

研究助成報告書（終了） No.1

整理番号	2018-J-053	報告者氏名	白幡直人
------	------------	-------	------

研究課題名

シリコンナノ結晶に発現する新しい光物性を利用した環境光源素子の創製

<代表研究者> 機関名：物質・材料研究機構 職名：主席研究員 氏名：白幡直人

<共同研究者> 機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名：

＜研究内容・成果等の要約＞

本研究では、『環境半導体 QD』を活性層に用いることで、可視域で発光色をチューニングできる自家発光素子を開発することを目的とした。QD として、代表的な環境半導体であるシリコン(Silicon, Si)を用い、次の 3 課題を含む計 7 研究課題を達成した。それら 7 課題の成果は、査読付き学術ジャーナル紙に投稿され、内 5 編が掲載済みであり、2 編が掲載に向け改訂中である（後述参照）。

1) SiQD を発光層に具備するオール無機赤色 QLED の作製

従来の QLED は有機/無機ハイブリッドデバイス構造をもつが、本課題では、無機物のみで QLED デバイス構造を作製した。さらにデバイス製造工程の簡便化を目指し、電極層を除く活性層およびキャリア輸送層は全てスピンドル法で作製した。EL スペクトルの動作電圧依存性について議論したところ、従来の Si QLED では問題となっていた「QD 層を構成する Si 原子の高電圧下での拡散」が、本デバイス構造では抑制され、EL スペクトル特性が、広い印加電圧範囲で安定した。これは、活性層を無機のキャリア層でサンドイッチした効果と考えられた。

2) 620 nm に発光極大を有する Si-QLED の作製

Si-QLED の EL の可変波長域は、625–900 nm である。最短波長 625 nm の QLED では、EQE=0.0007% そしてルミナンス=0.4 cd/m²である。本研究では、620 nm QLED の EQE を 0.03% まで従来に比して 50 倍の増強に成功した。さらにルミナンスは 4200 cd/m² まで増強可能であった。これは、当該波長帯で PL 量子収率の高い QD の合成に成功したことと従来とは異なる Inverted device structure の QLED 創製に成功したことに帰する。

3) 無輻射失活チャンネル密度にもたらす表面酸化の影響

Si QLED の EQE を増強するには PL の量子収率を増大させるのが簡便である。可視発光する Si QD は、2 nm (構成原子数 ~210 個) よりも小さなサイズなので、対バルク表面原子数が多い。表面には無輻射失活チャンネルが数多いと考えられる。本研究では、低温 PL 分光法を使うことで、表面酸化の影響を定量的に明らかにした。PL 半値幅の温度依存性から、酸化が進むに従い、光励起子の量子閉じ込め効果が強められ、フォノンエネルギーは小さくなることが示された。これは、Si 結晶サイズが酸化により小さくなるに伴いフォノンの影響が小さくなるからである。またフォノンと電子の相関が表面酸化膜に影響を受けることも議論された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- 1) 蛍光シリコン粉末の機能増強を導く表面制御に関する研究（招待講演）

白幡直人、目 義雄

2019 年度粉体粉末冶金協会春季大会，

於東京工業大学すずかけ台キャンパス 2019 年 6 月 4-6 日

- 2) Solution-Processed Silicon Quantum Dots for Optoelectronics and Bio Applications (Invited Talk)

N. Shirahata

The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), Okinawa Convention Center, Japan.

October 27 - November 1, 2019.

- 3) Red-emitting Colloidal Silicon Quantum Dot Diode

N. Shirahata

MANA International Symposium 2019, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, March 4-6, 2019

- 4) Color-Tunable Silicon Quantum Dot Light-Emitting Diode with Inverted structure

H. Yamada, N. Shirahata

The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Okinawa Convention Center, Oct. 27 – Nov. 1, 2019

- 5) シリコン量子ドット発光ダイオードの創製

山田博之, 白幡直人

第 35 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, つくば国際会議場, 2019.9.3

ポスター発表

- 1) Inverted Device Architecture for Enhanced Performance of Flexible Silicon Quantum Dot Light-Emitting Diode

H. Yamada, B. Ghosh, N. Shirahata

MANA International Symposium 2019, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, March 4-6, 2019

誌上発表 (Peer-reviewed Journals)

- 1) Emerging Atomic Energy Levels in Zero-Dimensional Silicon Quantum Dots

N. Shirahata, J. Nakamura, J. Inoue, B. Ghosh, Y. Nemoto, M. Takeguchi, Y. Masuda, M. Tanaka, K. Nemoto, G. A. Ozin

Nano Letters, revised for publication

- 2) Influence of Oxidation on Temperature-Dependent Photoluminescence Properties of Hydrogen-Terminated Silicon Nanocrystals

B. Ghosh, N. Shirahata

Crystals, revised for publication

- 3) Silicon Quantum Dot Light Emitting Diode at 620 nm

H. Yamada, N. Shirahata

Micromachines 2019, 10, 318., DOI: 10.3390/mi10050318

- 4) All-Inorganic Red-Light Emitting Diodes Based on Silicon Quantum Dots

B. Ghosh, N. Shirahata

Crystals 2019, 9, 385., DOI: :10.3390/crust9080385

- 5) High Aspect Ratio and Post-Processing Free Silver Nanowires as Top Electrodes for Inverted-Structured Photodiodes

M. J. Saw, B. Ghosh, M. T. Nguyen, K. Jirasattayaporn, S. Kheawhom, N. Shirahata, T. Yonezawa

ACS Omega 2019, 4, 13303–13308. DOI: 10.1021/acsomega.9b01479

- 6) 蛍光シリコン粉末の機能増強を導く表面制御に関する研究

白幡直人、目 義雄

Journal of Japanese Society of Powder Powder Metallurgy 2019, 66, 145-157.

- 7) Recent advances on fluorescent biomarkers of near-infrared quantum dots for *in vitro* and *in vivo* imaging

S. Chinnathambi, N. Shirahata

Science and Technology of Advanced Materials 2019, 20, 337-355. DOI: 10.1080/14686996.2019.1590731

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

モバイル機器の著しい進化を見据え、次世代発光素子は、現在主流のバックライト方式から自家発光方式へ移行すると予測されている。これは自家発光素子の示す高機能性(高い応答速度・薄型軽量・可撓性・黒色の再現度・広視野角)に加え、優れた省エネ性(液晶ディスプレイに対して1/10と試算)に起因する。自家発光素子の普及に伴い、映像の解像度に対する要求は今以上に高まると考えられている。例えば、16Kを超える世界では、解像度の点で『映像と現実』をもなや差別化できなくなるほど画像の質感が高まると期待されている。しかし、材料的視点から、現在唯一商用されている自家発光型素子「有機EL」の発展系では、蛍光色素の発光スペクトル幅が広いため、高解像度映像の実現性は容易でない。この解決に向けコロイダル半導体量子ドット粒子(Colloidal Quantum Dot, QD)の利用が注目されている。実際、CdSeは16K解像度実現に必要とされるスペクトル幅を一部の波長域で達成している。そして、バックライト方式だがCdSe活性層を有するディスプレイを2017年にサムソンが、今春にはLG電子が商用生産すると発表した。近い将来、QDを活性層に具備する自家発光素子は有力な次世代発光素子になりうる。しかしながら、QDの構成元素であるCdは、RoHSの特定有害物質に指定されている。RoHS規制が、欧州を中心に年々厳格化される現状を俯瞰すると、CdSe活性層に固執したデバイス製造の発展は好適と言えない。環境や人体に対して毒性を示さないQD研究の発展が必要とされている。

本研究では、『環境半導体QD』を活性層に用いることで、可視域で発光色をチューニングできる自家発光素子を開発することを目的とした。QDとして、代表的な環境半導体であるシリコン(Silicon, Si)を用い、次の研究課題を達成した。

1) Si-QDを発光層に具備するオール無機赤色QLEDの作製 [Ref. 4]

コロイダル量子ドットを活性層に具備する発光ダイオード(QLED)の研究は、CdSe系で最も研究が進んでおり、2014年冬に赤色発光で外部量子効率(External quantum efficiency, EQE)が20%を超えた。その後、青や緑発光色のEQEも20%に到達している。一方で、RoHS指令等に伴うCdやPbの使用制限が要求される現状を俯瞰し、Cd-free QLEDの研究も順調に発展している。赤発光QLED研究において、Cd-free QDを中心を担うInP系では6%、CuInS系では0.03%のEQEが達成されている。Si-QLED研究は2009年から報告が始まり、2018年にEQEはInP系に匹敵するEQE=6%へ増大した。一方で、これらのデバイス構造が高動作電圧で安定でなく、エレクトロルミネッセンス(Electroluminescence, EL)スペクトルが、動作電圧増大に伴いブルーシフトするため、輝度増強につながらなかった。Ozinらは、当該ブルーシフトがデバイスの有機/無機ハイブリッド構造に起因していると考えた(Nano Lett. 2013, 13, 3539)。そこで、本研究では無機のみのデバイス構造を作製し、ELスペクトルの動作電圧依存性について議論した。

図1に、QLEDのデバイスパフォーマンスを示す。図1(a)に示すように、ITO被覆ガラス基板上へ、ZnO

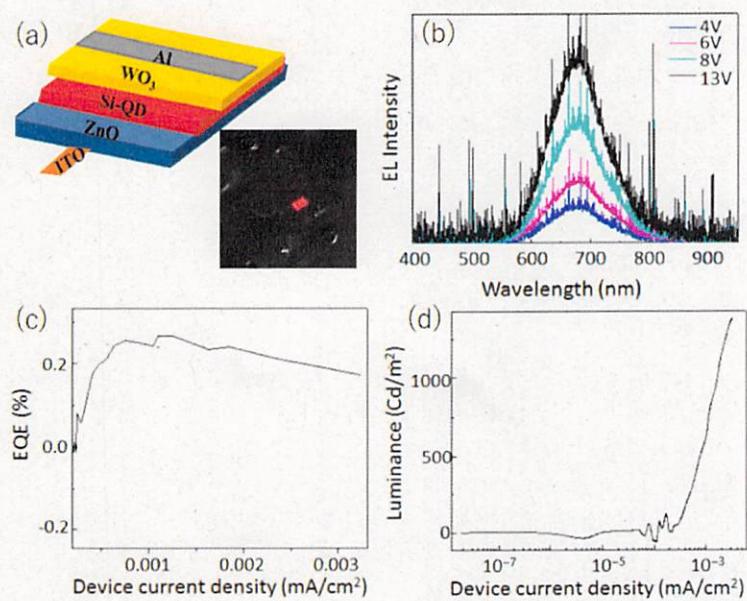


図1. (a) Si-QLEDと赤色発光像、(b) ELスペクトルの動作電圧依存性、(c) EQEのデバイス電流密度依存性、(d) ルミナンスのデバイス電流密度依存性

ナノ粒子薄膜、QD 薄膜、WO₃薄膜をスピンドルコート法により成膜し、Al 電極を真空蒸着した。QLED の閾電圧は 3V と低く、5V の動作電圧下で、赤色発光していることが図 1(a)からわかる。EL スペクトルは、4V の加速電圧下で 680 nm にピークを有し、130 nm のスペクトル幅を有していた。図 1(b)に示すように、加速電圧を 13V まで増大させ EL スペクトルを測定したが、EL ピークポジションはシフトせず、スペクトル半価幅も 4V 印加時とほぼ一致した。図 1(c)に示す EQE のデバイス電流密度依存性からは、 $5 \times 10^4 \text{ mA/cm}^2$ で 0.1% に達し、 $7 \times 10^4 \text{ mA/cm}^2$ で 0.2% を超えた。ルミナンスも $7 \times 10^4 \text{ mA/cm}^2$ から増大し、 $3.2 \times 10^3 \text{ mA/cm}^2$ で 1400 cd/m^2 に達する。キャリア輸送層を無機ナノ粒子膜で作製し、QD 層を挟み込むことで、Ozin らが観察した QD 層を構成する原子の有機キャリア層への拡散が抑制されたと考えられる。その結果、QD 層を構成する Si 原子が高電圧下でも拡散することなく、活性層に存在することで、EL スペクトル特性が安定化されると議論される。

2) 620 nm に発光極大を有する Si-QLED の作製 [Ref. 3]

バルク結晶の Si はダイヤモンド結晶を有する間接遷移型半導体である。バルクのバンドギャップは、室温で 1.1 eV である。バルクのエキシトンボーラ半径である 5 nm よりも小さなサイズに結晶をナノ粒子化すると光励起子の閉じ込め効果に基づき発光波長を結晶サイズで連続的に制御できる。フォトルミネッセンス(Photoluminescence, PL)の波長可変域は 590–1130 nm である [Ref. 6]。PL の発光量子収率は、粒子サイズが小さくなるにつれ小さくなる。一方で、EL の可変波長域は、625–900 nm と報告されている。この可変域は PL 可変域より狭い。その理由の一つに EQE が考えられる。つまり、EQE は EL ピークが短波長にシフトするに従い小さくなり、650 nm の QLED では EQE=0.03% そしてルミナンス=5 cd/m² と 700nm·EL よりも格段に発光効率が低下する。さらに現在の最短波長である 625nm の QLED では、EQE=0.0007% そしてルミナンス=0.4 cd/m² まで小さくなり、0.0007% は検出限界に近い (Nano Lett. 2013, 13, 475)。その結果、従来の Si-QLED 研究例での EL 波長可変域は、625–900 nm に限られていた。本研究では、可視発光 Si QLED の EQE 増強に成功し、EL 発光可変域を短波長側へシフトさせることに成功した。

図 2a に本研究で作製した QLED のデバイス構造を示す。ITO 被覆ガラス基板上へ ZnO ナノ粒子薄膜を電子輸送層として、620 nm

に PL ピークをもつ Si QD を活性層としてスピンドルコート法により成膜・積層した。次に、ホール輸送層として CBP 膜、MoO₃ 膜を真空蒸着、最後に Al 電極形成した。活性層の役割を担う QD の PL ピークは ~620 nm であり、PL の絶対発光量子収率は 8% であった。EL 発光の閾値は 2.8V と商業化を満足する低い値であった。図 2(b)に EL スペクトルを示す。EL ピークは 620 nm に現れた。この波長位置は PL ピークとほぼ同じであり、またあわせて行った I-V 測定結果から、EL 発光は活性層に注入された電子・正孔が活性層内で再結合に基づく光の放射と結論づけられた。デバイスへの印加電圧を 5V まで増大させても EL スペクトル形状、ピーク位置に変化は現れなか

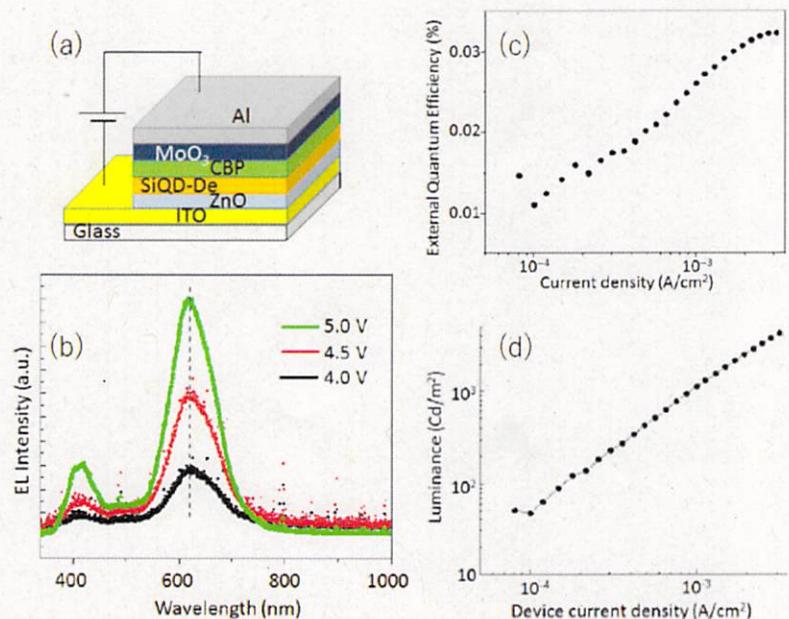


図 2. (a) Si-QLED のデバイス構造、(b) EL スペクトルの印加電圧依存性、(c) EQE のデバイス電流密度依存性、(d) ルミナンスのデバイス電流密度依存性

った。図 2(c)に EQE のデバイス電流密度依存性を示す。EQE は最大で 0.033%まで増大し saturate する傾向を示した。Si-QLED の 620 nm 波長帯での EQE 値としては従来値の約 50 倍増大した。このような EQE の増強は、Si QD の PL 発光量子収率が従来よりも高かったこと、オージェ再結合確率を減ずるバインドダイヤグラムを形成できたこと、さらに、従来とは違い QLED のデバイスを Inverted device structure で構成したため高いデバイス駆動電圧でデバイス駆動させることができたためと考えられる。図 2(d)から、ルミナンスも期待通りデバイス駆動電圧を増大させると線形的に増大し、最大で 4200 cd/m²と従来に比べ当該波長帯では最高値であった。

3) 無輻射失活チャンネル密度にもたらす表面酸化の影響 [Ref. 2]

Si QLED の EQE をさらに増強させるには PL の量子収率を増強することが First step となることが、上記の研究 [Refs. 3, 4] からわかった。Si QD の可視発光は、Si 結晶サイズを 2 nm (構成原子数 ~210 個) よりも小さなサイズにナノ構造化する必要がある。それゆえ対バルク表面原子数が多くなるので、表面が PL 量子収率を下げる主たる欠陥 (=無輻射失活チャンネル) となりやすく、Si の酸化表面は無輻射失活のチャンネルとして働くことが定性的に知られる。この挙動を定量的に明らかにすることが本研究の目的である。同一ロットの Si QD を用いて、異なる表面酸化量を有する (つまり、無輻射失活チャンネル量の違う) 3 種類の QD を準備した。図 3(a)に ATR-FTIR スペクトルを示す。1100 cm⁻¹ および 2100 cm⁻¹ に観察される吸収は各々 Si-O-Si および Si-H 結合に帰属される。それゆえ、ncSi-H_xO(0.6) は酸化が抑制されており、ncSi-H_xO(0.4) は最も広く酸化されている。これら 3 サンプルの PL スペクトルの温度依存性を計測した。計測温度範囲は 4–298K とした。各計測温度での PL 強度値を室温下での強度で除した値を計測温度に対してプロットした結果を図 3(b)に示す。いずれのサンプルにおいても 4K から温度上昇に伴い PL 強度は減少した。PL 強度減少が一番著しいのは ncSi-H_xO(0.4) であるのは、当サンプルが最も酸化されているからと議論された。PL 半値幅の温度依存性から、酸化が進むに従い、光励起子の量子閉じ込め効果が強められ、フォノンエネルギーは小さくなることが示された。これは、Si 結晶サイズが酸化により小さくなるに伴いフォノンの影響が小さくなるからである。またフォノンと電子の相関が表面酸化膜に影響を受けることも議論された。

4) まとめ

QD は蛍光体が有機溶媒等中に高分散したインクとして振る舞うので、有機物と同じような成膜プロセスを使用できる。光リソグラフィー等の高真空プロセスを利用せずに活性層を成膜・積層できるため基板を選ばない点で特徴的である [Refs 3–5]。本研究課題では、環境半導体を活性層に具備する QLED の作製を進めてきた。環境半導体として、我々は Si を選んだ。Si は環境に優しいだけでなく、人体に対しても毒性がほとんどないことが知られている。また Si は尿素サイクルに基づき、尿として排出されることが知られるため、生体内でアプリケーション応用可能な数少ない元素種の一つである [Ref. 7]。このように環境や人体に優しい元素から構成される物質を成膜・多層化して得られるデバイスは広範な産業で利用可能と期待される。最適なパフォーマンスを得るうえで、QD 等に発現する量子性を上手く利用することが大切である。我々は、Si QD の構造をさらにチューニングすることで、超原子構造に帰属される新しい光物性が発現することを見いたした [Ref. 1]。これら超原子を現在の成膜プロセスにのせることができれば、環境半導体 QD を発光層に具備する新しい Si QLED の創製が期待される。

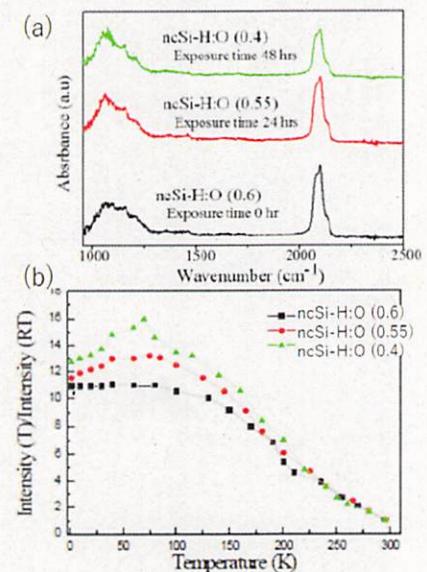


図 3. (a) 表面酸化度が異なる 3 つのサンプル ncSi-H_xO の FTIR スペクトル、(b) 3 サンプルの PL スペクトル強度の計測温度依存性 (4–298K)。