

論文内容要旨（和文）

令和2年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 宇田 恭太



論文題目 電解析出法によるチオシアン酸銅薄膜の機能制御とデバイス応用

広バンドギャップp型半導体であるチオシアン酸銅 (CuSCN) は、太陽電池のホール輸送材料や有機ELのホール注入層などに応用され、近年注目を集めている。それらデバイスに用いられる CuSCN 薄膜は、これを溶解した溶液の塗布と乾燥によって成膜されている場合が多いが、本研究ではより制御性の高い電解析出法に着目した。二価の銅イオンとチオシアン酸イオンが共存する溶液から高結晶性薄膜が直接カソード電解析出される。 CuSCN への吸着性を有した色素分子との複合化によって、特異的なナノ構造を有する CuSCN /色素ハイブリッド薄膜を得ることや、色素増感カソード機能が見出されてきた。しかし、 CuSCN の物理的性質は未解明の部分が多く、種々の製膜条件の相違によってそれをどの様に、どの程度制御し得るのかについては明らかとなっていない。本研究では製膜条件と基礎的な物性の相関解明、すなわち結晶性、光学特性、エネルギー構造、フォトルミネッセンス特性を調べると共に、有機ELホール注入層およびペロブスカイト太陽電池ホール抽出層に応用し、デバイス特性制御手段としての有用性を明らかにした。

本博士論文は八章より構成される。第一章では、持続可能な産業基盤技術としての機能性薄膜材料の溶液プロセスング、特に電解析出法が持つ魅力を論ずると共に、 CuSCN 薄膜電析の近年の研究成果について議論し、電析法による制御手段を確立するための課題を明確化した。第二章では、種々の制御因子と得られる膜構造や物理物性の相関解明に取り組んだ。溶媒や用いる基板、電位などの変化が及ぼす CuSCN 薄膜への影響の調査に加え、特に浴中の $\text{Cu}^{2+}:\text{SCN}^-$ 原料濃度比によって、形態、結晶配向、ヘイズ率を高度に制御できることと、バンドギャップ不変のまま、仕事関数を広範囲に制御し得ることを示した。第三章では電析浴中への吸着性色素分子の添加によるハイブリッド薄膜の自己組織的形成を調べ、有機色素とのハイブリッド化の原理とナノ構造制御について議論した。複合化における色素選択律とナノ構造形成の原理が明らかとなった。第四章では CuSCN /スチルバゾリウム色素ハイブリッド薄膜の光学特性をしらべ、無機材料と有機材料が複合化することで初めて見られる無機/有機界面エネルギー移動に伴う協奏的フォトルミネッセンス機能を新規に見出した。多くの色素がその光励起状態から CuSCN へのホール移動により消光されるのに対し、大きい双極子モーメントを持つ棒状発色団構造であるスチルバゾリウム色素では励起子が CuSCN マトリクス中で安定化されることが分かった。第五章では、電析 CuSCN を用いた薄膜ダイオードを作製評価した。高い整流性と共に、仕事関数の変動に呼応してオンセット電圧が変動し、電析法によるエネルギー構造制御がデバイス特性に反映されることが明らかとなった。第六章では電析 CuSCN をホール輸送層に用いた有機EL素子を作製評価した。 Cu^{2+} 過剰浴からの電析で価電子帯を浅くすることで動作電圧の低減と発光効率が向上することが分かり、発光層に適合した CuSCN のエネルギー構造制御が可能であることを示した。第七章では鉛ハライドペロブスカイト太陽電池のホール抽出層に CuSCN 電析膜を用い、デバイス特性への影響を調べた。ELの場合とは逆に、 SCN^- 過剰浴からの電析で価電子帯を深くすることで、開回路電圧と変換効率の向上が果たせることが確認された。第八章において、上記成果を総括し、塗布法では不可能な電析法独自の機能制御の余地の大きさと、それがデバイス性能向上への有効な手段となることを論じた。

論文内容要旨 (英文)

令和2年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 宇田 恭太



論 文 題 目

Tuning Physical Properties of Copper Thiocyanate Thin Films by Electrodeposition and Their Device Applications

Copper thiocyanate (CuSCN) is a wide bandgap p-type semiconductor, successfully used in thin film devices such as OLEDs and Perovskite solar cells (PSCs). In this thesis, tuning of CuSCN in morphology, crystal orientation, optical transparency and energetic structure were achieved by controlling parameters in its cathodic electrodeposition. Usefulness of thus achieved large room of control was verified in the application of the electrodeposited CuSCN thin films as hole transport layer in OLEDs as well as hole extraction layers in PSCs.

In Chap. 1, merits of solution processing of functional thin films as sustainable industrial technology is discussed, with a special focus on electrodeposition of CuSCN. Despite the recent active studies of CuSCN for its application, its basic physical properties are poorly understood, thereby leading to the clarification of importance and challenges in this work. In Chap. 2 is studied the relationship between conditions of electrodeposition and physical properties of CuSCN. In particular, the concentration ratio of $\text{Cu}^{2+} : \text{SCN}^-$ in the electrolytic bath turned out as an effective tuning-knob to control morphology, crystal orientation, haze and work function, while keeping bandgap unchanged. In Chap. 3, various organic dyes were added to the bath to achieve self-assembly of CuSCN/dye hybrid thin films. While selectivity of hybridization was clarified, the principal mechanism of hybridization and evolution of nanostructure was discussed. In Chap. 4, concerted photoluminescence was discovered and studied for the electrodeposited CuSCN/dimethylaminostilbazolium dye hybrid thin films. Energy transfer from CuSCN as well as exciton stabilization of stilbazolium dye in the CuSCN host matrix resulted in an enhanced luminescence, while all the other hitherto studied dyes underwent charge separation to quench their photoluminescence. In Chap. 5, thin film diodes were fabricated and measured employing energy-controlled electrodeposited CuSCN. high rectification as well as systematic shift of onset voltage matched with the shift of workfunction were observed to confirm effectiveness of control in device application. In Chap. 6, OLEDs were fabricated with the electrodeposited CuSCN as hole transport layers. Decreased turn-on voltage and increased efficiency were achieved with shallow valence edge CuSCN obtained from the Cu^{2+} -rich bath. On the contrary, deep valence edge CuSCN obtained from the SCN^- -rich bath performed better in its application as hole extraction layer of PSCs as studied in Chap. 7. Increased open circuit voltage was achieved without losing short circuit current, thus resulting in increased conversion efficiency. In Chap. 8, results from the above studies were summarized to elucidate large room of control in electrodeposition of CuSCN and to discuss its usefulness in device applications.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 7 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 吉田 司

副査 増原 陽人

副査 松嶋 雄太



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論 文 申 請 者	物質化学工学専攻 氏名 宇田 恭太		
論 文 題 目	電解析出法によるチオシアン酸銅薄膜の機能制御とデバイス応用		
学位論文審査結果	合格	論 文 審 査 年 月 日	令和 5 年 1 月 30 日～ 令和 5 年 2 月 6 日
論 文 公 聴 会	令和 5 年 2 月 6 日	場 所	11 号館 2 階 未来ホール
最 終 試 験 結 果	合格	最 終 試 験 年 月 日	令和 5 年 2 月 6 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文研究では、広バンドギャップ p 型半導体である CuSCN のカソード電解析出について、構造や物理的性質の制御手段を確立すると共に、薄膜デバイスへの応用を通じて電析法による制御の有用性を実証した。

第一章では、持続可能な産業基盤技術としての機能性薄膜材料の溶液プロセッシング、特に電解析出法が持つ魅力を論ずると共に、太陽電池や EL デバイスへの応用が注目される CuSCN について、その物理的性質の多くが未解明であることや CuSCN 薄膜電析の近年の研究成果について議論し、本研究において電析法による制御手段を確立する意義と課題を明確化した。第二章では、種々の制御因子と得られる膜構造や物理物性の相関解明に取り組んだ。特に浴中の $\text{Cu}^{2+}:\text{SCN}^-$ 原料濃度比によって、形態、結晶配向、ヘイズ率を高度に制御できることと、バンドギャップ不変のまま、仕事関数を制御し得ることを示した。第三章では有機色素とのハイブリッド化とナノ構造制御に取り組み、析出物/溶液界面反応の積極制御の有用性とその原理を説明した。第四章では CuSCN/スチルバゾリウム色素ハイブリッド電析膜について、無機/有機界面エネルギー移動と励起子安定化による協奏的フォトルミネッセンス機能を新規に見出し、その原理を論じた。第五章では、電析 CuSCN を用いた薄膜ダイオードの高い整流性と、仕事関数の変動に呼応したオンセット電圧の変動を示し、電析法によるエネルギー構造制御がデバイス機能に反映されることを明らかにした。これに続き、第六章では電析 CuSCN をホール輸送層に用いた有機 EL 素子を作製評価し、 Cu^{2+} 過剰浴からの電析で価電子帯を浅くすることで動作電圧の低減と発光効率が向上すること、一方第七章におけるペロブスカイト太陽電池ホール抽出層への応用では、逆に SCN^- 過剰浴からの電析で価電子帯を深くすることで、開回路電圧と変換効率の向上が果たせることを示した。第八章において電解析出法による構造機能制御性の高さと素子機能向上への寄与を総括し、産業技術としての発展を展望した。

研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。本研究成果について 3 報の論文を筆頭著者として発表済み、1 報が投稿準備中であり、14 件の学会発表を行っている。なお本論文について、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。上記より、博士論文審査基準を全て満たしていることから学位論文審査合格と判断した。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は学位論文を中心とした 50 分の口頭発表、ならびに 30 分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分であり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。