



令和 4 年 1 月 20 日

高効率発光するナノシリコンと LED をデザイン
— 世界トップレベルの発光効率は表面構造が鍵 —

【本研究成果のポイント】

- ・次世代光源と期待されるナノシリコンは、重金属フリー
- ・世界トップレベルの効率：発光効率（量子収率）は最大 80%
- ・高効率化に必要な化学的デザインと物理的デザインの数値化に初めて成功

論文掲載

【概要】

シリコンは、太陽電池またスマートフォンの電子部品にも使われ、多くの優れた性能を持つ半導体です。しかし、そのシリコンは発光効率が 0.01%程と大変低く、発光材料には向いておりませんでした。理学研究科の大学院生 小野大成氏（博士課程前期修了）と自然科学研究支援開発センター（研究開発部門）の齋藤健一教授らの研究グループは、世界トップレベルの発光効率（最大 80%）を与える、赤色発光ナノシリコン（シリコン量子ドット）の合成に成功しました。また、それを用いたシリコン量子ドット LED も開発しました。更に、シリコン量子ドットとシリコン量子ドット LED の高効率化に必要なとされる、化学的デザイン（表面化学種の種類と被覆率）と物理的デザイン（結晶性と応力値）の、数値化に成功しました。高効率発光をデザイン化した例はこれまでになかったため、今後の高効率シリコン量子ドットと LED 製造の有カモデルになることが期待されます。

量子ドットはタブレットや大画面テレビなどの発光体として市場に出回り始め、有機 EL 後の次世代発光体と期待されています。しかし、市場に出回り始めた量子ドットディスプレイは、重金属の量子ドットを用いているため、毒性がなく、重金属フリーの発光体が、世界中で模索されています。シリコンは重金属ではなく、その原料は砂・石であるため無尽蔵です。更に LED の製造法は簡便で、シリコン量子ドット溶液、高分子溶液を基板に塗布する手法です。使用後の廃棄も見据え、SDGs の視点からも安全・安心・安価で、高性能かつ折り曲げ可能なディスプレイ、また生医学イメージング等での利用が期待されます。

【発表論文】

論文題目

Designing Efficient Si Quantum Dots and LEDs by Quantifying Ligand Effects

著者名

Taisei Ono¹, Yuping Xu¹, Toshiki Sakata¹, Ken-ichi Saitow^{1-3,*}

1. 広島大学 大学院理学研究科（化学専攻）
2. 広島大学 自然科学研究支援開発センター（研究開発部門 物質科学部）
3. 広島大学 大学院先進理工系科学研究科（基礎化学プログラム）

* 責任著者

掲載誌：2022 年 1 月 12 日発行のアメリカ化学会の学術誌 *ACS Applied Materials & Interfaces* (IF=9.229) のオンライン版で公開されました。以下は論文のリンク先。

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.1c18779>

【背景】

量子ドットとは、大きさが数ナノメートルの発光性の半導体ナノ結晶である。以下、代表

的特長を示す。1) 粒子のサイズによりフルカラー発光(※1)、2) 高効率発光(カドミウム系量子ドットで98%の発光量子収率(※2))、3) 極採色(狭い発光幅(20-40 nm)で有機ELの3-4倍の色域)、4) 溶液プロセス(※3)による低温・大気圧でのデバイス製造(真空、高温、クリーンルームが不要)。最近、量子ドットの大画面TVやタブレットが、市場に出回り始めた。これらデバイスは、量子ドットを高分子フィルムに分散し発光フィルムとして利用している。世界中で、次は量子ドットLEDの商品化と、しのぎを削っている。

量子ドットは有機ELに後続する夢の光材料とよばれ、韓国・中国・米国等をはじめ多くの国で産官学の参入が急増している。一方、その本格的普及には、解決すべき二つの重要課題がある。①毒性：これまでに商品化され、また研究でも主力の量子ドットは、インジウム系(レアメタル)、カドミウム系(CdSe、CdSなど)、鉛系(有機無機ペロブスカイト)などの重金属を用いている。②発光の高効率化：Cd系や鉛系の量子ドットは最大98%の発光量子収率を示す(皮肉にも、環境適合性と高効率性の相反関係ともいえる)。しかし、最近発光量子収率60%を超えるSi量子ドット(SiQD)が、欧米の研究グループより報告され始めた。この数値は、単結晶シリコンの発光量子収率0.01%と比較すると、信じがたい程の高い値である。しかし、その高効率発光のメカニズムが、よくわかっていなかった。

我々はこれまで17年の研究において、三原色発光するシリコン量子ドット(SiQD)(2009年)、白色発光するSiQD(2012年)、青色SiQD LED(2015年)、1/380のコストでのSiQDの製造法(2020年)などを報告してきた。本研究では、最大で80%を超える発光量子収率を持つ赤色SiQDを合成し、高効率化に必要なSiQDの表面デザインを決定し、その数値化に成功した。更に、それを用いた赤色発光するSiQD LEDを開発した。これらの成果の先には、安全・安心・安価な光材料による豊かな社会形成が期待される。

【研究成果の内容】

出発物質(図1)を焼成、酸処理し、表面が水素で覆われたSiQDを合成した(直径3nm)。これをコアとして、表面をリガンド(※4)で化学修飾し、最終生成物となるデシル基修飾(※5)のSiQDを合成した。その結果、赤色発光(発光波長680nm)する溶液分散のSiQDが得られた(図1)。

本研究のポイントは、上記の表面の化学修飾を二つの異なる反応で行い、それぞれで得られたSiQDの構造と物性を数値化し、更にそれを高効率発光のメカニズムと紐づけたことにある。具体的には、SiQDの表面化学修飾を熱反応(150℃)と常温反応(ラジカル開始剤(※6)を使用)と2種類で行った。その結果、両者の発光スペクトルは区別が付きにくい(図2)、発光の量子収率(PLQY)が著しく異なった。具体的には、熱反応ではPLQY=19%、常温反応ではPLQY=54%を与えた。更に、後者のSiQDは最大でPLQY=80%となった。この値は、SiQDとしては世界トップレベルの値である。

二つの化学修飾法で合成されたSiQDを合計11種類の手法を行い、化学構造、物理構造、リガンドの表面被覆率(※7)を徹底的に解明した(表1)。高効率発光の代表的な要因として以下の四つが挙げられる。

- 1) 炭化水素基、酸素の表面被覆率が、それぞれ3%程、20%程であること。
- 2) 塩素基が重要であること(表面被覆率4%程)。
- 3) SiQDの結晶性が90%程であること。
- 4) 表面は引っ張り応力により歪み、その値が1 nN nm⁻²程であること。

その他、表面被覆率を精密に算出する手法、またSiQD表面にリガンドが1個化学結合する際の構造変化の算出法(Si-Si結合が0.3%伸長)等、新たに開発された。

次に、構造が明確化されたSiQDを用い、赤色発光するLEDを溶液プロセスで作製した(図3)。特に常温反応のSiQDを搭載したLEDは、高温反応のそれより20倍の発光強度を与えた。これは、1) 絶縁性リガンドの被覆率を1/3にすると電流密度が10倍増、2) 塩素基により非発光過程が1/2に抑制、と結論づけられた。

以上、同一コアからなるSiQDを2種類の異なる手法で表面修飾し、その化学構造と物理構造を精密に数値化した。SiQDの表面構造を明確に特定、それをLEDに搭載、高効率発光に必要なSiQDをデザイン、これら全てが、これまでの報告になかった。また本研究で開発した手法は、他のリガンドを持つSiQDにも拡張できる汎用的な手法である。従って、今後の高効率SiQDとそのLED製造における有力モデルになることが期待される。そして、重

金属フリーで、環境にも優しいシリコンを発光体に用いた、量子ドットディスプレイ、照明、生医学イメージング等での次世代光源として、大きな影響が期待される。

【今後の展開】

更に高強度・高効率の SiQD と LED、ならびに他の発光色へ展開する。そして、それに必要なデザインを更に研究する。また、実用化にも展開したいと考えている。

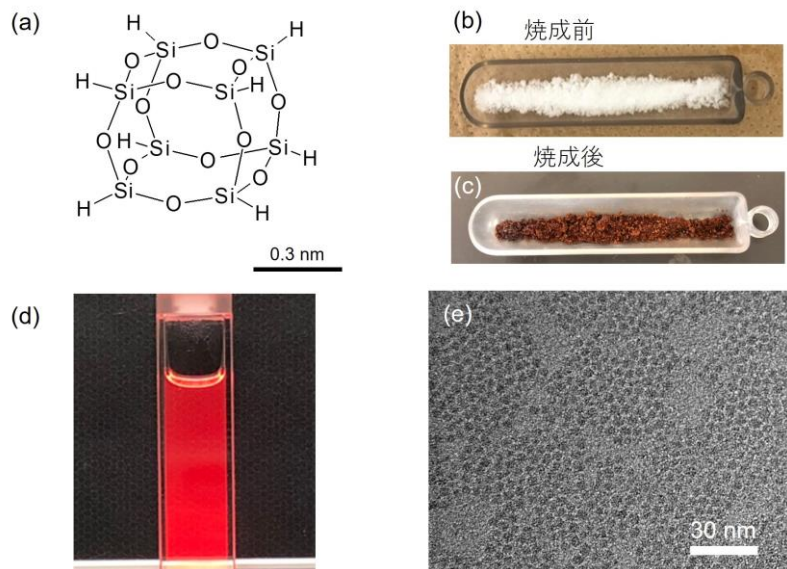


図 1. (a)出発材料となる水素シルセスキオキサン、(b)上記 a の粉体、(c)上記 b を焼成した生成物、(d)赤色発光するシリコン量子ドット。溶液中に分散している。(e)上記 d の電子顕微鏡像。

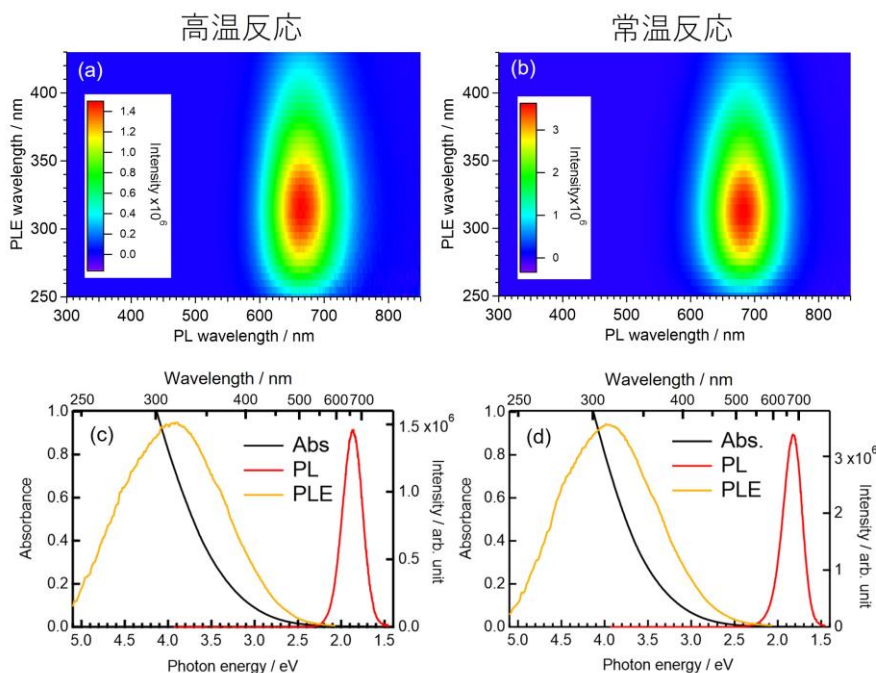


図 2. シリコン量子ドットの発光スペクトル。(a) (c)高温での表面修飾反応、(b) (d)常温での表面修飾反応。(c) (d)中の Abs、PL、PLE はそれぞれ吸収、発光、発光励起スペクトルを指す。

表 1. 二種類の化学修飾法で合成したシリコン量子ドットの表面被覆率

SiQD	Si-H 基 (%)	Si-H _x 基 (%)	Si-O-Si 基 (%)	Si-C 基 (%)	Si-Cl 基 (%)	ダングリングボンド (%)	
高温化学修飾反応	65±5	16±1	28±6	6.8±1	0.0	8.2×10 ⁻³	
		≡Si-H ₁					
		24±2					=Si-H ₂
		25±1					
12±1	≡Si-H ₁						
常温化学修飾反応	73±2	32±1	20±1	3.3±0.5	3.5±0.2	1.6×10 ⁻³	
		=Si-H ₂					
		29±1					-Si-H ₃

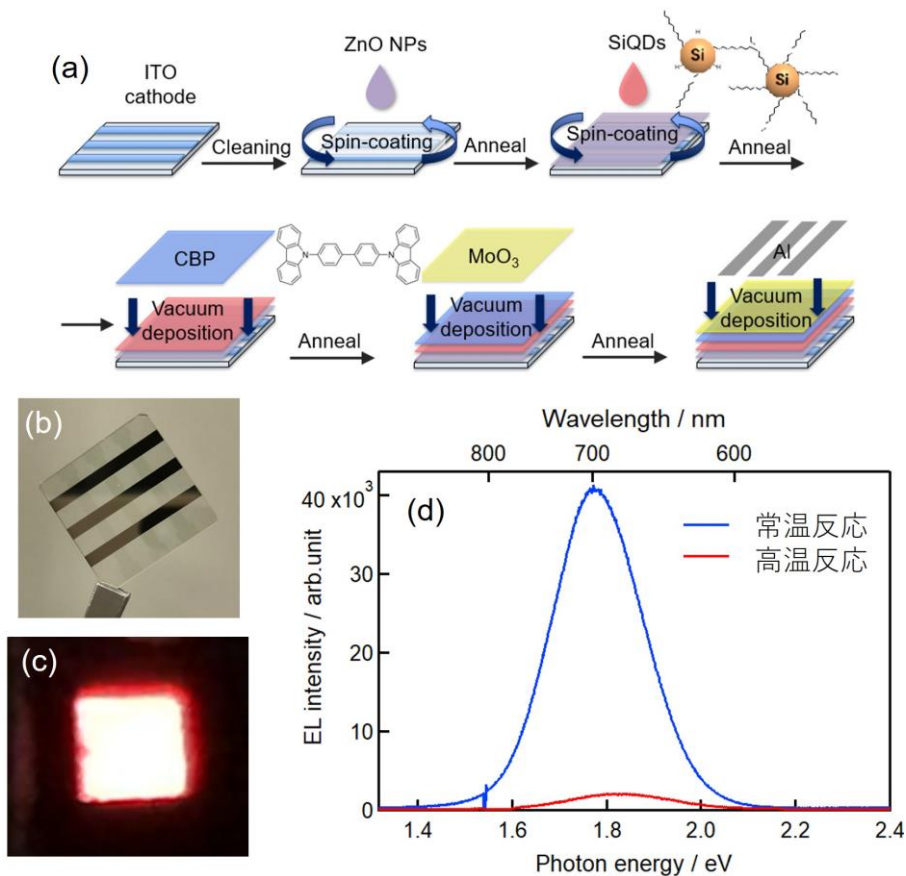


図3. シリコン量子ドットLED。(a)作製手順の概略図、(b)LEDの写真、2cm角で発光面は4mm²の大面积、(c)シリコン量子ドットLEDの発光している写真。(d)LEDの発光(EL)スペクトル。

【用語解説】

- (※1) 一般的に物質は固有の発光色を与える。しかし、半導体の粒子の大きさがナノメートルサイズになると、同じ物質でも発光色が変わる現象が発現する(量子サイズ効果)。これを活用すると、青～赤のフルカラー発光がサイズを変えるだけで実現する。
- (※2) 発光量子収率(PLQY): 発光の効率を%で表す用語。例えば80%の発光量子収率とは、吸収した光の80%を発光に使えることを示す。
- (※3) 溶液プロセス: LEDや太陽電池の製造には、一般的にクリーンルーム、真空、1000℃程の高温が必要とされる。溶液プロセスは大気圧下での溶液の塗布、低温(常温～100℃程)で行える手法である。設備投資も少なく、安価なデバイス製造法として期待されている。
- (※4) リガンド: 表面に化学結合する化学種。ここではシリコン量子ドット表面に化学結合した化学種を指す。
- (※5) デシル基修飾: 表面がデシル基で覆われたこと状態を示す。デシルとは炭素と水素からなる化合物であり、化学式はC₁₀H₂₁と書ける。
- (※6) ラジカル開始剤: 反応を速やかに進行させるための試薬。ここでは表面修飾の際に用いられた試薬である。
- (※7) 表面被覆率: 表面がリガンドで覆われた割合。例えばデシル基の被覆率10%とは、シリコン量子ドット表面の10%がデシル基で覆われたことを示す。

【お問い合わせ先】

広島大学 自然科学研究支援開発センター 研究開発部門(物質科学部)
 広島大学 大学院理学研究科 化学専攻(兼任)
 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 基礎化学(兼任)
 教授 齋藤 健一
 Tel: 082-424-7487 FAX: 082-424-7486
 E-mail: saitow@hiroshima-u.ac.jp
 URL: <https://home.hiroshima-u.ac.jp/saitow/> (「光機能化学」で検索)

発信枚数: A4版 4枚(本票含む)