



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Chemical Synthesis of Luminescent Silicon Quantum Dots for Light-Emitting Diodes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	山田, 博之
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15406号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89843
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YAMADA_Hiroyuki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 山田 博之

学位論文題名

Chemical Synthesis of Luminescent Silicon Quantum Dots for Light-Emitting Diodes
(シリコン量子ドット蛍光体の化学合成と発光ダイオードへの応用)

シリコン量子ドット (Silicon Quantum Dots, SiQDs) は、ダイヤモンド構造を有する Si 結晶をバルクの励起子ボア半径より小さなサイズに微小化した粒子を指す。SiQD は、光励起キャリアの量子閉じ込め効果に基づき高い蛍光量子収率を示し、発光波長は粒子系に依存し 535 - 1050 nm の広帯域で変調可能となる。蛍光量子収率のさらなる増強は、1-アルケンのヒドロシリル化を行うことで達せられる。また、有機終端により SiQD は有機溶媒に分散可能となりスピンコート法で成膜可能となるため、光電極や発光ダイオードといったオプトエレクトロニクスデバイス創製に向けた研究開発も行われている。SiQDs を発光層にもつ発光ダイオード (Silicon Quantum Dots Light-Emitting Diodes, Si-QLEDs) に関わる論文は 2009 年に近赤外発光 Si-QLEDs、2011 年に可視赤発光 Si-QLEDs が報告され、発光波長は 850-625 nm の狭い範囲に限定されていた。発光色の拡張やエレクトロルミネッセンス (Electroluminescence, EL) 光の外部量子収率増強、デバイス駆動時間増大に伴う EL ピークのブルーシフトは積年の課題とされている。

本論文は、EL 特性に優れた Si-QLED を作製するために必要となる最適な要素技術、特に蛍光量子収率の高い SiQD、安定性の高いデバイス構造及び EL の外部量子収率を増強するためのキャリア輸送層を明らかにするために、QD 或いは QLED 構造とルミネッセンス特性の相関について議論することを目的としたものである。

第一章では、SiQDs の合成手法や発光特性について述べた。次に QLEDs に関してデバイス作製方法と EL 特性について述べた。特に、Si-QLEDs については既報のデバイス構造と EL 特性の相関を掘り下げて検証することで、Si-QLEDs における現状の課題点を明らかにし、本研究目的を明確にした。

第二章では、順構造型 Si-QLEDs と Si-iQLEDs の作製と評価を行った。その結果、順構造型デバイスでは高電圧駆動下において EL スペクトルピーク的大幅なブルーシフトが観測され、さらに隣接層からの発光も観測された。一方、逆構造型デバイスでは高電圧駆動下においても EL ピークのブルーシフトはほとんどなく、また隣接層からの発光も観測されなかった。さらに、順構造に比べて逆構造を有するデバイスでは同駆動条件下において 10 倍長寿命であった。さらにデバイス成膜の基板をガラスから PET 基板に代替することで、可撓性のある Si-QLED の開発にも成功した。

第三章では、620 nm に発光ピークを持つ Si-iQLEDs の作製と評価を行った。それまで報告されていた Si-QLEDs の最短発光波長は 625 nm で、EQE も 0.0006% と低かったが、第二章で述べた逆デバイス構造を用いて作製した Si-iQLEDs は、620 nm に EL ピークを示し、EQE は従来比 100 倍の 0.033% まで増強された。

第四章では、発光波長可変な Si-iQLEDs の作製と評価を行った。EL ピーク波長のチューニングは活性層に具備する SiQDs の直径を制御することで達せられた。作製したデバイスは波長が長い順に、755 nm、722 nm、670 nm、635 nm、590 nm に EL ピーク波長を示し、EQE は各々、3.36%、1.15%、1.18%、0.89%、0.12% であった。また従来、Si-QLED における発光色チューニング領域は $\lambda = 625 - 868$ nm であったが、この研究成果に基づき短波長側が 590 nm (黄色発光) まで拡張された。

第五章では、近赤外発光する Si-iQLEDs の作製と評価を行った。近赤外領域に PL ピークを持つ SiQDs を合成し、それを活性層に具備することで 1000 nm に EL ピークを持つ Si-iQLEDs を達成し、さらに EQE も 4.84% を示した。これに加えて、粒径の異なる SiQDs を活性層に具備することで EL スペクトル形状のチューニングも行った。SiQDs に特異な吸収スペクトルと PL スペクトル間的大幅なストークスシフトにより、異なる粒径の SiQDs 間のエネルギー移動が最小限に抑制された結果、近赤外領域で広帯域な EL スペクトルを持つ Si-iQLEDs を実証した。また当該成果に基づき、Si-QLEDs の最長発光波長が 1000 nm まで拡張された。

第六章では、EQE 増強のための新アプローチとして「ポスト電気アニーリング法」を開発した。活性層にデカン終端 SiQDs を具備した Si-iQLEDs を作製し、当該デバイスに一定電圧を印加し続けた結果、EQE 及び光出力密度が増大することを発見し、EQE は最大で 12.2% を記録した。次に、電圧印加前後のデバイス断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、電圧印加後のデバイスでは印加前に比べて SiQDs 間距離が平均 0.59 nm 短縮していることを明らかにした。それゆえ、電圧印加中に生じたジュール熱により SiQDs のリガンドが損傷し QDs 間距離が短縮した結果、活性層中での効率的な電荷注入及び放射再結合が実現し、EQE 及び光出力密度が増大したと結論づけられた。

第七章では、結論が要約されるとともに本研究が提示した Si-iQLEDs の光デバイスとしての有用性と将来性について、総括と展望が記載されている。