

# 研究報告書

## 「制御された単分子／環境半導体ナノ構造を素材とした発光素子創製」

研究タイプ: 大挑戦型(※大挑戦型課題として延長有／増額有)

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 白幡 直人

### 1. 研究のねらい

レーザーやLEDに代表される光源デバイスの利用がますます広がるなか、最大の関心は、単一素子で発光・発振波長を「近紫外－可視－近赤外」域において連続的に変調できる光源デバイスの開発にある。そのような光源デバイスは存在しないが、仮に創製することができれば、単一デバイス光源から所望する周波数帯の光をオンデマンド送光することが可能になる、伝送情報量の飛躍的増大が達成される、など、当該技術革新がデバイス産業へ与える恩恵は計り知れない。

このような研究構想を実現するためには、光デバイスの心臓部とも言える活性層を工夫する必要がある。最もシンプルには、波長可変特性を有する単一物質で活性層を構成するのが良いと考えられる。なぜなら、同一物質であれば発光を導く電子構造が同一であるので、デバイス駆動機構を一元化できるからである。ところが、この考えを具現化するための「蛍光物質」は存在しなかった。

上記研究構想を実現するために、本研究では物質探索を含む5課題に取り組んだ。具体的には次に示す通りである。

- ・発光波長を「近紫外－可視－近赤外」において連続的に制御できる蛍光体を創製する。
- ・高効率発光を実現し、その優れた発光の学理を解明する。
- ・蛍光体を活性層に具備する光励起型素子を創製する。
- ・単一物質の構造変換に基づき、素子活性層から放射される光の波長可変を実現する。
- ・電流注入デバイス素子のプロトタイプを作製する。

本研究の狙いは、従来にないコンセプトに基づいた光源デバイス素子の設計および創製にある。それゆえ、当該素子に組み込まれる活性層を構成する物質の探求から研究を開始する必要があり、研究期間の前半は主に蛍光物質の探索に時間を充たした。このような探索研究により生み出された物質はそれ自身が新しいだけではない。さらに、その物質がもつ電子構造および発光起源を明らかにし、類似の電子構造を有する他物質へも適用できれば、普遍性の発見につながると期待される。本研究を通じて「良質な発光を導く普遍性」を解明することで、物質分野における新しい学術領域の開拓にもつなげたい。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

- ・発光波長を「近紫外－可視－近赤外」において連続的に制御できる蛍光体を創製する。

研究構想を実現するための基幹となる「物質探索」をスタートさせるに際し、キーワード「環境に優しい」を加味して、次の3物質を候補にし、研究を進めた。

\* 元素半導体

\*ランタノイド系ドーブ粒子

\*非ランタノイド系ドーブ粒子

それぞれの物質で新奇な光放射現象を観察するなど、さまざまな発見に出会ったが、当該研究構想を実現する上で、元素半導体のナノ粒子が好適であるとの結果を見いだした。

・高効率発光を実現し、その優れた発光の学理を解明する。

元素半導体の中で、シリコン(Silicon, Si)を巧みにナノ構造化することで、高効率発光を実現したので、発光の学理解明に向け研究を深化させた。その結果得た「高効率発光を導く学理」についての持論を強化するために、Siと同族元素であるゲルマニウム(Germanium, Ge)でも実験を行い良好な成果を得た。

・蛍光体を活性層に具備する光励起型素子を創製する。

光励起型素子の作製は、LEDおよびレーザー応用を想定した実験を行った。LED応用に向けては、Siナノ粒子をUV-LED上へ成膜することで素子を作製し、発光特性を調べ良好な成果を得た。レーザー応用に向けては、光共振器中へ高効率発光Siナノ粒子を孤立分散させることで活性層(レーザー媒質)とした。レーザーによる光ポンピングを行い、レージングを確認した。

・単一物質の構造変換に基づき、素子活性層から放射される光の波長可変を実現する。

LED研究においては、波長可変Siナノ粒子を各々UV-LED表面へ成膜することで、発光色チューニングを達成した。とくに、異なる発光色を成膜した本実験において見いだされた知見「Siにのみ特異な電子構造に基づくと、スペクトルの加成性が成り立つ」は、その後、電流注入型素子創製へ研究を発展させる際の足がかりとなった。

・電流注入デバイス素子を作製する。

効率良い発光特性を示すSiを活性層とした電流注入型LEDデバイスのプロトタイプを作製し、商業応用に好適とされる低電圧(4.5V以下)でEL発光させることに成功した。さらに、Siに特有の電子構造から具現化されるスペクトル特性を活用すると、従来の蛍光体では創製することが不可能と考えられる“シンプルなデバイス”が創製可能となった。この成果を通じて、Si活性層無しでは実現できない電流注入デバイスへ道を拓いた。

## (2) 詳細

1. 発光波長を「近紫外-可視-近赤外」において連続的に制御できる蛍光体を創製する。

### 1-1. ランタノイド・非ランタノイド系のイオンドープ粒子

ランタノイド系イオンをドーピングした粒子およびコア・シェル粒子で発光波長可変を試みた。高効率緑発光粒子や近赤外-近赤外アップコンバージョン粒子の創製に成功するなど、新しい発光現象を見いだしたが、波長可変は実現できなかった。(学術論文発表6件)。

### 1-2. 非ランタノイド系イオンをドーピングした粒子

アルミノシリケートクラスターを始めとするマトリックスにビスマスイオンをドーピングし、光通信波長帯での波長可変を実現してきた。従来知られていない近赤外発光を見いだすなど当分野の学術の裾野を拡大したが、波長可変は近赤外域にとどまった(学術論文発表8件)。

### 1-3. 元素半導体

・Si: 300-1030nm で連続的な波長可変に成功した(代表的成果を下記する)。

・Ge: 350-1260nm で連続的な波長可変に成功した(学術論文発表 4 件)。  
元素半導体をナノ粒子化した物質において、波長可変に成功し、目標達成した。

#### 1-3-1. 「紫外発光Siナノ粒子の発見」

本成果によれば、紫外発光発現に必要なとされる要件は非常に厳しく、①粒子はダイヤモンド構造でないクラスター構造であり、②クラスターサイズは 2.5 nm 以下のサイズ範囲かつ 5 Å レベルで緻密にサイズ制御された単分散粒子であること、③ナノ粒子の表面にはシリコン酸化膜のない(非酸化Siナノ粒子)こと、であった。このような条件を満たすナノ粒子は、量子収率が最大で 20%を超える近紫外発光を示す。さらに粒子のサイズに依存して、発光色を 300-430 nm の波長域で連続的に制御できることも明らかとなった。本成果は物質特許化された(特許第 5598809 号、平成 26 年 8 月 22 日)

#### 1-3-2 「発光色分離法の開発」

本研究では、従来フォーカスされてきた合成中での粒子径制御とは全く異なる発想「精製過程でのナノ粒子分離」に基づき研究を進め、クロマトグラフィーを用いることでナノ粒子を発光色ごとに分離できることを発見した。例えば、青白色のPLスペクトルは、紫外、紫、青、緑の発光ナノ粒子が混在することで描画されていることを実験的に実証した。本成果は「発光色分離法」と名付けて特許出願した(特願 2011-239933, 権利化審査中)また、可視長波長-近赤外波長域においても同様のコンセプトを用いて発光色ごとにナノ粒子を分離することで、単色性が高く対称性の高いスペクトル創生を実現した。

#### 2. 高効率発光を実現し、その優れた発光の学理を解明する(研究期間延長時)。

全ての波長帯で発光の絶対量子収率20%を初めて達成した。さらに特筆すべきは、本研究で達成した発光スペクトルの半価幅は従来に比べて格段に狭く、単色性に優れている点である。これらの優れた発光特性を導く学理は、大挑戦における研究延長期間に議論された。議論の資料は、放射光施設を利用した構造分析や各種の低温PL特性評価より得た。半導体理論物理の共同研究者と議論を積み重ねたところ、従来最も一般性の高いとされたメカニズムでは説明できないことが分かった。一方、独自の理論に基づくと、当該高効率発光を導く電子の遷移プロセスに対し妥当な科学的説明を行えることが明らかとなった(学術論文執筆中)。この独自理論に基づき、発光効率が高いナノ構造体は、物質特許として出願した(2014-250651, 平成 26 年 12 月 11 日)。さらにGe研究で本持論は強靱化された。

#### 3. 蛍光体を活性層に具備する光励起型素子を創製する

UV-LEDの表面へ各蛍光色をもつSiナノ粒子を疑似スピコートで成膜することで、各発光色を反映したPLスペクトルを得た。Siナノ粒子表面を単分子で有機物コートすることで、水素終端に比べ耐温度環境特性が優れた。レーザー応用へ向けた研究については、有機終端することで高効率発光するSiナノ粒子を合成し、孤立分散させた後に光共振器中へ封入した。レーザーを励起光に使ったセットアップにおいて、光共振器中に分散したナノ粒子を光ポンピングすると、入射電磁強度が 8mW を超えたところを閾値として、指数関数的に Intensity が増大した。スペクトルの線幅に加え、指向性も確認した。

#### 4. 単一物質の構造変換に基づき、素子活性層から放射される光の波長可変を実現する。

UV-LED 表面へ蛍光色の異なるナノ粒子を成膜することで波長可変を達成した。異なる平

均粒子径をもつナノ粒子の混合物を成膜したところ、フェルスター遷移などが起こることなく、発光色が足し合わされた点が興味深く、演色を調整したところ理想白色(0.33, 0.33)も実現できた。エネルギーロスなくスペクトル加成性が成り立つ理由は、前項2の研究課題において議論された通りであり、本項目で得られた成果は、演色を制御できる電流注入デバイス研究への起点となった。また、レーザー応用に向けた研究についても、高効率発光Siナノ粒子を使うことで波長可変レーザー素子の作製に挑戦した。

#### 5. 電流注入デバイス素子を作製する(研究期間延長時)

Siナノ粒子で構成される活性層を正孔および電子輸送層で挟み込むことでキャリア輸送・再結合層を形成した。この両端に電極を形成することで電流注入型の素子を作製した。電圧を印加し、C-V 特性を評価したところ、低電圧側でオーミック伝導、高電圧側では空間電荷制限伝導していたことから、活性層であるナノ粒子にキャリアが注入されていることが実証された。分光器を通じて描画されたELスペクトルはPLスペクトルとスペクトル形状が同じであったことから活性層のみの発光が反映された理想通りのデバイスを作製できていることが分かった。デバイスの駆動電圧は3.5Vであり、産業応用に向けて要求される条件(4.5V以下)を満足した。

従来の白色LEDの活性層は3次的にパターン化されている。これは異なる発光色が隣り合う(=粒径の異なるナノ粒子が隣り合う)と自己吸収やフェルスター遷移により、発光色の加成性が成り立たなくなってしまうからである。このパターンニング加工の煩雑さが演色の微調を妨げる原因であった。しかしSi活性層を使うとこのような問題は一掃できることを発見した。ダイヤモンド構造Siの発光波長は粒子径依存するが、吸収は常に紫外域にあり粒子径にほとんど依存しない。つまり、ダイヤモンド構造Siのナノ粒子にとって、可視光は、自己吸収やフェルスター遷移が起こる光ではない。この特異な電子構造を利用すると、パターンニング無しでも発光色間にスペクトルの加成性が成り立つと考えられた。この仮定に基づいてデバイスのプロトタイプを作製したところ、予想通りフォトンエネルギーのロスなく発光スペクトルの加成性が成り立つことを実験的に証明できた。エネルギーロスがないので、低駆動電圧を維持した。過去にスペクトルの加成性を利用した演色対応電流注入型LED素子を作製した例がないことから、当該デバイスを物質特許申請した(特許出願 2014-076813、平成 26 年 4 月 3 日)。

### 3. 今後の展開

本研究構想を達成するための今後の展開は次の通りである。

- (1) Siナノ粒子活性層へ効率良くキャリア注入できる電流注入型デバイス構造を明らかにする。
- (2) 高効率発光を得るために明らかにした学理に基づいて、これまでに実現された例のない可視中波長域で効率良く発光するSiナノ粒子を創製する。
- (3) 波長可変および発光の高効率化の背景にある学理を明らかにした。このコンセプトを他の間接遷移型半導体にも適用することで普遍性の適用範囲を明らかにする。これにより従来は低発光効率で利用できなかった物質に秘められた発光体としての特性を引き出すことができると考えている。間接遷移型半導体の多くは狭バンドギャップであり、高クランク数で構成される物質が多い。それゆえに、当該研究が成功すれば、発光体における新しい学術領域の創生につながると期待される。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

###### (研究者)

本研究では、一つの物質の構造変換のみで、発光波長を「近紫外－可視－近赤外」で連続的に制御可能な発光デバイス素子を創製することを目的とした。そして、これを達成するために研究提案時の内容は次の2点であった。

- ・「近紫外－可視」の波長域において、量子効果に基づき発光波長を連続的に制御できる環境半導体ナノ粒子を合成する。
- ・これらナノ粒子を活性層にもつ光励起型発光素子を作製することで波長可変を実現する。

前半3年半までに掲げた上記研究目標はほぼ達成したと思う。延長2年分については、次に示す目標があった。

- ・電流注入型発光素子創製
- ・発光の学理解明

電流注入型デバイス素子創製については、LED素子で達成した。レーザー素子については努力実らず現状では未達成である。一方で、発光の学理については大きく進展しほぼ解明したと考えている。さらに本議論で得られた普遍的事実を他物質へ適用する段階に入ったと期待している。

達成状況について具体的には次の通りである。

まず、「近紫外－可視－近赤外」の各波長帯において量子サイズ効果に基づく発光を実現しただけでなく、波長可変を単一物質で実現した。当該実現には従来知られていない波長域で発光する新しいナノ粒子の発見が貢献した。研究期間延長時にSiをモデルに波長可変の学理を明らかにした。当該学理に基づきナノ粒子合成したところ、「紫外－可視－近赤外」の全ての波長帯で絶対 PL 量子収率が 20%を超える高効率シリコンを創製することに成功した。各波長帯で比較しても従来よりもスペクトル対称性が高く、スペクトル半幅も狭い進化したスペクトル特性を提供できるステージに到達した。この成功には「発光色分離法」に基づく考え方が功を奏した。

光励起型発光素子創製と波長可変の実現については、LEDおよびレーザー素子両面でほぼ実現した。レーザー素子については、未だ連続的なチューニングとは言えないが、達成は近いと考えている。

延長時においては、電流注入型LEDデバイス光源の作製に成功した。電流注入による赤発光および橙色発光、そしてシリコン系では初めての白色発光を実現した。特筆すべきは、当該デバイスから放射された白色発光はスペクトルの加成性を利用している点にある。ここで提案する加成性は他の物質では発現しない『ダイヤモンド構造をもつシリコンナノ粒子に特異的に現れる電子構造』を利用している。白色発光を創るデバイスコンセプトは研究期間延長時に得られた基盤的成果であり、物質特許として申請した。

今後の波及効果については、デバイス応用に向けた研究はまだアカデミック機関における研究開発途上である。一方で、単色性と高効率を両輪にもつシリコン蛍光体は各種ラベル剤に必要とされる条件を十分に満足するので商業的利用価値は充分にある。既に複数社が来て共同研究や技術移転の話もある。その際に重要視されるのは現状ではコストのみである。

電流注入型光源素子創製については、研究期間延長時に明らかにしたデバイスコンセプトを

広く波及させるために、発光効率と演色性にフォーカスして研究を進めたい。研究期間延長時に提唱した『優れた発光特性を導く学理』は他物質でも実証されることで普遍化され、新しい学術領域の創成につながると考えており、プライオリティー確保のため研究を迅速に進めたい。

研究実施体制は不十分だった。ほぼ 1~2 人で Si の研究を進めた。ルーチン化した実験ステップも研究者本人が行う必要があり、人員の補給は急務であった。しかしながら、一方で全て業務を最少人数で進めたことで枝葉の研究を進めることがなく、本来の研究目的遂行に集中できた。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回(H26 年度以降は年1回)の領域会議、及び H26 年度終了成果報告会での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、「近紫外-可視-近赤外」の広範な波長領域にわたり、連続的に波長可変する光源デバイス素子を、単一元素物質の構造制御のみで達成しようとするのが目標である。

現在、レーザー発光における波長可変は、①発光色毎に光源デバイス素子を各種揃える、②素子の射出口へ波長変換ユニットを接続する、などによって行われている。換言すると、特定波長域における発光を「単一元素」で連続的に発光できる光源は世界に前例がない。したがって、このような素子が実現できればスマートデバイスとしてあらゆる光産業のイノベーションにつながる挑戦的課題である。また、このような物質が創製できれば、その物質が示す発光特性を明らかにすることによって、他物質へも応用可能な普遍的学理の創成につながる。

白幡研究者は当初、ランタノイド及び非ランタノイド系で試みたが、いずれも波長可変範囲は狭く研究目標とするレベルを達成することはできなかった。しかし Si や Ge の系においてナノ粒子のサイズと表面構造を合成化学的に原子レベルで制御することによって発光波長を「近紫外-可視-近赤外」域で連続的に制御することに成功した。特筆すべきは、得られた発光スペクトルの半価幅は従来に比べて非常に狭く、単色性に優れていることである。例えば、全波長域で絶対 PL 量子収率 20%を達成しているのは世界に例を見ない。

研究の結果、量子収率が最大で20%を超える近紫外発光を示すナノ粒子は、次に示す3条件を厳密に満たさなければならないことを明らかにした。すなわち、1)ナノ粒子はダイヤモンド構造とは異なるクラスター構造であり、2)そのクラスターサイズは2.5 nm 以下のサイズ範囲で、かつ5 Å 毎に精密にサイズ制御された単分散粒子であり、3) ナノ粒子の表面にはシリコン酸化膜がない(非酸化 Si ナノ粒子)、という3条件である。この3条件を満たせば、発光色が 300nm の紫外波長域から 430 nm の短波長可視波長域で連続的に制御できることも明らかにした。

Si ナノ粒子のサイズと表面構造を合成化学的に精密制御することによって優れた発光特性を有し、レーザー光励起による連続発振レーザー素子動作を確認できたのは、世界に例のない極めて優れた研究であるという評価を頂いて、さらにこの発光メカニズムの解明と応用、特に電流注入型発光素子構築への展開を目指すべく、本研究は大挑戦プログラムとしてさらに2年延長された。延長期間(2年)においてはさらに優れた波長可変素子の開発と発光機構の解明と平行して、新たに、ナノ粒子シリコンを発光層に具備する電圧注入型発光素子の開発を目指した。その結果、さらに3倍の効率で強く発光するシリコン単元素ナノ粒子の開発に成功すると共に、この発光機構が、従来考えられてきたメカニズムとは異なり、2.5nm のサイズに制御されたナノ粒子シリコンクラスター構造における界面相互作用に基づく新しい学理に基づくことが明らかにされ

つつある。また本素子が3V前後の微小な電圧を印加することで、電流注入型発光素子として機能することも明らかにした。

東日本大震災の影響で、強磁場を用いた研究に遅れが出て構造解明の研究に若干遅れが出たものの、上記のように、Si 単独系で前例を見ない発光素子を合成化学的に単にレーザー工学の分野における画期的貢献だけでなく、広く化学、物質科学において強いインパクトを与えるものであり、極めて高く評価されなければならない。とくに、高効率発光ナノ粒子の構造解析と発光原理に関する知見が大挑戦延長によって達成できたことは、新しい学問領域の開拓と学理の解明につながり極めて高く評価される。白幡研究者が創出したこれらの成果は世界をリードするものであり、本さきがけ研究での活動と成果が、当人をして世界最先端研究を推進する研究者として飛躍した機会を作ったことは疑いもない事実である。本研究で得られた研究は、技術立国としての我が国の光技術にイノベーションをもたらす可能性のある重要な研究成果であり、我が国としては今後も継続的に本研究を支援する方策を考えるべきと強く要請したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. B. Ghosh, Y. Masuda, Y. Wakayama, Y. Imanaka, J. Inoue, K. Hashi, K. Deguchi, H. Yamada, Y. Sakka, S. Ohki, T. Shimizu, N. Shirahata, "Hybrid White Light Emitting Diode Based on Silicon Nanocrystal", Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 7151-7160 |
| 2. N. Shirahata, D. Hirakawa, Y. Masuda, Y. Sakka, "Size-Dependent Color-Tuning of Efficiently Luminescent Germanium Nanoparticles", Langmuir 2013, 29, 7401-7410   |
| 3. B. Ghosh, Y. Sakka, N. Shirahata, "Efficiently Green-Luminescent Germanium Nanocrystals", J. Mater. Chem. A 2013, 1, 3747-3751.  |
| 4. N. Shirahata, Colloidal Si nanocrystals: A controlled organic-inorganic interface and its implications of color-tuning and chemical design toward sophisticated architectures", Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 72                           |
| 5. N. Shirahata, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, Y. Sakka, "Size-Tunable UV-Luminescent Silicon Nanocrystals", Small 2010, 6, 915-921   |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 4 件

1.

発 明 者: 白幡直人、バトウゴツシュ

発明の名称: 発光性シリコンナノ粒子及び電界駆動型発光素子

出 願 人: 独立行政法人 物質・材料研究機構

出 願 日: 2014/4/3

出 願 番 号: 2014-076813

2.

発 明 者: 白幡直人、鶴岡 徹

発明の名称: 高効率発光ナノ粒子およびこれをレーザ媒体に用いた光増幅器

出願人：独立行政法人 物質・材料研究機構

出願日：2013/3/22

出願番号：2013-060077

3.

発明者：白幡直人

発明の名称：緑色発光ゲルマニウムナノ粒子及びその製造方法

出願人：独立行政法人 物質・材料研究機構

出願日：2013/2/1

出願番号：2013-018245

4.

発明者：白幡直人, 平川大悟, 目 義雄

発明の名称：ゲルマニウムナノ粒子蛍光体及びその製造方法

出願人：独立行政法人 物質・材料研究機構

出願日：2011/11/1

出願番号：2011-239933

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 平成23年度コニカミノルタ画像科学奨励賞

「環境半導体をベースとした高輝度光源の創生」

2. 2010 JCerSJ 優秀論文賞

“Controlled Organic/Inorganic Interface Leading to the Size-tunable Luminescence from Si N anoparticles”, J. Ceram. Soc. Jpn 118 (2010) 932-939

3. 平成21年度(社)日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 科学奨励賞

「有機分子と半導体間の制御された新規接合界面の構築とその物性発現」