

# 量子ドット蛍光体の結晶成長と光電変換デバイスへの応用\*

長久保準基<sup>\*1</sup>・呉承俊<sup>\*1</sup>・西橋勉<sup>\*1</sup>・村上裕彦<sup>\*1</sup>

## Crystal growth of quantum dot phosphors and their application to photoelectric conversion device

Junki NAGAKUBO<sup>\*1</sup>, Seungjun OH<sup>\*1</sup>, Tsutomu NISHIHASHI<sup>\*1</sup> and Hirohiko MURAKAMI<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup> Future Technology Research Laboratory, ULVAC, Inc., 5-9-6 Tohkohdai, Tsukuba, Ibaraki, 300-2635, Japan

In order to obtain semiconductor quantum dots with superior opto-electronic performance, several technologies are required including epitaxial growth, fine particle size control, and ligand control. We have synthesized quantum dot phosphors via these technologies. The quantum dot phosphors showed better color purity (full width at half maximum: 45.0 nm, chromaticity coordinates: 0.177, 0.688) than conventional phosphors such as  $\beta$ -SiAlON. A photoelectric converter using these quantum dots has been fabricated, which shows 16.7% of external quantum efficiency at 850 nm of infrared light. The result indicates a possibility of developing superior infrared image sensor than conventional organic CMOS image sensors.

### 1. はじめに

量子ドットは電子を3次元的に閉じ込めて位置自由度を制限した量子状態と定義され、一般的に半導体ナノ結晶の形体をとる。結晶サイズを変化させると量子サイズ効果<sup>1)</sup>によりエネルギーギャップが変化することが報告され、さらに結晶サイズを半導体の励起子ボア半径程度に制御すると量子閉じ込め効果によって励起子結合エネルギーが増大し、励起子の熱緩和が起きにくくなることが報告されている。さらに準位の離散化によって半導体中の電子の状態密度が制限されデルタ関数的な状態密度を取ることが報告されている<sup>2)</sup>。

そのため半導体量子ドットを蛍光体として用いた場合、同一の組成と結晶構造でありながら、その粒径の違いによって蛍光波長を変化させることができ、かつ離散化された準位間の遷移からなる半値幅が狭く鋭い蛍光スペクトルを得ることができる。

この予測のもと溶液中で結晶成長を行った CdSe/ZnS コアシェル型半導体量子ドットではすでに発光半値幅< 35 nm 以下、量子サイズ効果による青～赤色の発光波長遷移、蛍光量子収率 90% 以上の非常に高い蛍光量子収率が報告されており、溶液中での半導体結晶成長法でも非発光遷移の原因になる欠陥密度が少ない半導体ナノ結晶を得られることが示された<sup>3)</sup>。しかし、組成にカドミウムが含まれており、RoHS2 に抵触することからカドミウムを含まず、発光特性と安定性に優れた代替材料が求められている。

従来の液晶ディスプレイ (LCD) で再現できる色域は色の三原色である青、緑、赤、各々の発光スペクトルのピーク波長と発光半値幅によって決まる。しかし、液晶

ディスプレイの光源として使用される白色バックライトは青色発光ダイオードと緑、赤の蛍光体で構成されており、それらの蛍光体は比較的にブロードな蛍光スペクトルを持つ。そのためカラーフィルターを用いて特定の波長の光のみを透過させることで白色光を青、緑、赤、に分割し表示させている。液晶ディスプレイの色の再現範囲を広げるためには、カラーフィルターの吸収波長領域を増やし、透過するスペクトルの半値幅をさらに狭くすることにより達成され得るが、光強度はその分低下する。よって再現色域の拡大と消費電力はトレードオフの関係にある。

その課題を解決するため、緑、赤の蛍光体の代替として半値幅が狭い蛍光を示す半導体量子ドットの使用が検討されており、アマゾン製のタブレット端末やサムスン電子製のディスプレイにも採用され始めた。今後は照明用の蛍光体の代替や直流発光型のデバイスへの応用が考えられており、市場の拡大が期待される。

量子ドットの特性を制御するうえで重要な技術として大きく以下4点が挙げられる。

- (1) エピタキシャル結晶成長、積層技術
- (2) 粒径分布の狭小化技術
- (3) 配位子交換、分散制御技術
- (4) 担持、成膜技術

本稿では、上記4点に関する当社開発例の報告と量子ドット蛍光体の特性の向上、量子ドット光電変換デバイスへの応用について報告する。

### 2. 半導体量子ドット蛍光体の作製

#### 2.1 半導体ナノ結晶の成長過程

半導体結晶成長技術の進歩により、300℃程度の低温にも関わらず半導体ナノ結晶のエピタキシャル成長ができることが報告され始めた。その結晶成長過程は有機金

\* 平成 26 年 3 月 18 日第 61 回応用物理学会春季学術講演会で発表

<sup>\*1</sup> (株)アルバック未来技術研究所 (〒 300-2635 茨城県つくば市東光台 5-9-6)

属錯体原料が非平衡的な分解によって結晶核が急速に生成した後、金属元素が対イオンや有機配位子と結合形成する過程が平衡状態の関係にあり、その平衡が傾くことで結晶が徐々に成長していくというモデルが提唱されている<sup>4)</sup>。ゆえに従来の物理的な結晶成長よりも低温でより良質な結晶が成長できることが期待される。

その結晶成長過程の中でより良質な結晶を得るためには金属の前駆体と対イオン前駆体の高純度化、原料選択とその反応予測、結晶成長雰囲気制御が求められる。当社は溶液の蒸留精製装置、半導体材料成膜装置の販売実績や金属ナノ粒子インク販売で培った分散技術を有しており、それらの技術を応用した半導体量子ドットの基礎合成プロセス開発を行っている。その開発の結果得られた量子ドット蛍光体の特性を報告する。

## 2.2 コアシェル型量子ドット蛍光体の蛍光特性

量子ドット蛍光体は液晶ディスプレイの波長変換材料への適用をはじめとして照明やレーザーなどへの応用が考えられている。特にスーパーハイビジョン (UHDTV) の規格 BT.2020 規格を満たすためには現行の蛍光体や市販の量子ドットよりもさらに蛍光スペクトルの半値幅が狭い緑色の波長変換材料が求められている。すでに当社では青色蛍光を示す CdS/ZnS 量子ドット、緑色蛍光を示す InP/GaP/ZnS 量子ドット、赤色蛍光を示す InP/ZnS 量子ドットの合成技術を確立した。作製可能な量子ドットはこの限りではないが、本稿では主にこの代表的な青、緑、赤、の蛍光を示す量子ドットの蛍光特性について報告する。

作製した CdS/ZnS, InP/GaP/ZnS, InP/ZnS コアシェル型量子ドットの蛍光スペクトルを Figure 1 に示し、そのスペクトルから得られた xy 色度図を Figure 2 に、蛍光特性一覧をまとめた表を Table 1 に示す。励起光源は 365 nm の紫外光を使用した。

青色 CdS/ZnS 量子ドット蛍光体はピーク波長 453.2 nm、半値幅 28.4 nm、色度座標 (0.160, 0.013) の蛍光特性を示した。その値は代表的な青色蛍光体である BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu<sup>2+</sup> (BAM) 蛍光体の示す色度座標 (0.147, 0.051)<sup>5)</sup> と比較しても遜色ない色再現範囲を示し、さらに得られた蛍光の半値幅は BAM の 50 nm と比較して半

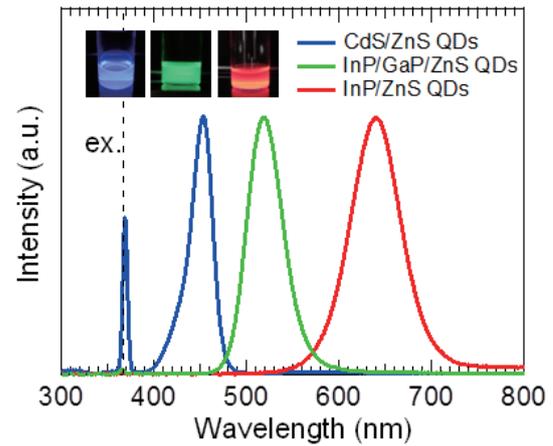


Figure 1 Normalized emission spectra of blue CdS/ZnS quantum dots, green InP/GaP/ZnS quantum dots and red InP/ZnS quantum dots.

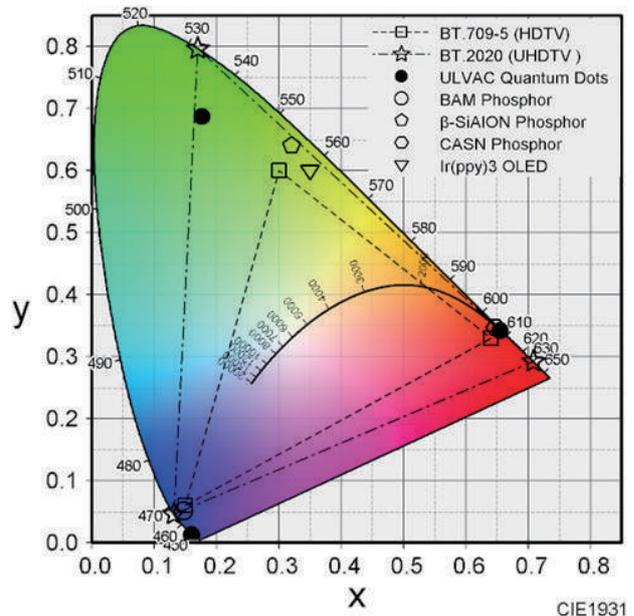


Figure 2 CIE chromaticity coordinates of phosphors and quantum dots.

分程度の 28.4 nm を示した。このことから紫外発光ダイオードを励起源とした青色蛍光体として優れた特性を示すことが明らかになった。しかし Cd を使用していることから、非 Cd 代替物質に切り替える必要性があり、今後代替物質の探索を行う必要がある。

緑色 InP/GaP/ZnS 量子ドット蛍光体はピーク波長

Table 1 PL properties of quantum dots made by ULVAC.

Color	Compound	PL peak (nm)	FWHM (nm)	CIE (x, y)
Blue	CdS/ZnS	453.2	28.4	(0.160, 0.013)
Green	InP/GaP/ZnS	519.1	45.0	(0.177, 0.688)
	InP/ZnS	530.4	60.0	(0.274, 0.649)
	InP/ZnS*	521.1	51.3	(0.231, 0.655)
Red	InP/ZnS	640.0	64.1	(0.655, 0.342)

\*Synthesis using microreactor

519.1 nm 半値幅 45.0 nm, 色度座標 (0.177, 0.688) が得られた。この値はハイビジョンテレビ (HDTV) の規格 BT.709-5 の色度座標 (0.30, 0.60) と比較してもより色再現範囲が広いことが分かる。さらに  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$  ( $0 < z < 4.2$ ) ( $\beta$ -SiAlON) 蛍光体の示す色度座標 (0.32, 0.64)<sup>6)</sup> や Tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) 有機半導体の色度座標 (0.35, 0.60)<sup>7)</sup> と比較してもより色純度の良い蛍光を示した。さらなる半値幅の狭小化の取り組みによって次世代のスーパーハイビジョン (UHDTV) 規格 BT.2020 を満たす緑色蛍光を実現できる可能性がある。

他方で赤色蛍光を示す InP/ZnS 量子ドットでは発光スペクトルピークが 640.0 nm, 半値幅 64.1 nm が得られ色度座標は (0.655, 0.342) を示した。こちらも代表的な赤色蛍光体である  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$  (CASN) の色度座標 (0.647, 0.347)<sup>8)</sup> と比較してより広い色再現範囲が得られることが示された。今後、赤色量子ドットの蛍光量子収率の向上と耐熱安定性能の向上が達成できれば、LED 照明の演色性向上用途に適用されることが期待される。

### 2.3 マイクロリアクターを用いた粒径分布の制御

通常の半導体ナノ結晶の成長はホットインジェクション法と呼ばれる手法が用いられている。攪拌容器で加熱された前駆体にある温度で対イオン前駆体を瞬間的に投入し、結晶成長を行う。しかしその手法では局所的な濃度分布や温度分布を本質的に回避することが難しく、核生成と結晶成長が同時に起こるため得られた結晶はある一定の粒径分布を持つことが知られている<sup>4, 9)</sup>。量子ドットは量子サイズ効果によって発光波長がシフトするため、半値幅の狭い発光スペクトルを得るためには粒径分布狭小化の取り組みが必要になる。

当社では微細流路を反応場とするマイクロリアクターを使用し、核生成の過程で生じていた濃度分布や温度分布を低減することで、量子ドットの粒径分布を制御する取り組みを行った。反応装置の概略図を Figure 3 に示す。原料の混合部は内径 0.25 mm の SUS316 製マイクロミキサーを用い、加えて原料の充填、送液を担うシリンジポンプと温度制御機構、背圧弁を備えている。前駆体溶液が加熱部分を通過するまでの時間をコア結晶成長時間 30 分、シェル結晶成長時間 30 分とした。微細流路中で反応を行う以外に使用した原料や反応時間はフラスコ内での反応と同様な条件で行った。得られた量子ドットの蛍光特性を Table 1 と Figure 4 に示す。フラスコを反応場として作製した InP/ZnS 量子ドットと比較して半値幅が 60.0 nm から 51.3 nm に改善が見られ、粒径分布の狭小化が間接的に示唆された。同様にピーク波長が 530.4 nm から 521.1 nm と低波長側にシフトが確認された。その理由は微細流路中では対流距離が制限されるた

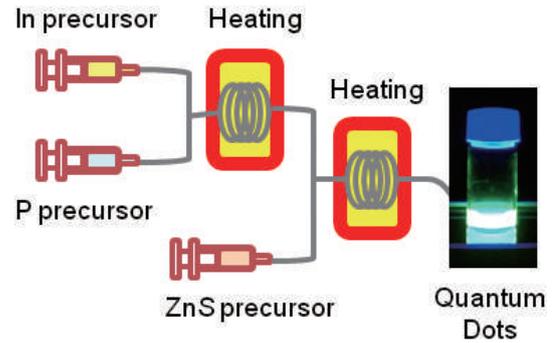


Figure 3 Schematic diagram of the microreactor.

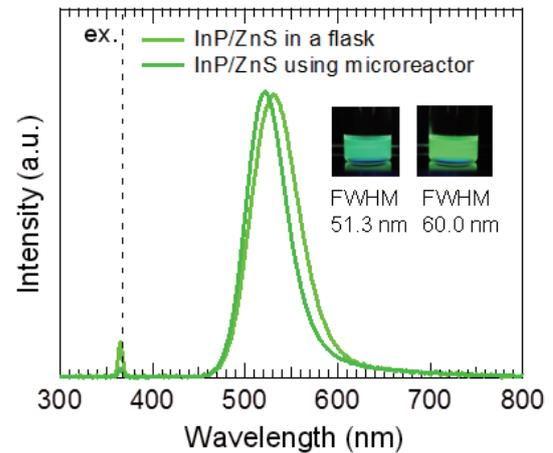


Figure 4 Fluorescence spectra of InP/ZnS quantum dots prepared at different apparatus.

めに InP コアの粒径の成長に必要な原料の供給速度が遅くなることに起因すると考えている。さらに合成した InP/ZnS 量子ドット蛍光体の色度座標はフラスコを用いた場合 (0.274, 0.649) から、マイクロリアクターを用いた場合 (0.231, 0.655) へ変化し、より色純度のよい緑色蛍光を示すことが明らかになった。

この結果から当社が設計開発したマイクロリアクターは量子ドット蛍光体の粒度分布と蛍光半値幅の狭小化に有効であることが示された。

## 3. 光電変換量子ドットの作製とデバイスへの応用

### 3.1 光電変換量子ドットの優位性

量子ドットを光電変換層に使用する取り組みも報告されている。イメージセンサーの光電変換部分には従来シリコンフォトダイオードが使用されていたが、間接遷移型の半導体であるため入射する光をすべて吸収するには  $3 \mu\text{m}$  程度の膜厚が必要になる。斜め入射成分の光をカットするためには光線入射角が  $30 \sim 40$  度になるように開口部を制限しなければならず、そのことが素子の感度低下につながっていた<sup>10)</sup>。

しかし直接遷移型の量子ドットを光電変換部に使用す

ることで膜厚は  $0.5\ \mu\text{m}$  程度で済み、光線入射角を  $60$  度まで取ることが可能になり、感度の上昇が期待できる。このことにより、空いたスペースでシリコン基板上に、高速、広ダイナミックレンジ、高飽和といった高機能な回路を搭載することが可能になり撮像素子の高機能化に寄与できると考えられる。さらに、準位の離散化によって半導体中の電子の熱励起と赤外線入射による励起を区別しやすくなることが予想できることから従来のシリコンフォトダイオードや有機 CMOS イメージセンサーでは実現不可能であった、信号雑音比 (S/N 比) が大きい赤外線撮像素子が実現できる可能性がある。そこで、次に当社の赤外域の光電変換に適した量子ドットの合成と配位子交換、光電変換デバイス作製の取り組みを報告する。

### 3.2 光電変換用 Cu-In-Se 量子ドットの合成

$\text{CuInSe}_2$  はカルコパイライト構造を持つバンドギャップ  $1.04\ \text{eV}$  を示す直接遷移型の半導体で光安定性に優れかつ RoHS 指令に抵触しない材料である<sup>11)</sup>。この半導体材料を選択し、量子ドットの作製を行った。

Figure 5 に Cu-In-Se 量子ドットの透過電子顕微鏡像 (TEM) を示す。直径約  $2\sim 3\ \text{nm}$  のナノ結晶が得られていることが明らかになった。各々の粒子から格子縞が確認され、粒子内に結晶界面が存在しないことから単結晶であることが確認された。Figure 6 に X 線回折結果を示す。Cu-In-Se カルコパイライト構造に起因する回折ピークを確認し、目的の結晶相が得られていることが確かめられた。

### 3.3 配位子の制御による分散性の制御と基板への担持

通常、量子ドットは凝集を防ぐために長鎖アルキル鎖がナノ結晶の表面に配位した状態で結晶成長を行う必要がある。しかし配位分子は  $2\sim 3\ \text{nm}$  程度の分子長があることから量子ドットで発生したキャリアを外部回路に取り出す際の抵抗になる可能性がある。よって配位子をより鎖長の短い有機分子に交換し、抵抗を低減することを目的に配位子交換を行った。

配位子交換の模式図を Figure 7 に示す。量子ドットの周りに配位していたオレイルアミン (OLA) をチオグリコール酸 (TGA) に配位子交換することに成功した。さらに交換の前後で量子ドットの疎水性と親水性を制御できることを確認し、分散溶媒を有機溶媒からより環境負荷の低い水などの溶媒に変更することが可能であることを確かめた。この技術を応用すれば特定のポリマーへの分散やシリカ粒子に分散後に閉じ込めるなどの複合化が可能になる。

さらにチオグリコール酸 (TGA) のカルボキシル基部分が酸化チタン粒子に化学吸着能をもつため、量子ドッ

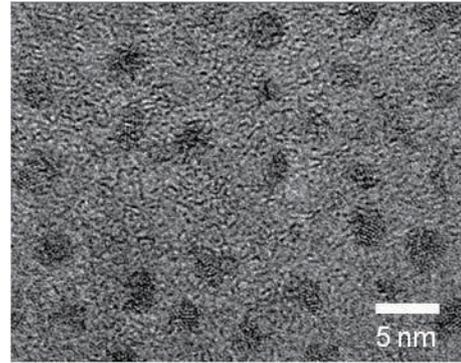


Figure 5 TEM image of Cu-In-Se quantum dots.

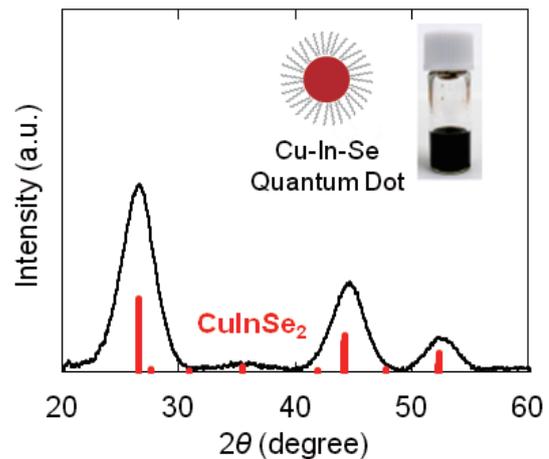


Figure 6 XRD pattern of Cu-In-Se quantum dots.

トを特定の担体に担持する機能を付与することができる。例えば Figure 8 に示すように、チオグリコール酸 (TGA) への配位子交換によって多孔質酸化チタン膜への量子ドット吸着量が増加していることが分かる。よって配位子の制御によって、量子ドットの吸着量の増加と量子ドット/酸化チタン界面のキャリア輸送抵抗の低減を同時に達成することが期待できる。

### 3.4 量子ドット増感太陽電池の作製と評価

量子ドット増感太陽電池の作製方法を Figure 9 に示す。フッ素ドープ酸化スズ (FTO) が  $300\ \text{nm}$  成膜された厚さ  $0.7\ \text{mm}$  ガラス基板上に平均粒径  $20\ \text{nm}$  の酸化チタンペーストをスキージ法により塗布した後に  $450^\circ\text{C}$ 、 $30$  分大気中で焼成することで厚さ約  $6\ \mu\text{m}$  の酸化チタン多孔質膜とした。得られた基板を In 量換算で  $0.1\ \text{mol/L}$  の濃度の Cu-In-Se 量子ドット分散液に  $30$  分間浸漬させ、量子ドット担持光電極を形成した。その後、量子ドットから生じたキャリアのカソード側への逆流を防ぐ ZnSe バッファ層を SILAR 法によって形成したのちに真鍮 (Brass) アノード電極と作製した光電極を  $2\ \text{M}$  のポリ硫化ナトリウム電解液を介して張り合わせ、量子ドット増感太陽電池を作製した。

Figure 10 に作製した量子ドット増感太陽電池

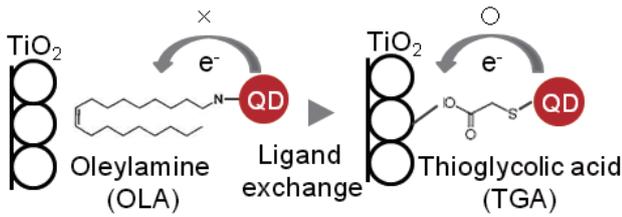


Figure 7 Mechanism of adsorption on  $\text{TiO}_2$  film by ligand exchange of quantum dots.

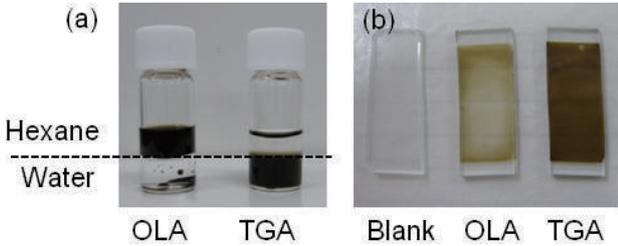


Figure 8 (a) The aqueous phase transfer of quantum dots with Thioglycolic acid (TGA). (b) Adsorption capacity to  $\text{TiO}_2$  substrate of ligand-exchanged quantum dots.

(QDSSC) の IPCE 特性と  $J-V$  比較を示し、特性の詳細を Table 2 に示す。配位子をオレイルアミン (OLA) からチオグリコール酸 (TGA) へ配位子交換することで 850 nm の光の外部量子効率 は 7.2% から 16.7% に向上した。これは量子ドットの配位子交換によって酸化チタンへの量子ドットの吸着数が増えたことに起因すると考えられる。さらに量子ドットは最大で  $\sim 1 \mu\text{m}$  の波長の光電変換能を示し、これらの結果より Cu-In-Se 量子ドットは有機半導体やシリコンフォトダイオードでは変換が難しかった赤外域の光電変換にも有効であることが示さ

れた。

$J-V$  特性から求められる光電変換効率は配位子がオレイルアミン (OLA) の量子ドットでは変換効率が 1.7% を示したのに対し、チオグリコール酸 (TGA) に配位子交換された量子ドットを用いた系では 3.9% まで光電変換特性が向上することが示された。この理由は量子ドット担持量が増加し、発生するキャリア数が増えたことで、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) が  $6.7 \text{ mA/cm}^2$  から  $17.3 \text{ mA/cm}^2$  へ増加したことに起因する。同時に解放端電圧 ( $V_{oc}$ ) は 0.52 V から 0.56 V に向上が見られた。これは量子ドットと酸化チタン界面の抵抗が減少したことで、電圧損失が減ったことによるものだと考えられる。一方、曲線因子 (FF) は 0.49 から 0.40 に低下した。一般的に電流値の増加によって、逆流などによるキャリアの内部損失が増えることから、FF の減少は妥当だと考える。今後、固体型の量子ドット光電変換デバイスの抵抗低減や歩留まりの向上が進めば、より安価な非冷却量子型赤外域イメージセンサー等の実現が可能になる可能性がある。

#### 4. おわりに

量子ドットの物理から市場の動向、現在の課題までを一通り述べた。すでに当社では半導体ナノ結晶の原料選択、合成、粒径制御の技術を確認し、液晶テレビや照明に用いられている  $\beta\text{-SiAlON}$  や CASN と呼ばれるような代表的な波長変換材料よりも色再現範囲が広い量子ドット蛍光体を開発済みである。さらにそれらを歩留まりよく生産することを可能にする微細流路中でのエピタキシ

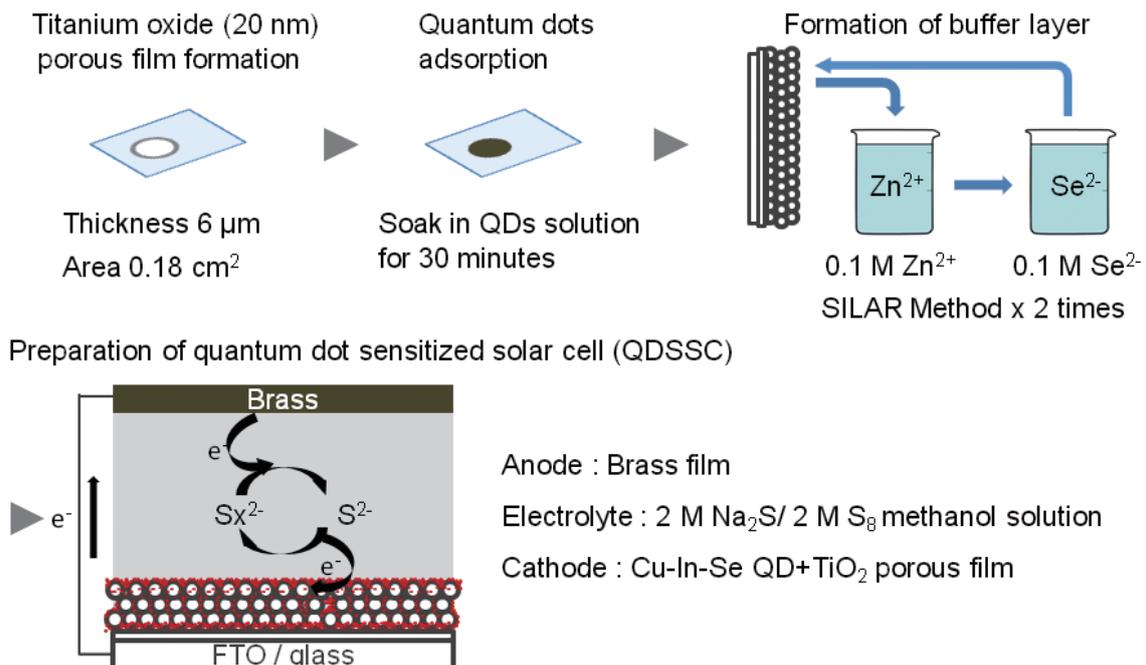


Figure 9 Fabrication process for quantum dot sensitized solar cell.

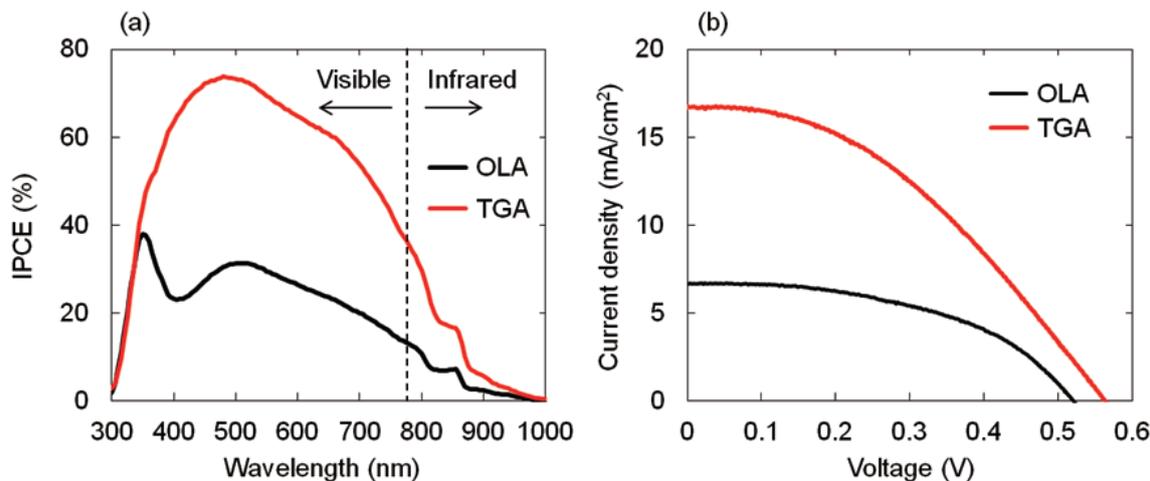


Figure 10 (a) IPCE spectra for the QDSSCs based on the quantum dots. (b)  $J$ - $V$  curve of the QDSSCs.

Table 2 Properties of the QDSSCs using ligand-exchanged quantum dots.

Ligand	IPCE (%) at 850 nm	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	SCE (%)
OLA	7.2	6.7	0.52	0.49	1.7
TGA	16.7	17.3	0.56	0.40	3.9

ナル結晶成長プロセスを確立した。加えて InP/GaP/ZnS 量子ドットの特性は代表的な緑の有機エレクトロロミネッセンス (EL) 材料である Ir(ppy)<sub>3</sub> よりも色再現範囲が拡大していることが明らかになり、将来的な量子ドット直流発光デバイスの実現によって有機 EL デバイスを凌駕する色域と低消費電力を兼ね備えたフレキシブルディスプレイを実現できる可能性がある。

後半には量子ドットを用いた赤外撮像素子の可能性と光電変換デバイスの作製と評価について述べた。量子ドット蛍光体の合成で培った結晶成長技術を用いて優れた光電変換特性と光安定性を持つ Cu-In-Se ナノ結晶の合成に成功した。その結晶の末端に配位している有機配位子を交換することによって酸化チタン担体に選択的に担持する技術を示した。その技術を用いて作製した増感型光電変換デバイスにおいて、実際に有機色素では光電変換が難しい赤外領域の光電変換デバイスを作製することに成功し、量子ドットを光電変換層に用いた赤外撮像素子応用への可能性を示した。

今後は、量子ドットデバイスの高機能化に向けて高品質な結晶成長スキームの探索と長期安定性を目指した封止技術の確立を進める予定である。

## 文 献

- 1) A. P. Alivisatos: Science New Series, 271(1996)933-937.
- 2) Garnett W. Bryant: Phys. Rev. B, 37(1988)8763.
- 3) Ki-Heon Lee, Jeong-Hoon Lee, Woo-Seuk Song, Heejoo Ko, Changho Lee, Jong-Hyuk Lee, and Heesun Yang: ACS nano., 7(2013)7295.
- 4) Dickerson, Bryan Douglas: "Organometallic Synthesis Kinetics of CdSe Quantum Dots", 3(2005)41.
- 5) Jian Chen, Yangai Liu, Lefu Mei, Haikun Liu, Minghao Fang, and Zhaohui Huang: Scientific Reports, 5(2015)9673.
- 6) Naoto Hirosaki, Rong-Jun Xie, and Koji Kimoto, Takashi Sekiguchi, Yoshinobu Yamamoto, Takayuki Suehiro, and Mamoru Mitomo: Applied Physics Letters, 86(2005)211905.
- 7) Cheng-Hsien Yang, Kai-Hung Fang, Chun-Hung Chen and I-Wen Sun: Chem. Commun., 19(2004)2233.
- 8) Xianqing Piao, Ken-ichi Machida, Takashi Horikawa, Hiromasa Hanzawa, Yasuo Shimomura, and Naoto Kijima: Chem. Mater., 19(2007)4592.
- 9) Daniel Franke<sup>1</sup>, Dr. Daniel K. Harris<sup>1</sup>, Lisi Xie, Prof. Klavs F. Jensen, and Prof. Mounqi G. Bawendi: Angew. Chem. Int. Ed., 54(2015)14299.
- 10) パナソニック株式会社, 「プレスリリース: 有機薄膜を用いた CMOS イメージセンサによる広ダイナミックレンジ化技術を開発」(2016年2月3日) <http://news.panasonic.com/jp/press/data/2016/02/jn160203-3/jn160203-3.html>(最終検索日: 2017年5月12日)
- 11) W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta: Thin Solid Films, 48(1978)67.