*での培養においては、ポリジメチルシロキサン (PDMS) が、その幾何学的パターンニングの容易さから、細胞形状の制御に適した基板として広く用いられてきた。たとえば、PDMS 上の 1 次元 (1D) 溝構造が細胞配向に与える影響は観測されており、神経細胞は溝方向に沿って平行に配向することが知られている。本研究では、溝幅および溝間隔をパラメータとして設定した 1D 溝構造を PDMS 基板上に平行に配置し、心筋細胞および線維芽細胞の局所的な共培養を行った。細胞が溝上を遊走し、コンフルエントに至るまでの単一細胞の挙動および細胞集団としての運動を観察し、溝壁など構造的境界が及ぼす影響を解析した。本研究により、配向した心筋細胞組織を効率的に構築するための最適な溝幅および溝間隔の条件を明らかにする。

【実験方法】1D 溝構造を形成するためのモールドは、シリコン基板上にフィルムフォトリソスト (SU-8 3045CF DFR) を用いて 3D 構造を作成した。この SU-8 モールド上に PDMS を滴下・硬化させた後、剥離することで 1D 溝構造を有する PDMS 基板を得た。PDMS 基板表面は細胞接着のためにコラーゲンコートを行った。溝幅は 30~100 μm 、高さは 45 μm 、溝間隔は 50~150 μm とした。作製した PDMS 基板上の一部に、受精後 7 日目のニワトリ胚心臓から採取した線維芽細胞および心筋細胞を播種した。18 h の培養により局所的にコンフルエント状態を作り、細胞フリーの溝の領域へと細胞が遊走する様子を、位相差顕微鏡を用いたタイムラプス観察により記録した。

【実験結果】線維芽細胞は、孤立して先行して動く細胞と、その後、溝内や溝間において集団として動く細胞が観測された。Fig.1(a) では、集団として上方に動く線維芽細胞のスナップショットで、その下方では、細胞はコンフルエントであった。溝幅 80 μm の溝間が、最初にコンフルエントになり、溝内は溝間より集団としての動きが遅く、また、共培養の心筋細胞の密度が濃かった。本発表では、細胞種も含めて集団的動きの違いについて議論する。

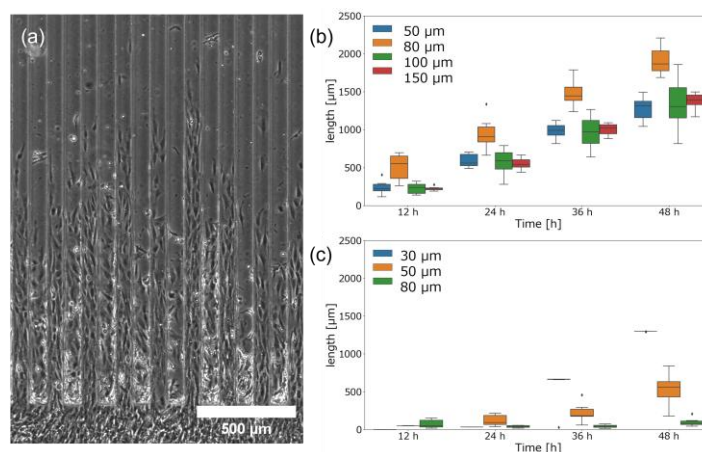


Fig. 1. (a) Image of grooves with cells. Fibroblasts appear dark, while cardiac cells appear bright. (b) Length of confluent cell area between grooves (c) in grooves.

レーザー結晶化技術によるバイオ試料の冷凍損傷プロセスの直接観察

Observation of freezing damage process of biospecimens by laser induced crystallization

阪大院工¹, (M2)井上 奨¹, 藤井 紀文¹, 高橋 秀実¹, 松崎 賢寿¹, 吉川 洋史¹

Grad. Sch. Eng., Univ. Osaka¹, [○]Sho Inoue¹, Norifumi Fujii¹, Hozumi Takahashi¹,

Takahisa Matsuzaki¹, Hiroshi Y. Yoshikawa¹

E-mail: inoue.s@mp.ap.eng.osaka-u.ac.jp

【序論】冷凍技術は、常温で劣化するバイオ試料(食品、細胞、臓器など)の長期保存のために必要不可欠である。一方、バイオ試料は冷凍で生じる氷結晶により容易に損傷することが知られており、その損傷メカニズムの解明が求められている。しかし、冷風や冷媒の温度調節のみに依存した従来の冷凍技術では、氷の結晶化が起こる時間や空間を厳密に制御できないため、試料内の「いつ」・「どこに」氷結晶が生成し、それがどのように成長して損傷を与えるか、バイオ試料の冷凍初期過程の定量的な知見を得ることが困難である。そこで本研究では、これまで我々のグループで開発してきたレーザー結晶化法[1, 2 等]により氷結晶化を時空間制御し、氷の結晶化によるバイオ試料(細胞および細胞膜モデル)損傷プロセスの直接観察が可能な実験システムの構築に取り組んだので報告する。

【実験】バイオ試料としては、ヒト肝細胞がん細胞(HepG2)および細胞サイズの脂質ベシクル(GUV, Giant Unilamellar Vesicle)を用いた。GUV は 2,3-Dioleoyl-glycero-1-phosphocholine (DOPC)を脂質として、Electro-swelling 法で作製した。事前に冷凍庫(-15℃ ~ -20℃)で静置した細胞または GUV の懸濁液 200 μL をガラスボトムディッシュに滴下し、室温(約 20℃)にて Ti:Sapphire レーザー(中心波長 800nm, パルス時間幅 5 ps, 繰り返し周波数 1000 Hz)を 20 倍対物レンズ(NA = 0.5)を通して集光照射した。集光位置はガラスボトムディッシュの底面から約 100 μm 上の液中とした。レーザー照射前後の試料は、同じ対物レンズを通して高速カメラ(12000 fps, PFV, Photoron)を用いて観察した。

【結果】Fig. 1 に HepG2 が懸濁されたリン酸緩衝液中に、パルスレーザーを連続照射したときのタイムラプス像を示す。レーザー照射開始直後から青色で示した集光領域周辺にバブルが生じ、2.5 ms 頃には結晶が発生・成長していく様子が観察された。その後数ミリ秒程度で、氷の結晶が細胞を覆いつくすようにして成長した。このようなレーザーによる氷の結晶化は、GUV の懸濁液中でも誘起することが可能であり、氷の結晶化により脂質膜が損傷し内部液が漏出する様子を観察することが可能であった。以上の結果は、レーザー結晶化技術を用

いることで、バイオ試料冷凍の時空間ダイナミクスを高精度に観察できることを示しており、今後詳細な冷凍損傷メカニズムの解明に繋がることを期待できる。

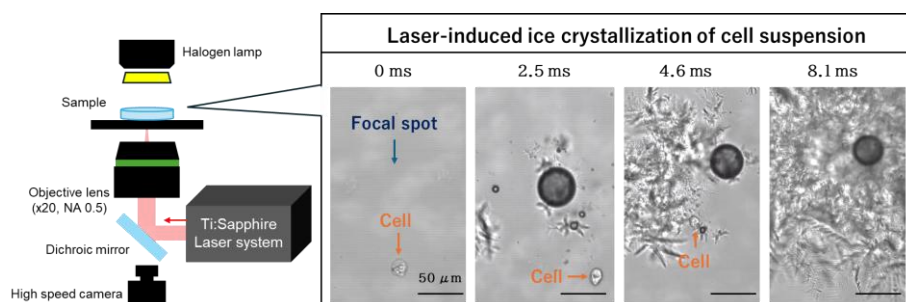


Fig.1: Laser-induced ice crystallization in cell suspension ($E = 20 \mu\text{J/pulse}$)

[1] H. Takahashi et al., *J Phys Chem Lett*, 14, 4394 (2023), [2] H. Y. Yoshikawa et al., *Chem Soc Rev*, 43, 2147 (2014).

開放型マイクロ流路を利用した細胞の急速凍結

The use of an open-top microfluidic chip for rapid freezing of biological cells

阪大工¹, 阪大 OTRI² °田辺よしの¹, 辻康介¹, 國本拓実¹, 山中真仁¹, 藤田克昌^{1,2}

UOsaka¹, UOsaka OTRI² °Yoshino Tanabe¹, Kosuke Tsuji¹, Takumi Kunimoto¹,

Masahito Yamanaka¹, Katsumasa Fujita^{1,2}

E-mail: fujita@ap.eng.osaka-u.ac.jp

細胞の急速凍結固定は、化学固定と異なり、細胞の形態、生体分子の分布だけでなく、生体分子の化学状態、イオン濃度分布などを自然に近い状態で固定できる技術である。近年、我々は、光学顕微鏡で細胞動態を観察しながら、任意のタイミングかつミリ秒の時間精度で細胞を急速凍結し、凍結後に凍結状態のまま細胞を観察できる「時間決定型クライオ光学顕微鏡」を開発した [1]。本技術では、十分な凍結速度で試料を凍結固定するため、細胞動態に影響しない範囲で試料中の緩衝液量を減らした後に、液体寒剤を試料に直接接触させ、急速凍結固定する。凍結速度は試料中に残留する緩衝液量によって左右されるため、再現性が高い凍結タイミング精度で試料を凍結固定するには、試料中の緩衝液量の制御が重要となる。

本研究では、時間決定的クライオ光学顕微鏡による試料凍結において、カバーガラス上に作製した開放型のマイクロ流路を利用することで、試料中に残留する液量を制御する技術を提案した。提案技術では、マイクロ流路中で細胞を培養し、マイクロ流路にのみ緩衝液を残留させることで、再現性良く細胞周囲に残留する緩衝液量を決定できる。図 1 A がカバーガラス上に作製した開放型のマイクロ流路の上面および側面図である。流路中央部には細胞観察用の深さ 20 μm 、幅 100 μm 、長さ 1 mm の流路があり、この流路の両サイドには、揮発による急激な液量減少を抑制するため、十分な液量を確保できる深さ 20 μm 、縦横 2 mm の溝が配置され、幅 50 μm の溝で幅 100 μm の溝と接続されている。図 1 B に示すように、溝のみに溶液が残留すること、および溝により残留溶液を保持できる時間を評価するため、マイクロ流路を作製したカバーガラスに蛍光溶液を滴下し、共焦点蛍光顕微鏡で残留溶液量を観察した。その結果、蛍光溶液をピペットで吸引した後、幅 100 μm 、長さ 1 mm の溝部分には液面が平坦な状態で高さ 20 μm の蛍光溶液が残留し、3-5 分程度の時間、溶液量が一定に維持されることを確認した。さらに、マイクロ流路付きカバーガラス上に HeLa 細胞を培養し、ミトコンドリアを染色した後に、蛍光顕微鏡観察下において急速凍結した結果、溝部分にのみ緩衝液が残留している状態で細胞を急速固定できることを確認した。この結果から、本提案技術により凍結直前の細胞周囲の緩衝液量を精度良く制御でき、細胞の凍結固定の条件を再現性高く設定できることが確認できた。

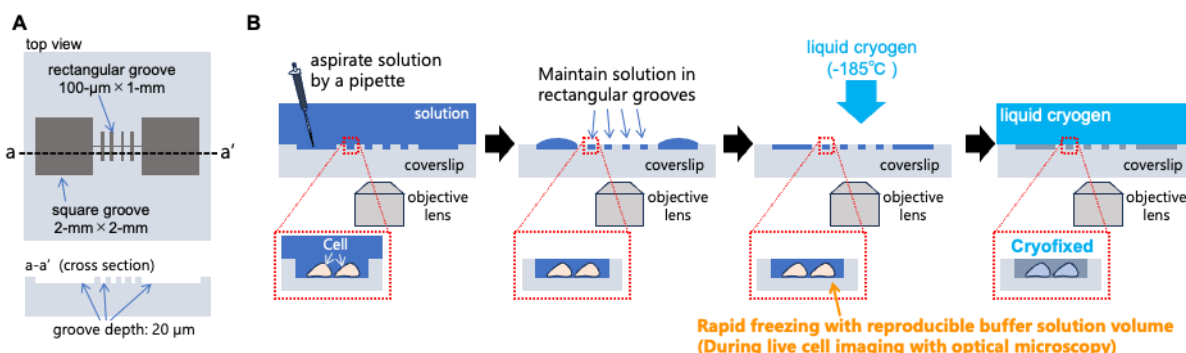


Fig. 1 (A) Top and cross-sectional views of a coverslip designed with an open-top microgroove structure. (B) Schematic illustration of the proposed method, in which the residual solution volume is reproducibly controlled, and rapid freezing is performed under optical microscopy observation.

参考文献 : [1] M. Yamanaka, K. Tsuji, et al., bioRxiv doi : 10.1101/2023.08.01.551103

パリレン被覆による LAPS のイオン検出性能向上 Enhancement of Ion-Sensing Performance of Light-Addressable Potentiometric Sensors by Parylene Coating

京工機大・電気電子¹、山形大・ROEL²、東北大・電子工学³

○ (M2) 松本 晏奈¹、逸見 悠大²、松井 弘之²、宮本 浩一郎³、吉信 達夫³、WERNER Carl Frederik¹

¹Electronics, Kyoto Inst. Tech., ²ROEL, Yamagata Univ., ³Electronic Engineering, Tohoku Univ.

○ (M2) Anna Matsumoto¹, Yudai Hemmi², Hiroyuki Matsui², Ko-ichiro Miyamoto³,

Tatsuo Yoshinobu³, Carl Frederik Werner¹

E-mail: m4621040@edu.kit.ac.jp, werner@kit.ac.jp

[緒言]

近年、光源のビームサイズで空間分解能を任意に設計可能な光アドレス型電位センサ (LAPS) が注目されている^[1]。LAPS ではこれまで絶縁膜に SiO_2 や Si_3N_4 が広く用いられてきたが、その成膜には高温処理が必要であり、基板への熱負荷が大きいという課題がある。さらに、イオン選択膜 (ISM、イオノフォア含有 PVC 膜) を搭載する場合、 Si_3N_4 表面のヒドロキシ基を完全に化学修飾することが困難であり、これがセンサー感度低下の一因となることがあった。これらの問題解決のため、本研究では絶縁膜として、常温成膜で基板への熱的影響が小さく、化学的安定性高から安定したセンシングを期待できるパリレンの適用を試みた^[2]。

[実験内容・結果]

本研究では、 Si_3N_4 の表面に約 40 nm のパリレン (diX-SR) を CVD プロセスで成膜し、LAPS デバイスを作製した。LAPS チップは、200 μm の n-Si 基板上に 50 nm の SiO_2 と 50 nm の Si_3N_4 が積層された構造である。K イオノフォア (valinomycin) を含む ISM はディスペンサにより精密にデフロンパターニングを行い、ドロップキャストにより作成した (図 1)。

作製したデバイスの K イオン応答性は、既知濃度の KCl 溶液を用いて評価した (図 2)。比較のため、なにも修飾されていない Si_3N_4 表面、およびオクタデシルトリクロロシラン (OTS) で表面修飾した Si_3N_4 表面上での ISM 性能も評価した。その結果、パリレンを絶縁層として用いたデバイスが、試験した構成の中で最も優れた性能を示した。

結論として、カリウム選択性 ISM において異なる絶縁層 (無し、OTS、パリレン) の3種類の感度を比較したところ、パリレンが LAPS 上の ISM 感度を大幅に改善することが確認された。有機絶縁体であるパリレンは、PVC 膜への接着性が高く、さらにその表面にヒドロキシ基が存在しないため pH 交差感度を抑制できると考えられる。これらのパリレンの特性は、LAPS を用いた先進的で柔軟なイオンセンシング応用において、有望な絶縁材料であることを示唆している。

[参考文献]

[1] T. Yoshinobu, et al., Label-Free Biosensing: Advanced Materials, Devices and Applications, Springer(2018),103-132.doi:10.1007/5346_2017_22

[2] M. Sugiyama, et al., *Nature Electronics* **volume 2**, (2019) 351–360. doi: 10.1038/s41928-019-0283-5

[謝辞]

本研究は、日本学術振興会 (JSPS) の科学研究費補助金 23K23368 および 24K21336 の助成を受けて行われた。

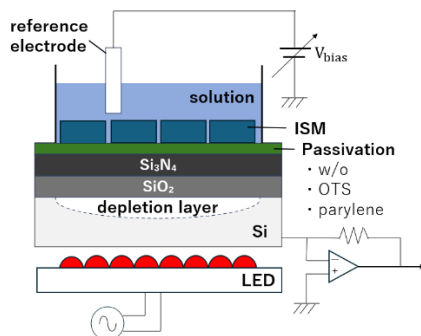


Figure 1: LAPS device structure with ISM.

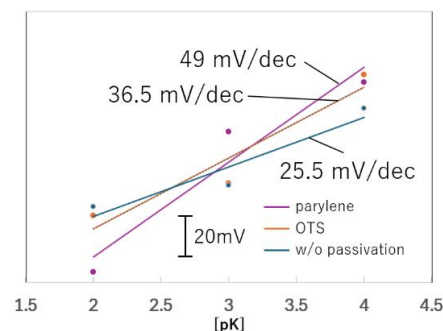


Figure 2: K^+ -sensitivity depending on different passivation types.

誘電泳動を用いた力検出カンチレバーへの細胞吸引法の開発

Development of the Cell Aspiration Method toward Force-sensing Cantilever

Using Dielectrophoresis

大阪電通大院工¹, 大阪電通大工², [○]菅根川 尊喜¹, 瀧口 貴大²,

河野 息吹², 森岡 雅功², 山田 祥悟², 藤巻 竜星², 影島 賢巳¹

Graduate School, O.E.C.U.¹, O.E.C.U.², Masami Kageshima¹, [○]Takayoshi Sonekawa¹,

Takahiro Takiguchi², Ibuki Kawano², Gaku Morioka², Shogo Yamada², Ryusei Fujimaki²

E-mail: me25a003@oecu.jp

1 はじめに

細胞核に病理的な変化が起きると、物理的性質が変化する可能性がある。そこで、我々は細胞を捕捉し、外力を加えたときの変形量を測定するために、細胞を捕捉するための機構の開発をしている。力を測定するために、カンチレバーに細胞を捕捉する。その概略図を図1に示す。Pt 箔に集束イオンビームによる超微細加工で細胞の大きさ程度の貫通穴を施し、ここに誘電泳動により細胞を吸引することを考えた。目標は、電極間に Pt 箔をカンチレバーとして取り付けることで、単一細胞レベルの捕捉を実現することである。本稿では、その検討について述べる。

2 実験方法

誘電泳動で注目すべきは、Clausius-Mossotti (CM) 因子に正負が存在することである。その符号が正のとき、粒子は電場の強い方向へ移動する。CM 因子のシミュレーションでは、細胞はイースト菌を用い、均質な球状粒子と仮定した。媒質は45 w/v% グルコース溶液を使用した。周波数を1 Hz～10 MHzの範囲で変化させた。結果は、1 Hz～100 Hzで負の一定値を示し、100 Hz～10 kHzで値が増加した。約2 kHzで符号が正に切り替わり、100 kHz以上で CM 因子が正の一定値を示した。

誘電泳動は非対称な電場で起こる現象で、これを実現するためにピンプレート型電極を作製した。それぞれの電極については、直径が0.030 mmのタングステン線の先端を直流電解研磨することで、先端径を約0.5 μm に研磨した針状電極とステンレス箔で作製した平板電極とした。電極間を100 μm に調整し、非対称電極を作製した。

3 実験結果

印加電圧を10 V_{pp}、周波数を1 kHz～10 MHzとしたところ、100 kHz以上で正の誘電泳動の速度が一定となり、CM 因子の実部の計算結果に一致していることを確認した。ただし、負の誘電泳動については確認はできていないので、今後詳細な検討と実験が必要である。

今後は、その電極間に上記の製法で作製した厚さ5 μm の Pt 箔を銅線に絶縁性のエポキシ接着剤で片側を固定して作製したカンチレバーを配置し、貫通穴を通して誘電泳動ができるかを検討する。この実験結果とその考察については当日に報告する予定である。

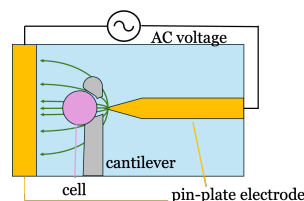


Figure 1. Schematic of cell aspiration

Label-Free Characterization of Plant Protoplasts Using Multifrequency Impedance Flow Cytometry

Trisna Julian¹, Muhammad Ridho Priyo¹, Tao Tang², Naomi Tanga¹, Yang Yang³,

Yoichiroh Hosokawa¹ and Yaxiaer Yalikun¹

¹Nara Institute of Science and Technology, JAPAN, ²Chongqing General Hospital, CHINA,

³Chinese Academy of Sciences, CHINA.



E-mail: julian.trisna.jw3@ms.naist.jp

Genetically modified (GM) plants offer a promising solution for developing climate-resilient crops. A key technique in plant genetic engineering involves manipulating protoplasts—plant cells devoid of cell walls—which allows direct access to the cell's internal machinery and enables complete regeneration into a mature plant¹⁾. However, characterizing individual plant protoplasts is challenging because conventional techniques like flow cytometry rely on fluorescent labels that can harm cell viability, limit marker compatibility, and hinder long-term studies²⁾. Therefore, in this study, we present a label-free, multifrequency impedance flow cytometry system for characterizing plant protoplasts at the single-cell level. Our custom-designed microfluidic device consists of a microfluidic channel embedded with three electrodes (Figure 1a). The central electrode is excited with an alternating current composed of three distinct frequencies chosen to probe specific cellular components. The resulting differential current across the side electrodes is converted to voltage and demodulated using a lock-in amplifier, yielding frequency-specific impedance profiles³⁾. To validate our system, we analyzed tobacco BY-2 protoplasts cultured for 0, 12, and 24 hours after enzymatic removal of the cell wall. Over time, protoplasts regenerate their cell walls, which increases cell size and alters the electrical properties of the membrane and cytoplasmic compartments (Figure 1b). These morphological and physiological changes are captured by metrics such as electrical diameter and low-frequency phase shift, which correlate with cell size and wall regeneration (Figure 1c). Additionally, a frequency-dependent opacity metric indicates the degree of membrane shielding as the cell matures. Mechanical properties were evaluated by introducing a constriction in the microchannel (Figure 1a), where increased passing time at lower channel height (CH) indicated rising stiffness during cell wall regeneration (Figure 1d). Our results highlight the potential of label-free, multifrequency impedance cytometry for non-invasive characterization of plant protoplasts, enabling scalable assessment of their electrical and mechanical properties during regeneration.

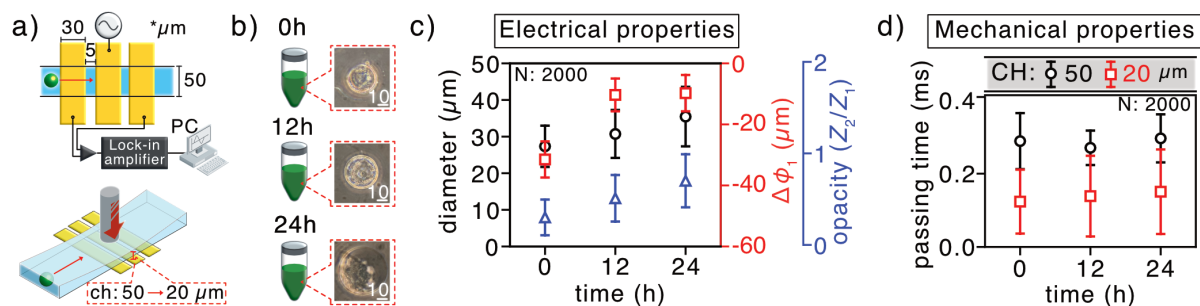


Figure 1. a) Schematic of the impedance flow cytometry setup. b) Image showing the regeneration process of a tobacco BY-2 plant cell. c) Electrical and d) mechanical property measurements of tobacco BY-2 cells during regeneration.

1) N. S. Mukundan, et.al., Plant Biotechnol Rep, 1-20 (2025)

2) T. Niehörster, et.al., Nat Methods 13 [3], 257 (2016).

3) T. Sun and H. Morgan, Microfluid Nanofluid 8 [4], 423 (2010).

電気化学インピーダンス測定と機械学習を用いた植物内部水分状態の定量的 *in-situ* 評価

in-situ Monitoring of Plant Water Stress by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Machine Learning

東京理科大学 創域理工¹/総研²

○杉山 睦^{1,2}, 吉永 博紀¹, 梅本 遥介¹, 篠田 倫太郎¹

1. Faculty of Science and Technology / 2. RIST, Tokyo Univ. of Science

○M. Sugiyama^{1,2}, H. Yoshinaga¹, Y. Umemoto¹, R. Shinoda¹ E-mail: optoelec@rs.tus.ac.jp

【はじめに】近年スマート農業による作業の自動化・効率化が推進されている。従来のセンシング技術では、土壌水分量や気温などの環境モニタリング、および画像解析による植物外観の観察などが主流であったが、これらの手法では植物内部の状態をリアルタイムで捉えることが困難である。例えばトマトは、育成時の水分状態が収穫量や味に大きく影響を与える事が知られているが、葉のしおれ具合など植物外観から目視で判断する場合が多く、定量性や客観性に欠ける。我々は、植物の内部状態を簡便・低コストかつリアルタイムに評価可能な手法として、「電気化学インピーダンス法(EIS)」に着目している[1]。EIS は、ストレスにならない程度の微小交流電圧を植物に印加し、得られた周波数依存インピーダンスからイオンの移動や細胞構造に関する多角的な情報を抽出することが可能な測定手法である。これまでCa イオンの移動に際し、数秒以内のモニタリングができていたことなどから、細胞レベルでのイオンなどの動きを瞬時に診断することが可能であることもわかってきている[2]。今回は、植物の生育状態などを高精度にリアルタイム分類・評価することを目的に、水分状態を変化させたコマツナに対し EIS 測定を行い機械学習を用いた解析を行った。

【実験方法】水分量の変化が分かりやすい水耕栽培で育成したコマツナを用い、湿潤状態の「水有り」株と、水抜きによって乾燥を進行させた「水無し」株をそれぞれ準備した。いずれも茎の表面2点に貼付した電極を介して EIS 測定を行った。得られた測定に対して、図 1 に示す細胞組織を模した等価回路モデルに基づいて進化的最適化アルゴリズムを用いたフィッティングを行い、細胞外液抵抗(R_o)、細胞内液抵抗(R_i)、細胞膜キャパシタンス(CPE)などの各パラメータを訓練データとした二項分類モデルを Microsoft Azure Machine Learning Studio により構築した。

【結果及び考察】EIS により取得される多角的な電気的情報を機械学習に用いて、パターン分類を行うことで、植物の水分状態の早期検出と定量的評価が可能となることが示された。この手法は、今後のスマート農業におけるリアルタイムモニタリング技術として有望であると考えられる。詳細は当日報告する。

【謝辞】本研究の一部は、東京都葛飾区、JA 東京スマイル葛飾営農研究会の援助を受けた。

【参考文献】[1] Our group: Theor. Exp. Plant Phys., 34 (2022) 501.; JJAP, 62 (2023) 027002.; JJAP, 62 (2023) 088002. [2] Our group, Environ. Cont. Biol., 63 (2025) accept.

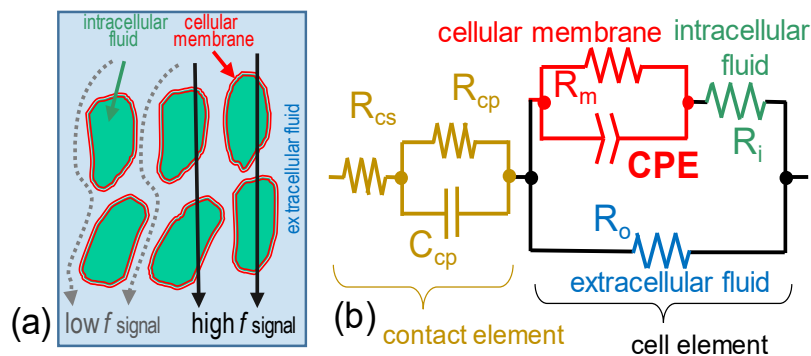


図 1. (a) 細胞に交流電流および直流電流を印加した際の電流経路のイメージと、(b)本研究で提案した細胞の電氣的等価回路(Okajima model[1])

電気化学発光バイオセンサーを用いる D-アミノ酸診断マーカーの計測

Measurement of D-amino acid diagnostic markers using electrochemiluminescence biosensor

阪大産研¹, 阪大医学² °民谷栄一¹, 木村友則²

SANKEN Osaka Univ.¹, School of Med. Osaka Univ.², °Eiichi Tamiya¹, Tomonori Kimura²

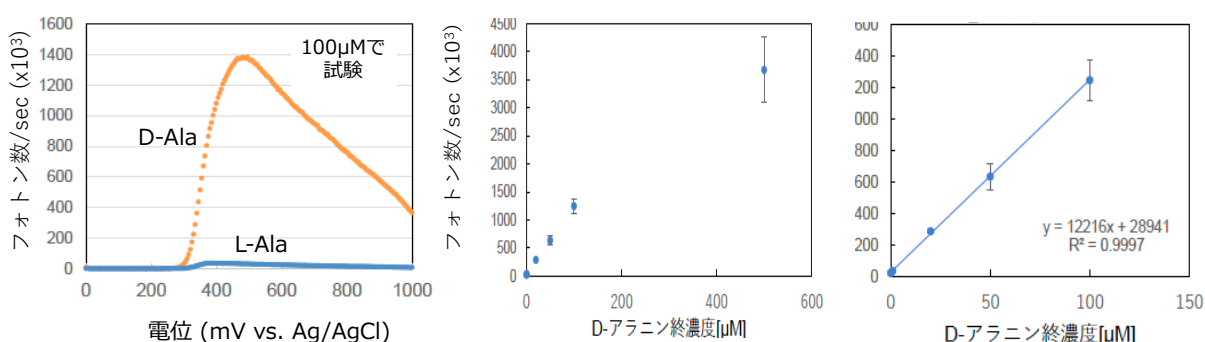
E-mail: tamiya@ap.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

生体中に微量に存在する光学不斉の D 体アミノ酸は、腎機能不全、認知症、心不全、腫瘍、ウイルス感染重症化などのバイオマーカーとしての可能性が示されているが、診断現場での早期診断、予後予測などを行なう操作性や感度などの優れた POCT 診断機器の開発が求められている。我々は、電気化学発光バイオセンサーを用いて種々のバイオマーカー（糖化アルブミン、グルコース、乳酸、1,5AG、抗酸化など）の測定を行っており、今回は、D-アミノ酸を選択的に高感度に測定できることを検討したので、以下に報告する。

2. 実験および結果

D-アミノ酸オキシダーゼ（池田糖化）400mU を印刷電極 EP-PP（バイオデバイステクノロジー社）に光架橋ポリマーおよびキトサンポリマーを用いて包括固定化した。測定には小型電気化学発光測定装置 BDT-eCL(バイオデバイステクノロジー社)を用いて以下のモード（LSV 測定 走査範囲:0-1000mV 走査速度: 50mV/sec)で測定した。用いた酵素の光学不斉選択性を確認するために D-Ala と L-Ala を用いて応答を調べたところ、明確な差が得られた。また、ここで用いた測定条件としては、酵素反応時間 5 分、発光計測時間 20 秒であり、迅速な測定が可能であった。得られた検量線から 0.5-500 μ M と高感度で広い測定範囲であることも示された。



民谷の関連論文

Anal.Chem. 89,5909–5915(2017)

*Anal.Chem.*89,5909–5915(2017)

Electroanalysis, 34, 8-14 (2022)

Electrochim.Acta, 222, 580-586 (2016)

Biosens. Bioelectron. 252, 116083 (2024)

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): 12.8 特定テーマ: 有機無機ハイブリッドペロブスカイトの光電物性・デバイス作製・構造制御

[7p-P09-1~9] 12.8 特定テーマ: 有機無機ハイブリッドペロブスカイトの光電物性・デバイス作製・構造制御

[7p-P09-1]

混合ハライドペロブスカイトナノ粒子自己組織化膜における粒子配列形態に依存した光誘起相分離の制御

○鈴木 楓芽¹、梶野 祐人¹、松井 信明¹、相田 裕輝¹、有馬 祐介¹、玉田 薫¹ (1.九大先導研)

[7p-P09-2]

光学冷却を目指した二次元ペロブスカイトのアンチストークス発光およびポラリトン特性の評価

○(M1)清水 達彦¹、山田 泰裕¹ (1.千葉大院理)

[7p-P09-3]

光電子収量分光におけるN・P型Siスペクトルの収集と解析

○柳生 進二郎¹、長田 貴弘¹、中島 嘉之² (1.NIMS、2.理研計器)

[7p-P09-4]

光電子収量分光(PYS)データのオープン化と ARIM データ基盤を介したデータセットの整備

○柳生 進二郎¹、長田 貴弘¹、安田 剛¹、柳田 真利¹、松波 成行¹、桑田 武¹、中島 嘉之² (1.NIMS、2.理研計器)

[7p-P09-5]

CsPb(Br_{0.42}Cl_{0.58})₃膜の水分吸着処理による特性改善

○(M1)入江 真優¹、五井 響平¹、渡邊 篤人¹、宮島 晋介¹ (1.東京科学大学工学院)

[7p-P09-6]

ハロゲン化ゲルマニウムペロブスカイト化合物の構造と電子物性

○初見 孝稀¹、緒方 啓典^{1,2,3}、見附 孝一郎³、金沢 育三³ (1.法政大院理工研、2.法政大生命科学、3.法政大マイ知・ナ研)

[7p-P09-7]

高圧下におけるTe系有機無機複合型空孔秩序ダブルペロブスカイト半導体の構造と光物性

○岡 大介¹、中野 智志²、松石 清人¹ (1.筑波大数物、2.物材機構)

[7p-P09-8]

ペロブスカイト太陽電池におけるヨウ素の金属電極表面への移動経路

何 昊遠¹、○田中 仙君¹ (1.近畿大院理工)

[7p-P09-9]

Studying the effect of EDAI passivation on surface defects in triple cation mixed halide perovskite with PEEM

○(D)Prajakta Kokate¹, Yorrick Boeijs², Michael Man¹, Ganbaatar Ulzii², Samuel Stranks², Keshav Dani¹ (1.Okinawa Inst. of Science and Technology, 2.University of Cambridge)

混合ハライドペロブスカイトナノ粒子自己組織化膜における 粒子配列形態に依存した光誘起相分離の制御

Morphology-Dependent Modulation of Photo-Induced Phase Segregation in Self-Assembled Mixed-Halide Perovskite Nanocrystal Films

九大先導研 ○鈴木楓芽, 梶野祐人, 松井信明, 相田裕輝子, 有馬祐介, 玉田薫

Kyushu Univ. °Fuga Suzuki, Yuto Kajino, Nobuaki Matsui, Yukiko Aida, Yusuke Arima, Kaoru Tamada

E-mail: suzuki.fuga@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

鉛ハライドペロブスカイトナノ粒子(LHP NC)は、ほぼ 100%の発光量子収率に加えて、ハライドイオン種によって可視光域全域での発光波長制御が可能であり、そのハライドイオン置換・制御は、異なるハロゲンを持つ LHP NC を溶液中で混合するという簡便な手法により達成される。この混合ハライド NC の応用利用に対して、膜にした際、光照射によりハロゲンの空間分布が変調し発光波長が変化する光誘起相分離現象が報告されており、その制御や機構理解が課題となっている[1]。しかしながら、相分離を引き起こすハロゲン移動が NC 内部もしくは NC 間のどちらで支配的に生じているかといった、NC 構造特有の物理機構については詳細に調べられていない。そこで本研究では、NC 自己組織化を利用した様々な NC 配列構造を持つ混晶 LHP NC 単粒子膜作製を行い、膜構造に起因した光誘起相分離機構の変化について調べた。

本実験では、粒径約 10 nm の CsPbBr₃ 及び CsPbI₃ NC を hot injection 法により合成し、それぞれ良溶媒であるヘキサンを用いた精製を行った。その後、吸光度測定から濃度を調整し、溶液中で二種類の NC を混合することで、任意のハライド比率を持つ混晶 NC を作製した。まず初めに、NC 間でのハロゲン移動が光照射に伴う発光波長変化の主要因であることを確かめるため、CsPbI₃ および混合ハライド NC 自己組織化膜と、NC が完全な孤立した系としてポリメタクリル酸メチル (PMMA)中に NC を分散させた膜構造を作製した。以前の我々の報告から、スピスコート時の NC 濃度を制御することで、粒子の自己組織化によって NC 配列形態を制御可能である[2,3]。本研究でも同様の手法により異なる NC 配列形態を持つ単粒子膜作製を行い、原子間力顕微鏡(AFM)観察により確認した。作製された NC 膜は、光照射に伴う経時的な面発光色および発光スペクトル変化を、蛍光顕微鏡を用いて評価した。

まず、混合ハライド NC 膜、CsPbI₃ NC 膜及び、PMMA への NC 分散膜の光照射(照射光波長: 420 nm、強度 2.00mW/cm²)に伴う面発光イメージングの結果を Fig.1 に示す。この結果から、NC 間でのハライド交換が支配的であることが示唆されたため、NC 膜構造に対する影響をより詳細に調べた。前述したスピスコート法により作製された NC 連続膜とメッシュ構造を示す NC 膜それぞれの AFM 観察結果を Fig.2 挿入図に示す。また、先ほどより強い光照射条件下(140 mW/cm²)における時間経過に伴う発光スペクトル変化(Fig. 2)から NC の配列構造が異なることで、発光波長シフトの速度が変化することが明らかになった。この結果は、予測に反して、NC 配列構造の違いにより隣接粒子数が少なくなることで、発光波長変化を引き起こす NC 内部でのハロゲン組成の変化が急速に生じていることが示唆された。講演では、膜形状に対する系統的な評価から、その起源について詳細に議論する。

[1] Light: Science & Applications. 2022, 11, 262.,[2] ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7, 9095–9105[3] Nanoscale, 2025,17, 8651-8659

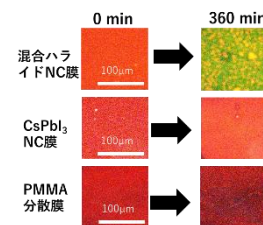


Fig. 1 異なる膜構造での光誘起相分離の発光イメージング結果

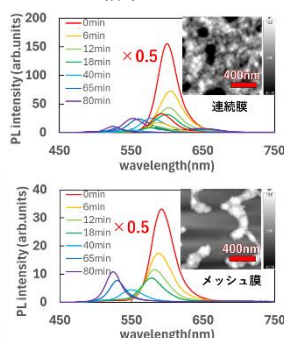


Fig. 2 異なる NC 濃度で作製された混合 NC 膜形態の AFM 観察結果(挿入図)と発光スペクトルの経時変化。上図は NC 連続膜、下図がその 1/4 倍の濃度で作製されたメッシュ形状の NC 膜。

光学冷却を目指した二次元ペロブスカイトの
アンチストークス発光およびポラリトン特性の評価

**Evaluation of Anti-Stokes Photoluminescence and Polariton Properties in a Two-Dimensional
Perovskite toward Optical Cooling**

千葉大院理 ○(M1) 清水 達彦, 山田 泰裕

Chiba Univ. ○Tatsuhiko Shimizu and Yasuhiro Yamada

E-mail:25wm2107@student.gs.chiba-u.jp

強い電子-フォノン相互作用を持つ物質では、フォノン吸収を伴う光吸収過程によって、入射光より高いエネルギーを持つアンチストークス (AS) 発光が生じることがある。試料の発光効率がほぼ 100%に達する場合、AS 発光によって物質内部の熱エネルギーが光として外部に放出され、物質の温度が下がる AS 光学冷却が実現可能となる。我々のグループではハロゲン化金属ペロブスカイト量子ドットで AS 光学冷却に成功したが[1,2]、さらなる冷却のためにはより大体積で高い発光効率を実現する必要がある。そこで我々は、ポラリトンの非局所効果による超高速発光現象に着目した。これは、薄膜試料中の励起子の波動関数が入射光の電磁波形状と一致したときに、試料全体に亘って光と励起子が強く結合したポラリトン状態が形成され、フェムト秒スケールの超高速発光が実現する現象である[3,4]。これによって発光効率の増大が期待される[4]。この効果は LT (縦横) 分裂エネルギーが大きい物質で顕著に表れる。本研究では高い発光効率と強い電子-フォノン相互作用をもつ二次元ペロブスカイト PEA_2PbI_4 (PEA: Phenethylamine) を対象とする。この物質は、実際に AS 発光も観測されており[5]、LT 分裂エネルギーが大きいとも予測される。そこで本研究では PEA_2PbI_4 バルク結晶の LT 分裂エネルギーを始めとするポラリトン特性、および AS 発光特性を定量的に評価し、光学冷却に対する適性を議論することを目的とした。

複数の温度で発光の励起波長依存性を調べたところ、100 K 以上の温度では AS 発光が明瞭に観測された。既に光学冷却が観測されているペロブスカイト量子ドットとは異なり[1]、励起波長によって発光のピークエネルギーが変化した。これは発光再吸収によるものだと考えられる。次に、5 K での単結晶試料の反射スペクトルから LT 分裂エネルギーを約 40 meV と決定した。これは他の半導体と比較しても極めて大きい値である。一方で大きな不均一幅のため、励起子の微細構造分裂は観測されなかった。より高品質な試料の作製が必要である。講演では PEA_2PbI_4 薄膜で実際に超高速発光が観測可能かどうかについても議論する予定である。

本研究は科研費 (25K01649) および千葉大学総合知研究支援プログラムの支援による。

[1] Y. Yamada, et al., Nano Lett. 24, 11255 (2024). [2] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, J. Phys. Chem. Lett. 16, 4496 (2025). [3] M. Ichimiya, et al., Phys. Rev. Lett. 103, 257401 (2009). [4] T. Kinoshita, et al., Phys. Rev. Lett. 122, 157401 (2019). [5] T. Yamada, et al., J. Chem. Phys. 151, 23 (2019).

光電子収量分光における N・P 型 Si スペクトルの収集と解析

The Collection and Analysis of N-type and P-type Si Spectra

in Photoelectron Yield Spectroscopy

NIMS¹, 理研計器² ◯柳生 進二郎¹, 長田 貴弘¹, 中島 嘉之²

NIMS¹, Rikenkeiki² ◯Shinjiro Yagyū¹, Takahiro Nagata¹, 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 (VB) および HOMO レベルに関する情報を提供する手法である。我々はこれまで、PYS の閾値自動解析手法の開発[1]、PYS スペクトルデータベースの構築[2]に取り組んできた。データベースの利活用を促進するためには、基本的な材料のデータ拡充が不可欠である。そこで、基本的な半導体材料である Si について、系統的なスペクトル測定と解析を実施した。Si 試料は N 型と P 型、それぞれ高抵抗 (H) (1K Ω cm 超)、低抵抗 (L) (0.02 Ω cm 未満) の 4 種類 (NH, NL, PH, PL と表記) を用いた。理研計器社製の大気中光電子収量分光装置 (AC-5) およびケルビンプローブ (FAC-2) を用いて、接触電位差 (CPD) を測定した (CPD および PYS の誤差は ± 0.02 eV)。試料はニラコより購入した 4 種類の 2 インチウェハから 12mm 角に切り出し、HF 処理による清浄化前後の試料を評価した。清浄化前後のスペクトルを図に示す。PL 以外の試料では、閾値は近い値を示した。清浄化により、閾値は高エネルギー側へシフトした。清浄化前の試料では、20 回連続測定しても閾値はほぼ一定であったが、清浄化後では、測定回数の増加とともに閾値は低エネルギー側へシフトした。清浄化前後の CPD および PYS 測定結果を表に示す。清浄化前後の試料ともに、CPD の値は PL > NL の関係を示した。一方、PYS では PL < NL となり、CPD とは逆の結果であった。CPD の値は、ドーピングによる電子密度の平衡位置であるフェルミ準位の移動方向と一致している。NH と PH の各測定値に大きな差は見られなかった。PYS は真空準位から VB の電子を測定していると考えられる。表面に存在する SiO₂ などの影響により、真空準位シフトやバンド曲がりが発生し、その影響で P 型の閾値が N 型よりも小さくなったと考えられる。

[1] S. Yagyū, M. Yoshitake, T. Nagata, T. Yasuda, T. Wakahara, Y. Liu, Y. Nakajima, Science and Technology of Advanced Materials: Methods. 5 [1] (2025) 2465257

[2] S. Yagyū, M. Yoshitake, T. Nagata, T. Yasuda, I. Kuwajima, Y. Liu, Y. Nakajima, J. Surface Analysis 29 [3] (2023) 146.

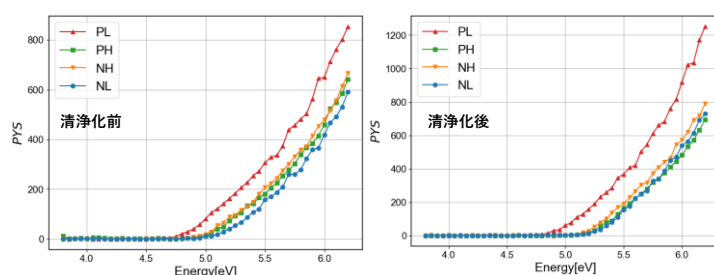


図 清浄化前後の PYS 測定結果

状態	測定	PL	PH	NH	NL
清浄化前	CPD	4.52	4.22	4.28	4.22
	PYS	4.55	4.73	4.71	4.86
清浄化後	CPD	4.67	4.26	4.27	4.23
	PYS	4.71	4.97	5.02	5.06

表 清浄化前後の試料の CPD・PYS 測定結果. CPD は Au(4.9eV) を基準として校正している。

光電子収量分光 (PYS) データのオープン化と ARIM データ基盤を介したデータセットの整備

Open Access of Photoelectron Yield Spectroscopy (PYS) Data and Dataset Development via ARIM Data Infrastructure

NIMS¹, 理研計器² ○柳生 進二郎¹, 長田 貴弘¹, 安田 剛¹, 柳田 真利¹,
松波 成行¹, 桑田 武¹, 中島 嘉之²

NIMS¹, Rikenkeiki² ○Shinjiro Yagyu¹, Takahiro Nagata¹, Takeshi Yasuda¹, Masatoshi Yanagida¹,
Shigeyuki Matsunami¹, Takeshi Kuwada¹, 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有機半導体材料の HOMO レベル測定に用いられる分析手法であり、電極材料、透明導電性材料、有機 EL 材料、有機太陽電池材料等の評価に広く適用されている。我々はこれまで PYS 閾値の自動解析手法開発[1]およびスペクトルデータベース構築[2]を行ってきたが、データ保存・永続性・利活用に関するインフラは不十分であった。

物質・材料研究機構では実験データの効率的な収集と蓄積を目的としたデータ構造化基盤 (RDE) を整備している。また、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ事業 (ARIM)」では、設備共用により創出されるデータを RDE により機械可読性の高い構造化形式で収集・蓄積し、「ARIM データポータル」を通じて第三者へのデータ共用を推進している。ARIM では共用機器データのみならず、データ登録約款同意により非共用機器データも登録・共用可能である。

本検討では ARIM-RDE のデータ構造化形式に沿って、PYS のデータ登録と構造化を行った。本形式では測定データおよび既存メタデータ[2]に加え、構造ファイル (MOL・CIF ファイル) も扱える設計とした。加えて、従来煩雑であった PYS 閾値の手動解析に対し、本システムは自動解析アルゴリズムを実装し、データ登録と同時に解析を実行する。構造化データに加え、これら一連の解析されたデータ群 (データセット) には DOI を付与し、利用者は ARIM ポータルサイトを通じて閲覧・ダウンロード・引用を可能とする予定である。

[1] S. Yagyu, M. Yoshitake, T. Nagata, T. Yasuda, T. Wakahara, Y. Liu, Y. Nakajima, Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods. 5 [1] (2025) 2465257

[2] S. Yagyu, M. Yoshitake, T. Nagata, T. Yasuda, I. Kuwajima, Y. Liu, Y. Nakajima, J. Surface Analysis 29 [3] (2023) 146.

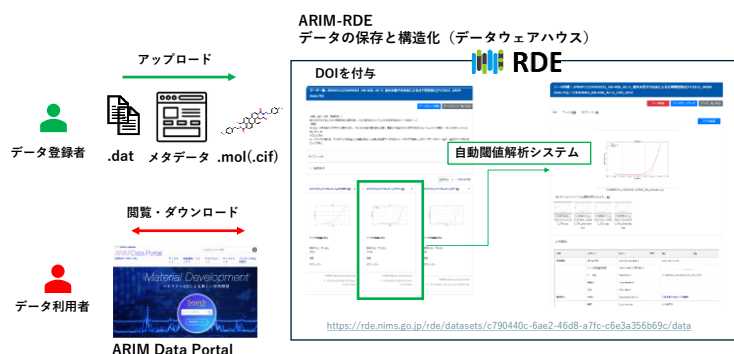


図 データの登録・データ構造化・データ利用の概略図

CsPb(Br_{0.42}Cl_{0.58})₃ 膜の水分吸着処理による特性改善

Improvement of CsPb(Br_{0.42}Cl_{0.58})₃ film quality using water absorbing treatment

東京科学大学工学院, °入江真優, 五井 響平, 渡邊 篤人, 宮島 晋介

School of Engineering, Science Tokyo, °Mayu Irie, Kyohei Goi, Atsuto Watanabe, Shinsuke Miyajima

E-mail: irie.m.5b18@m.isct.ac.jp

1. 研究背景

ワイヤレス給電技術の 1 つである光無線給電(OWPT)では, 理論的に高い変換効率が期待され, 水中給電にも適した青色光源 (波長約 450 nm) の利用が検討されている. この波長域の光源は近年著しく発展しているが, それに対応する受光器の研究開発は遅れており, 光吸収層材料としてバンドギャップ約 2.7 eV を有する高性能な受光器の開発が急務である. 先行研究では, CsPb(Br_{0.42}Cl_{0.58})₃ がバンドギャップ 2.65 eV を有し, 良好な光学的・電気的特性を示すことが報告されているが, 高品質な CsPb(Br_{0.42}Cl_{0.58})₃ 膜を再現性良く形成する手法は確立されていない. そこで本研究では CsPb(Br_{0.42}Cl_{0.58})₃ への水分吸着処理の効果について検討した.

2. 実験方法

CsPb(Br_{0.42}Cl_{0.58})₃ 薄膜はメカノケミカル法により合成 (原料: CsBr₂, PbBr₂, PbCl₂) した CsPb(Br_{0.42}Cl_{0.58})₃ 粉末を真空蒸着することにより形成した. 基板は Eagle-XG ガラスである. 蒸着時のるつぼ温度は 500°C である. 膜厚 500 nm 程度の薄膜は 5 分間程度で形成可能である. 蒸着後, 窒素雰囲気中で 300°C, 3 分間の熱処理を行ったのち, Au コプラナ電極 (ギャップ 0.2 mm, 幅 3 mm) を蒸着して光導電率測定を行い, キャリア拡散長を算出した. 次に, 薄膜を IPA に一定時間浸漬することにより水分吸着処理を行い, 再度光導電

率測定を行うことで, 水分吸着処理の影響を検討した.

実験結果

Fig.1 にキャリア拡散長の浸漬時間依存性を示す. wf129, 130, 131 は同条件で蒸着した異なるサンプルである. IPA に浸漬することで全体的に拡散長が向上していることが明らかである. これは IPA 中に微量に含まれる水分が膜に影響を与えたものと推測される. 一方で, 拡散長向上に必要な浸漬時間には大きなばらつきがみられた. これは, 各試料に用いた IPA が開栓からの時間が異なり, 含有水分量に差があった可能性を示唆している. 今後は, より精密なプロセス制御が必要と考えられる.

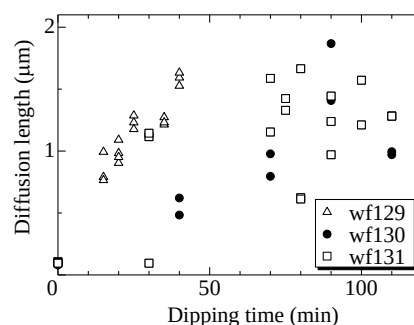


Fig.1 Influence of IPA dipping time on carrier diffusion length.

【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

ハロゲン化ゲルマニウムペロブスカイト化合物の構造と電子物性

Structure and electronic properties of germanium halide perovskite compounds

法政大院理工研¹ 法政大生命科学², 法政大マイナ・ナノ研³, [○](M2) 初見 孝稀¹, 見附 孝一郎³,
金沢 育三³, 緒方 啓典¹²³

Grad. Sch. Sci. and Engin., Hosei Univ.¹ Dept. Chem. Sci. and Technol., Hosei Univ.²,

Research Center for Micro-Nano Technol., Hosei Univ.³, [○]Yoshiki Hatsumi¹ and Hironori Ogata¹²³

E-mail: hogata@hosei.ac.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物は、高いキャリア移動度、長いキャリア拡散長、優れた欠陥耐性を備える両極性半導体であり、太陽電池や LED などのオプトエレクトロニクス材料として期待されている。しかし、これらは毒性の高い Pb を主原料としているため、Pb を含まない新しい金属ペロブスカイト半導体材料の開発が求められている。Pb と同じ第 14 族元素である Ge は豊富に存在する金属であり、毒性も低いことから、Pb の代替候補の一つと考えられている。ハロゲン化ゲルマニウムペロブスカイト化合物半導体については、これまで CsGeI₃、MAGeI₃ (MA: メチルアンモニウム)、FAGeI₃ (FA: ホルムアミジニウム) がそれぞれ 1.6、1.9、2.2 eV のバンドギャップエネルギーを持つことが報告されている^[1]。また、これらの化合物では、第一原理計算により構造的な歪みによって強誘電性が生じることが報告され、自発分極とキャリア輸送特性の関係が示唆されている^[2]。一方、試料の安定性や溶解性の課題から実験的研究は限られており、これらのを裏付ける実験的知見は未だ十分ではない。

我々は、ハロゲン化ゲルマニウムペロブスカイト化合物半導体の基礎物性を実験的に明らかにすることを目的とし、研究を行っている。前回の講演では、MAGeI₃単結晶を合成し、その結晶構造と異方的電子物性の相関について報告を行った^[3]。本講演では、同様の結晶構造を有するハロゲン化ゲルマニウムペロブスカイト化合物を作製し、結晶構造および局所的な GeX₆八面体格子歪みがキャリア輸送特性に与える影響について検討を行った。

詳細な結果については当日発表する。

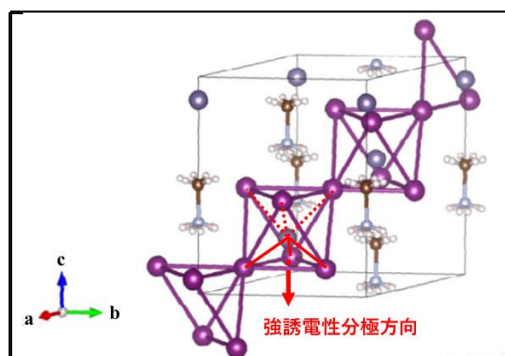


Fig.1. Crystal structure of MAGeI₃.

[1] Shiyu Yue, Scott C. McGuire, Hanfei Yan, Yong S. Chu, Mircea Cotlet, Xiao Tong, Stanislaus S. Wong, *ACS Omega* 2019, 4, 18219–18233.

[2] Yu-Qing Zhao, Biao Liu, Zhuo-Liang Yu, JianMin Ma, Qiang Wan, Peng-bin He, Meng-Qiu Cai, *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 5356–5364.

[3] 初見 孝稀, 緒方 啓典, 第72回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集(14p-P08-22)

高圧下における Te 系有機無機複合型空孔秩序ダブルペロブスカイト半導体の構造と光物性 Structures and optical properties of Te-based organic-inorganic hybrid vacancy-ordered double perovskite semiconductors under high pressure

筑波大数物¹、物材機構² ○(M2) 岡大介¹、中野智志²、松石清人¹

Univ. of Tsukuba¹, National Institute for Materials Science², ○ D. Oka¹, S. Nakano², K. Matsuishi¹

E-mail: s2420340@u.tsukuba.ac.jp

有機無機複合型ペロブスカイト半導体は太陽電池材料などへの応用が期待され、高い変換効率を示すが、Pb を含んでいるため環境への影響が懸念されている。そこで本研究では Pb 系の代わりに 4 価カチオンを用いた空孔秩序ダブルペロブスカイト半導体に注目した。この半導体は環境負荷が低く、大気中で安定であるため太陽電池などに応用が期待されているが、その基礎物性は明らかになっていない。特に、有機分子の回転・配向状態の変化によって構造物性や光・電子物性がどのように変化するかは興味深い。そこで本研究では間接遷移型半導体である MA_2TeBr_6 と FA_2TeBr_6 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{FA} = \text{CH}(\text{NH}_2)_2$) に注目し、圧力を印加することで有機分子 (MA, FA) の回転・配向状態を変化させ、無機八面体構造に及ぼす影響を調べた。また、A サイトの分子の違いによって生じる八面体の収縮挙動および光学特性の変化を検討した。さらに、高圧下における収縮挙動と光学特性を Pb 系と比較することで空孔を持つことによる影響を議論した。

水熱合成法により単結晶試料を作製した。高圧実験では圧力発生装置としてダイヤモンドアンビルセル、圧力媒体としてヘリウムを用いた。

高圧粉末 X 線回折測定 (XRD) から、両物質で相転移圧力に違いがあることが分かった (Fig. 1)。また、体積対圧力のプロット (Fig. 2) に状態方程式をフィッティングすることにより、体積弾性率が MA_2TeBr_6 では 11.4 GPa、 FA_2TeBr_6 では 12.7 GPa と求まり、 MA_2TeBr_6 がより収縮しやすいことが分かった。これらの値は MAPbBr_3 の体積弾性率 [1] よりも小さく、空孔の存在によるものだと考えられる。常圧下における単結晶のラマン散乱測定 (Fig. 3) から MA_2TeBr_6 より FA_2TeBr_6 の方が高波数側にピークが位置していることが分かった。XRD 測定から FA_2TeBr_6 の方が Te-Br 結合が短いことが分かっており、このラマン散乱の結果は Te-Br 結合が FA_2TeBr_6 では MA_2TeBr_6 よりも強くなっていることに起因している。一方、常圧下での単結晶の光透過測定 (Fig. 4) からは両物質のバンドギャップはほとんど変わらないことが分かった。

講演では圧力印加による電子状態の変化とそれに伴う構造の変化についても議論する。

[1] A. Liang et al., J. Am. Chem. Soc. 144 (2022) 20099–20108.

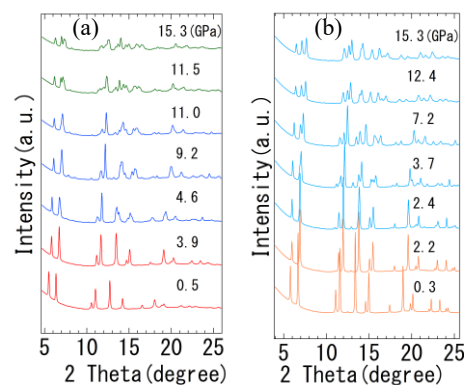


Fig. 1 XRD diffraction patterns of (a) MA_2TeBr_6 and (b) FA_2TeBr_6 in pressurization process.

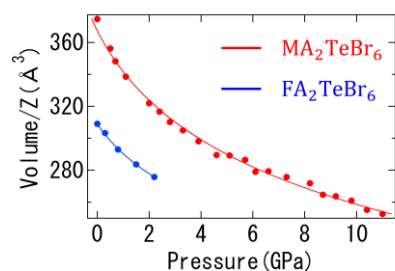


Fig. 2 Volume changes of MA_2TeBr_6 (red) and FA_2TeBr_6 (blue) as a function of pressure.

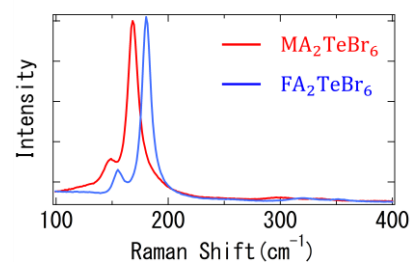


Fig. 3 Raman scattering spectra of MA_2TeBr_6 (red) and FA_2TeBr_6 (blue) (100~400 cm^{-1}).

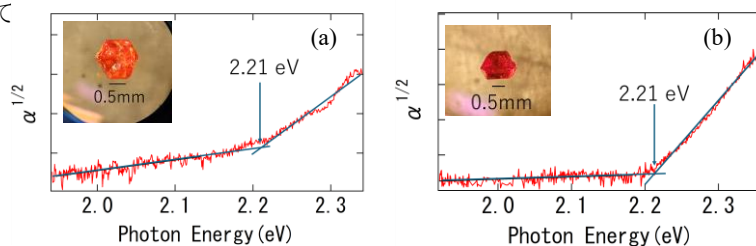


Fig. 4 Tauc plots of (a) MA_2TeBr_6 and (b) FA_2TeBr_6 .

ペロブスカイト太陽電池におけるヨウ素の金属電極表面への移動経路

Study of the Iodine Migration Path to the Metal Electrode in Perovskite Solar Cells

近畿大院理工, 何 昊遠, °田中 仙君

Kindai Univ., He Haoyuan, °Senku Tanaka

E-mail: senku@emat.kindai.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池において、素子内でのヨウ素の移動は太陽電池の動作の不安定性の要因の一つである。その中で、ヨウ素の拡散による電極劣化は、ペロブスカイト太陽電池研究の初期から指摘されており、様々な検討がなされている。我々も、比較的高品質なペロブスカイト膜が形成される真空蒸着法においても、ヨウ素の移動が起こり、上部電極と電荷輸送層界面に偏析することを示した[1]。一方で、実際の素子の劣化は電極周辺部から起こることが多く、ヨウ素がどのような移動経路をたどって電極の劣化を引き起こしているのかは不明な点も多かった。そこで本研究では、電極表面及び電極と電荷輸送層の界面におけるヨウ素の分布の様子を、X線光電子分光法(XPS)を用いて詳細に調べ、ヨウ素の移動経路について考察した。

本実験では、ペロブスカイト層にはウェットプロセスで作製した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を用いた。素子構造は pin 型と nip 型の両方について調査した。上部電荷輸送層として、pin 型では PCBM と BCP の積層膜、nip 型では Spiro-OMeTAD 膜をそれぞれ用いた。上部電極には銀を用い、作製直後、太陽電池特性測定後、および低真空下で保管したあとの電極表面および電荷輸送層表面を、XPS を用いて測定した。また、テープを用いた剥離法により、上部電極を剥離することで電荷輸送層/電極界面の様子についても検討を行った (Fig. 1 左)。

作製直後に電極表面と電荷輸送層表面を XPS で測定したところ、微量 (元素存在比 1 % 以下) ながらヨウ素による信号が検出された。また、作製した太陽電池の初期エネルギー変換効率は 7~14% と幅があった。微量のヨウ素は pin 型と nip 型の両方で検出されており、電極の蒸着中もしくは蒸着後に意図しない形で電極表面がヨウ化物もしくはヨウ素雰囲気暴露されている可能性があった。また、この素子を暗所・室温・低真空下で 1 週間保管したのち、再度 XPS で測定したところ、銀電極表面におけるヨウ素存在比が 10% 程度まで増加していた。興味深いことに、表面でのヨウ素存在比は 10% 程度であるが、この電極を剥離した電荷輸送層/電極界面におけるヨウ素の信号強度は 10 分の 1 程度であった。(Fig. 1 右) このことは、銀電極表面に存在しているヨウ素は、内部からの拡散によるものではなく、銀で覆われていない部分からヨウ素もしくはヨウ化物が放出され、それが銀電極表面に再吸着している可能性を示唆している。これは Kato らが nip 型の正孔輸送層である Spiro-OMeTAD のピンホールからのヨウ化物の拡散として指摘していること[2]と一致しているが、pin 型の PCBM/BCP 層でも同様の現象が生じていること示している。また、本実験の条件では、この再吸着による体積速度が、太陽電池内部でのヨウ素拡散による電極/電荷輸送層界面への偏析速度よりも速いことも示唆された。

[1] S. Tanaka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 63 (2024) 118003..

[2] Y. Kato *et al.*, Adv. Mater. Interfaces, 2 (2015) 1500195.

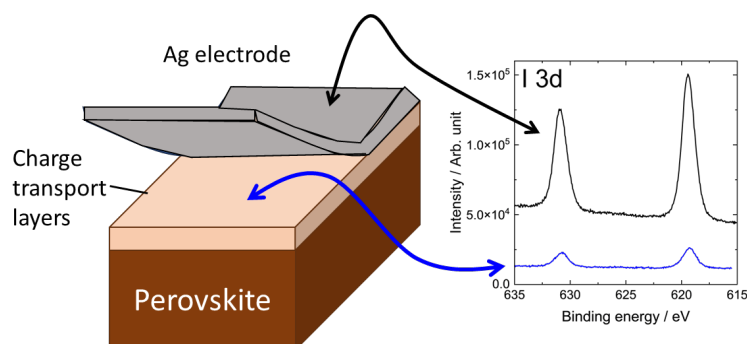


Fig.1. Schematic diagram of XPS measurement region of perovskite solar cell (left) and respective I 3d spectra at each point (right).

Studying the effect of EDAI passivation on surface defects in triple cation mixed halide perovskite with PEEM

Abstract

Nanoscale defects in photovoltaic materials can significantly impact solar cell performances, and yet their small size and location at buried interfaces make them challenging to study. A nanoscale imaging technique capable of identifying different types of defect and assessing their impacts to device performance is highly desirable. Photoemission electron microscopy (PEEM) with low energy photons could provide the necessary resolution for such investigations. In this paper, we demonstrate the use of PEEM and photoemission spectroscopy techniques to investigate defects in perovskite films and evaluate the effect of EDAI surface passivation, one of the well-studied passivation techniques that is known to reduce open-circuit voltage losses and enhance power conversion efficiency. Photoemission spectra show that mid-gap defects are spatially distributed similarly in both passivated and unpassivated samples but exhibit significantly reduced photoemission intensity after passivation, indicating effective defect passivation. This reduction suggests that EDAI mitigates recombination losses, potentially improving device stability and efficiency. Additionally, we observe that these defects are active hole traps. Given the extreme sensitivity of perovskite to light exposure and the inherently low hole trapping signal (<5%), we outline the methodology for extracting this very weak signal.

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): 12.8 特定テーマ: 有機無機ハイブリッドペロブスカイトの光電物性・デバイス作製・構造制御

[9p-N305-1~15] 12.8 特定テーマ: 有機無機ハイブリッドペロブスカイトの光電物性・デバイス作製・構造制御

[9p-N305-1]

CsPbBr₃ペロブスカイトナノ結晶のフレキシブルX線検出器への応用

○柳橋 健人¹、大音 隆男²、藤本 裕³、越水 正典⁴、千葉 貴之¹ (1.山形大院有機、2.山形大院理工、3.東北大院工、4.静岡大電子研)

[9p-N305-2]

駆動温度制御による波長変換ペロブスカイトナノ結晶LEDの長寿命化

○阿部 峻也¹、横田 大輔¹、齋藤 心護¹、阿部 遥²、柳橋 健人²、上條 蓮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)

[9p-N305-3]

一次元らせん構造を有するPb(II)/Bi(III)/Te(IV)系ペロブスカイト薄膜デバイスの円偏光検出特性

○(M2)鈴木 ひかり¹、中村 大輝¹、石井 あゆみ¹ (1.早大院先進理工)

[9p-N305-4]

ペロブスカイトナノ結晶マトリックスを基盤とする電荷移動錯体光機能材料の創製

○濱津 葵¹、服部 秀生²、松井 淳¹、江部 日南子¹ (1.山大理、2.山形大院理工)

[9p-N305-5]

ペロブスカイト三重項増感システムを用いたピレン室温リン光の実現

○江部 日南子¹、服部 秀生²、松井 淳¹ (1.山形大理、2.山形大院理工)

[9p-N305-6]

ハロゲン混晶ペロブスカイトの相分離挙動：
熱駆動およびキャリア駆動バイノーダル曲線の決定

○(M2)亀山 尚宜¹、野村 晃陽¹、柴山 直之²、山田 泰裕¹ (1.千葉大院理、2.桐蔭横浜大学)

[9p-N305-7]

ポリメタクリレートマトリックスを用いたペロブスカイトナノ結晶の水応答型クロミズムの実現

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

[9p-N305-8]

配位子デザインに基づくペロブスカイトナノ結晶の包括的不働態化

○木村 汰勢¹、大山 祐愛¹、平島 駿¹、浅倉 聡²、増原 陽人^{1,3} (1.山形大院理工、2.伊勢化学、3.山形大院有機シスセ)

[9p-N305-9]

スズ系ペロブスカイトCsSnBr₃バルク結晶の成膜とLED応用

○上條 蓮¹、柿崎 紗那¹、溝口 翔希¹、千葉 貴之¹ (1.山形大院有機)

[9p-N305-10]

異種ハライドペロブスカイトナノ粒子積層膜における発光強度変化とハライドイオン交換反応

○松井 信明¹、梶野 祐人¹、相田 裕輝子¹、有馬 祐介¹、玉田 薫¹ (1.九大先導研)

[9p-N305-11]

高い水平配向秩序を指向した青色発光ペロブスカイトナノ結晶の結晶形態制御

○(D)大下 直晃¹、後藤 真¹、浅倉 聡²、柏木 幹文³、増原 陽人^{1,4} (1.山形大院理工、2.伊勢化学、3.日本ゼオン、4.山形大有機材料シスセ)

[9p-N305-12]

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 II

○(M2)宮澤 隆之介¹、鎮目 邦彦¹、濱中 泰¹、葛谷 俊博² (1.名工大院、2.室蘭工大)

[9p-N305-13]

赤外反射吸収分光法によるペロブスカイト太陽電池用正孔回収単分子膜材料の構造解析

○松田 大¹、塩谷 暢貴¹、チョン ミンアン¹、若宮 淳志¹、長谷川 健¹ (1.京大化研)

[9p-N305-14]

両性イオンリガンドを用いた無機ハロゲン化スズペロブスカイト量子ドットの合成と光励起キャリアダイナミクスの解析

○(M2)海野 弘貴¹、李 玉¹、早瀬 修二¹、沈 青¹ (1.電通大基盤理工)

[9p-N305-15]

全無機ペロブスカイト型半導体混晶 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ の格子定数と熱膨張係数の組成依存性

○浅原 礼旺¹、横溝 恵子²、堀 顕子²、五月女 真人³、近藤 高志^{1,3} (1.東大工、2.芝浦工大、3.東大先端研)

CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶のフレキシブル X 線検出器への応用Flexible X-ray Detectors Based on CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals○柳橋 健人¹、大音 隆男²、藤本 裕³、越水 正典⁴、千葉 貴之¹

(1. 山形大院有機、2. 山形大院理工、3. 東北大院工、4. 静岡大電子研)

○Kento Yanagihashi¹, Takao Oto², Yutaka Fujimoto³, Masanori Koshimizu⁴, Takayuki Chiba¹

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ., 2. Grad. Schl. of Sci. Eng., Yamagata Univ.

3. Grad. Schl. of Eng., Tohoku Univ., 4. Res. Inst. of Elec., Shizuoka Univ.)

Email: T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】

ペロブスカイトナノ結晶は、その容易な溶液加工性と、優れた光吸収および発光特性を有することから、光電子デバイスへの応用が期待されている。X 線検出器の高性能化には、X 線吸収効率を高めるための厚膜化と配位子由来の絶縁性による電気特性の低下とのトレードオフを両立する技術の確立が重要である。本研究では、ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物 (DDAB) と 1,12-ジアミノドデカン (DAD) の二つの配位子を用いてナノ結晶間を架橋し、溶媒耐性を大幅に向上させた。さらに、良溶媒であるオクタンによる洗浄により、過剰な配位子の除去を行い、光学特性を維持しながら電気的特性を向上させた。この手法を用いて、高い X 線感度と低い暗電流を持つフレキシブル X 線検出器を開発した。

【実験方法・実験結果】

緑色発光を示す CsPbBr₃ ナノ結晶をホットインジェクション法により合成した。合成後、臭化鉛 (PbBr₂) と DDAB のトルエン溶液を添加し、配位子交換を実施した^[1]。反応後の溶液は、再沈殿法と遠心分離により精製し、非極性溶媒に分散させた。次に、ナノ結晶 (30 mg/mL) に対して、架橋性配位子である DAD (60 mM) を 5vol% 添加し、スピンコート法により成膜した (Fig. 1a)。未処理のナノ結晶では DAD 添加後に凝集が確認されたが、DDAB/PbBr₂ 処理後のナノ結晶は凝集が抑制され、高い分散安定性を示した。オクタンによるリンス前後で UV-vis スペクトルの吸光度が一致し、同等の発光量子収率を示したことから、発光特性を維持したナノ結晶間の架橋による溶媒耐性の向上が示唆された。次に、DAD を添加した架橋型 CsPbBr₃ ナノ結晶を用いてデバイスを作製した。オクタンリンス処理により過剰な配位子が除去されることで、X 線照射時の光電流が大幅に増加し、高い X 線感度が得られた (Fig. 1b)。また、同一構造のデバイスは、フレキシブルな緑色発光 LED および光検出器としても駆動した。いずれもリンス処理による配位子除去の効果が確認され、本手法の多機能性が示された。デバイス特性に関する詳細は当日報告する。

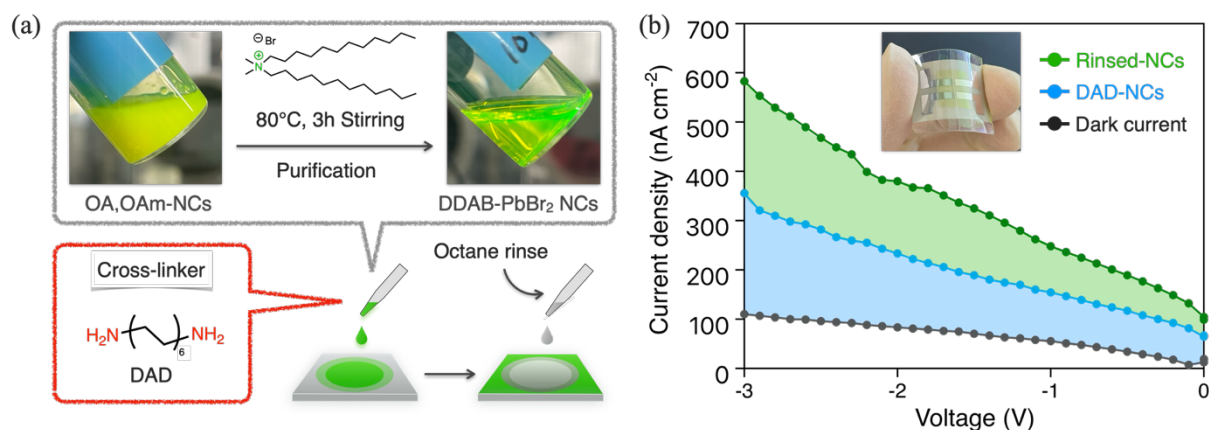


Fig. 1. (a) Ligand Exchange and Crosslinking Methods (b) Device Characteristics of X-ray Detectors

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費(25K01615)、NEDO 若サポの支援を受けて行なわれた。

[1] T.Chiba et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 45574-45581

駆動温度制御による波長変換ペロブスカイトナノ結晶 LED の長寿命化 Longer device lifetime of wavelength-conversion-type perovskite nanocrystal LEDs by controlling operating temperature

山形大院理工¹, 山形大院有機²

○阿部峻也¹, 横田大輔¹, 齋藤心護¹, 阿部遥², 柳橋健人², 上條蓮², 千葉貴之², 大音隆男¹

Yamagata Univ.^{1,2}, S. Abe¹, D. Yokota¹, S. Saito¹, H. Abe, K. Yanagihashi, R. Kamijo,

T. Chiba², and T. Oto¹

E-mail: T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp, t-oto@yz.yamagata-u.ac.jp

鉛ハライドペロブスカイト[CsPbX₃ (X = Cl, Br, I)]は可視光全域で発光可能であるため、マイクロ LED ディスプレイへの応用が期待されているが、高輝度化や高安定化に課題がある。この問題を解決するため、本研究グループでは化学的に安定な青色 InGaN 系 LED と緑・赤色 CsPbX₃ ナノ結晶(NC)を組み合わせた波長変換素子の研究を推進している。赤色 LED に関してはこれまでに 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、表面再結合を抑制すると同時に素子半減寿命 LT₅₀ を 100 時間程度まで向上することを成功した[1]。しかし、ポリマーおよび CsPbI₃ NC の熱伝導率が低く、また波長変換に伴うストークスロスによって、CsPbI₃ NC 膜には熱が蓄積されて劣化が加速化されている懸念がある。本研究では、より長い LT₅₀ を達成するために、波長変換型 LED の温度を制御して発光特性を評価する測定系を構築した。実際に、デバイス駆動温度の制御により、CsPbI₃ NC の劣化が大幅に抑制され、LT₅₀ = 1500 h を達成した。

図 1 に構築した安定性評価システムの模式図を示す。ペルチエ素子を用いて銅板の温度を一定に制御し、銅板上に固定した青色 LED に 1 mA の電流を注入して CsPbI₃ NC を光励起し、積分球で発光の時間発展を評価した。図 2 に LED の温度制御の有無による CsPbI₃ NC の発光強度の時間発展の比較結果を示す。なお、破線は発光減衰の近似直線を示しており、この傾きから LT₅₀ を推測した。LED の温度を制御しなかった場合は LT₅₀ ~ 103 h であったが、LED を銅板上に固定した場合は LT₅₀ ~ 560 h と長くなり、さらに LED の温度を制御することで LT₅₀ ~ 1500 h まで長寿命化することに成功した。以上の結果から、CsPbI₃ NC の発光に伴う熱の蓄積が CsPbI₃ NC の劣化に大きな影響を与えたことが明らかになった。詳細は当日に報告する。

謝辞: 本研究は、TI-FRIS, YU-COE, JSPS 科研費(#23K03936)の支援を受けて行なわれた。

[1] D. Yokota, ..., T. Chiba, T. Oto, Appl. Phys. Lett. **125**, 133502 (2024).

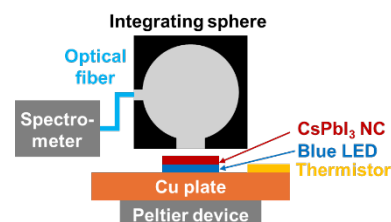


Fig. 1: Schematic image of optical evaluation system under temperature control.

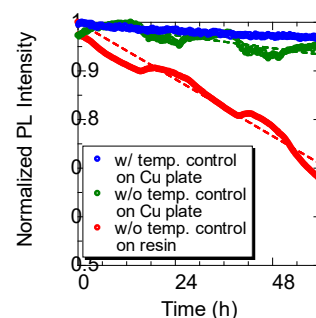


Fig. 2: Time evolution of PL intensity in CsPbI₃ NCs.

一次元らせん構造を有する Pb(II)/Bi(III)/Te(IV) 系 ペロブスカイト薄膜デバイスの円偏光検出特性

Circularly Polarized Light Detection of Pb(II)/Bi(III)/Te(IV)-based Perovskite Thin Film Device with One-dimensional Helical Structure

早大院先進理工¹ ○(M2) 鈴木 ひかり¹, (M1) 中村 大輝¹, 石井あゆみ¹

Waseda Univ.¹, [○]Hikari Suzuki¹, Daiki Nakamura¹, Ayumi Ishii¹

E-mail: ayumi.i@waseda.jp

円偏光の検出は、物体の複屈折や応力の可視化を可能とする技術として近年注目を集めている。本研究ではこれまでに、有機キラル分子とハロゲン化鉛を融合した一次元らせん構造を有する薄膜デバイスを構築し、紫外光領域における円偏光の直接検出に成功している[1]。この特異的な円偏光検出特性は、有機キラル分子によって誘起された構造全体のキラリティ（空間反転対称性の破れ）と重原子に由来する強いスピン軌道相互作用に起因する[2]。本研究では、一次元らせん構造の形成による空間反転対称性が破れとスピンの寄与する光電磁物性を利用し、可視光領域における高感度な円偏光検出の実現を目指す。本発表では、Pb(II)、Bi(III)および Te(IV)を用いて作製した一次元らせん構造を有する薄膜デバイスの特異的な光・電気的特性について報告する。

有機キラル分子には、*R*-(+)-および *S*-(-)-(1-ナフチル)エチルアミン (*R* or *S*-NEA⁺) を使い、PbI₂、BiI₃ あるいは TeI₄ とともにジメチルホルムアミドに溶解し、スピンコート法により結晶薄膜を作製した。PbI₂ は、*R* (or *S*)-NEA⁺と反応し、[PbI₆]⁴⁻の八面体構造が面を共有し連結した一次元らせん構造 ((*R* (or *S*)-NEA)PbI₃) を形成する (Fig. 1)。この構造は空間反転対称性の破れたキラルな空間群 *P*2₁2₁2₁に属し、有機キラル分子の立体配置 (*R* または *S*) に応じて一次元鎖のらせん方向が反転し、400 nm 付近に逆符号の強い円偏光二色性 (CD) 信号を示す (*g*_{CD} = 0.08)。これらの薄膜を受光層として用いた光電変換デバイスは、左右円偏光に対し高い消光比の光電流応答を示し、500%を超える光電流増幅率が得られた。この結果は、円偏光照射によるスピン偏極状態の形成が、光電流の増加に寄与していることを示唆するものである。Bi(III)を用いた場合も同様に、空間群 *P*2₁2₁2₁ の一次元らせん構造が形成され、Bi の 6p 軌道由来の伝導バンドの形成により、CD 信号が可視光領域へシフトした。その結果、Bi 系薄膜デバイスでは紫外から可視光領域にわたる広範囲で円偏光検出が可能となった。さらに Te(IV)を用いた場合では、キラルかつ極性の空間群 *P*2₁に属する一次元構造が得られた (Fig. 1)。この極性構造の形成により、単結晶において 10 V を超えるバルク光起電力効果が観測された。

[1] A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.*, **2020**, 6, eabd3274.

[2] A. Ishii, H. Suzuki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202424391.

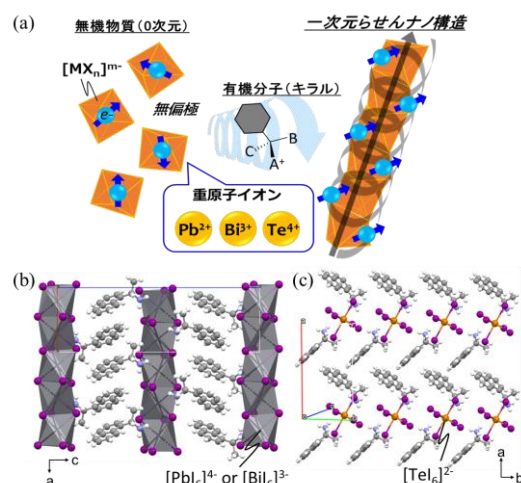


Fig. 1 (a) Formation of 1D helical perovskite and the single crystal structure of (b) (S-NEA)PbI₃ and (c) (S-NEA)₂TeI₆.

ペロブスカイトナノ結晶マトリックスを基盤とする 電荷移動錯体光機能材料の創製

Fabrication of Charge Transfer Complex-Based Photofunctional Materials Using Perovskite Nanocrystal Matrix

山形大理¹, 山形大学院理工², [○](B)濱津葵¹, 服部秀生², 松井淳¹, 江部日南子¹

Yamagata Univ.¹, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.²

[○]Aoi Hamatsu¹, Shusei Hattori², Jun Matsui¹, Hinako Ebe¹

E-mail: s221337@st.yamagata-u.ac.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) をエネルギードナー、機能性有機分子をエネルギーアクセプターとした有機-無機ハイブリッド光機能材料は効率的な光エネルギー変換を志向した新たな材料設計戦略として注目を集めている^[1]。PNC は、優れた光吸収特性と電荷輸送性を有し、エネルギー移動・電荷移動を介して分子の励起状態や光伝導特性を制御することができる。さらに、ハロゲン組成比率の調整により、励起準位を自在に制御でき、さまざまな有機アクセプターとの組み合わせが可能である。我々はこれまでに、PNC を三重項増感マトリックスとしたピレン-PNC 複合膜を作製し、物理吸着界面を介した三重項エネルギー移動により、室温リン光の発現に成功した^[2]。これは、PNC の高い光吸収特性と成膜性に起因する。そこで本研究では、新規有機アクセプター材料として有機電荷移動 (CT) 錯体を導入し、CT-PNC 複合材料の創製とその光機能特性の評価を行った。CT 錯体は、電子ドナーおよびアクセプター分子からなる有機共結晶で、分子設計によりエネルギー準位を制御することができ、発光性、導電性、強誘電性などの特異的な材料物性を示す^[3]。今回得られた CT-PNC 複合膜について光学特性評価を実施し、CT-PNC 界面におけるエネルギー・電荷移動挙動を解析した。

CT-PNC 複合膜は、CT-PNC 前駆体溶液を用いた一段階スピコート法により作製した。前駆体溶液は、PNC 前駆体 (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) および電子ドナー分子のピレン、電子アクセプター分子の 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (TCNB) を DMF に溶解させ、スピコートにより石英基板上に成膜し、CT-PNC 複合膜を得た。

CT-PNC 複合膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察より、ワイヤー状の CT 結晶が PNC マトリックス内に均一に分散した微細構造膜の形成が確認された (Fig. 1(a))。PL スペクトルより CT 導入前の PNC 膜は、バルク PNC に由来する緑色発光 (発光波長 535 nm) が観測され、CT 導入により約 96% の消光を示した。また、CT 錯体に由来する黄色発光が 550 nm-650 nm の領域に新たに出現した (Fig. 1(b))。さらに、PNC 発光の PL 寿命は、CT 導入により明確な短寿命化を示し、非放射失活経路の形成が示唆された (Fig. 1(c))。PNC の消光機構には、表面欠陥の生成またはエネルギー・電荷移動が関与していると考えられる。そこで、CT-PNC 複合膜に対し CT 錯体のみを酢酸エチルにより除去し、PNC の発光特性を観察した。CT 錯体溶解後の PNC 発光は CT 錯体導入前と同程度まで回復を示した。これより、PNC 発光が CT 錯体へのエネルギーまたは電荷移動により、消光されたと考えられる。当日は、これらのエネルギー・電荷移動機構について報告する。

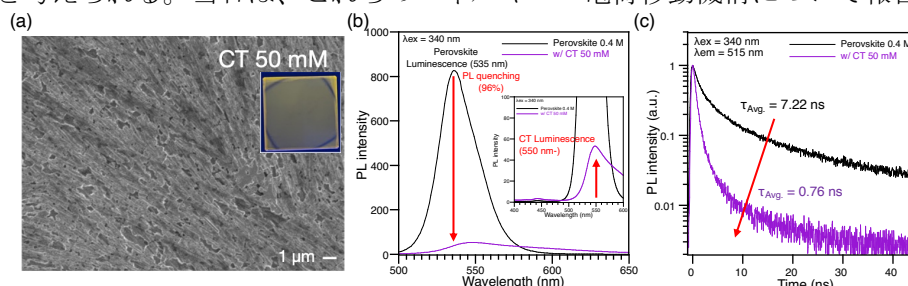


Fig. 1. (a) SEM, (b) PL, (c) PL decay spectra of CT-PNC composite films.

参考文献 [1] J. Chakkamalayath et al., *ACS Photonics* 2024, **11**, 1821-1831. [2] H. Ebe et al., *ChemRxiv*, preprint, DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-z2hcb. [3] J. Han et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **131**, 7087-7093 (2019).

ペロブスカイト三重項増感システムを用いたピレン室温リン光の実現

Perovskite Triplet Sensitization System

for Room-Temperature Phosphorescence of Pyrene

山形大理¹, 山形大院理工² ○江部 日南子¹, 服部 秀生², 松井 淳¹Faculty of Science¹, Graduate School of Science and Engineering², Yamagata Univ.,○Hinako Ebe¹, Shusei Hattori², Jun Matsui¹,

E-mail: hinako_ebe@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

有機分子の三重項励起状態は、禁制遷移に由来する長寿命な励起子寿命により、リン光 LED、三重項-三重項消滅型アップコンバージョン、光化学反応などへ応用されてきた。^[1] 一方、単一の有機分子は、低い振動子強度およびスピン軌道相互作用の弱さに起因して三重項生成効率が低く、さらに熱失活や酸素消光に由来した非放射失活により、室温リン光の観察は困難である。我々は、ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) を三重項増感マトリックスとして用いることで、ピレン (Py) 分子の室温リン光を発現することに成功している。^[2] これは PNC が優れた光吸収特性だけでなく高い成膜性より、有機分子がマトリックスに均一に分散し、豊富な物理吸着界面を形成することができるためである。その結果、PNC から Py への三重項エネルギー移動 (TET) を促進し、効率的な三重項増感が実現された。さらに、PNC マトリックス中の Py 凝集を抑制することで、Py のリン光効率が大幅に改善できることを明らかにした。

Py-PNC 複合膜は、Py および PNC 前駆体を DMF 中で混合し、一段階スピンコート法により作製した。本研究では Py 濃度を 0.1 M とした時の複合膜の構造および光学特性を評価した。

まず、走査型電子顕微鏡観察により Py-PNC 複合膜は、Py 凝集体が観察されず均一かつ緻密な膜構造を示した。紫外-可視吸収スペクトルより、低次元 PNC に起因する 405 nm の吸収ピークが現れ、層状の低次元 PNC マトリックスの形成が示唆された。次に、Py

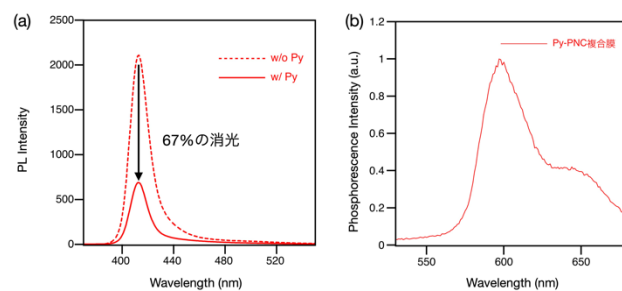


Fig. 1. Py-PNC複合膜の (a) PLスペクトルおよび (b) リン光スペクトル (励起波長350 nm)

導入前後の発光スペクトルを測定した (Fig. 1(a)). Py 未添加の PNC 膜で観測された 410 nm の発光は Py 導入により 67%減少した。同様に PNC の PL 寿命は Py 導入により 7.3 ns から 5.7 ns に短縮し、三重項エネルギー移動 (TET) の寄与が示唆された。実際にリン光スペクトル測定を行ったところ、Py に由来する赤色リン光 (発光波長 610、644 nm) が室温で観測され (Fig. 1(b))、励起スペクトル測定よりこのリン光が低次元 PNC から Py への TET によって誘起されたことが示された。リン光の量子収率は 0.34%、寿命は 44.7 ms と求められ、既報^[3]と比較して顕著な高性能化を達成した。以上より、均一かつ高成膜性をもつ PNC を三重項増感マトリックスとすることで、効率的な三重項増感および非放射失活抑制を達成し、Py 室温リン光を実現した。

参考文献 [1] N. J. Turro et al., Principles of Molecular Photochemistry, University Science Books; 2009. [2] H. Ebe et al., ChemRxiv, preprint, DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-z2hcb. [3] A. De et al., J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 4260-4269.

ハロゲン混晶ペロブスカイトの相分離挙動： 熱駆動およびキャリア駆動バイノーダル曲線の決定

Phase Segregation Behavior in Mixed Halide Perovskites:

Determination of Thermally and Carrier-Driven Binodal Curves

千葉大院理¹, 桐蔭横浜大学²

○(M2) 亀山 尚宜¹, 野村 晃陽¹, 柴山 直之², 山田 泰裕¹

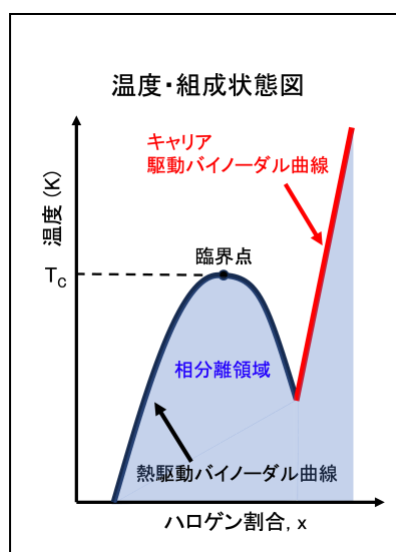
Chiba Univ.¹, Toin Univ. of Yokohama²

°Hisanobu Kameyama¹, Koyo Nomura¹, Naoyuki Shibayama², Yasuhiro Yamada¹

E-mail: 24wm2111@student.gs.chiba-u.jp

混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、ハロゲン割合によってバンドギャップエネルギーが可視域全域に亘って連続的に変化することから、次世代の光デバイス材料として期待されている。しかし、混晶ペロブスカイトは結晶中に光キャリアが生成されるとハロゲン分布の異なる二相への空間的な分離（光誘起相分離）が生じる[1]。これはデバイスの安定動作に対する障害となるため、その原理解明と抑制方法の確立が求められている。

二相の混合・分離現象は熱力学的にはバイノーダル分解で記述できる。最近、光誘起相分離現象を通常の熱駆動バイノーダル分解と光キャリア駆動のバイノーダル分解で説明する理論提案がなされている（右図）[2][3]。これによれば、臨界温度(T_c)以下では熱駆動バイノーダル曲線に従って温度に依存した発光ピークが観測されるはずだが、これまでそのような報告はなされていない。我々は、その原因が高いキャリア密度と表面欠陥の影響であると考えた。そこで本研究では、弱励起かつ不活性ガス雰囲気下で実験を行うことで熱およびキャリア駆動のバイノーダル分解を観測し、温度・組成状態図を実験的に決定することを目的とした。



本研究では、異なるハロゲン割合のバルク単結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ ($x=0.98, 0.9, 0.75, 0.5$) を用い、270~330 K の範囲で発光スペクトルの測定を行った。その結果、すべてのハロゲン割合の結晶で、300 K 付近で発光スペクトルが高エネルギー側にシフトすることを確認し、臨界点の決定に成功した。また、 T_c 以下では発光ピークエネルギーが温度に依存して変化し、これは熱駆動型バイノーダル分解の観測を示唆している。講演では、本実験で決定されたバイノーダル曲線をハロゲン割合ごとに比較し、その妥当性と物理的意義について議論する。

本研究は、科研費 (25K01649) および千葉大学総合知研究支援プログラムの支援による。

[1] E. T. Hoke, et al., Chem. Sci. **6**, 613 (2015). [2] Z. Chen, et al., Nat. Commun. **12**, 2687 (2021).

[3] F. Brivio, et al., Phys. Chem. Lett. **7**, 937 (2016).

ポリメタクリレートマトリックスを用いた ペロブスカイトナノ結晶の水応答型クロミズムの実現 Water-Responsive Chromism of Perovskite Nanocrystals Enabled by a Polymethacrylate Matrix

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

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) は、優れた光吸収・発光特性および簡便な合成プロセスにより、オプトエレクトロニクス分野で広く注目されている¹⁾。PNC は、ハロゲン組成比率の調整により、紫外-可視-近赤外領域にわたり発光および吸収波長を制御でき、発光デバイスや生体イメージング用途への応用が期待されている。さらに、湿気や熱、光などの外的刺激にตอบสนองして発光挙動が変化するクロミズム特性を示すことから²⁾、刺激応答性材料としても用いることができる。中でも湿気に対する応答性が高く、低次元 PNC²⁾ や多孔質粒子-PNC 複合材料³⁾においてハイドロクロミズム現象が報告されてきた。一方、多くの先行研究は湿気応答に限られており、水との直接接触によるクロミズムは達成されてこなかった。これは、イオン性 PNC が水中で分解・漏出が生じやすいことに起因する。そこで本研究は、PNC の Pb²⁺イオンとカルボニル基を介して強く相互作用するポリメタクリル酸メチル (PMMA) をマトリックスとして用い、長期安定かつ高感度な水応答型クロミズム材料の創製を試みた。

PMMA-PNC 複合膜は、PMMA と PNC の逐次的合成により作製した。具体的には、LARP 法を用いて PNC を MMA モノマー中に合成した後、アゾイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤とした MMA のフリーラジカル重合 (重合温度 60 °C) を開始させた。60 から 90 分間のプレ重合後、反応溶液を石英基板上にスピコートし、さらに 60 °C での重合を 1 時間行うことで、PMMA-PNC 膜を得た。

PMMA-PNC 複合膜の膜形態を透過型顕微鏡 (TEM) で観察をした結果、PNC が PMMA マトリックスに均一に分散していることが確認された (Fig. 1 (a))。また、PNC の平均粒径は 31.0 nm であった (Fig. 1 (b))。紫外-可視 (UV-vis) 吸収および PL スペクトルより、PNC のバンドギャップは 2.03 eV、発光波長は 535 nm (半値幅 22.9 nm) であり、PNC に由来する緑色発光を示した (Fig. 2 (a))。水応答型クロミズム特性を評価するため、PMMA-PNC 膜の水浸漬前後における PL スペクトルを測定した。6 時間の水中浸漬後、PNC 発光 (発光波長: 535 nm) は、浸漬前の 18%まで低下した。続いて、膜表面の水を 10 秒間の N₂ ガスフローで除去したところ、発光が浸漬前と同程度まで回復した。この水接触による消光、N₂ ガスフローによる発光回復は 8 回程度まで可逆であった (Fig. 2 (b))。以上より、本研究では、PMMA マトリックスによる PNC の漏出を抑制し、高い応答性と繰り返し安定性を兼ね備えた水応答クロミズム材料の作製に成功した。本材料は、水漏れ検知や湿度インジケータ、偽造防止ラベルなど、水分の可視化を要する多様な実用分野への応用が期待される。

【参考】1). L.Protesescu et al., *Nano Lett.* 2015, **15**, 3692-3696. 2). Y. Xin et al., *ACS Appl. Mater. Interface* 2018, **10**, 4971-4980. 3). X. Yu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 14527-14532.

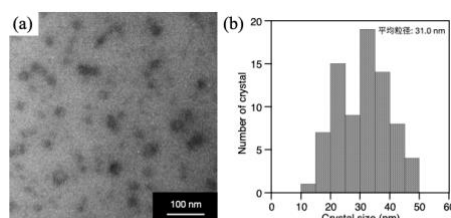


Fig. 1. (a) TEM image of PMMA-PNC. (b) Crystal size distribution of PMMA-PNC.

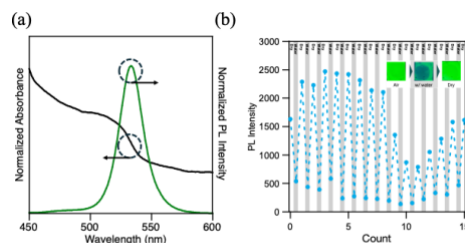


Fig. 2. (a) UV-vis spectra and PL spectra of PMMA-PNC. (b) Repetitive luminescence recovery rate of PMMA-PNC in water immersion-drying process (inset-images: Emission and quenching of PMMA-PNC during water immersion-drying process at 6 h).

配位子デザインに基づくペロブスカイトナノ結晶の包括的不働態化

Comprehensive passivation of perovskite nanocrystals based on ligand design

山形大院理工¹, 伊勢化学², 山形大学有機シスセ³

○木村 汰勢¹, 大山 祐愛¹, 平島 駿¹, 浅倉 聡², 増原 陽人^{1,3}

Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.¹, Ise Chem. Corp.², FROM, Yamagata Univ.³

Taisei Kimura¹, Yua Oyama¹, Shun Hirashima¹, Satoshi Asakura², Akito Masuhara^{1,3}

E-mail: t236850d@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】 ペロブスカイトナノ結晶 (PeNCs) は、コアとなるハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶 (LHP) と、その表面を不働態化する有機分子 (配位子) から構成される発光性ナノ材料であり、優れた光学特性から次世代の発光材料として注目されている。しかし、PeNCs の極微小なサイズと弱いイオン結晶性等の特徴は、LHP 表面に歪みや欠陥といった構造的な不完全性をもたらす。

そこで本研究では、配位子に着目し、吸着部位 (頭部)、疎水鎖 (尾部)、及び対アニオンを分子設計によって最適化することで、これらの課題を一挙に克服し得るアミジニウム型配位子を新たに設計した。本発表では、各構成部位が LHP へ与える影響を構造及び電子状態の観点から解析し、さらに PeNCs を用いた LED 特性を評価することで、アミジニウム型配位子の機能と配位子設計戦略の有効性を明らかにした。

【実験】 アミジニウム型配位子は、Pinner 反応^[1]を改良し、合成した (Fig. 1)。その後、合成した PeNCs (Pristine PeNCs) に対し、配位子交換によりアミジニウム型配位子 (AmdBr-C2Ph) を導入した (AmdBr-C2Ph/PeNCs)。

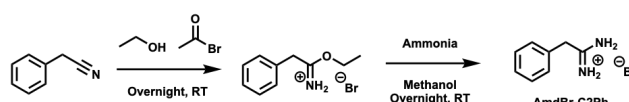


Fig. 1 Reaction scheme of AmdBr-C2Ph.

【結果・考察】 ① **頭部 アミジニウム基の評価:** アミジニウム基は、N-H-Br 間の多点水素結合により介した強固な結合により LHP 表面と強固に結合し、結晶歪を抑制する効果を示した。X 線回折スペクトルを Halder-Wagner 法^[2]で解析した結果、Pristine PeNCs の結晶歪 0.25%を、AmdBr-C2Ph/PeNCs では 0%にまで緩和させることに成功した。② **対アニオン 臭化物イオンの評価:** 臭化物イオンは、PeNCs 表面の臭化空孔欠陥を補填可能である。X 線光電子分光により、Br/Pb 比を評価したところ、Pristine PeNCs の 3.05 から AmdBr-C2Ph/PeNCs では、3.43 へと増加し、配位子が臭素に富んだ表面を形成できることを明らかにした。③ **尾部 芳香環骨格の評価:** 短鎖かつπ共役性を有する芳香環は、PeNCs LED のキャリア輸送を向上させる^[3]。紫外線光電子分光および紫外可視分光法より、AmdBr-C2Ph/PeNCs のエネルギー準位が約 1 eV シフトし、キャリア注入性が改善されることを明らかにした (Fig. 2 (a))。④ **LED 特性:** 以上の設計要素が相乗的に機能した結果、PeNCs LED の外部量子効率 (EQE) を 7.6%から 17.6%にまで向上させることに成功した (Fig. 2(b))。LHP 材料や LED 構造自体に手を加えることなく EQE を飛躍的に向上させたことは、配位子デザインの有効性を示す顕著な成果である。

【参考文献】 [1] R. Roger *et al.*, *Chem. Rev.*, **61**, 179 (1961) [2] N. Halder *et al.*, *Acta Crystallographica*, **20**, 312 (1966). [3] T. Chiba *et al.*, *Nat. Photonics*, **12**, 681 (2018).

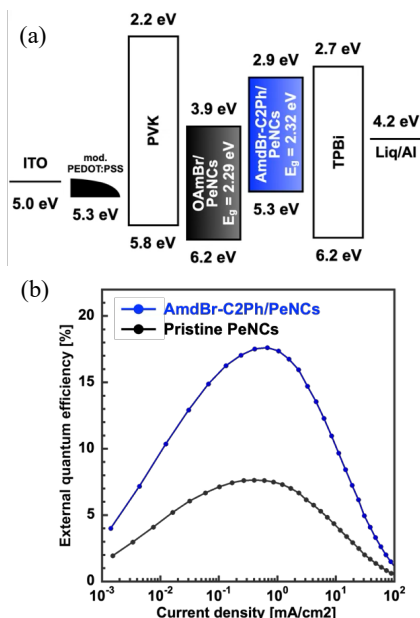


Fig. 2 (a) Energy diagram of the PeNCs and LED and (b) External quantum efficiency-current density curve of the LEDs.

スズ系ペロブスカイト CsSnBr₃ バルク結晶の成膜と LED 応用

Fabrication of Bulk CsSnBr₃ Perovskite Crystals and Their Application in LEDs

山形大院有機¹, °上條 蓮¹, 柿崎 紗那¹, 溝口 翔希¹, 千葉 貴之¹

Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.,¹ °Ren Kamijo¹, Sana Kakizaki¹,

Shoki Mizoguchi¹, Takayuki Chiba¹

E-mail: T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】

ハロゲン化鉛ペロブスカイトは高い発光量子収率を示し、次世代の発光材料として期待されているが、環境負荷の高い鉛 (Pb) を含むことから製品化における大きな障壁となっている。スズ (Sn) は鉛と類似した価電子配置とイオン半径を持つことから、ハロゲン化ペロブスカイト中の鉛の代替元素として注目されている。しかしながら、スズは大気安定性に乏しく、スズ系ペロブスカイト LED は鉛系と比較して著しく発光性能が低くなっている。本研究では、前駆体溶液から CsSnBr₃ のバルク結晶を塗布成膜し、LED デバイスへと応用した。CsSnBr₃ のバルク結晶薄膜は、目視レベルで確認できる深赤色発光を示し、LED として駆動することに成功した。

【実験方法・実験結果】

臭化セシウム (CsBr) と臭化スズ (SnBr₂) (モル比 = 1 : 1)、酸化抑制剤としてシアヌル酸 (0.5mol %)^[1]を加え、ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解して 0.2 M の前駆体溶液を調整した。この溶液を基板に 50 μ l 滴下し、5000 rpm で 55 秒間スピコートした後、100 °C で 8 時間アニールして CsSnBr₃ バルク結晶を成膜した。得られた薄膜は、680 nm の PL ピークと 43 nm の半値幅 (FWHM) を有する深赤色発光を示し、PL 量子収率は 0.7% であった。X 線解析により、構造解析を行ったところ、立方晶構造を有することが示唆される結果が得られた (Fig. 1)。また、SEM 観察により、CsSnBr₃ 結晶の基板上での被覆率が極めて低いことが確認された (Fig. 2)。このバルク結晶を用いて以下の構造の LED デバイスを作製した: ITO / PEDOT:PSS(20) / ポリエチレンエトキシレート (PEIE) / CsSnBr₃ Bulk (80) / TPBi (30) / Liq (1) / Al(100)。得られた EL スペクトルは、PL と同様に 680 nm の発光ピークと 40 nm の半値幅を示し、発光開始電圧 (V_{on}) は 2.4V、最大輝度 (L_{max}) は 72 cd/m²、最大外部量子効率 (EQE_{max}) は 0.16% であった (Fig. 3)。しかし、結晶の被覆率が極めて低いため、リーク電流が大きな課題となっている。現在、A サイトおよび X サイトの組成制御により、大粒径かつ緻密膜が形成できることを確認しており、これによりデバイス性能の改善が期待される。これらの詳細については当日に報告する。

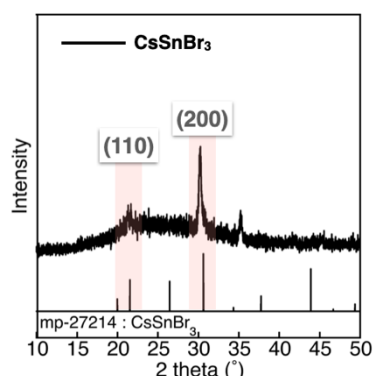


Fig.1 XRD_CsSnBr₃ Bulk.

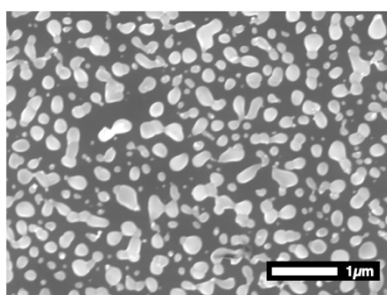


Fig.2 SEM_CsSnBr₃ Bulk.

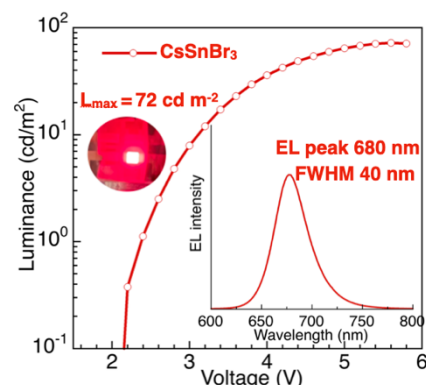


Fig. 3 Luminance-Voltage & EL spectrum

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 (25K01615)、NEDO 若サポの支援を受けて行なわれた。

【参考文献】

[1] Han, D. et al., Nature, 2023, 622, 493–498.

異種ハライドペロブスカイトナノ粒子積層膜における 発光強度変化とハライドイオン交換反応

Photoluminescence Modulation and Halide Ion Exchange Reaction

in Halide Perovskite Nanocrystal Hetero-Multilayers Film

九大先導研[○]松井 信明, 梶野 祐人, 相田 裕輝子, 有馬 祐介, 玉田 薫

Kyushu Univ.[○]Matsui Nobuaki, Yuto Kajino, Yukiko Aida, Yusuke Arima, Kaoru Tamada

E-mail: matsui.nobuaki@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

鉛ハライドペロブスカイトナノ粒子(LHP NC)は大きな光吸収断面積や高い発光量子収率といった優れた光学特性から注目を集めている。また、ユニークな特徴の一つとして、高いイオン移動度、容易な異種ハライドイオン交換から、バンド構造変調に伴う発光波長制御が知られている。以前我々は、異なるハロゲンを持つLHP NCヘテロ積層膜を対象とした発光波長変化の観察から、NC間でのイオン交換に対する熱活性化エネルギーを定量評価した。しかしながら、そのイオン交換過程では発光波長変化だけでなく、発光強度変化も観察されており、その起源は明らかになっていない。この発光強度変化は、NC内部でのハロゲン空間分布に起因した発光効率変化やハロゲン組成の異なるNC間でのキャリア移動といった光励起キャリア緩和に対する複合的な要因に起因すると考えられる[1][2]。そこで本研究では、ナノレベルで構造制御したLHP NC自己組織化膜を作製するとともに、積層前後での定常発光・反射・時間分解発光分光計測が可能な顕微分光測定系を構築することで、ナノ光学効果、NC膜間のエネルギー移動、イオン交換に伴う光学特性変化を分離、定量化することで、交換機構の本質的な理解を目的とした。

本実験では、CsPbBr₃(CPB)及びCsPbI₃(CPI)の二種類のNCをhot injection法により溶液合成し、ヘキサン溶媒を用いた遠心分離による精製を行った。続いて、それぞれのLHP NC自己組織化膜を作製した。CPI膜については、ガラス基板上に複数回のスピコートを行うことで任意の層数の積層膜を作製した[3]。一方、CPB膜については、表面自由エネルギーを低下させたシラン処理済みガラス基板上にスピコートした後、PDMS基板へ二段階で転写することで製膜を行った[4]。最後に、顕微鏡観察下での積層膜形成とその前後での発光強度変化を測定可能な顕微分光測定系を構築し、光学特性変化の評価を行った。

積層操作の前後で得られた発光スペクトルをFig.1に示す。それぞれの膜単独で測定した発光スペクトルと比較すると、積層直前においては下層に配置したCPB膜からの緑色発光が減少し、上層に配置したCPI膜からの赤色発光が増加する傾向が観察された。この発光強度変化は、CPI膜積層数の増加に伴って系統的に変化し、それぞれの膜の吸光度測定結果に基づいた計算結果とよく一致した。他方で、積層後の発光スペクトルにおいてはCPB膜およびCPI膜の両方からの発光が減少した。この要因として、異種ハライドナノ粒子間でのキャリア移動の影響と光学的な要因の二つを考慮し、発光寿命測定、またキャリア移動の無視できるCPB膜同士のホモ積層膜における発光強度変化を調べた。その結果、キャリア移動と光学効果の両方が示唆される結果が確認された。講演では、様々な積層膜構造での測定結果から、光学的な要因とキャリア移動の影響を定量的に評価すると共に、ヘテロ積層膜における時間経過に伴って生じるハロゲン交換に起因した光学特性変化を議論する予定である。

[1] I. Karimata *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 2548.

[2] Y. Zhang *et al.*, PNAS 2019, 116, 12648.

[3] Y. Kajino *et al.*, ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7, 9095.

[4] Y. Kajino *et al.*, Nanoscale, 2025, 17, 8651.

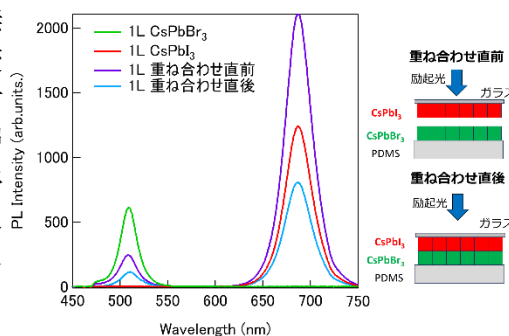


Figure 1 積層前後での発光スペクトル変化
それぞれのスペクトルは CsPbBr₃ 膜単独 (緑)、CsPbI₃ 膜単独 (赤)、重ね合わせ直前 (紫)、重ね合わせ直後 (青)に対応

高い水平配向秩序を指向した 青色発光ペロブスカイトナノ結晶の結晶形態制御

Crystal Morphology Engineering of Blue-emitting Perovskite Nanocrystals toward Highly Ordered Face-down Orientation

山形大院理工¹, 伊勢化学², 日本ゼオン³, 山形大有機材料シスセ⁴
 °(D3)大下 直晃¹, (D1)後藤 真¹, 浅倉 聡², 柏木 幹文³, 増原 陽人^{1,4}
 Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.¹, Ise Chem. Corp.²,
 ZEON Corp.³, FROM, Yamagata Univ.⁴
 °Naoaki Oshita¹, Mao Goto¹, Satoshi Asakura², Motofumi Kashiwagi³, Akito Masuhara^{1,4}
 E-mail: t236851d@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】ペロブスカイトナノ結晶 (PeNCs) は、発光波長制御等、優れた光学・物理特性を有することから、次世代 LED ディスプレイへの応用が期待されている。中でも青色発光 PeNCs は、光の三原色の 1 つとして重要であるが、赤・緑色と比較し LED デバイスとしての性能が劣ることが課題となっている。先行研究により、プレート状 PeNCs を基板上に規則的に並べる“配向制御”が光の取り出し効率に影響を与えること、特に基板に対して水平方向に結晶が並ぶ“Face-down 配向”が外部量子効率 (EQE) の向上に有効であることが報告されている¹⁾。しかしながら、“配向秩序の形成において、どのような結晶形態が有利に働くか”については明確な知見が得られていない。

そこで本研究では、プレート状の PeNCs の横方向サイズを制御することで、サイズの違いが及ぼす PeNCs の配向制御への影響を解明した。

【結果】配位子支援再沈殿法により青色発光 PeNCs を作製した²⁾。合成時の添加量を制御することで、厚さが均一でありながら横方向サイズが異なる 2 種類のプレート状 PeNCs の作製に成功した (図 1(a), (d))。これらを用いて作製したスピンコート膜に対し斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定した結果、Face-down 配向に由来する強い垂直方向の散乱ピークを観測した (図 1(b), (e))。また、方位角強度分布の解析から、横方向サイズが大きい PeNCs は、小さいものに比べて散乱強度が高く、半値全幅 (FWHM) も狭いことから、より高い Face-down 配向秩序を有していることも明らかにした (図 1(c), (f))。横方向サイズの大きい PeNCs は、発光量子収率 (PLQY) が高く、発光寿命も長いことから、優れた光学特性を示すことを明らかにした。また、これらを用いて試作した LED デバイスは、横方向サイズの大きな PeNCs を用いた場合、正常な電界発光を確認した (図 1(g))。

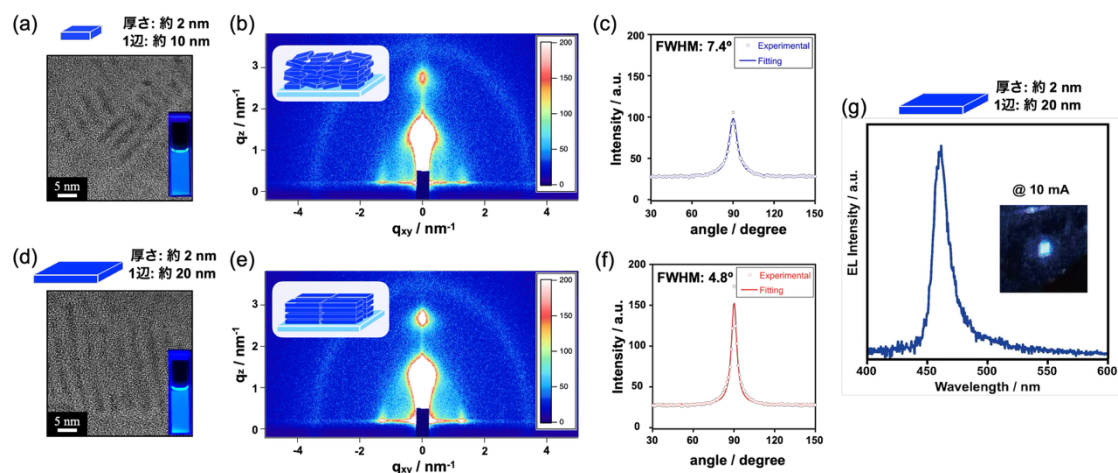


図 1 小さな横方向サイズの PeNCs の(a)TEM 像、(b)GISAXS パターン及び(c)方位角強度分布。大きな横方向サイズの PeNCs の(d)TEM 像、(e)GISAXS パターン及び(f)方位角強度分布。(g)大きな横方向サイズの PeNCs を用いた LED デバイスの電界発光スペクトル。

参考文献: 1) P. Bai et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 4524. 2) **N. Oshita** et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2025**, 8, 8588.

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 II

Synthesis of lead halide perovskites with controlled structural dimensionalities by laser processing II

名工大¹, 室工大² ◯(M2) 宮澤 隆之介¹, 鎮目 邦彦¹, 濱中 泰¹, 葛谷 俊博²

Nagoya Inst. Tech.¹, Muroran Inst. Tech.², ◯R. Miyazawa¹, K. Shizume¹, Y. Hamanaka¹, T. Kuzuya²

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

【背景】二次元(2D)および準二次元(q-2D)ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、単層～数層の厚さのハロゲン化鉛八面体シートと有機カチオンが交互に積層した構造をとる。キャリアはシートの厚さ方向に強い量子閉じ込め効果を受けるため、ハロゲン化鉛層の厚さに応じた波長に鋭い吸収・発光ピークを示す。前回までに、我々はブチルアミン(BA)とメチルアンモニウム(MA)源を添加した溶媒中で MAPbBr₃ ターゲットに対してレーザーアブレーション(LPLA)をおこない、q-2D ペロブスカイトの合成を試みた[1]。今回は、添加する直鎖アルキルアミンの炭素鎖長の違いがどのように影響するか調べた。

【実験方法】DMF に溶解させた MABr と直鎖アルキルアミンを添加したトルエン中で、MAPbBr₃ ターゲットにナノ秒 YAG レーザーを照射した。BA (C4) より炭素鎖が長いオクチルアミン(OA、C8)、デシルアミン(DA、C10)、ヘキサデシルアミン(HDA、C16)を選んだ。

【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。どのアミンを用いた場合にも、3D ペロブスカイトの発光(2.35 eV)が観測された。これに加えて、2.7 もしくは 2.8 eV 付近の発光ピーク(▼、●)が観測された。これらのピークはハロゲン化鉛層が 2 層($n=2$, 2.87 eV)、3 層($n=3$, 2.76 eV)の、カチオンがヘキシルアミン(C6)の臭素系 q-2D ペロブスカイトの発光エネルギーとほぼ一致した [2]。したがって、これらのピークは q-2D ペロブスカイトの存在を示していると考えられる。また、2.5 eV 付近にもピークが存在する。これは 4 層以上($n>4$)の q-2D ペロブスカイトに起因する可能性がある。

q-2D ペロブスカイトが生成したことを示唆する結果が得られたが、同時に 3D ペロブスカイトも生成した。所望の層厚(n)の q-2D ペロブスカイトを選択的に得るため、q-2D ペロブスカイトの収率向上を目指す予定である。

[1] 宮澤他、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 16p-P05-26

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

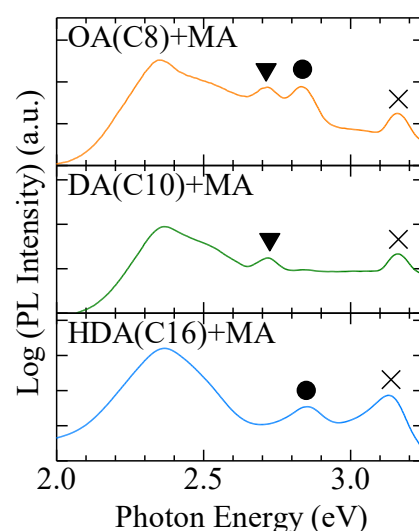


Fig.1 PL spectra of the LPLA products.
(×:Raman scattering of toluene.)

赤外反射吸収分光法によるペロブスカイト太陽電池用正孔回収 単分子膜材料の構造解析

Structural Characterization of Hole-Collecting Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells Using Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy

京大化研 ○松田 大, 塩谷 暢貴, チョン ミンアン, 若宮 淳志, 長谷川 健

ICR, Kyoto Univ., ○Hiroshi Matsuda, Nobutaka Shioya, Minh Anh Truong, Atsushi Wakamiya,
Takeshi Hasegawa

E-mail: hiroshi.matsuda4241@gmail.com

近年、ペロブスカイト太陽電池の正孔回収層に有機単分子膜を用いることで、高い光電変換効率が実現されている。このペロブスカイト太陽電池では、ガラス上に酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide: ITO) を製膜した透明電極基板に正孔回収層として単分子膜材料を化学結合させ、その上にペロブスカイト光吸収層が成膜された逆型のデバイス構造をとる。この場合、正孔回収層の分子配向が、ペロブスカイト太陽電池の高い光電変換効率に大きく寄与していると考えられている[1]。しかし、これまで有機正孔回収層の分子配向を議論するための解析手法が確立されておらず、推測に基づいて分子の凝集構造が描かれている。本研究では、単分子レベルでの構造解析が行える赤外反射吸収分光法 (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy : IR-RAS) に注目して、その測定条件の検討と実際のデバイスに使われる単分子膜材料の構造解析に応用した。具体的には、代表的な正孔回収層材料であるカルバゾール基を有するホスホン酸 (PACz; 図 1) の単分子膜を ITO ガラス基板上に製膜し、IR-RAS による構造解析の結果から化学結合状態や分子配向を明らかにした。本発表では、ITO ガラス基板を用いた IR-RAS 測定の最適条件および有機薄膜の構造解析の詳細について議論する。

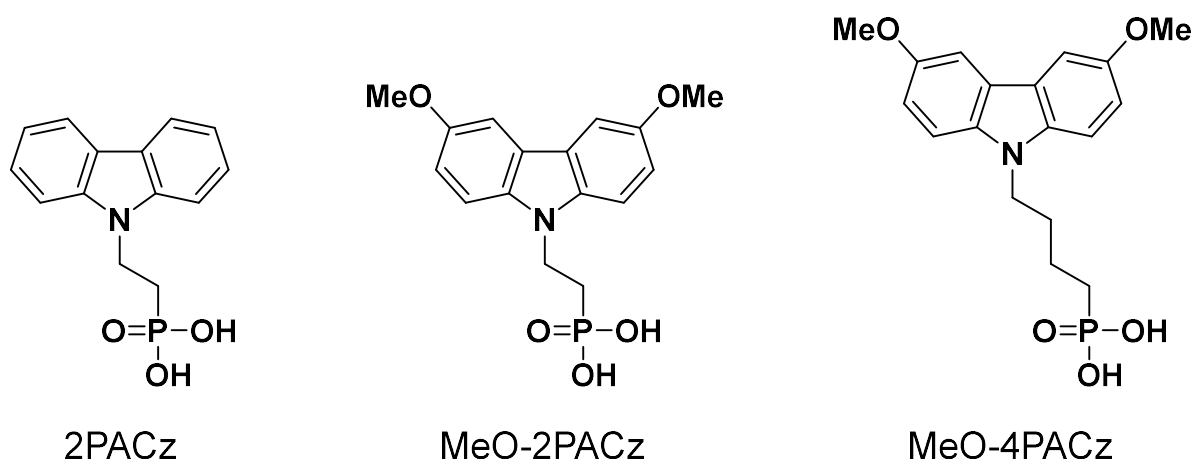


図 1. カルバゾール誘導体の正孔回収単分子膜材料 (PACz)

[1] M. A. Truong, A. Wakamiya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7528.

両性イオンリガンドを用いた無機ハロゲン化スズペロブスカイト 量子ドットの合成と光励起キャリアダイナミクスの解析

Synthesis and Photoexcited Carrier Dynamics of Inorganic Tin Halide Perovskite

Quantum Dots Stabilized by Zwitterionic Ligands

電通大基盤理工¹, [○](M2)海野 弘貴¹, 李 玉胜¹, 早瀬 修二¹, 沈 青¹

Univ. of Electro-Commun.¹, [○]Hiroki Unno¹, Yusheng Li¹, Shuzi Hayase¹ and Qing Shen¹

E-mail: shen@pc.uec.ac.jp

化学式 ABX_3 で表されるハロゲン化ペロブスカイトは、太陽電池や LED などの光電変換デバイスへの応用が期待されており、近年活発に研究が進められている。B サイトには主に鉛 (Pb) が用いられているが、鉛の毒性は環境・健康上の懸念をもたらし、デバイスの実用化における大きな障壁となっている。この問題に対し、鉛をスズ (Sn) に置換したハロゲン化スズペロブスカイト ($ASnX_3$) が、鉛に代わる次世代材料として注目されている[1]。ハロゲン化ペロブスカイト量子ドット (QDs) は、量子サイズ効果によって光学特性を制御でき比較的長寿命なホットキャリアを有することから、太陽電池材料として優れた特性を示すことが知られている[2]。一方で、ハロゲン化スズペロブスカイト QDs は空気中での安定性に課題があり、欠陥が多く生成されやすい。その要因の一つとして、量子ドット表面を被覆するリガンドが脱離しやすいことが挙げられる。そこで本研究では、表面リガンドに従来用いられているオレイン酸 (OA) およびオレイルアミン (OAm) に加え、両性イオンとなるレシチンに変更し、安定性の向上を試みた。合成はホットインジェクション法を用い、レシチンはホットインジェクションの前後に添加することで、両性イオンリガンドを用いた QDs の合成に成功した。本研究では、これらの QDs における光励起キャリアダイナミクスの解明を試みた。図 1 に、過渡吸収分光法 (TA) によって得られた 3 次元光励起キャリアダイナミクスのマッピングデータを示す。(a) は従来の OA・OAm リガンドを用いた QDs の結果であり、約 700 nm にグラウンドステートブリーチ (GSB) 信号が観測された。一方、(b) はレシチンをリガンドとした試料の結果であり、約 600 nm に GSB 信号が確認された。同じ波長域における吸収は光吸収スペクトルより確認されており、リガンドの違いによって QDs の光物性と光励起キャリアのダイナミクスが異なることが示唆される。詳細については、発表当日に議論する。

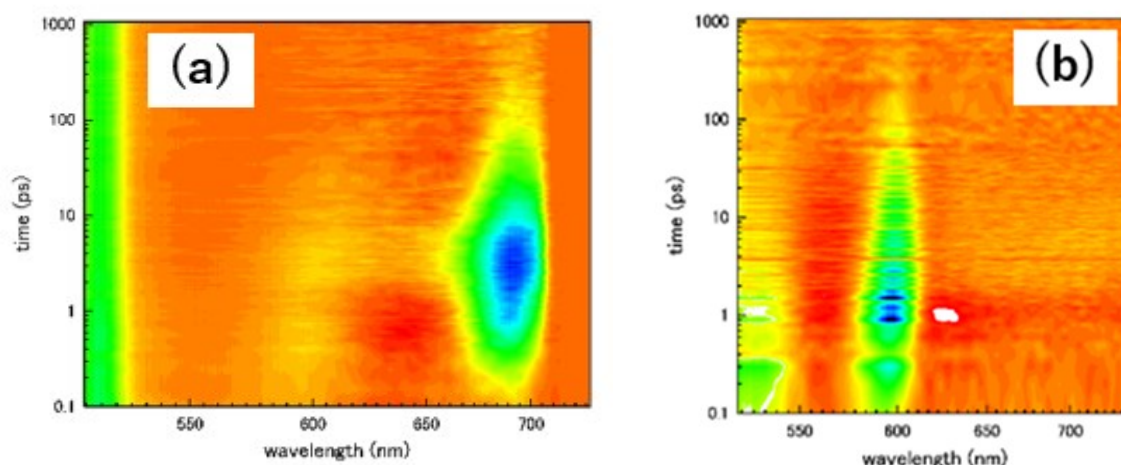


Fig. 1 3D intensity maps of transient absorption (TA) signals of the QDs with
(a) OA and OAm ligands and (b) with lecithin ligands.

[1] B. Yu, et al., *Adv. Mater.* 2102055 (2021)

[2] L. Dai, et al., *Nat. Photon.* **15**, 696-702 (2021)

全無機ペロブスカイト型半導体混晶 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ の 格子定数と熱膨張係数の組成依存性

Lattice constants and thermal expansion coefficients of all-inorganic metal halide perovskite-type semiconductor alloy $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$

○浅原礼旺¹, 横溝恵子², 堀頭子², 五月女真人³, 近藤高志^{1,3}

(東大工¹, 芝浦工大², 東大先端研³)

○Reo Asahara¹, Keiko Yokomizo², Akiko Hori², Masato Sotome³, Takashi Kondo^{1,3}

(Fac. Eng, Univ. of Tokyo¹, Shibaura Inst. Tech.², RCAST, Univ. of Tokyo³)

E-mail: asahara@castle.t.u-tokyo.ac.jp

金属ハライドペロブスカイト (ABX_3)は、太陽電池などの光電子デバイスに有望な材料群として注目されている。各サイトのイオンを様々な比率で混晶化させることが可能であり、格子定数 (a , b , c) およびバンドギャップエネルギー (E_g) の連続的制御が可能である[1]。なかでも、全無機ハライドペロブスカイト混晶 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) は、 $E_g = 1.7\sim 2.4$ eV で高い熱安定性を示す[2]。これまで我々は $\text{CsPbBr}_3/\text{CsSnBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ のダブルヘテロ構造が Type-I 型の量子井戸構造を形成することを報告した[3]。ヘテロ接合の界面欠陥の低減のためには格子整合を考慮した設計が重要であるが、先行研究[1,2,4]で報告された本混晶系の a , b , c の x 依存性はばらつきが大きく、熱膨張係数(κ)は評価されていなかった。

そこで本研究では、 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ 単結晶を水熱合成法により成長し、単結晶 X 線回折(SXRD)により $a(x)$ および $\kappa(x)$ を系統的に評価した。乾燥室素雰囲気下(温度 $T = 300$ K)での格子定数を図 1(b)に示す。結晶系は、斜方晶($x \leq 0.1$)、正方晶($0.1 \leq x \leq 0.8$)、立方晶($x \geq 0.8$)であった($R < 0.08$)。混晶($x = 0.19$)における a , b および c の温度依存性を評価した結果(図 1(c))、 a , b 軸の熱膨張係数は比較的大きく ($\kappa_a = \kappa_b = 31.3 \times 10^{-6}/\text{K}$)、 c 軸方向は小さいことが示された($\kappa_c = 8.04 \times 10^{-6}/\text{K}$)。発表では、格子整合の観点から量子井戸構造に適した組成ペアについても議論する。

References: [1] Y. Xian *et al*, J. Phys. Chem. C **124**, 13434 (2020). [2] H. A. Schwartz *et al*, ACS Appl. Mater. Interfaces **13**, 4203 (2021). [3] S. Toyota, Z. Liu, M. Sotome, T. Matsushita, and T. Kondo, 85th JSAP Autumn Meeting, Niigata, 19p-C302-5 (2024) (in Japanese). [4] A. Karmakar *et al*, ACS. Mater. Lett. **3**, 261 (2021).

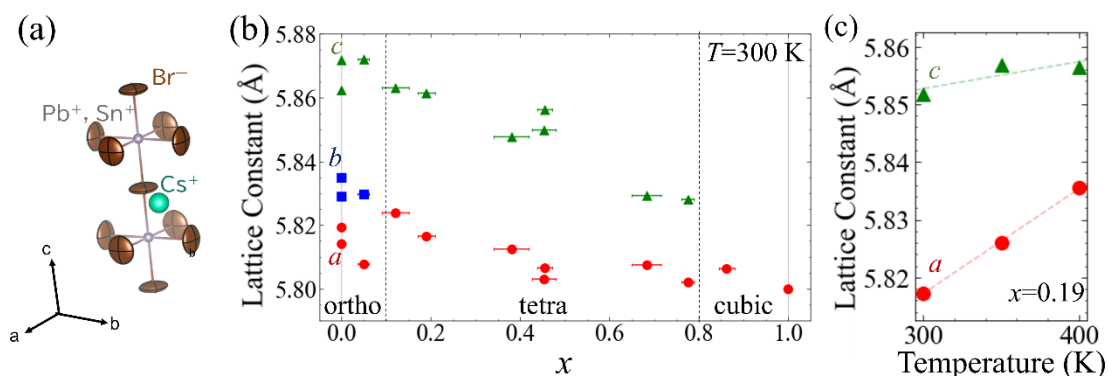


Fig. 1. Results of SXRD of $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ single crystals. (a) schematics of the structure. (b) x dependence of lattice constants. (c) Temperature dependence of the lattice constants ($x=0.19$).