

【本件リリース先】

文部科学記者会、科学記者会、
広島大学関係報道機関



広島大学

広島大学広報室
〒739-8511 東広島市鏡山 1-3-2
TEL : 082-424-6762 FAX : 082-424-6040
E-mail: koho@office.hiroshima-u.ac.jp

NEWS RELEASE

令和 4 年 11 月 28 日



三原色発光するシリコン量子ドットフィルム
— 太陽光、高温、高湿への高い耐久性は表面構造が鍵 —

論文掲載

【本研究成果のポイント】

- ・ ナノシリコン（シリコン量子ドット）は重金属フリーの次世代光源
- ・ 赤・青・緑（RGB）で発光するシリコンの量子ドットフィルム
- ・ 太陽光、高温（80℃）、高湿（100%）で世界初の耐久試験。シロキサン修飾が鍵

【概要】

シリコンは太陽電池、またスマートフォンや車の電子部品にも使われ、現代社会の根幹を支える半導体材料です。一方、シリコンは発光体としての性質はあまり優れてなく、実用化には至っておりません。その理由は、シリコンの発光（赤外線）は肉眼では見えず、また発光効率も0.01%程と低く、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 藤本啓資 氏（博士課程前期修了）、理学部学生 早川冬馬 氏、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、光の三原色（赤・緑・青）で発光するナノシリコン（シリコン量子ドット）溶液の合成、フレキシブルな量子ドットフィルムの作製、更にそれらの加速劣化試験に成功しました。その結果、赤（34%）、緑（20%）、青（12%）の高い発光効率を示し、特に青色シリコン量子ドットは大変高い耐久性を示し、その高い耐久性の起源は表面構造（シロキサン修飾（※1））にありました。具体的には、青色シリコン量子ドットフィルムを1週間以上過酷条件（太陽光また80℃の熱水）に暴露しても、85%程の発光性能（強度、発光効率）が維持され、劣化は15%程でした。電子機器の加速劣化試験は温度85℃湿度85%で行われることが多いですが、更に過酷な炎天下での太陽光照射、熱水への浸漬（温度80℃、湿度100%）での成果です。なお、太陽光や高温・高湿に対するシリコン量子ドット、その量子ドットフィルムの耐久性の研究は、これまで報告がありませんでした。その他、6種類の実験より、発光の劣化の機構、三原色発光の機構（赤：量子閉じ込め効果（※2）、青・緑：表面効果（※3））も解明しました。

量子ドットを用いた大型TVやタブレットは、近年世界中で販売され始めています。一方、流通品は主にインジウム（産出地域に限られる希少金属）系量子ドットで、また研究で主力の量子ドットはカドミウムや鉛（公害を懸念）を含みます。従って、汎用的な材料で、毒性

がなく、重金属フリーのサステナブルな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・石です。使用後の廃棄も鑑み、安全・安心・安価な発光体として、マイクロLED、VR、AR、折り曲げディスプレイ、照明、生医学イメージングでの実用化が、SDGsの視点からも期待されます。

【論文情報】

論文題目

Stability of Silicon Quantum Dots Against Solar Light/Hot Water: RGB Foldable Films and Ligand Engineering

著者名

Keisuke Fujimoto¹, Toma Hayakawa², Yuping Xu¹, Nana Jingu³, and Ken-ichi Saitow^{*1-4}

1. 広島大学 大学院理学研究科（化学専攻）
2. 広島大学 理学部（化学科）
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）
4. 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）

* 責任著者

掲載誌：2022年11月6日発行のアメリカ化学会のサステナブル化学の学術誌 *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (IF=9.224)で公開。以下は論文のリンク先。

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.2c03791>

【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。以下に、その代表的特長を示す。1) 粒子サイズによりフルカラー発光、2) 高効率発光（カドミウム系やペロブスカイト系量子ドットで最大100%の発光量子収率（※4））、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（※5）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、緑、赤色の発光フィルムとして利用されている（青色LEDと混ぜフルカラーを再現）。

量子ドットは夢の光材料とよばれ、アジアならびに欧米諸国での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3つの重要課題がある。①毒性：商品また研究で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100%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、発光量子収率70%を超えるSi量子ドット（SiQD）が、近年、欧米ならびに我々の研究グループより報告された。この値は、単結晶シリコンの発光量子収率0.01%と比較すると、信じがたい程高い。

我々はこれまで17年のシリコン量子ドット（SiQD）研究において、三原色発光する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）、最大80%を超える発光量子収率を持つ赤色SiQD（2022年1月）、もみ殻を原料とした赤・オレンジ発光のSiQD LED（2022年2月）など、を報告してきている。この度、三原色発光する溶液分散型のSiQDを合成し、それらの量子ドットフィルムの作製、加速劣化試験を行い、更に発光と劣化の機構を解明した。

【研究成果の内容】

三原色（赤・青・緑）発光する溶液分散型 SiQD を、それぞれ異なる手法で化学合成した（図 1）。得られた SiQD 溶液を、それぞれ高分子フィルムに分散し、大きさ 40 mm 角、厚さ 0.5~3 mm で、赤・青・緑発光するフレキシブル SiQD フィルムを得た（図 2）。

SiQD フィルムを、炎天下で太陽光に 8 日間、80℃の熱水（湿度 100%）に 12 日間浸漬した。これら過酷条件下での実験は、電子機器の加速劣化試験（※6）に相当する。試験中の一定時間ごとに、量子ドットフィルムの発光スペクトル、発光量子収率測定、赤外吸収スペクトルを測定した。合計 6 種類の手法による化学構造、物理構造の分析より、発光過程と劣化の機構を計測した。代表的な成果を以下に示す。

- (1) 三原色発光する溶液分散型 SiQD を合成した。それぞれの発光ピークの波長は、赤（660 nm）、緑（530 nm）、青（400 nm）であった（図 1）。
- (2) 発光効率（発光量子収率）は、赤（34%）、緑（20%）、青（12%）であった。
- (3) SiQD の表面は異なる官能基で化学修飾され、赤（炭化水素基）、緑（アミノ基）、青（シロキサン基：Si-O-Si 結合）である。
- (4) 三原色発光する SiQD フィルムは、フレキシブルで伸縮性を有する（図 2a）。
- (5) 赤・緑色発光の SiQD フィルムは、太陽光に照射後 6h で発光強度が急減の後、安定した発光になった。青色シリコン量子ドットは 8 日間の太陽光照射に対し、発光強度（発光量子収率）の劣化は少なく、80%が保たれた（図 2b）。
- (6) 青色 SiQD フィルムを 80℃の熱水に 12 日間浸漬しても、発光強度は 85%維持された。熱水に対する劣化は 15%程で、驚異的な耐久性であった。
- (7) 青色 SiQD の高い耐久性は、表面の強固なシロキサン結合（※1）と帰属された。
- (8) 青色 SiQD フィルムを 80℃の熱水へ浸漬すると発光量子収率が上昇した。この機構は、未反応の表面官能基の後続反応によるシロキサン結合の増加によると帰属された。
- (9) 熱水耐久性試験において、シリコンエラストマー系よりフッ素樹脂系ポリマーで高い耐久性が観測された。
- (10) 太陽光照射への耐久性は、量子ドットと高分子フィルム、それぞれの光吸収特性によって示された。劣化のメカニズムは、化学修飾基の結合切断と帰属された。
- (11) 理論計算と発光減衰時間の結果から、発光メカニズムは赤色 SiQD は量子閉じ込め効果（※2）、緑色 SiQD と青色 SiQD は表面配位子効果（※3）と帰属された（図 3）。

以上、光の三原色で発光する SiQD フィルムを作製し、太陽光照射、熱水へ浸漬（温度 80℃、湿度 100%）の加速劣化試験で評価した。これまでの研究で SiQD フィルムの劣化試験（太陽光、高温、高湿）の報告はなかったため、実用化に重要なデータと判断される。今後、安全・安心・安価な発光体ならびにフレキシブル発光フィルムとして、マイクロ LED、VR、AR、折り曲げディスプレイ、照明、生医学イメージングでの利用が期待される。また、本研究の内容は、安心・安全な材料を用いた製造と廃棄において、SDGs の目標 12（つくる責任、つかう責任）、発光体の省エネ化において、目標 7（エネルギーをみんなにそしてクリーンに）に大きく関わる。

【今後の展開】

より広範な波長・色、発光効率の上昇、ならびに三原色 SiQD の LED への搭載を行いたい。更に耐久性も上げたい。そして、実用化につながる基礎研究を行いたい。米国の調査会社（グローバルインフォメーション）によると、量子ドットの市場規模は 2026 年に 86 億ドルに到達と試算されている。もし、本研究のような量子ドットフィルムが SDGs の他の目標、例えば目標 8（経済成長）、目標 9（産業と技術革新の基盤を作ろう）にも関わることになれば、それも望外の喜びと言える。

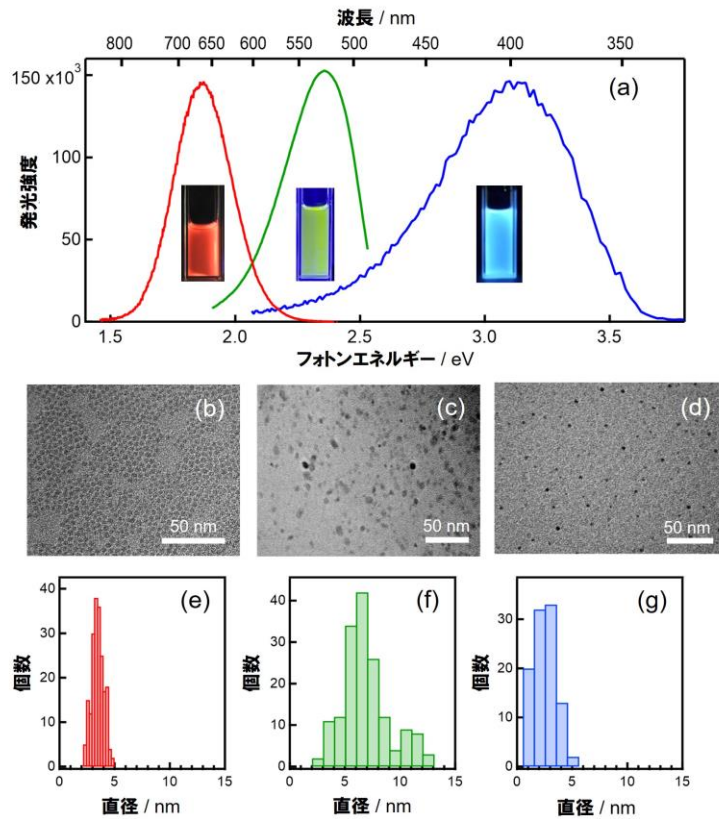


図 1. (a) 三原色で発光する溶液分散型のシリコン量子ドット (SiQD) の発光スペクトル。挿入図は発光時の写真。(b) 赤色発光 SiQD、(c) 緑色発光 SiQD、および (d) 青色発光 SiQD の透過型電子顕微鏡像。(e) 赤色発光 SiQD、(f) 緑色発光 SiQD、および (g) 青色発光 SiQD のサイズ分布。

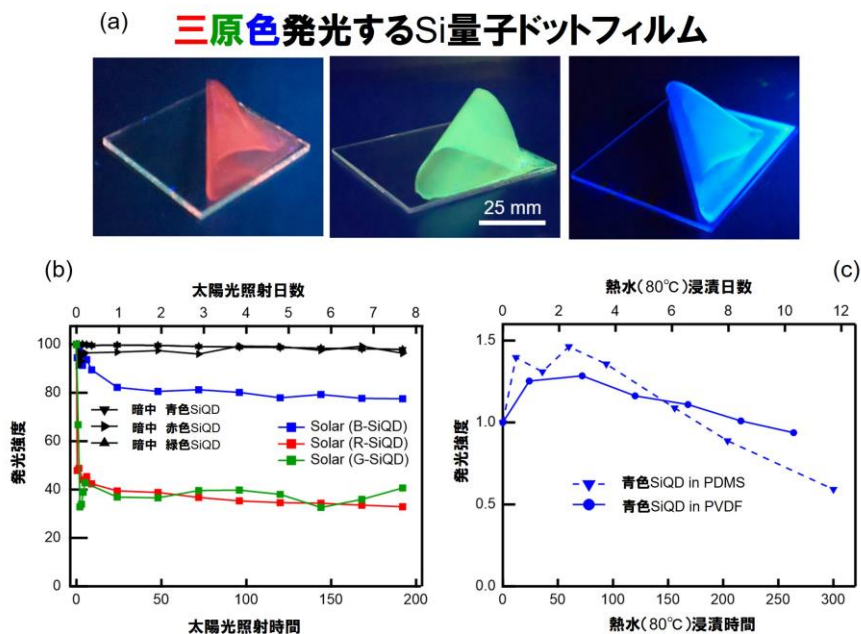


図 2. (a) 赤色、緑色、および青色 SiQD のフレキシブル量子ドットフィルムの写真(厚さ 0.5 mm, 大きさ 40 mm × 40 mm)。 (b) 赤色、緑色、青色 SiQD の耐久性の加速試験。母材となる高分子はシリコンエラストマー (PDMS)。フィルムの暗所 (三角) および太陽光照射下 (四角) での発光強度の安定性。 (c) 80°Cの熱水に浸漬した青色 SiQD フィルムの発光強度の安定性。実線と破線の曲線は、それぞれ PDMS とフッ素系樹脂 (PVDF) を母材とした量子ドットフィルム。

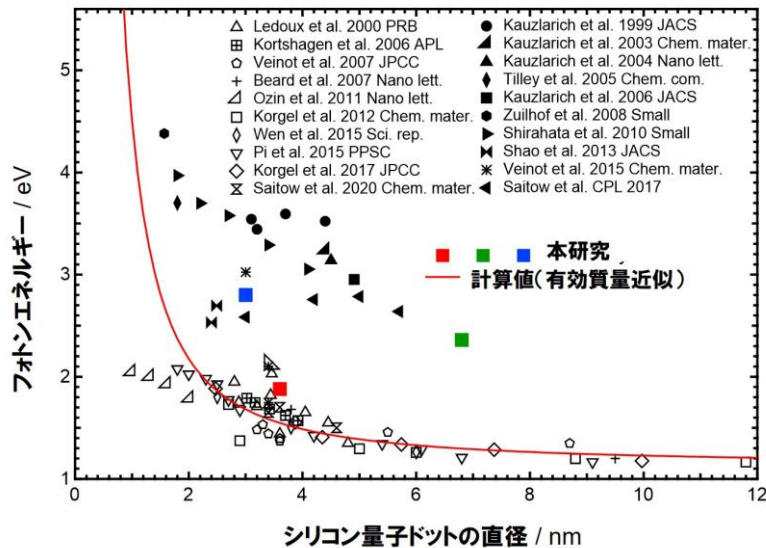


図 3. SiQD の発光と粒子サイズの関係。上部データ群（塗りつぶし）と下部データ群（白抜き）では発光メカニズムが異なる。上部：表面効果による発光。下部：量子閉じ込め効果による発光。曲線（赤）は理論計算（有効質量近似）。上部は F(fast)バンド、下部は S(slow)バンドとも呼ばれている。

【用語解説】

- (※1) シロキサン修飾：表面がシロキサン結合（Si-O-Si 結合）で覆われた状態を指す。シロキサン結合は強固な化学結合であり、また二次元ネットワーク構造を有する。この結合は、車体のコーティング材にも使われている。
- (※2) 量子閉じ込め効果：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。
- (※3) 表面効果：量子ドットの表面に結合した官能基（配位子）が、新しい発光準位を作ること。バンド構造による量子閉じ込め効果とは異なる発光メカニズム。
- (※4) 発光量子収率（PLQY）：発光の効率を%で表す用語。50%の発光量子収率とは、吸収した光の50%を発光に変換できることを示す。
- (※5) 溶液プロセス：LED や太陽電池の製造には、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）で行える手法のため、設備投資も少なく、安価なデバイス製造法である。
- (※6) 加速劣化試験：電子機器等は時間とともに性能が劣化する。その経年劣化を短時間で評価するために過酷条件下で耐久試験を行う。温度 85℃程、湿度 85%程の条件での加速試験を行うことが多い。それを実験室で簡便に行うために 80℃の温度、100%の湿度である熱水に SiQD フィルムを浸漬させて行った。太陽光照射は、炎天下での使用を想定し行った。

【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 5枚（本票含む）