

講演番号: 8a-N307-7

Sep. 8th, 2025

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

○佐々木 光生¹

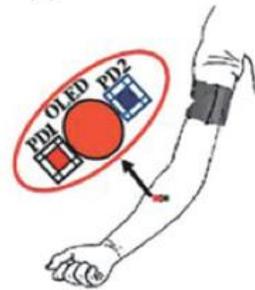
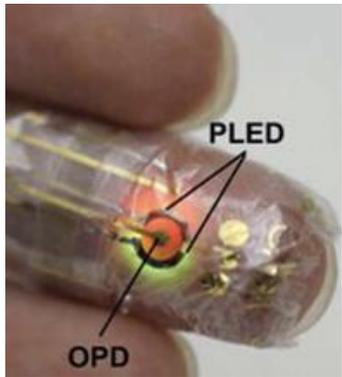
石井 良美², 大井 寛崇², 横田 知之¹

東京大学院工学系研究科電気系工学専攻¹, 日本材料技研²

有機フォトダイオード

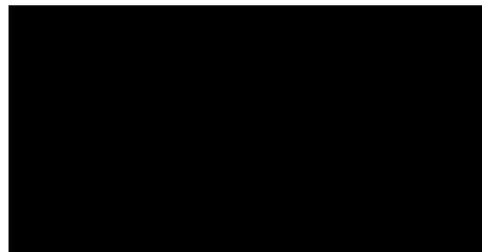
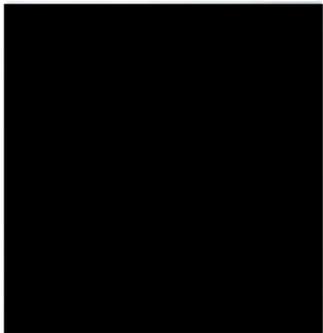
有機光検出器の応用先

- ・生体信号の読み取り^[1,2]



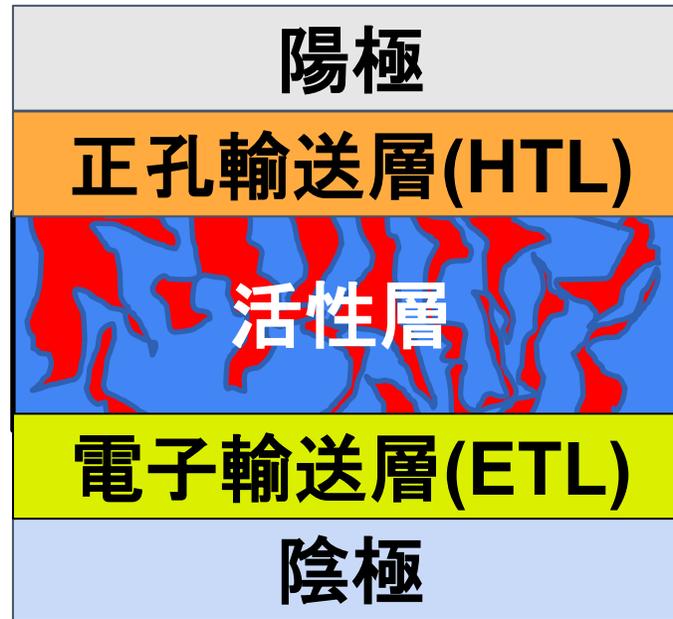
パルスオキシメータ

- ・OPDを用いたイメージセンサ^[3,4]

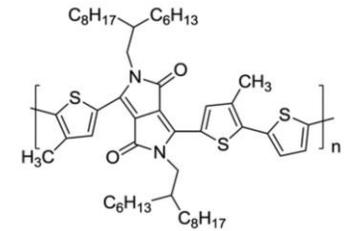
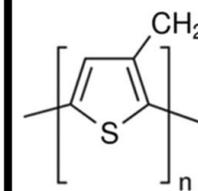


X線イメージセンサ 近赤外イメージセンサ

有機フォトダイオード(OPD)の断面構造



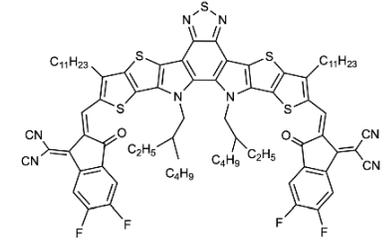
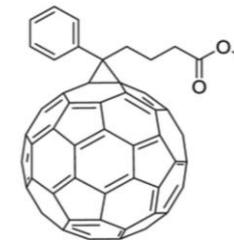
- ・ドナー材料



P3HT^[5]

PMDPP3T^[6]

- ・アクセプター材料



PC₆₁BM^[6]

Y6^[7]

特徴:フレキシブル, 低コスト, 軽量
☞ウェアラブルセンサへの活用.

[1]Yokota, T. et al., *Sci. Adv.* **2**, e1501856 (2016).

[3]Gelinck, G. H. et al., *Org. Electron.* **14**, 2602-2609 (2013).

[5]Esa, Z. et al., *Scientific Reports.* **13**, 16319 (2023).

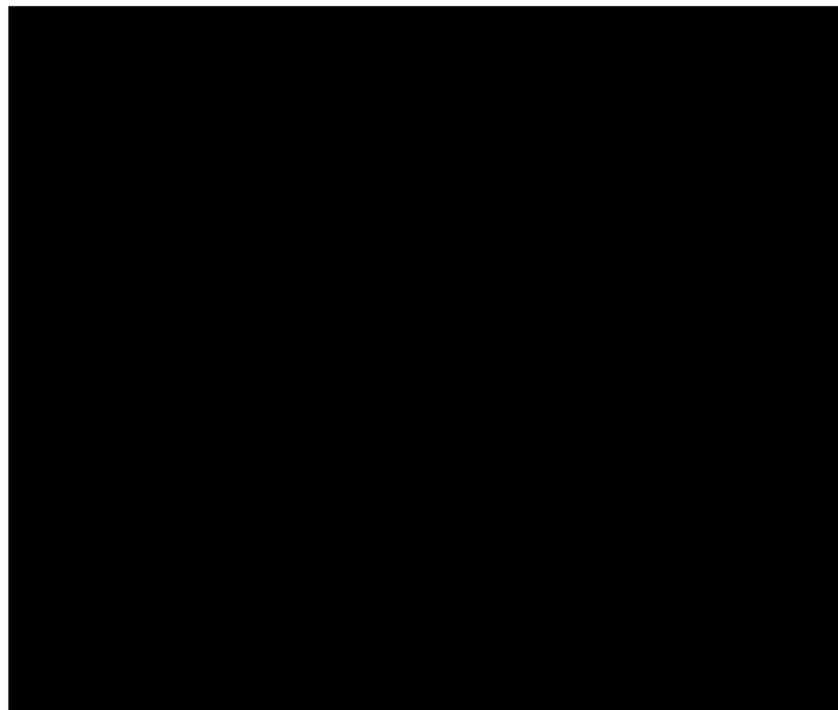
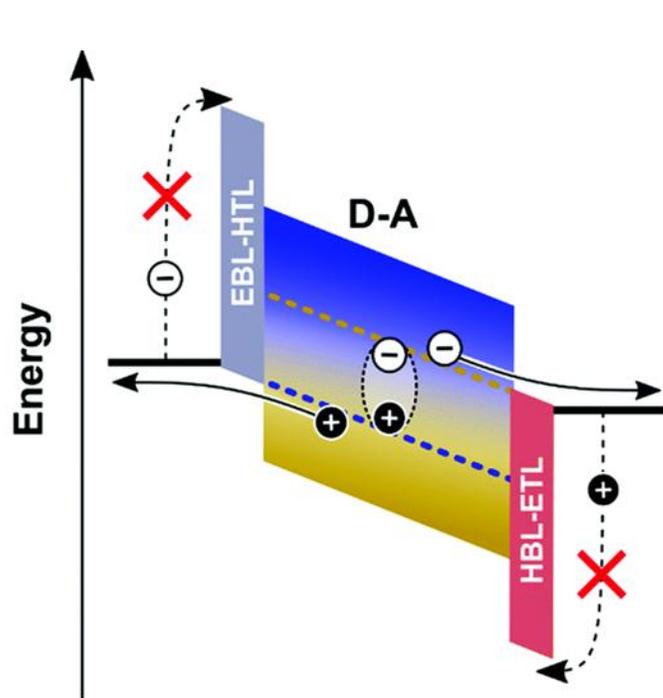
[6]Xiong, S. et al., *Journal of Materials Chemistry C.* **4**, 1414-1419 (2016).

[2]Bansal, A. K. et al., *Adv. Mater.* **27**, 7638-7644 (2015).

[4]Rauch, T. et al., *Nat. Photonics.* **3**, 332 (2009).

[7]Wang, J. et al., *Nat. Com.* **15**, 4902 (2024).

有機フォトダイオードにおける輸送層



材料	プロセス温度 (°C)
ZnO NP _[3]	110
PEIE _[4]	120
a-IGZO _[2]	200
PEDOT:PSS _[5]	100

OPDのバンド図_[1] 輸送層の有無による特性の変化_[2] 主な輸送層のプロセス温度

- 輸送層の導入・選択により低暗電流・高光電流を実現
- 高温プロセスが活性層・フレキシブル基板との相性×

[1] Wang, Yazhong, et al. *Materials Horizons*. 2022, **9.1**, 220-251.

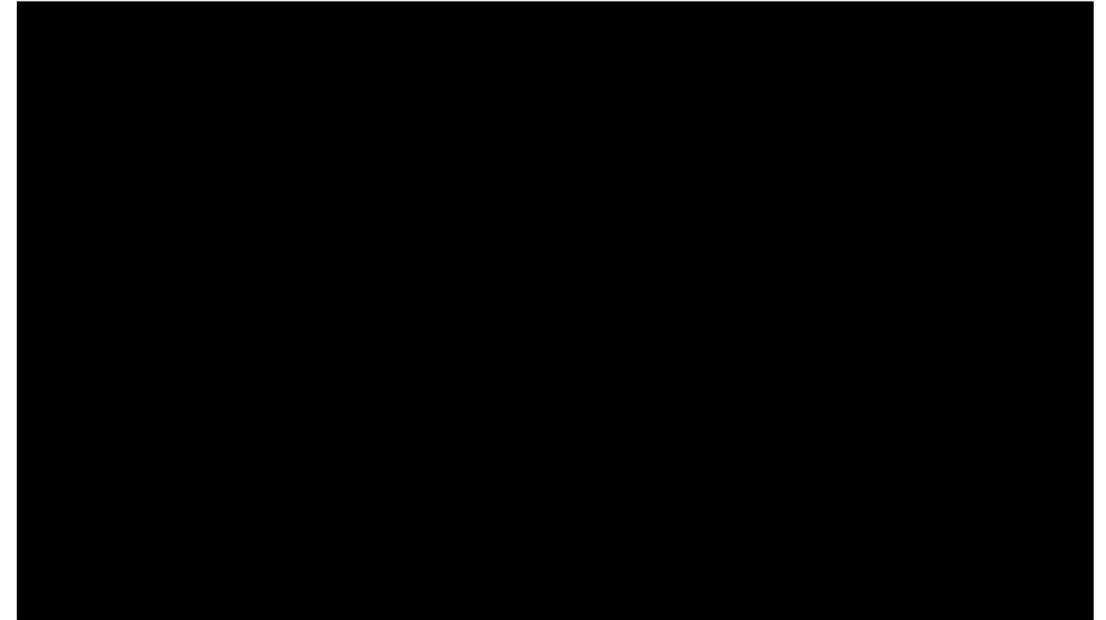
[2] Arora, Himani, et al. *Applied Physics Letters*. 2015, **106.14**.

[3] Huang, Jianfei, et al. *ACS nano*. 2021, **15.1**, 1753-1763.

[4] Lim, Chang-Jin, et al. *Organic Electronics*. 2019, **65**, 100-109.

[5] Lee, Yongju, et al. *Thin Solid Films* 2022, **746**, 139134.

$M_{n+1}X_nT_x$: 遷移金属炭化物/窒化物 + 表面修飾基



表面修飾基による仕事関数の変化^[3]

- 高い**透過率・導電率**^[1,2]、表面修飾基による**仕事関数の可変性**^[3]

[1] M. Alhabeab, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, *Chem.Mater.* 2017, **29**, 7633.

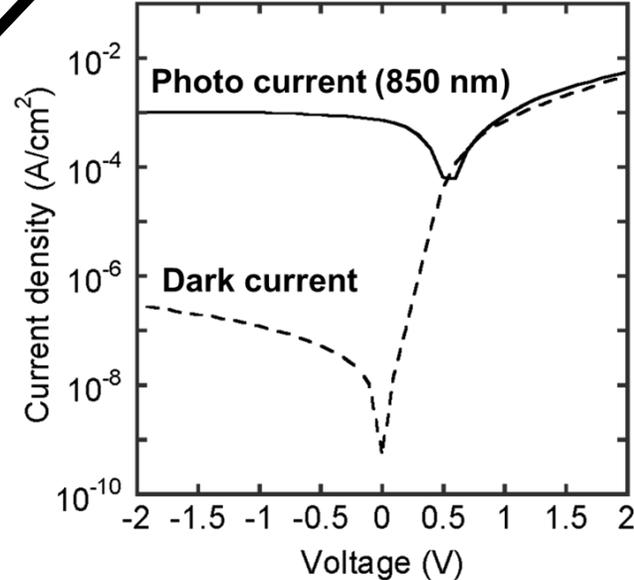
[2] Hantanasirisakul, Kanit, et al. *Advanced Electronic Materials.* 2016, **2**, 1600050.

[3] Liu, Zhixiong, et al. *Advanced electronic materials* 2021, **7**, 2100295.

先行研究^[1]

順型OPDの電子輸送層に応用^[1]

未修飾MXene(4.3 eV)を使用



本研究

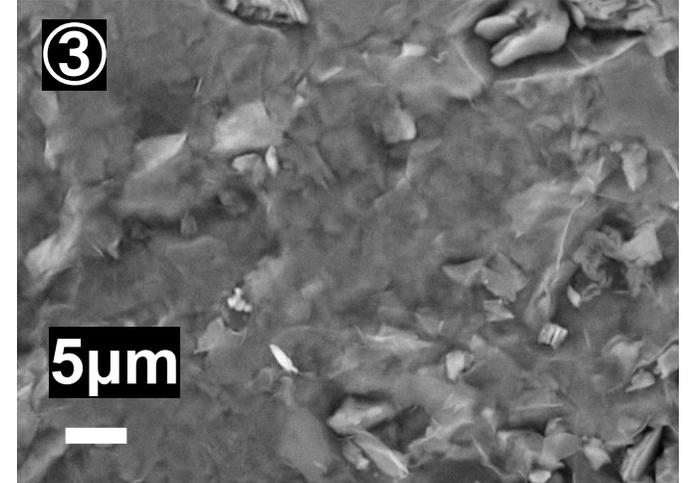
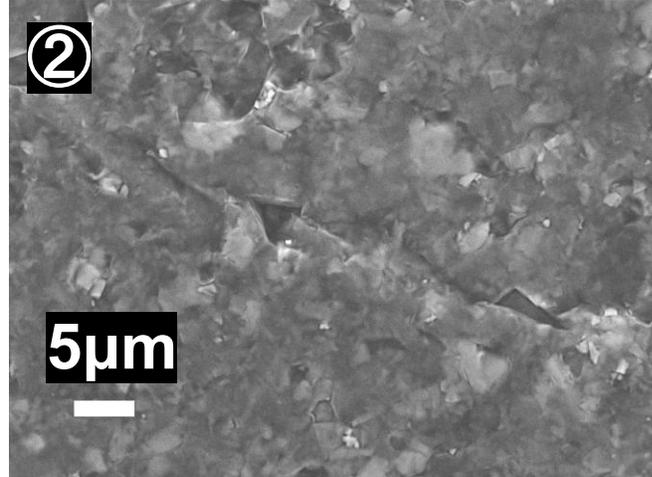
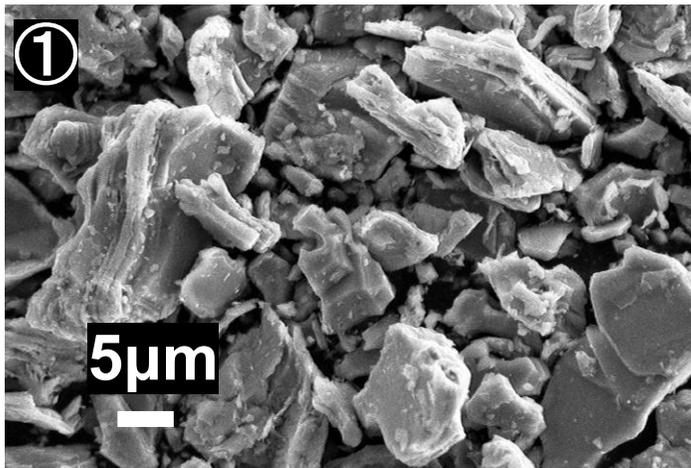
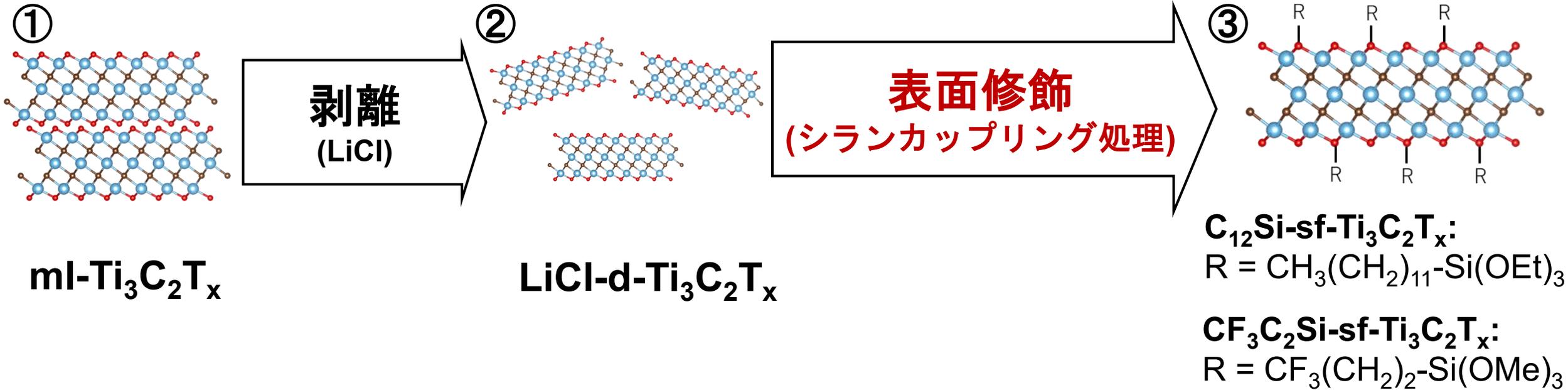
逆型OPDの正孔輸送層に応用



表面修飾MXene
(5.2 eV)を使用

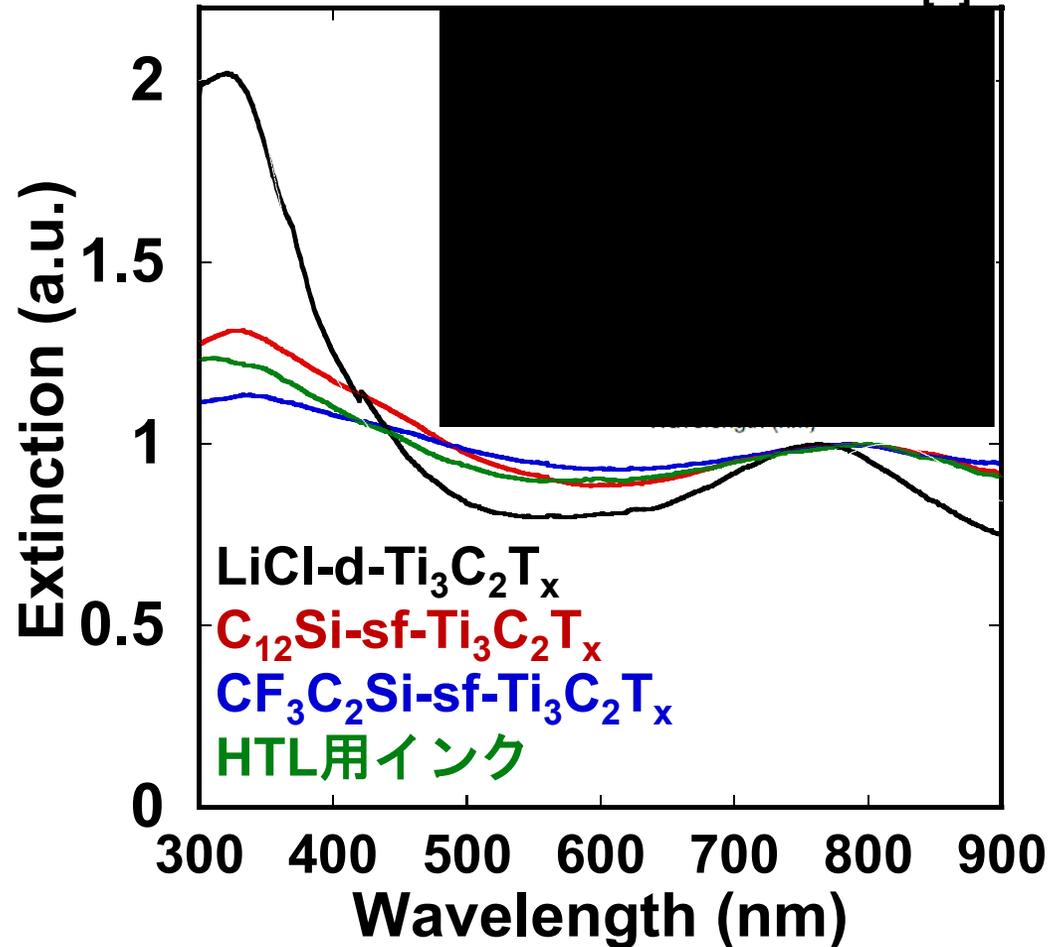
目的: 表面修飾MXeneを正孔輸送層として用いた
有機フォトダイオードの作製・評価を行う

表面修飾MXeneインクの作製方法

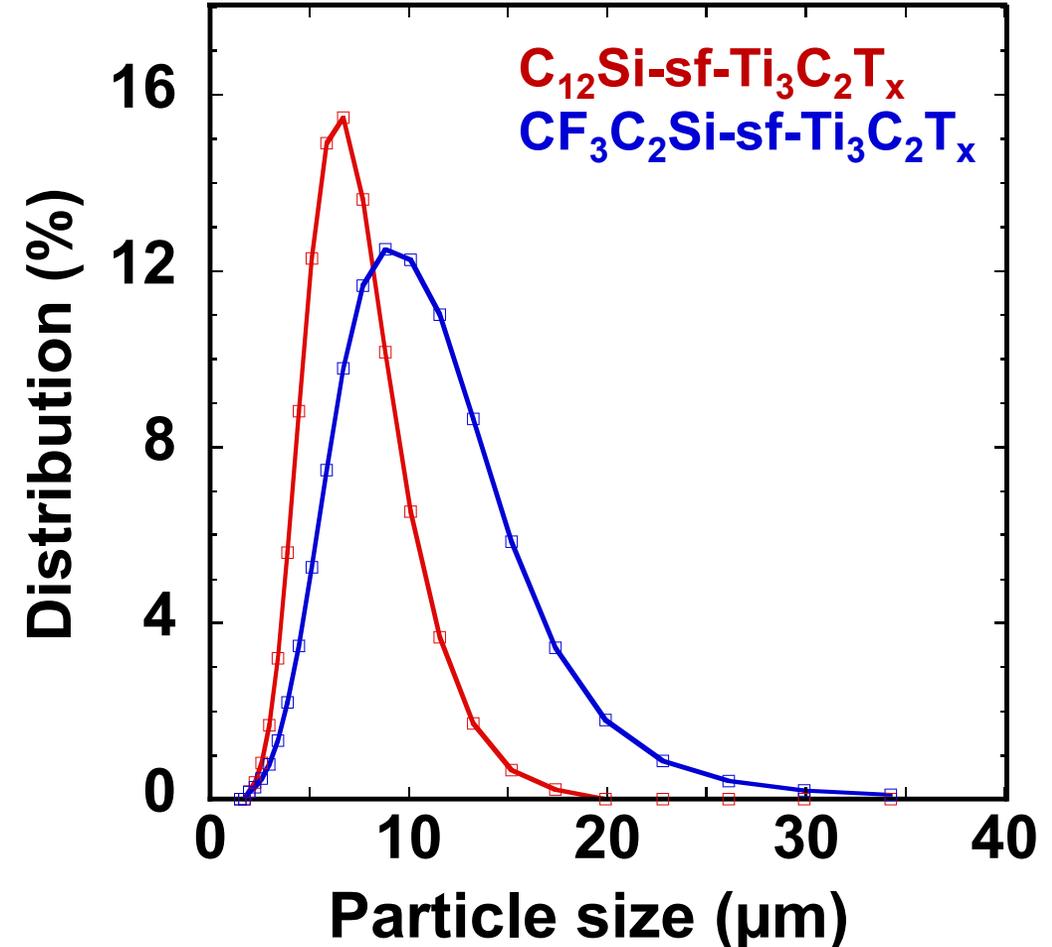


表面修飾MXeneインクの物性

各MXene膜の吸収係数^[1]

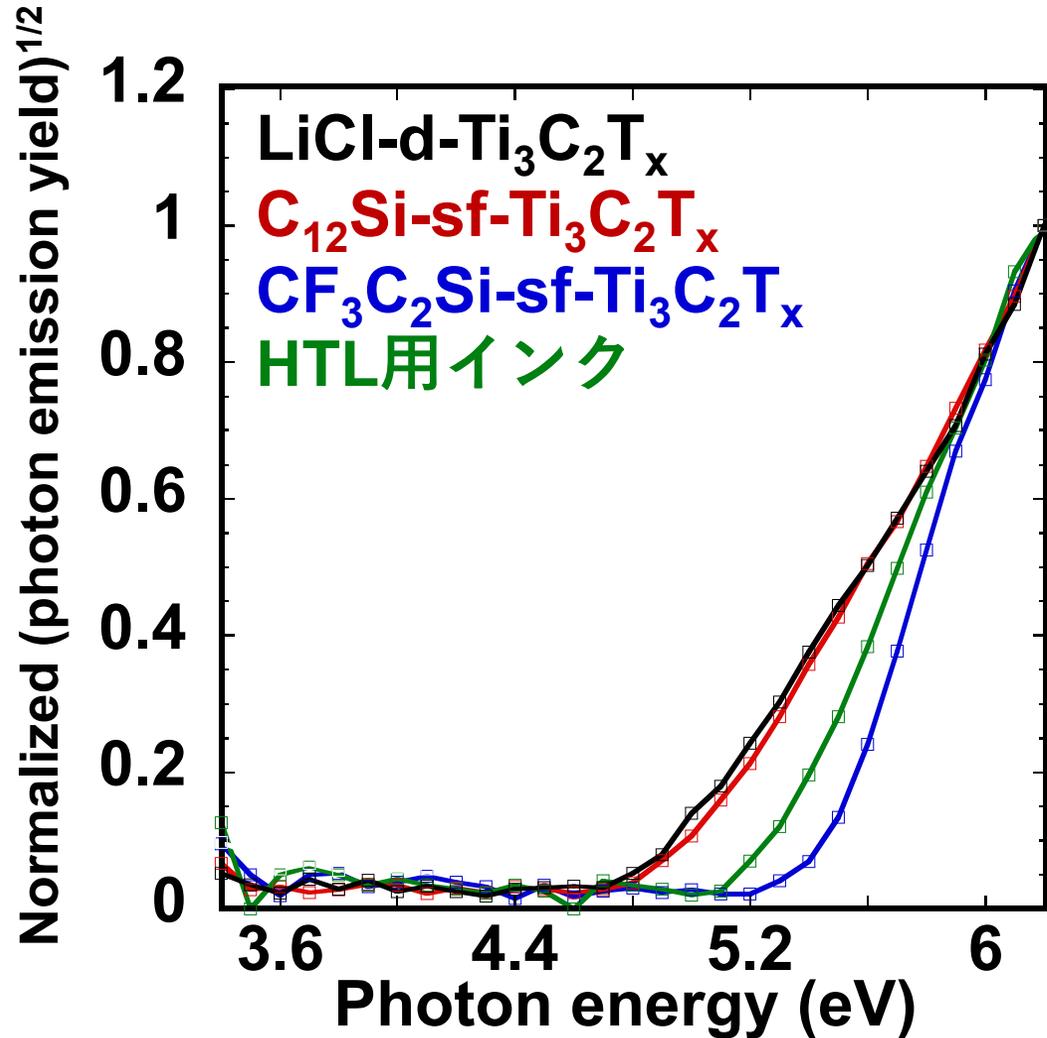


各MXene膜の粒度分布



- (吸収係数) MXene固有の300 nm, 750 nm付近にピークを観察
- (粒度) C₁₂Si-sf-Ti₃C₂T_x: 6.7 μm, CF₃C₂Si-sf-Ti₃C₂T_x: 8.8 μm

表面修飾MXene薄膜の特性

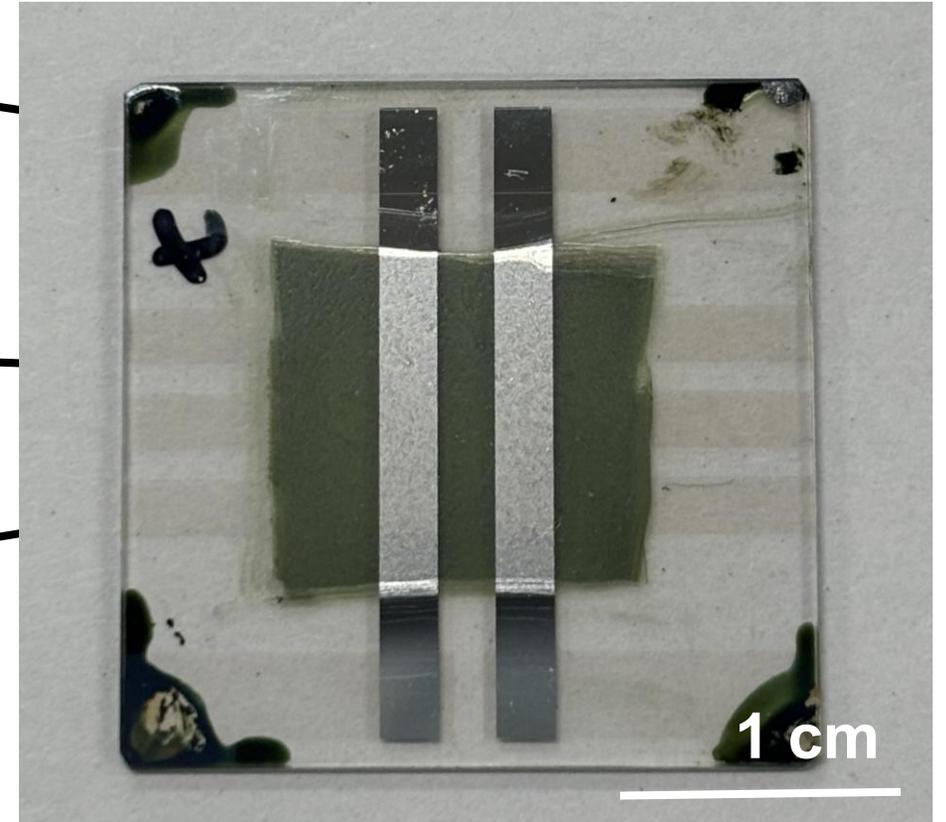
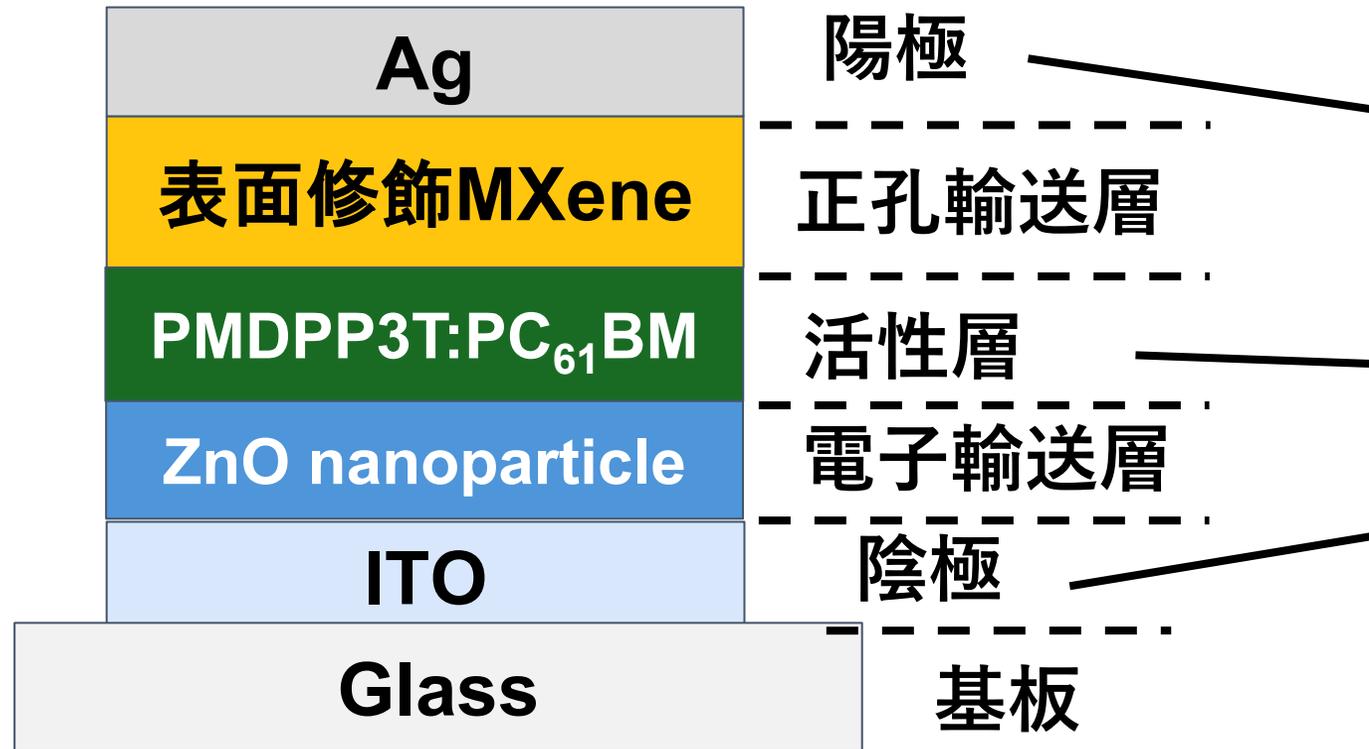


sample	元素分析 (EDX)	仕事関数 eV
LiCl-d-Ti ₃ C ₂ T _x	Ti _{3.0} C _{2.2} F _{0.98} O _{1.4} Cl _{0.08}	4.89
C ₁₂ Si-sf-Ti ₃ C ₂ T _x	Ti _{3.0} C _{6.7} F _{1.1} O _{1.5} Cl _{0.11} Si _{0.04} Al _{0.06}	4.94
CF ₃ C ₂ Si-sf-Ti ₃ C ₂ T _x	Ti _{3.0} C _{2.9} F _{1.0} O _{1.5} Cl _{0.12} Si _{0.04} Al _{0.02}	5.43
HTL用インク	Ti _{3.0} C _{7.0} F _{2.3} O _{2.9} Si _{0.24} N _{0.40} Al _{0.03}	5.24

*PEDOT:PSSは5.1 eV

✓ 表面修飾の導入によって仕事関数を4.89 eVから5.43 eVまで変化可能

ガラス基板上OPDの構造



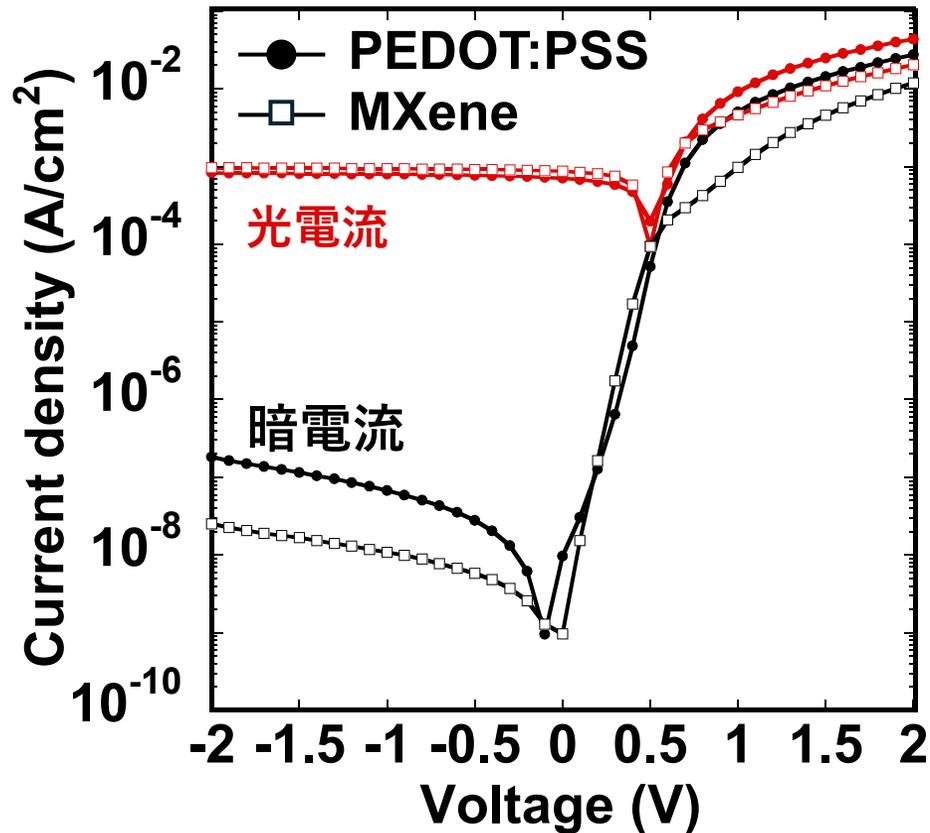
成膜条件

- ZnO NP : 5000rpm, 60s → 180°C, 20mins
- PMDPP3T:PC₆₁BM: 300rpm, 180s → 4000rpm, 10s
- MXene: 1000rpm, 60s → 4000rpm, 10s @N₂ air

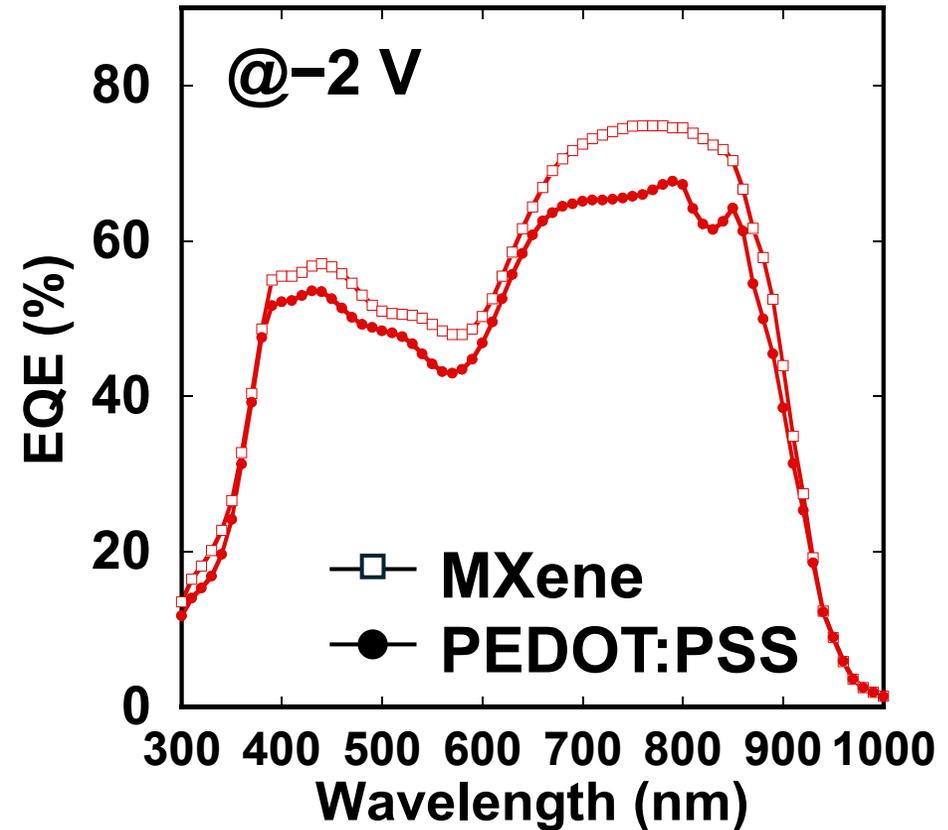
*リファレンスとしてPEDOT:PSSを使用したデバイスも作製

ガラス基板上のOPDの基礎特性

電流電圧特性



外部量子効率(EQE)



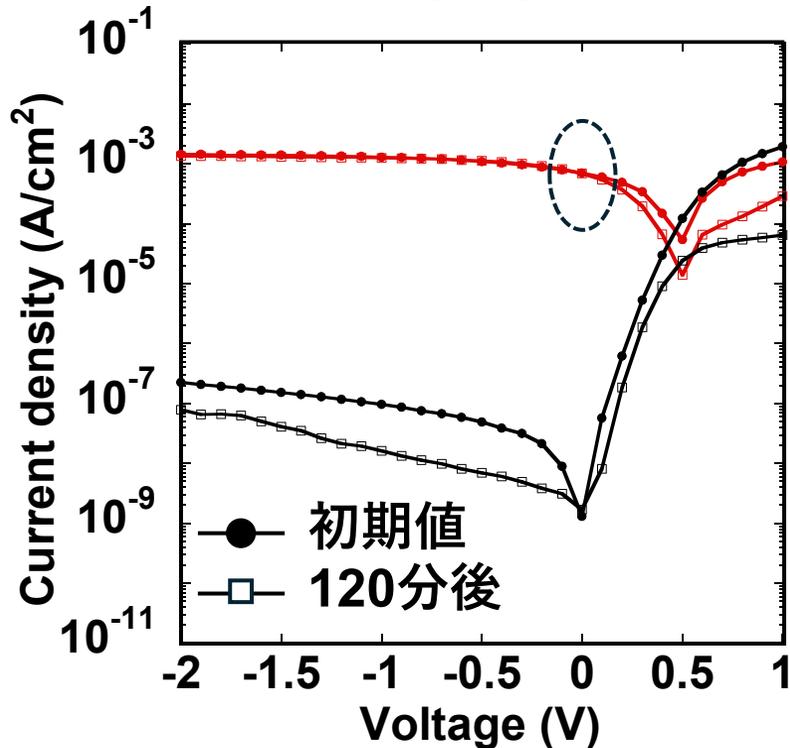
✓ **MXeneを用いて低暗電流・高EQEを達成**

➤ 暗電流: $2.5 \times 10^{-8} A/cm^2$, 光電流: $9.6 \times 10^{-4} A/cm^2$ (at -2V)

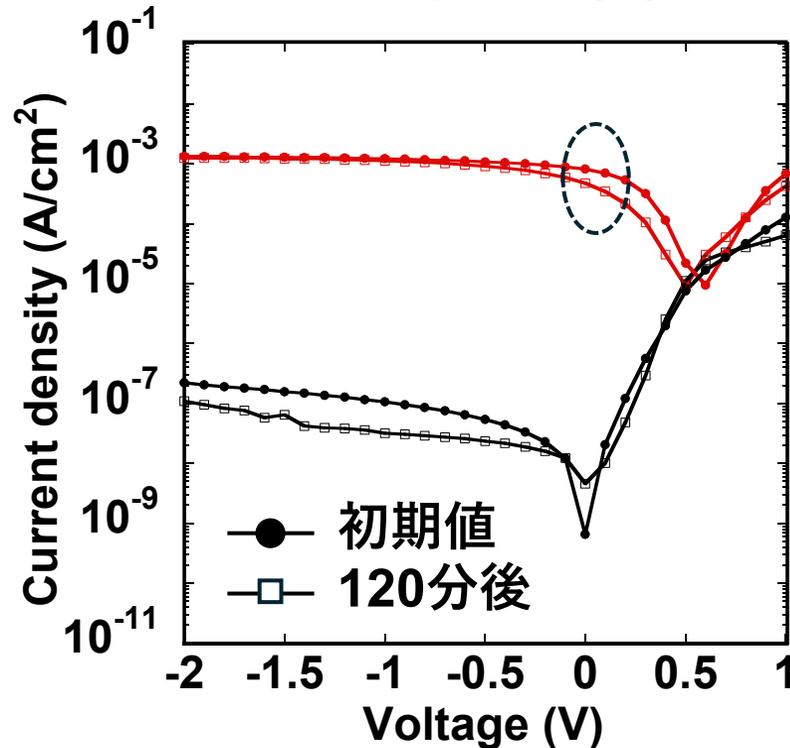
➤ EQE: MXene 70.4%, PEDOT:PSS 64.3% (at 850 nm)

安定性評価(85°C 85% の劣化試験)

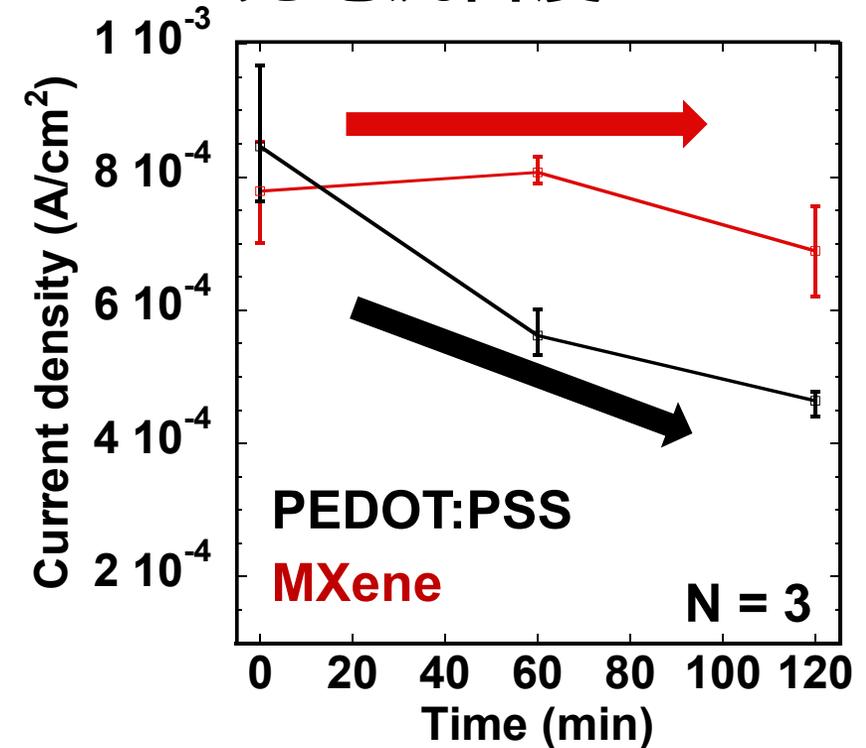
MXene



PEDOT:PSS

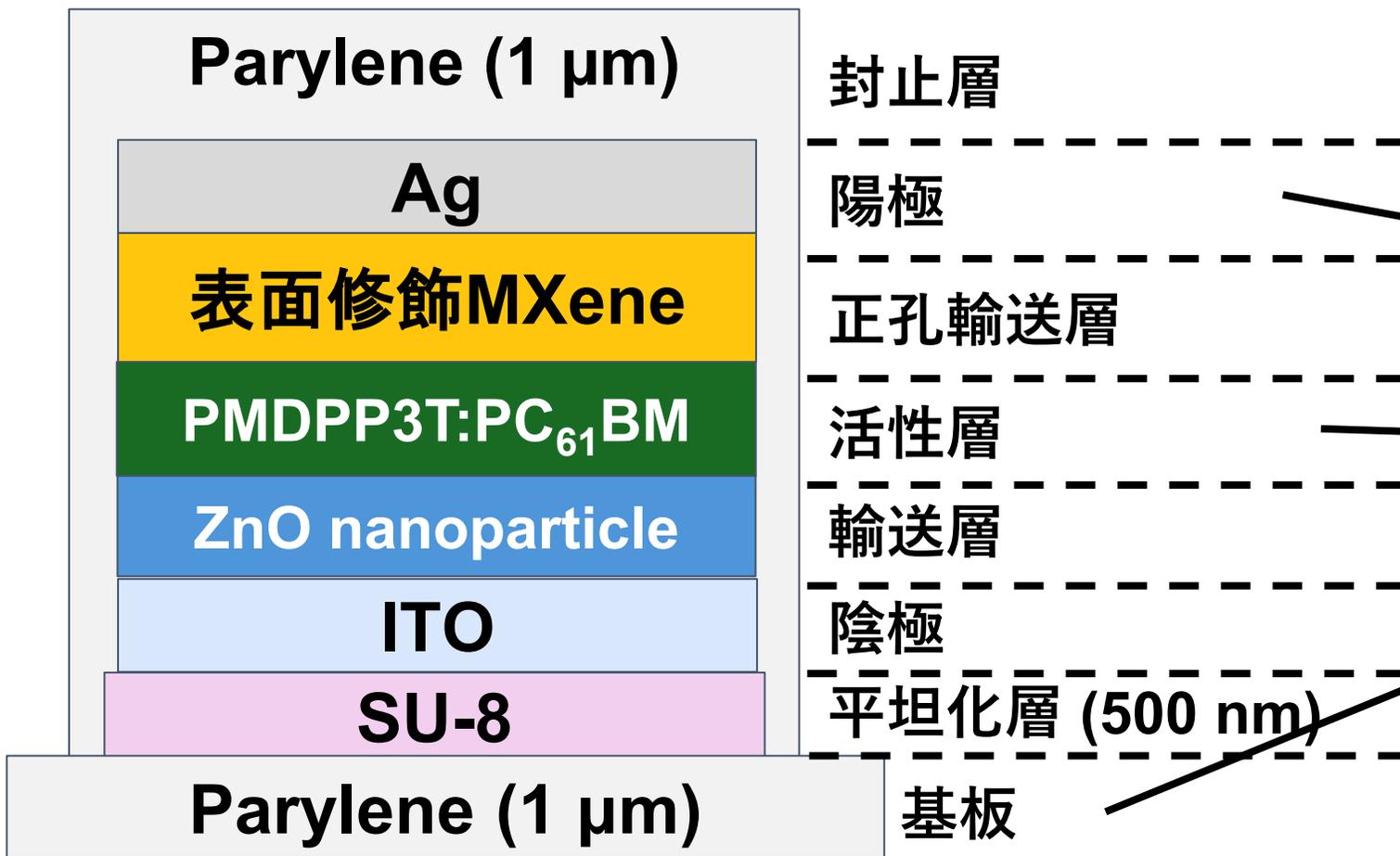


光電流密度 at 0 V

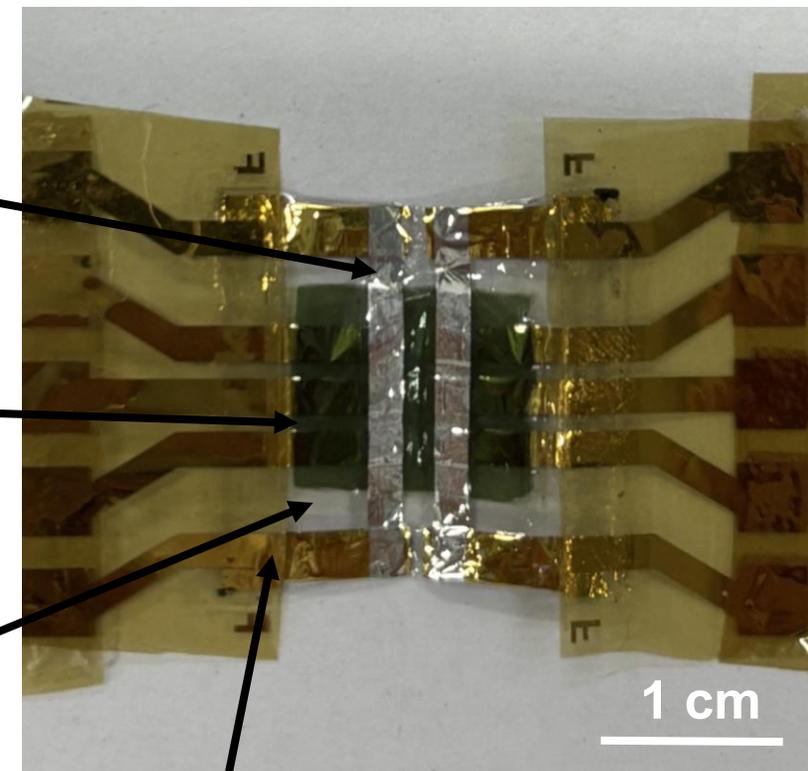


- ✓ MXeneはPEDOT:PSSよりも高い熱・湿度耐久性を示した
 - 0 Vにおける光電流密度
MXene: 11.6%減、PEDOT:PSS: 45.2%減

断面図



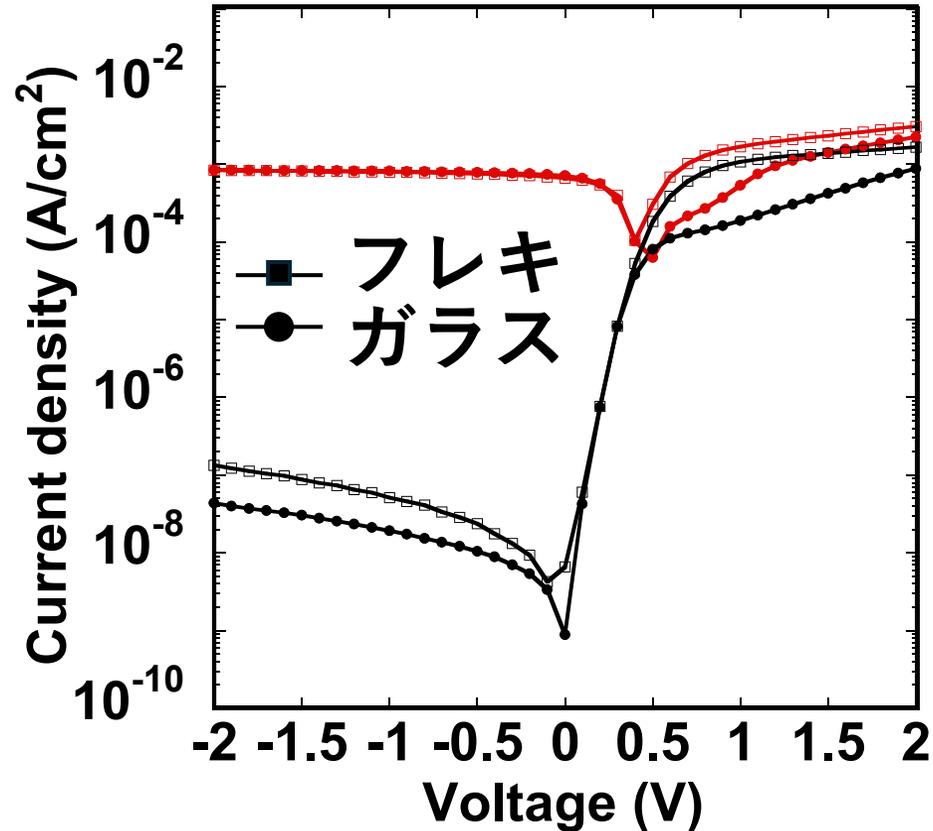
デバイス写真



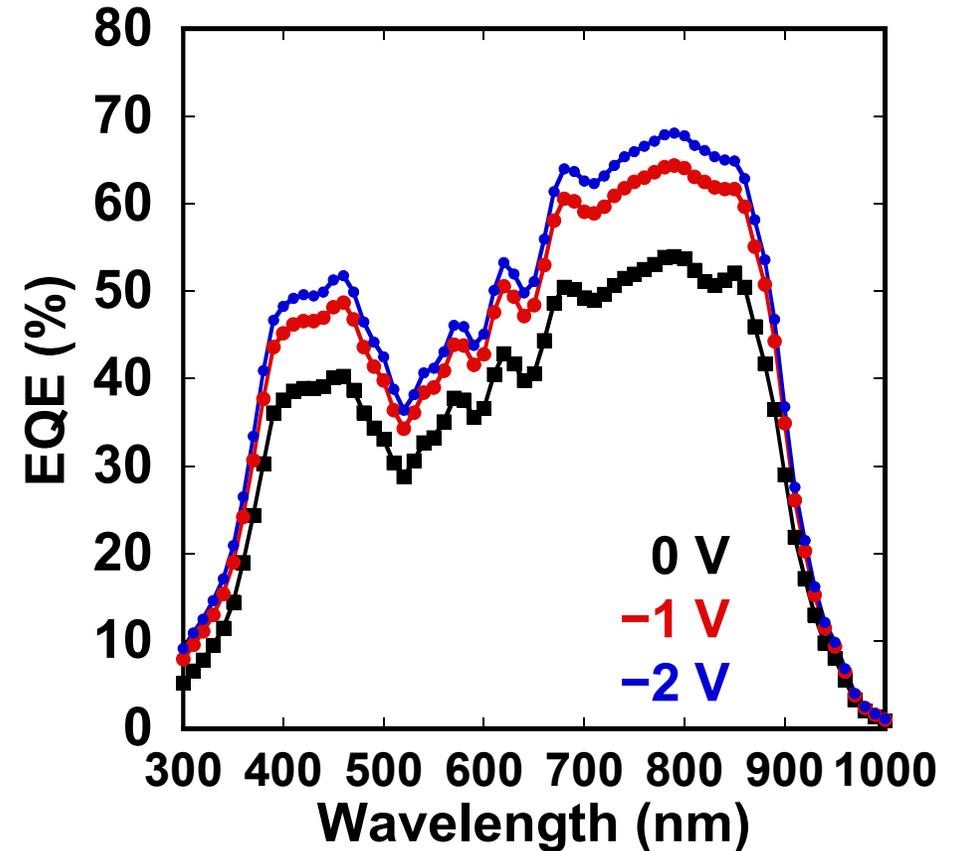
金配線に接続

- ParyleneはCVD法で成膜

電流電圧特性



外部量子効率(EQE)

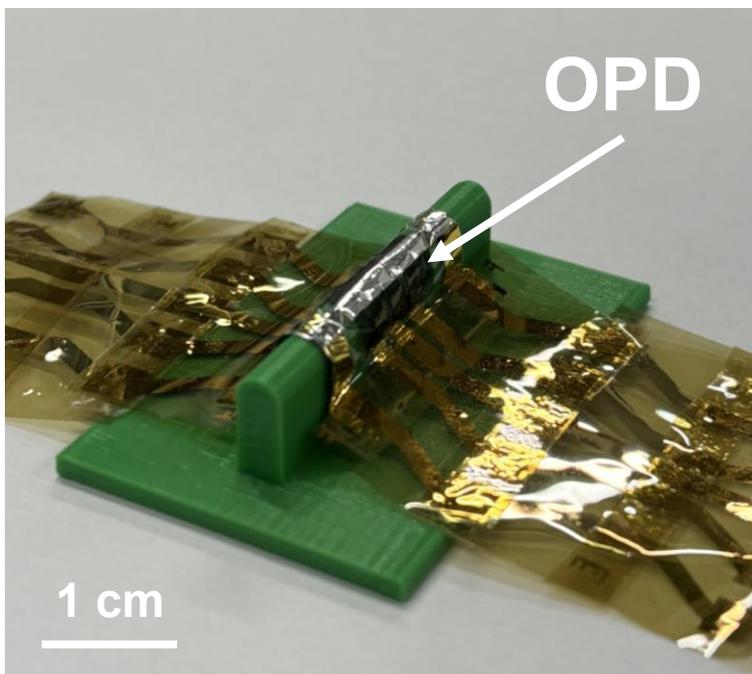


- 暗電流: $1.3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 光電流: $8.3 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ (at -2V)
- EQE: 64.9% (at 850 nm)

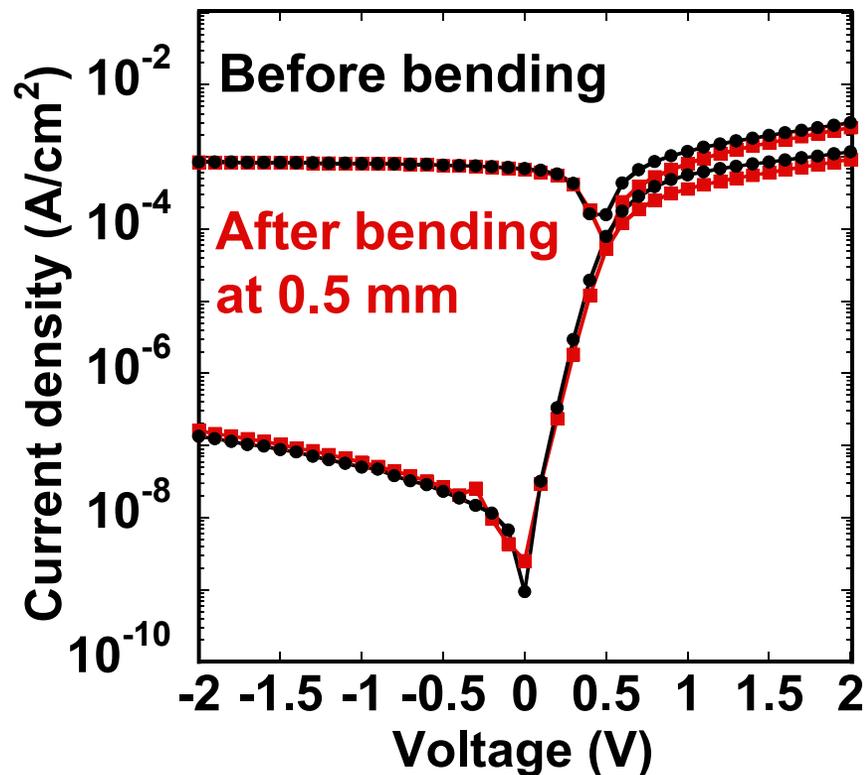
フレキシブルOPD: 曲げ耐久性

13

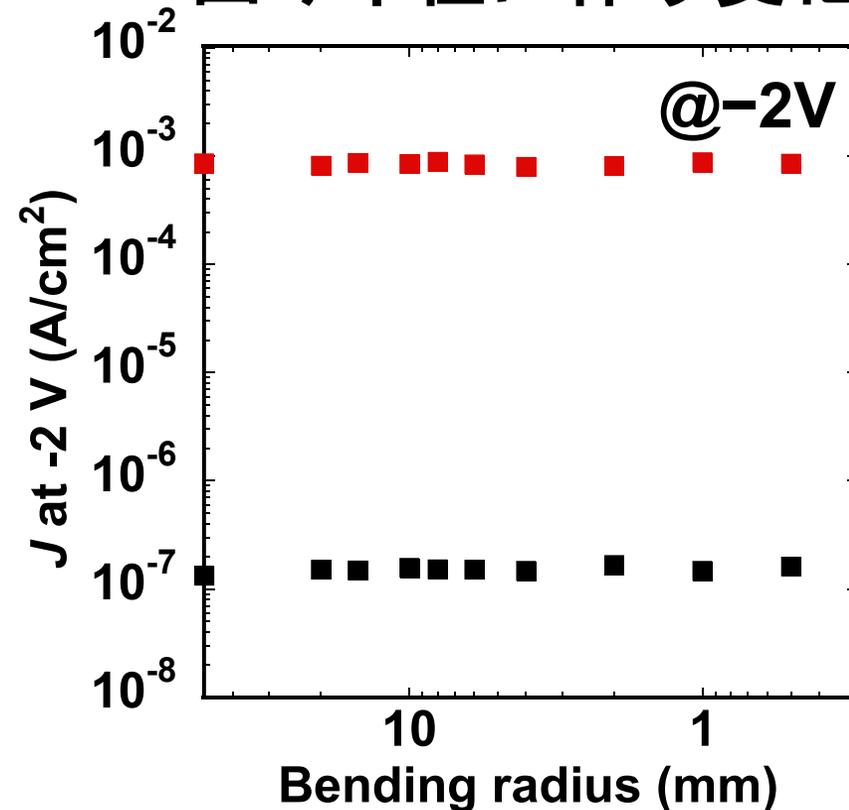
治具に巻き付けた写真



電流電圧特性



曲げ半径に伴う変化



✓ 曲げ半径0.5 mmの曲げ後も安定して動作

➤ 光電流0.7%減、暗電流20%増

まとめ

- **表面修飾MXeneインクを正孔輸送層として用いたガラス・フレキシブルOPDの作製・評価を行った**
 - EQE:ガラス基板70.4% at 850 nm、フレキシブル基板64.9%
 - 熱・湿度・機械的ストレスにおいて高安定性
 - 半径0.5 mmの曲げでも安定に動作

展望

- **溶液プロセスによる大面積OPDデバイスの評価**
- **OPV、OLEDへの応用**

[謝辞] 本研究は日本材料技研との共同研究で行っております。