

# 高感度イメージセンサ材料の開発

寺澤 有果菜\*

## Development of High Sensitivity Image Sensor Materials

Yukana TERASAWA\*

In this study, we have developed materials with the aim of creating highly sensitive optical device materials that can directly convert unpolarized light into circularly polarized light. Chiral organic-inorganic hybrid crystals of lead halide perovskite type were synthesized and their crystal structures were determined. The circular dichroism spectra revealed that they exhibit chirality, but the intensity of the circular dichroism was not very large. The external quantum efficiencies were in the 10% range, which is the standard value. Therefore, we hope to promote material development through a high level of collaboration between experiments and calculations, and to develop optical device materials with high conversion efficiency.

### 1. はじめに

スマートフォンやデジタルカメラなどによる撮影では、レンズで捉えた光をカメラ内部で電気信号に変換して画像が撮られている。光を電気信号に変換する役割を担うのがイメージセンサ（撮像素子）であり、電子デバイスには必要不可欠な素子である。産業用途でのカメラでは、異物混入や傷、凹凸などの定量的な情報入手の需要が高い。従来の相補型金属酸化膜半導体（CMOS）イメージセンサでは、撮影される画像に色や明るさ以外の情報を載せることはできなかったが、偏光CMOSイメージセンサの開発により、異物混入や傷、歪み、応力の強度や分布の画像検査などが可能となった。市販の偏光イメージセンサは直線偏光イメージセンサであり、従来のイメージセンサのレンズ、フォトダイオードに加え、それらに間に偏光板が挿入された基本構造である。レンズに入射した光（非偏光）が偏光子で直線偏光に変換され、フォトダイオードで電気信号に変換される。偏光子にはワイヤグリッドやフォトニック結晶が用いられており、スリット方向が45°ずつずれた偏光子アレイになっている（図1）。これにより、偏光子を回転させて複数回撮影して一枚の画像を作り出すのではなく、一回の撮影で異なる複数方向の偏光画像を組み合わせることで一枚の画像を作り出せる構造になっている。さらに、偏光子の後に1/4波長板を挿入することで位相が $\pi/2$ 変化し、直線偏光が円偏光に変換される。

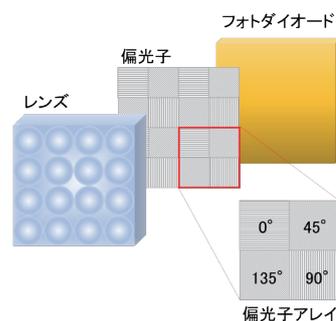


図1 現行の偏光イメージセンサの基本構造。

このように、レンズとダイオードの間に様々な光学素子を挿入することにより、偏光由来の多様な現象を観測できるようになった。このような高機能化の一方、偏光子の構造複雑化や偏光消光比減少、光電変換効率低下などの問題点が出てきた。そこで、本研究では、偏光子や波長板を挿入せず、非偏光から円偏光に直接変換できる光学素子材料を創出する。

### 2. 研究内容

円偏光特性は、旋光性（円複屈折）や円二色性といったキラル光学的性質によって表される。旋光性は左右円偏光の複屈折の差、円二色性は左右円偏光の吸収率の差と定義される。キラル光学的性質を示す典型的な物質はキラルな有機分子である。そのため、キラル有機物を円偏光変換光学素子とするのがリーズナブルである。しかしながら、大半の有機物の円二色性は、吸収した光の約0.1%の強度である。それであればキラルな無機物を素子に用いれば良いが、無機物は円偏光特性を示すのに必須な空間反転対称性の制御が極めて困難である。そこで、本研究では、無機物にキラル有機物をハイブリッドさせることにより、分子の自由度を利用して空間反転対称性の破れを制御するという独自性のもと、キラル有機無機ハイブリッド円偏光変換光学素子の創製を目指す。

2025年3月3日 受理

\* 豊田理研スカラー

熊本大学大学院先端科学研究部情報・エネルギー部門

## 2.1. 物質合成および構造評価

無機化合物をベースとしたペロブスカイト型材料において、有機物より数十倍大きな円二色性が発現することが報告されている。そこで、 $ABX_3$ 型によく定義されたペロブスカイト型結晶を合成した。Aサイトは、代表的なキラアミノ酸分子で最も分子量の小さいアラニン ( $CH_3CH(NH_2)COOH$ ) (L-アラニンもしくはD-アラニン)、Bサイトは2価の陽イオンである鉛 (Pb)、Xサイトは1価の陰イオンである臭素 (Br)、ヨウ素 (I) となるように、温度降下法によりした (図2)。

X線回折測定により、結晶構造を解析した。AサイトはL-アラニンもしくはD-アラニン、Bサイトは鉛、Xサイトは臭素もしくはヨウ素である、所望の構造をもつ水和物結晶を合成することに成功した。また、AサイトがL-アラニンとD-アラニンで、結晶構造が鏡像関係になることも明らかになった (図3)。

## 2.2. 円偏光特性評価

キラリティおよび円二色性強度を評価するため、円二色性を測定した。臭化鉛アラニンニウム一水和物、ヨウ化鉛アラニンニウム一水和物ともに、

AサイトがL-アラニンとD-アラニンで、正負反対の円二色性スペクトルが観測された。一方、円二色性強度は臭化鉛アラニンニウム一水和物で約 $\pm 8$  mdeg、ヨウ化鉛アラニンニウム一水和物で約 $\pm 9$  mdegであった。これにより、キラリティを発現することが明らかとなったが、円二色性強度は小さいことがわかった (図4)。

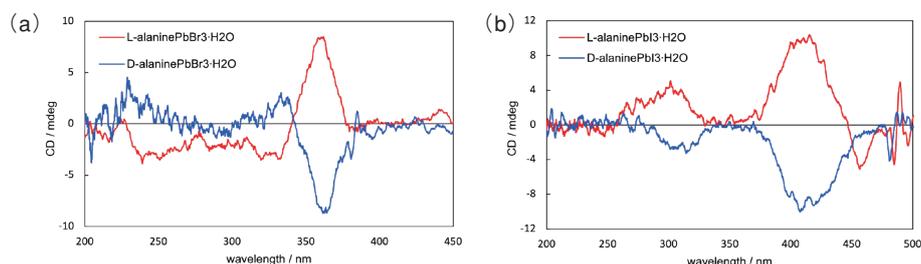


図4 (a) 臭化鉛アラニンニウム一水和物, (b) ヨウ化鉛アラニンニウム一水和物の円二色性スペクトル。L-alanine と D-alanine で正負反対のスペクトルを示した。

## 2.3. 量子効率評価

円偏光変換素子としての変換効率を評価するため、外部量子効率を測定した。臭化鉛L-/D-アラニンニウム一水和物は18%、ヨウ化鉛L-/D-アラニンニウム一水和物は10%であった。鉛ハロゲン化ペロブスカイトの多くは、外部量子効率が20%を下回っているが<sup>1)</sup>、近年87.5%と高い外部量子効率をもつ材料が報告されたことから、変換効率としては標準的な域を超えなかった<sup>2)</sup>。

## 3. おわりに

本研究において、キララな有機無機ハイブリッド材料である臭化鉛アラニンニウム一水和物結晶およびヨウ化鉛アラニンニウム一水和物結晶の合成に成功し、その結晶構造を決定することができた。さらに、いずれの材料においても円二色性スペクトルが観測され、キラリティを発現することが明らかになった。一方、円二色性強度が小さいこと、および外部量子効率が標準の値であることから、今後の展望として、さらなる材料最適化を繰り返し円偏光変換素子として高変換効率の材料を創製したい。また、その際にマテリアルズインフォマティクスも併用し、実験と計算を高度に連携して材料開発を推進したい。

## REFERENCES

- 1) L. C. Andreani, *et al.*, *Adv. Phys.*:X, **4** (2018) 1548305.
- 2) A. Ishii and T. Miyasaka, *Sci. Adv.*, **6** (2020) eabd3274.

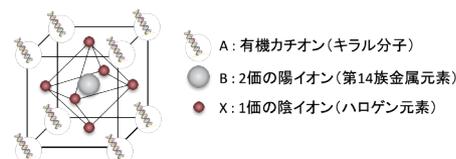


図2 本研究で合成するペロブスカイト型材料の結晶構造モデル。

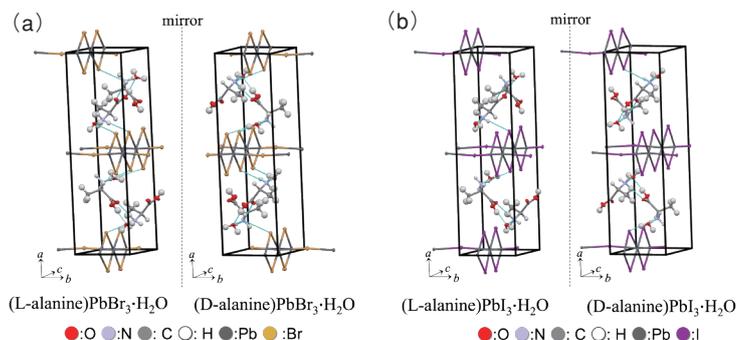


図3 (a) 臭化鉛アラニンニウム一水和物, (b) ヨウ化鉛アラニンニウム一水和物の結晶構造。図中の水色の点線は、水素結合を示す。