

# スピコート法と疎水性パターン基板を用いた CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> ペロブスカイト単結晶アレイの作製

Fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite single crystal array  
using spin coating method and hydrophobic patterned substrate

上智大理工<sup>1</sup>, 上智ナノテクセンター<sup>2</sup> °安部 僚吾<sup>1</sup>, 竹内 啓太<sup>1</sup>, 菊池 昭彦<sup>1,2</sup>

Sophia Univ.<sup>1</sup>, Sophia Nanotech center.<sup>2</sup>, °Ryogo Abe<sup>1</sup>, Keita Takeuchi<sup>1</sup>, Akihiko Kikuchi<sup>1,2</sup>

E-mail: kikuchi@sophia.ac.jp

**背景:** 低コストで高効率な太陽電池や LED の材料としてアモルファスや多結晶構造の有機無機複合ペロブスカイトが注目されている[1]。これらペロブスカイトは比較的容易に単結晶が得られ、より優れた電気特性や光学特性の発現可能性を有しているが、デバイス化に適した単結晶ペロブスカイトの形状や位置制御の技術はまだ確立されていない。我々は簡便で低コストな溶液プロセスを用いて、ペロブスカイト単結晶の形状や析出位置を制御することを目的とし、メチルアンモニウム臭化鉛(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>: MAPbBr<sub>3</sub>)単結晶アレイの作製方法と結晶形状や析出状態について研究を行ったので報告する。

**実験:** N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)にジメチルスルホキシド(DMSO)を添加した混合溶媒に CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br および PbBr<sub>2</sub> をそれぞれ 0.5 M の濃度で溶解した MAPbBr<sub>3</sub> 前駆体溶液を調製した。DMSO は DMF に対して (i) 0, (ii) 5 vol% の 2 種の濃度で調整した。基板には 1 cm 角の ITO コートガラスを用い、有機洗浄後に UV オゾン洗浄を 30 分間行った。この基板上に疎水性フッ化樹脂 (CYTOP) を厚さ約 120 nm で成膜し、光露光と O<sub>2</sub> プラズマアッシングを用いて直径 83 μm の円形に ITO 表面を露出させた正方格子 (周期 96 μm) パターン基板を作製した。この基板を 200 °C で 5 分間アニールし、露出した ITO 面を疎水処理した。最後に、スピコート法で溶液をパターン内に塗布し、自然乾燥させ MAPbBr<sub>3</sub> 単結晶アレイの作製を試みた。スピコート時の溶液滴下量は 30 μl とし、回転数 400 rpm で 5 秒、4000 rpm で 1 秒間の条件で行った。なお、各工程は室温大気下で実施した。

**結果と考察:** 条件(i), (ii)において、スピコート直後には、ほぼすべての円形開口部に溶液がドーム状に残留した。パターン内の溶液はそれぞれ約 1 分と約 3 分で蒸発し、開口部中央に MAPbBr<sub>3</sub> の単結晶が析出した。条件(i), (ii)で析出した結晶の光学顕微鏡像を Fig.1 (a), (b)にそれぞれ示す。条件(i)では複数の不定形結晶、条件(ii)では単一の四角板状結晶が析出した。条件(i)では溶媒蒸発速度が速いため多数の結晶核が同時に形成し、条件(ii)では溶媒蒸発速度が遅いため、核成速度が遅く単一の核を中心に溶質が集合して四角形結晶が析出したと考えられる。また、X 線回折測定により条件(ii)で成長した個々の結晶が単結晶性であることを確認した。Fig.2 に条件(ii)で析出した結晶の蛍光顕微鏡像を示す。結晶は緑色発光を示した。Fig.3 (a)と(b)に、条件(ii)の基板中央付近 900 カ所のパターン内に析出した結晶数のヒストグラムと結晶サイズ (対辺間距離) のヒストグラムをそれぞれ示す。結晶が一つのパターン内に一つ析出する確率は 91 %であった。一方、結晶サイズ (対辺間距離) の平均値は 18 μm、標準偏差は 3.95 μm であり、バラツキが大きいデバイス作製では問題となり得る。各パターン内に塗布され

る溶液量を均一にする手法の確立が望まれる。

**まとめ:** 簡便で低コストである溶液プロセスを用いて、ペロブスカイト単結晶の結晶形状と析出位置を制御する技術を報告した。本手法は単結晶ペロブスカイトのデバイス化に向けた一つの有望なアプローチであり、マイクロ LED アレイ等のデバイス応用に向けた検討を進める予定である。

**謝辞:** 日頃ご支援いただく上智大学岸野克巳教授に感謝します。本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K14260 および JP17H02747 の援助を受けた。

**参考文献:** [1] Akihiro Kojima, et al. J. Am. Chem. Soc. 131, 6050-6051 (2009)

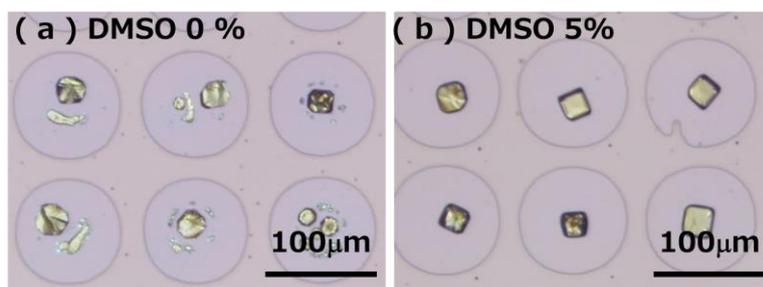


Fig. 1 Optical microscope image of MAPbBr<sub>3</sub> single crystal in each of DMSO added amount

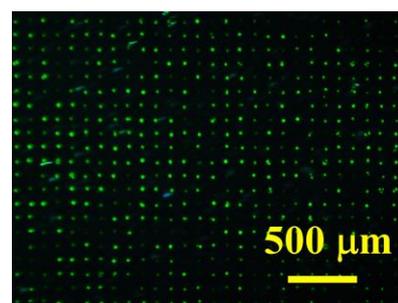


Fig. 2 Fluorescence microscope image of MAPbBr<sub>3</sub> single crystal array

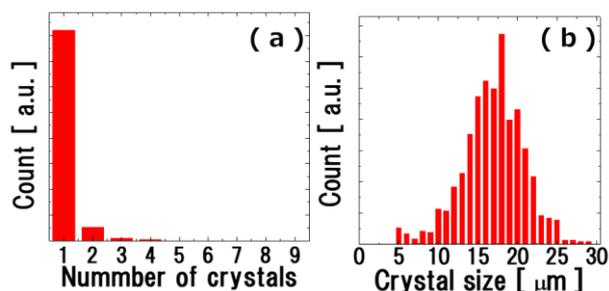


Fig. 3 (a) Histogram of crystal number in one pattern, (b) Histogram of size of all crystals