

氏名	わたなべ けいすけ 渡邊 啓佑
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博 1170 号
学位授与の日付	令和7年3月21日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 電子システム工学専攻
学位論文題目	Cu系メタルハライドの形成と元素置換による発光特性制御に関する研究
審査委員	(主査)准教授 西中 浩之 教授 山下 兼一 教授 一色 俊之

論文内容の要旨

本論文では、IoT社会の到来や生成AIなどの台頭によってさらに高まるディスプレイの需要に対応するため、次世代のディスプレイを構成する発光材料に関する研究を行った。近年注目されている材料として、ハライドペロブスカイト系材料が挙げられるが、その中でも優れた光学的特性と高い大気安定性を示す有害元素フリーのCu系メタルハライド材料に焦点を当てている。特に、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ は優れた光学的特性と高い大気安定性から、次世代のディスプレイに用いる発光材料として有望である。しかし、その薄膜形成に関して、主流な手法であるスピンドルコートや真空蒸着では、ディスプレイ用途の平方メートルオーダーの大面積への薄膜形成は困難である。また、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ の組成制御による発光波長制御の報告がなされているが、その多くは単結晶や粉末で実証されており、電流注入デバイスへの応用に重要な薄膜の形成技術は未だ十分に検討されていない。そこで、本研究では、大面積への成膜および形成する薄膜の組成制御が容易に可能なミストデポジションを採用し、Cu系メタルハライドの材料の薄膜形成技術と発光波長制御技術の確立を目指した。

本論文は6つの章から構成されている。第1章では本研究に関する研究背景について述べ、第2章では本研究で用いた薄膜形成装置についての説明と、薄膜・単結晶の成長に関する古典的な核形成理論について述べている。第3章は、2つの組成相を有するCs-Cu-I系における、ミストデポジションによる薄膜形成と組成相制御に関する内容である。第4章は、優れた光学的特性と高い大気安定性を有する $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ に着目した、各元素の組成制御による発光色制御に関する内容である。第5章は、Cs-Cu-I系のマイクロロッド単結晶の形成と特性評価に関する内容である。第6章では、これらの検討をまとめて本論文の総括とし、今後の展望および課題について述べている。

第3章では、Cs-Cu-I系の薄膜形成と組成相制御を行った。薄膜形成に関しては、ミストデポジションにおける薄膜形成時の条件を最適化することで、大きなグレインからなる被覆性の高い $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜が形成されたことが明らかになった。この要因について、古典的な核形成理論に立ち返ってスピンドルコートと比較を行い、連続的なミスト供給が重要であると考えている。また、形成した薄膜のPL/PLEスペクトルはこれまでに報告されている単結晶や薄膜と一致しており、同

程度の質の薄膜が形成されていることが明らかになった。さらに、ミストデポジションによって形成した $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜は 80%以上の蛍光量子収率(PLQY)を示し、単結晶に匹敵する値が得られることが明らかになった。組成相制御に関しては、Cs-Cu-I 系の 2 つの組成相である $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ と CsCu_2I_3 において、前駆体組成の比を適切に選択することによって、高い光学的特性を示す $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ の単相薄膜が形成可能であることを実証した。これらより、Cs-Cu-I 系において、高い被覆性と優れた光学的特性を有する薄膜形成手法を確立した。

第 4 章では、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ の各元素に対する組成制御による発光色制御を行った。これまで粉末や単結晶で報告されてきた一方で、薄膜形成の例はないため、薄膜での組成制御による発光色制御技術を確立する。まず、ハロゲンサイトについて、I-Br の混晶薄膜および $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 薄膜の形成をミストデポジションにより実施した。その結果、これらの組成制御では 440 nm から 510 nm に対応する青から緑までの発光色制御を実証した。その一方で、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ および $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ は大気安定性が低く、発光特性を維持するためには封止などが必要であることが明らかになった。次に、Cu サイトへの異種元素の置換の検討では、Mn-doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜を形成し、光学的特性を評価した。膜中への Mn の取り込みは確認されたが、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ に対して塩化物である MnCl_2 をドーパントに用いたために取り込み効率が低く、発光色の変調には至らなかった。さらに、Cs サイトについて、有機カチオンである TMS イオン(TMS: Trimethyl sulfonium)を導入した $(\text{TMS})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜を形成し、その光学的特性を評価した。形成した薄膜は単結晶の報告と同様に 254 nm 光下で黄色に発光し、単結晶に匹敵する PLQY が得られることが明らかになった。これらの検討より、ミストデポジションを採用することによって、組成制御による $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ の発光色制御技術を確立した。また、広範な発光波長制御には有機カチオンの導入が効果的であることを明らかにした。

第 5 章では、Cs-Cu-I 系において、貧溶媒法によるマイクロロッド単結晶の形成を行った。貧溶媒法によって基板上に CsCu_2I_3 のマイクロロッド単結晶が多数析出した。これらのマイクロロッド単結晶は長辺が数十~数百 μm 、短辺が 10~50 μm の範囲で得られており、サイズのばらつきが見られた。このマイクロロッドは 365 nm 光下で CsCu_2I_3 に対応する黄色発光を示した。さらに、PLQY は 10%以上の値が得られており、これまでに報告された単結晶に匹敵する光学的特性を持つことが明らかになった。

第 6 章ではこれらの結果をまとめて本論文の総括を行い、今後の展望と課題を述べた。次世代の発光デバイスの発光層として応用可能なメタルハライド材料について、ミストデポジションによって大面積への薄膜形成が可能になり、本材料系の実用応用に向けて大きく貢献したと言える。また、Cu 系メタルハライド材料に関しても、無機材料では困難であった赤色発光に関して、適切な有機カチオンを選択することで実現が期待されるほか、その優れた光学的特性と高い大気安定性から、デバイスの寿命の向上が期待される。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、優れた光学的特性と高い大気安定性を有する Cu 系メタルハライドに注目して、電流注入デバイスへの応用に向けた大面積への薄膜形成技術と発光色制御技術についてまと

めている。具体的には、ミストデポジションを用いることによって大面積への均一な薄膜形成が可能であることを本論文で明らかにしており、デバイス応用に必要不可欠な技術に関する重要な知見を与えていた。また、ミストデポジションによって、これまで薄膜では検討されていなかった Cu 系メタルハライドの混晶薄膜、ドーピング薄膜および有機無機ハイブリッド薄膜の形成を実証した。また、有機無機ハイブリッド Cu 系メタルハライド薄膜によって無機元素のみでは困難とされていた広い範囲での発光波長制御を実証した。さらに、Cu 系メタルハライドのマイクロロッド単結晶の形成を実証し、従来の報告と同程度の発光特性を有していることを明らかにした。本論文で提案したミストデポジションによる大面積への高被覆な薄膜形成によって、本材料系の実用応用に向けて大きく貢献したと言える。また、薄膜形成技術はデバイス応用に向けて不可欠な技術であり、本材料系の様々なデバイス展開に寄与し、学術的に大きな意義を有する成果を上げた。

本論文の内容は、申請者が筆頭著者であり、査読を経て掲載された以下の 2 報の学術論文および 1 報のプロシードィングスをもとに構成されている。

1. K. Watanabe, H. Nishinaka, Y. Nishioka, K. Imai, K. Kanegae, and M. Yoshimoto, “The deposition and the optical characteristics of Cu-based metal halide $Cs_3Cu_2I_5$ thin film via mist deposition”, Japanese Journal of Applied Physics, 63, 098002 (2024).
2. K. Watanabe, Y. Nishioka, K. Imai, and H. Nishinaka, “Thin Film Deposition and Optical Properties of Cs-Cu- System Via Mist Deposition with Various Precursor Compositions”, Jornal of the Society of Material Science, Japan, 73, 768-773 (2024).
3. K. Watanabe, and H. Nishinaka, “Deposition and optical properties of Mn^{2+} -doped $Cs_3Cu_2I_5$ Thin films”, 2024 IEEE International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, 1-2, (2024).