

# 低毒性AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>コア／シェル量子ドットの エレクトロルミネッセンス素子への応用

大阪大学大学院工学研究科  
応用化学専攻 桑畑研究室 泉 竜之介

## 1. 緒言

情報社会において、4K・8K放送やVR・AR技術の進歩とともに高画質なディスプレイが必要とされており、現在、液晶や有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）ディスプレイが主流であるが、色再現性のいっそうの向上が求められている。新しい発光材料として登場した量子ドットは、蛍光特性を示す直径数ナノメートルの半導体結晶であり、バンド間遷移に由来する非常に色純度の高い発光を示す。したがって、量子ドットをディスプレイに応用することは、色再現性を飛躍的に向上させる可能性を秘めている。特に、量子ドットに直接電荷注入してEL発光させる量子ドット発光ダイオード（QLEDs）はその切り札として期待されている。QLEDsは、有機EL、特にリン光を示す物質や熱活性化遅延蛍光物質を使用したものに比べ、発光スペクトル半値幅が狭く、広い色域を表現可能である（図1）。早くも2000年頃からQLEDsの研究は始まっており、近年ではセレン化カドミウム

（CdSe）ナノ粒子や鉛ハライドペロブスカイト量子ドットを用いたデバイスにおいて、非常に高い発光効率を実現している<sup>[1]</sup>。

しかし、RoHS指令によってカドミウムや鉛といった毒性元素の使用に大幅な制限がかけられているため、低毒性量子ドットの開発には今なお大きな需要が存在する。当研究グループは3成分組成の硫化銀インジウム（AgInS<sub>2</sub>）に注目し、2007年にその量子ドットからの発光に成功した。しかし、本材料はスペクトル半値幅が100 nmを超え、同30 nm前後のカドミウム系と比較すると、色純度の点で劣っていた。広いスペクトル半値幅の原因は、欠陥準位と呼ばれる禁制帯内部のエネルギー準位の存在と、それらの準位を介した電子遷移である。この問題を解決するために様々な方法を検討した結果、AgInS<sub>2</sub>コア粒子上に異種半導体である硫化ガリウム（GaS<sub>x</sub>）シェルを被覆し、コア／シェル構造を形成することで、半値幅の広い欠陥発光が消失し、カドミウム化合物の量子ドットに迫るスペクトル半値幅の狭いバンド端発光が生じることを発見した<sup>[2]</sup>（図2）。

本研究では、この低毒性かつバンド端発光を示すAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>コア／シェル量子ドットを用いたQLED素子の作製を試みた。まず、カドミウム化合物量子ドットを用いたQLEDsの素子構造を参考にし<sup>[3]</sup>、ITO/ZnO/QDs/TCTA/MoO<sub>3</sub>/Alの多層構造を有する素子を作製したところ、AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>コア／シェル量子ドットからのEL発光が確認された。しかし、得られたELスペクトルはバンド端発光のほか、長波長側にブロード

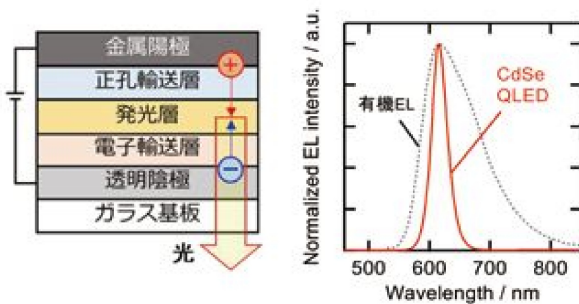


図1 QLED素子の基本構造および代表的な有機ELとQLEDのELスペクトル。

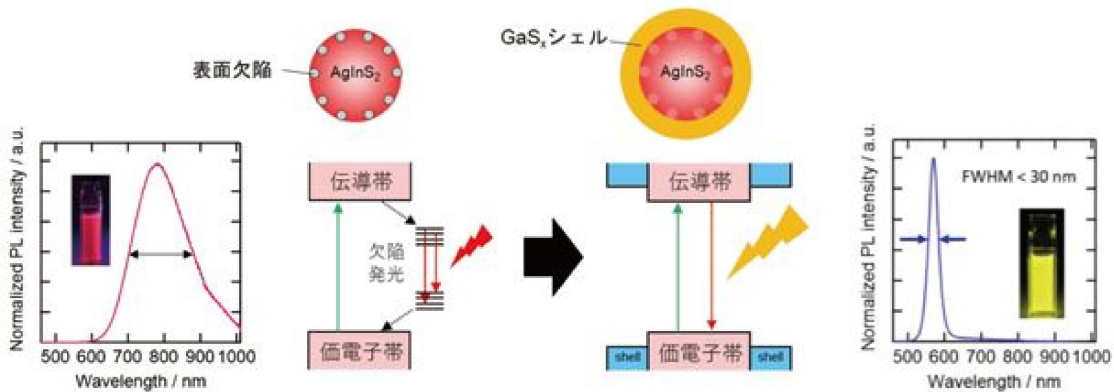


図2 AgInS<sub>2</sub>コア量子ドットとAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>コア／シェル量子ドットのPLスペクトルおよびエネルギー準位

なもう1つの発光ピークを含んでいた。本研究はこのブロードな発光ピークが何に起因するものなのかを調査し、AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>コア/シェル量子ドットに適した素子構造を採用することで、スペクトル形状の改善と発光効率の向上を目指した。

## 2. 量子ドットの合成およびQLED素子の作製

酢酸銀および酢酸インジウムを含むオレイルアミン溶液を140℃に加熱し、そこへ1,3-ジメチルチオ尿素を滴下することでAgInS<sub>2</sub>コア量子ドットを合成した。これとガリウムアセチルアセトナート、1,3-ジメチルチオ尿素を混合し、280℃まで加熱してAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>コア/シェル量子ドットを合成した。QLED素子は、ITOガラス基板上に電子輸送層として酸化亜鉛（ZnO）ナノ粒子、発光層としてAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>コア/シェル量子ドットを順にスピコートし、正孔輸送層としてトリス（4-カルバゾイル-9-イルフェニル）アミン（TCTA）、正孔注入層として酸化モリブデン（MoO<sub>3</sub>）、陰極としてアルミニウムを順に真空蒸着することによって作製した。電子輸送層としてZnOの代わりに酸化ガリウム（Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）スパッタ膜を用いた素子も作製し、特性を比較した。

## 3. 酸化亜鉛を電子輸送層に用いたEL素子の評価

ITO/ZnO/QDs/TCTA/MoO<sub>3</sub>/Alの素子構造を有するEL素子の発光特性を図3に示す。最大輝度は91 cd/m<sup>2</sup>、駆動開始電圧は2.2 V、外部量子効率（EQE）の最大値は1.2%であった。ELスペクトルを確認すると、バンド端発光（580 nm付近）に加えて長波長側にブロードなピーク（650–1000 nm）が観測された。このブロードな発光スペクトルの形状がAgInS<sub>2</sub>コア粒子のPLスペクトルの形状に類似していたことから、素子内部において何らかの理由による欠陥発光準位の復活、あるいはわずかに残っていた欠陥発光準位への優先的電荷注入が発生した可能性が示唆された。そこで作製途上の素子、つまりZnOナノ粒子層の上にAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>ナノ粒子薄膜を製膜した段階でUV照射（365 nm）を行ったところ、もともと黄色の発光色であったのがオレンジ色に変化していることに気が付いた。検証のため、ZnOナノ粒子層とAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>ナノ粒子層の間に薄いPMMA膜を導入し、2つの層を物理的に隔離したところ、ナノ粒子薄膜は溶液状態とほとんど

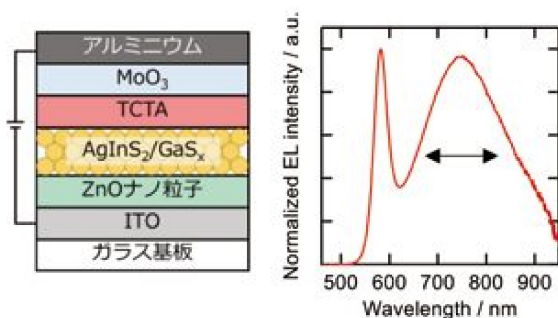


図3 ZnOナノ粒子膜を用いたQLEDの素子構造およびELスペクトル。

と同じ黄色を示した。この検証結果から、ZnOナノ粒子層とAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>ナノ粒子層の直接的な接触が欠陥発光の原因となっていることが明らかになった。

発光スペクトル変化の要因として、ZnO層とAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>ナノ粒子層との接触により、ZnO内のZn<sup>2+</sup>がGaS<sub>x</sub>シェル内に拡散し、ZnS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>合金相が形成している可能性を考えた。これはAgInS<sub>2</sub>表面に、わずかながらZn<sup>2+</sup>イオンが到達することを意味する。AgInS<sub>2</sub>のZnSシェルによる保護に関して、これまでに数多くの報告例<sup>[5]</sup>が存在するが、AgInS<sub>2</sub>/ZnSコア/シェル構造からバンド端発光が得られた例は1つも存在せず、AgInS<sub>2</sub>コアの発光半値幅を維持したままわずかにブルーシフトするケースがほとんどである。つまり、AgInS<sub>2</sub>とZnSとの接触は欠陥発光を除去できない、あるいは新たな欠陥発光の発光中心となる可能性がある。半導体の欠陥準位は原子の欠損、余剰原子の存在、価数の異なる異種原子の存在によって発生することから、このケースでもGa<sup>3+</sup>と価数の異なるZn<sup>2+</sup>イオンがコア表面に接触することによって、新たな欠陥サイトが出現したと考えられる（図4）。

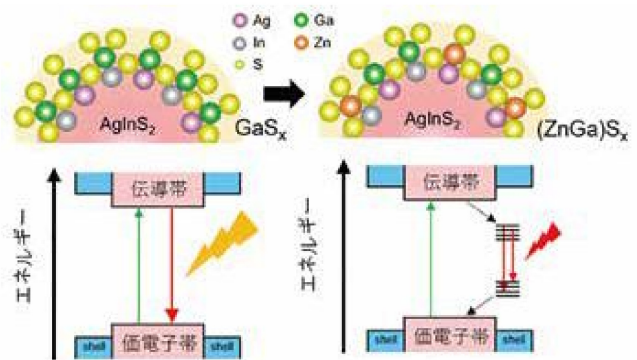


図4 Znイオンの拡散によって予想される欠陥準位形成のメカニズム

## 4. 酸化ガリウムを電子輸送層に用いたEL素子の評価

ITO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/QDs/TCTA/MoO<sub>3</sub>/Alの素子構造を有するEL素子のEL素子の発光特性を図5に示す。酸化ガリウムを電子輸送層に用いたQLED素子の報告はこれまでになく、新しい取り組みである。最大輝度は91 cd/m<sup>2</sup>、駆動開始電圧は2.2 Vを示していた。酸化ガリウム層の上に

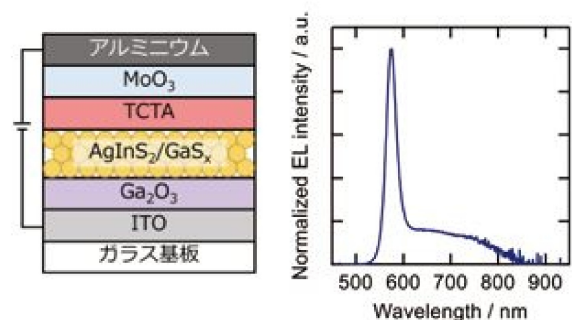


図5 酸化ガリウム膜を用いたQLEDの素子構造およびELスペクトル。

AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub> コア／シェル量子ドットを直接塗布しているにもかかわらず、ZnO ナノ粒子膜上に量子ドットを塗布した素子のスペクトル（図3）に比べ、欠陥発光の出現が大幅に抑制されていた。さらに、外部量子効率（EQE）の最大値は最も高い1.9%を示した。酸化ガリウムは酸化亜鉛と同じくn型半導体であり、高い透明性と高い電子移動度を有するため、酸化亜鉛に代わる新しい電子輸送層として機能することを期待して採用したが、結果としてAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub> 量子ドットを破壊することなく、これらに電子を輸送・注入する材料として有効であることが明らかになった。

## 5. 量子ドットの表面酸化処理による素子特性への影響

合成後2週間が経過した粒子を用いてEL素子を作製した際、その素子のELスペクトルや駆動電圧は、合成直後の量子ドットを用いた場合と比べほとんど変化していなかったものの、最大輝度が512 cd/m<sup>2</sup>と大幅に向上した。量子ドットは空気雰囲気中でサンプル管に入れ、冷蔵保管していたため、その間に起こりうる現象として考えられるのは空気中の酸素によるシェルの部分的酸化である。発光特性向上の原因が酸化によるものなのかを検証するため、過酸化ベンゾイルを用いて量子ドットのシェル表面の酸化を試みた<sup>[4]</sup>。実験開始当初、10 mg/mLのAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub> コア／シェル量子ドット溶液1 mLに対して0.01 mmolの過酸化ベンゾイルを加えたところ、量子ドットの発光が完全に消失してしまった。この結果は、バンド端発光に酸化ガリウムではなく、硫化ガリウムシェルの存在が不可欠であることを示唆している。適切な量の見極めが困難であるため、10 mg/mLの量子ドット溶液1.0 mLに対して、0.001 mmolの過酸化ベンゾイルを数回に分けて添加し、発光強度変化を確認しながら処理を行った。2回目の添加後にも蛍光スペクトルの形状自体にほとんど変化がみられなかったものの、処理前に50%であった発光量子収率が、18%まで低下しており、これ以上の酸化処理は望ましくないと判断し、反応を停止した。特に薄膜状態において、酸化処理を行う前の量子収率が40%であったものが、10%まで低下していた（表1）。

酸化処理前後の量子ドットの化学的性質の変化をXPSによって調査したところ、酸化ガリウム成分の著しい増加が観測され、確かにシェルの表面付近が酸化されていることがわかった（図6）。

酸化処理を施した粒子を用いたEL素子の発光特性を図7に示す。最大輝度は1,193 cd/m<sup>2</sup>とこれまでで最も高い値が得られ、駆動開始電圧は2.2 Vであった。ELスペクトルに注目すると、シェルに酸化というダメージを与えた

表1 酸化処理前後の発光量子収率

| サンプル | 酸化処理前 | 酸化処理後 |
|------|-------|-------|
| 溶液状態 | 50%   | 18%   |
| 薄膜状態 | 40%   | 10%   |

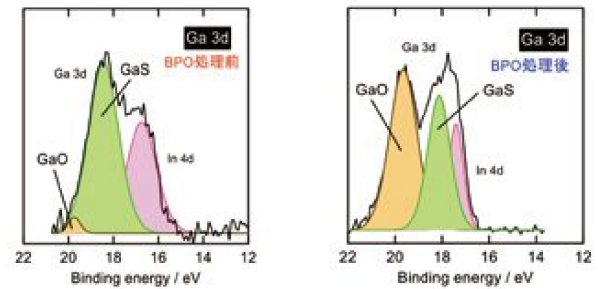


図6 酸化処理前後におけるXPSスペクトルの変化。

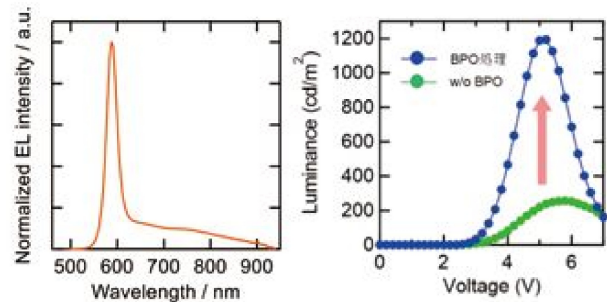


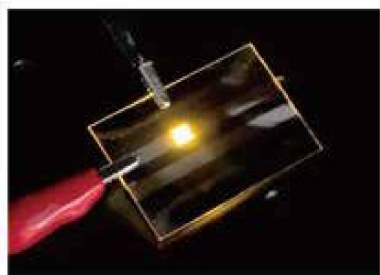
図7 表面酸化処理を施した量子ドットを用いて作製したQLEDのELスペクトルおよび発光輝度の変化。

にも関わらず、欠陥発光成分の増加は確認されず、むしろわずかに減少していた。最大輝度が向上した一方で、外部量子効率の最大値は1.2%であり、過酸化物による処理前の量子ドットや保管により自然酸化した量子ドットを用いた素子に比べると、30%ほど低下した。しかし、一般に外部量子効率は粒子の蛍光量子収率に比例関係にあるため、薄膜状態での蛍光量子収率が4分の1に低下したことを考慮すると、外部量子効率の低下が30%に留まっているのは、GaS<sub>x</sub> シェル表面の酸化により粒子内への電荷注入効率が2～3倍程度改善されたことを示唆している。

## 6. 結言

本研究は、カドミウムフリー量子ドットの一つであるAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub> コア／シェル量子ドットを発光層に用いたEL素子開発を目的とし、量子ドット本体と素子構造の両面から色純度と発光効率の改善を試みた。電子輸送層としてZnO ナノ粒子膜を用いた素子のELスペクトルは同量子ドット最大の特徴である半値幅の狭いバンド端発光に加え、長波長側に欠陥発光と見られる幅広なもう一つの発光帯を含んでおり、相当な改善が必要であることが明らかになった。実験を進める中、電子輸送層である酸化亜鉛ナノ粒子とAgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub> コア／シェル量子ドットとの直接接触が、GaS<sub>x</sub> シェルにダメージを与え、欠陥発光の原因となっていることが明らかになった。そこで新たな電子輸送層として酸化ガリウム膜を採用したところ、発光輝度や駆動電圧を低下させることなく、色純度の向上に成功した。さらに、粒子側にも改善を施し、AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub> コア／シェルナノ粒子のGaS<sub>x</sub> シェルの表面

酸化処理により、発光輝度の大幅な向上に成功し、最高値として $1,193 \text{ cd/m}^2$ を達成した。QLEDの効率の指標の1つである外部量子効率 (EQE) については、最大1.9%であり相当な改善の余地が残されているが、薄膜化後の量子ドットの蛍光量子収率が20%台半ばに留まっていることを考慮すれば必ずしも悪い値とは言えず、現在研究グループとして進めている量子ドット本体の耐久性向上により、数倍程度に改善することは十分に可能であると予想される。また、 $\text{AgInS}_2$ を基本組成とするコア/シェル量子ドットは、一部の金属元素をガリウムや銅に置換することによりバンドギャップを変化させることを可能としており、赤色～青色に至る全可視光領域をカバーする発光を得ることが可能である<sup>[6]</sup>。本研究で得られた知見は、カドミウムフリー量子ドットを用いた幅広い発光色のQLED素子を実現可能にする。



## 7. 参考文献

- [1] Sun. Y. et al. *Chemical Record*. **2019**, 19(8), 1729-1752
- [2] Uematsu. T. et al. *NPG Asia Materials*. **2018**, 10, 713-726
- [3] Kwak. J. et al. *Nano Lett.* **2012**, 12(5), 2368-2366
- [4] Wan. Q. et al. *J. Phys. Chem. C*. **2020**, 124 (52), 28424-28430
- [5] Kameyama. T. et al. *J. Phys. Chem. C*. **2015**, 119 (44), 24740-24749
- [6] Hoisang. W. et al. *Inorg. Chem.* **2021**, 60 (17), 13101-13109



三菱ガス化学株式会社 勤務

このような名誉ある賞をいただき、大変光栄です。研究生活においてお世話になった皆様に感謝いたします。今後も社会貢献できるよう日々精進してまいります。

(応用自然 令和2年卒

応用化学 令和4年前期)