

# 「微粒子イオンビーム堆積法と半導体量子ドット 発光型無機エレクトロルミネッセンス素子」

HOYA株式会社 R&Dセンター

谷 由紀, 小林 哲

## Nanoparticle ion Beam deposition method and semiconductor quantum dot activated inorganic electroluminescent device.

Yuki Tani, Satoshi Kobayashi

R&D Center, HOYA Corporation

### 1. はじめに

半導体ナノ微粒子, または量子ドットと呼ばれる蛍光体とその応用が注目されている。<sup>1)</sup>量子ドットはイオンをドーピングしていない直径数ナノメートルの球状の無機半導体材料で, その直径を変えることにより蛍光波長の調整が可能であること, 高い発光効率を持つこと, イオン性発光中心に見られる濃度消光がないことなどの素晴らしい特徴を持つ。そこで我々はこの特徴を活かすべく, 量子ドットを活性層に用いた発光素子の開発に取り組んだ。

特に高い発光効率を示すコロイダル量子ドットは溶液中で合成され, 溶液に分散された形態で供給される。これを固体素子化するには新たな技術が必要であった。我々はまず, 液体中に分散された微粒子を真空中で薄膜化する技術, 「イオンビーム堆積法」を開発した。<sup>2,3)</sup>この堆積法は通常デバイス作製で使用される真空成膜技術との相性がよい。この方法を用いて「量子ドット発光型の無機エレクトロルミネッセンス(EL)素子」を製作し, 量子化準位からの発光

を実現した。<sup>4)</sup>この二つの技術を簡潔に紹介する。

### 2. 微粒子イオンビーム堆積法

コロイド溶液から溶媒だけを取り除き, 分散している微粒子を真空チャンバー内でソフトランディングさせ薄膜化するというコンセプト(図1)を実現するのが「液体分散量子ドットイオンビーム堆積装置(LIQUID)」である。「エレクトロスプレー・イオン化(Electrospray ionization)」と「自由噴流(Free jet)」を用いた独自の構成を採っている。本紹介では, 既に実績のある質量3000~250000 amu程度の量子ドットの薄膜化を取り上げるが, この装置で堆積できる微粒子は量子ドットに限らず, 多様な液体に分散した分子量の大きな物質を薄膜化することが可能である。

LIQUIDの装置構成の模式図を図2に示した。LIQUIDは5つのコンポーネントで構成されており, それぞれの役割を図2中の表にまとめた。量子ドット堆積の過程をコロイド溶液から基板に到達するまで順を追って説明する。

原料はCSe/ZnSコア/シェル型量子ドットを使用した。通常はトルエンに分散されており, シェル表面はトリオクチルホスフィン酸化物(TOPO)やその他の有機リガンドで被覆さ

〒196-8510 東京都昭島市武蔵野 3-3-1

TEL 042-546-2730

FAX 042-546-2742

E-mail: tani@sngw.rdc.hoya.co.jp

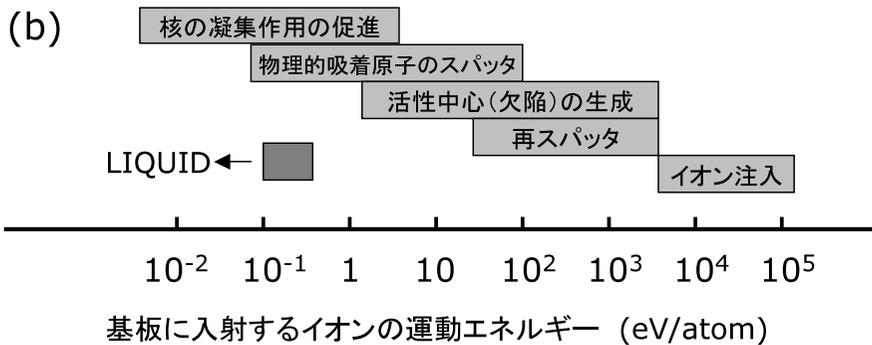
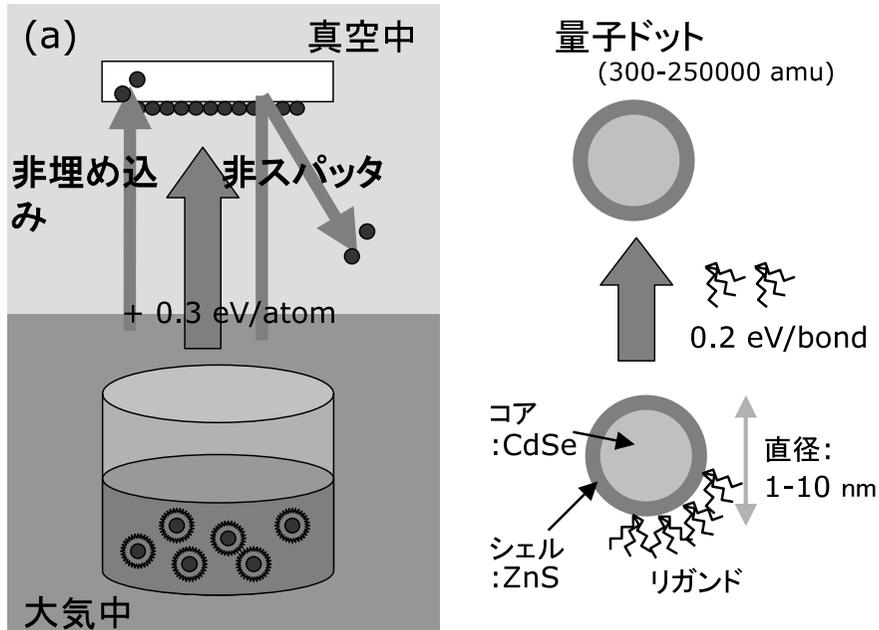
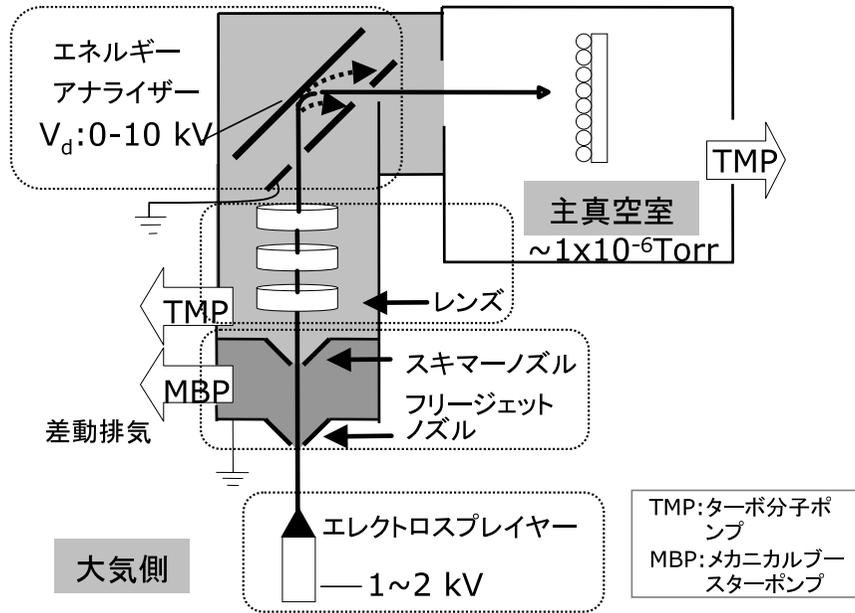


図1 (a)液体分散量子ドットイオンビーム堆積機構 (LIQUID) の概念。大気圧雰囲気中のコロイド状分散液から量子ドットを取り出し、エネルギーを付与、基板まで運び衝突、堆積させる。(b)通常のイオンビーム堆積法における入射粒子の持つ運動エネルギーの効果と LIQUID 法で用いる運動エネルギー領域との比較。

れている。膜堆積時にはトルエンの他にいくつかの溶媒を混合して使用した。また水分散のコロイド溶液ではエレクトロスプレーが安定するため、無極性溶媒を使った上記の量子ドット堆積よりもさらに堆積は容易になる。

LIQUID のプロセスは、初め溶媒中に分散された状態の量子ドットが「エレクトロスプレーヤー」でイオン化され、大気中へ放出される。さらに「フリージェットノズル」を介して最初の真空領域に入るまでの間に、溶媒は蒸発し、

自身の静電反発力により微細な液滴は分裂を繰り返す。溶媒を失った量子ドットはフリージェットノズル通過後、気流の流れに巻き込まれて加速される。この時すべての量子ドットイオンがその分子量に関わらず等速（気流と同速度）になり、運動エネルギーを付与されイオンビームを形成する。その後は「イオン光学系」により、イオンビームはコリメートされ、さらに「エネルギーアナライザー」で不要な溶媒分子や、質量の大きすぎる複合体を [m/z] で分離



コンポーネント	機能
エレクトロスプレーヤー	溶液のイオン化、大気中への放出
	(イオン中から) 溶媒の除去
	液滴の分裂
真空系導入インターフェース(ノズル)	微粒子イオンの加速とビーム化 -等速度 (700-1000 m/s)
イオン光学系 (アインツェルレンズ)	ビーム整形(コリメート)
イオン光学系 (エネルギーアナライザー)	質量/電荷比(m/z)によるイオン種の分離
基板(加熱機構あり)	衝突、リガンドの脱離

図2 LIQUID装置の模式図と主要な5つのコンポーネントの機能

し、適当なエネルギー（質量/電荷）を持つイオンビームのみを 100°C 程度に加熱した基板に照射し、堆積させる。現在、実測のイオンビームのエネルギーは 5-7 keV であり、数個の量子ドットとリガンドがクラスターイオンを形成していると考えられる。量子ドットイオンが基板に衝突し付着する際には 0.3 eV/atom 程度の付与された運動エネルギーを散逸させる。この値はリガンドとの結合 (0. eV/bond 程度) は切れるが、CdSe, ZnS (1 eV/bond 程度) の共有結合は切れないと予想され、また下地層との反応も起さないとこのソフトな堆積に適している (図 1(b))。<sup>5,6,7,8)</sup> また、LIQUID でイオンに与える速度エネルギーは試料導入インター

フェース部の設定によって調節、決定できる。<sup>2,3)</sup>

実際に堆積した量子ドット膜の透過型電子顕微鏡像を図 3(a) に示す。また堆積膜と原料のコロイド溶液のフォトルミネッセンス (PL) を比較を図 3(b) に示す。原料の量子ドットを薄膜化し、堆積の衝撃によって PL 活性を失うことなく、その機能を保持することに成功した。堆積膜は原料のコロイド溶液と較べると大部分のリガンドが除去されていることが分かっている。<sup>2,3)</sup>

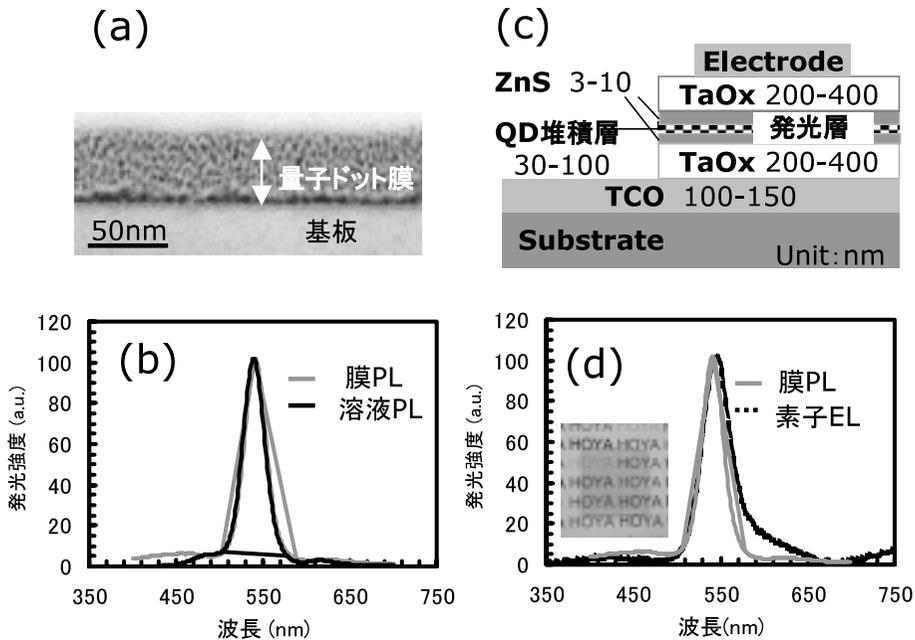


図3 (a) LIQUID 法で堆積した量子ドット膜の断面透過型電子顕微鏡像。  
 (b) 原料量子ドット溶液と堆積膜のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルの比較。  
 (c) 量子ドット発光型無機エレクトロルミネッセンス素子 (Q-EL) の構造の模式図。  
 (d) Q-EL の PL とエレクトロルミネッセンス (EL) スペクトルの比較。挿入図は非駆動時の発光素子の外観写真。

### 3. 量子ドット発光型無機エレクトロルミネッセンス素子

先に解説した LIQUID を用い、量子ドットの発光層を持つ素子を作製した。この素子は溶媒分散した量子ドットを原料に用い、かつ全ての材料が無機物で形成されている点では世界初の発光素子である。量子ドットの量子閉じ込め効果によって、発光スペクトルの調整が容易であり、フルカラー RGB 発光時には高い色再現性が期待できる。また量子ドットを使った有機 EL 型素子<sup>9,10)</sup>と比べて耐久性が望める。

素子構造は図 3(c) に示した。量子ドットを含む発光層を絶縁体の層で挟み込み、さらにこれを電極で挟む、二重絶縁型無機 EL 構造をとっている。この構造の特徴は電極の仕事関数に制約がないため、電極材料を自由に選択でき、透明導電性酸化物を電極に用いればシースルー発光素子を実現できることである。また、高温のプロセスがないためプラスチック基板上に素

子を形成できる。素子の写真を図 3(d) 挿入図に示す。交流電圧駆動で発光する。室温での EL スペクトル (100 kHz, 160 V<sub>p-p</sub>) を図 3(d) に示す。図 3(b) の PL と EL スペクトルを比較すると、ほぼ同じ形状を示しており、量子ドットの持つ量子化準位からの発光を EL でも再現できたことがわかる。筆者らはスピンコート法によって作製した量子ドット発光層を用いて同じ構造の発光素子試作も試みた。その場合には量子化準位からの鋭い発光ピークは確認できなかった。よって、LIQUID で作製した量子ドット堆積膜がよりエレクトロニクス用途に適すと考えている。

量子ドット型無機 EL は素子に印加した電界によって絶縁層と発光層の界面から放出したトンネル電子が電界によって加速され、量子ドットに衝突し発光すると考えている。発光中心に量子ドットを採用することの利点として、発光色をコントロールできること、通常の蛍光体のイオン性発光中心と比較して電子の衝突確率が

高いことが上げられる。そのため発光層の厚みは通常の薄膜無機 EL の ZnS:Mn 発光層と比べて薄くすることができると考えられ、結果的に低電圧駆動が可能になる。

#### 4. おわりに

無機 EL は自発光、高耐久性、高速応答を特徴とする次世代ディスプレイとして期待されている。しかし、これまでは発光色に問題を抱えてきた。我々は新規の特性を持つ量子ドット蛍光体を用いることで、フィルターレスの純色自発光素子、完全透明フルカラーディスプレイへの第一歩を踏み出せたと自負している。今後、この技術を他の技術と融合させることで新たな技術革新を起こすことを目指している。

また今回、量子ドット発光素子を実現するに当たって、汎用性の高い液体分散微粒子の真空堆積装置の開発に成功した。この技術の用途は CdSe/ZnS 量子ドットだけに留まるものではないので、広い技術分野で利用されることを願っている。

謝辞 共同研究者の川副博司東京工業大学名誉教授（川副フロンティアテクノロジー株）に感謝する。

#### 参考文献

- 1) 村瀬至生, NEW GLASS, 22, 19 (2007)
- 2) S. Kobayashi, Y. Tani, H. Kawazoe, Jpn. J. Appl. Phys., 46, L 392 (2007)
- 3) Y. Tani, S. Kobayashi, H. Kawazoe, Jpn. J. Appl. Phys., 47 印刷中 (2008)
- 4) S. Kobayashi, Y. Tani, H. Kawazoe, Jpn. J. Appl. Phys., 46, L 966 (2007)
- 5) 菅田栄治編, 電子・イオンビームハンドブック (日刊工業新聞社 1998 年)
- 6) I. Moreels, J. C. Martins, Z. Hens, ChemPhysChem, 7, 1028 (2006)
- 7) K. Bromann, C. Felix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, K. Kern, Science, 274, 956 (1996).
- 8) S. Rauschenbach, F. L. Stadler, E. Lunedei, N. Malinowski, S. Koltsov, G. Costantini, K. Kern, Small, 2, 540 (2006).
- 9) V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Nature, 370, 354 (1994).
- 10) S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, Nature, 420, 800 (2002).