The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Device Structure Design for Improving Color Purity in Light-Emitting Diodes Using Multinary Compound Semiconductor Quantum Dots
Author(s)	本村, 玄一
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92930
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　本　村　玄　一　）	
論文題名	Device Structure Design for Improving Color Purity in Light-Emitting Diodes Using Multinary Compound Semiconductor Quantum Dots （多元化合物半導体量子ドットを用いた発光ダイオードの色純度向上に向けたデバイス構造設計）

論文内容の要旨

本論文は、11，13，16族元素で構成される多元系化合物半導体量子ドット(QD)を用いた量子ドット発光ダイオード(QD-LED)において、高色純度な電界発光(Electroluminescence: EL)を実現することを目的に、デバイスの構造設計、試作そしてEL評価を行い、高色純度のQD-LEDを実現したことについて記載したものである。本論文は序論、1章、2章、3章、総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的について記した。QDは、紫外光や青色光など短波長光の照射により、可視から近赤外までの広い波長範囲にわたって色純度の高い発光（Photoluminescence: PL）を示す半導体ナノ結晶材料であり、広色域ディスプレイ用の発光材料として期待されている。11，13，16族系の多元系化合物半導体をコアとするQDは、従来は欠陥準位に由来するブロードな発光しか観測されず、高色純度を必要とするディスプレイには不向きな材料と考えられていた。このQDから高色純度発光が得られるようになり、さらに、コアの組成制御によって可視光から近赤外領域までの高色純度発光が可能となり、高色純度フルカラー発光材料として期待されるように至る研究背景を示した。そして、本研究において、多元系化合物半導体QDの発光性能をQD-LEDで引き出すために、電荷輸送材料を混合したQD発光層の有効性を見出し、デバイス構造を改良したことで、色純度の向上だけでなく、輸送性や発光効率の改善につなげることができたことについて記載した。

第1章には、ZnS-$AgInS_2$（ZAIS）QDと有機電荷輸送材料を組み合わせたQD-LEDについて記載した。ZAIS QDは、欠陥発光のみを示すため、高色純度発光材料ではないが、電荷輸送材料との組み合わせることについて議論するのに適したQDであり、電荷輸送材料による輸送性および発光効率向上について述べた。シェルを持たないZAIS QDは、電荷注入障壁が比較的低いことから、電荷輸送材料をQD発光層に混合することで、発光開始電圧を2.4Vに抑えることができ、外部量子効率を2.2%に向上させることができた。QDと電荷輸送材料からなる混合発光層の採用は、QD-LEDの総合的な特性改善に有効であることが確認された。

第2章には、バンド端遷移由来の高色純度黄色発光を示す$AgInS_2$/GaS_x(AIS)コア/シェルQDを用いたQD-LEDのELスペクトルについて記載した。AIS QD-LEDは、主にバンド端遷移に起因する狭スペクトル幅のEL発光を示した。しかし、PLスペクトルと比較すると、EL特有の欠陥発光成分が増大し、色純度が低下した。この欠陥発光は、発光層中を流れる電子がQDの欠陥準位に捕捉されやすいことに起因していることが明らかになった。その対策として、発光層に電荷輸送材料を添加したところ、欠陥発光が効果的に抑制され、QD薄膜のPLと同等の色純度にて、ELが得られた。

第3章には、Ag-In-Ga-S/GaS_x(AIGS)コア/シェルQDを用いた狭スペクトル緑色QD-LEDについて記載した。AISよりも波長が短く、軌道エネルギーの高いAIGS QD-LEDから確認されたELスペクトルには、AISの時よりも大きな欠陥発光成分が含まれていた。QDの色純度を十分に引き出すため、第2章で示した電荷輸送材料を混合する対策を試みたが、これだけでは不十分であった。そこで、さらなるEL特性改善を目指し、電荷輸送材料の混合とあわせ、QDおよび電子注入層に対し、ガリウム化合物による処理を施したところ、ELの色純度向上を達成した。さらに、電子輸送特性に優れた電荷輸送材料を発光層に混合したことで、EL特性は顕著に改善され、外部量子効率が5.4%に向上した。このQD-LEDのELスペクトルの半値幅は30nmであり、色度座標（0.182，0.740）の優れた色純度の緑色発光が観測された。

総括では、博士論文全体に対する位置づけに言及しながら、各章で記述した研究成果について包括的に述べた。本研究は、多元系化合物半導体QDを活用し、高色純度のEL発光を実現するQD-LEDの設計法を開発した。これはこの分野における重要なステップとなり、より広範な色域を持つディスプレイの開発への道を開くものと期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（本村　玄一　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	古川　森也
	副 査	教授	能木　雅也
	副 査	教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、11、13、16 族元素を使用した多元系化合物半導体量子ドットを活用した量子ドット発光ダイオードの研究に関するものであり、その目的は、高色純度量子ドット発光ダイオード (QD-LED) の実現である。最近開発された硫化銀インジウム ($AgInS_2$) /硫化ガリウム (GaS_x) コア/シェル量子ドットは、「バンド端発光」とよばれる高色純度の蛍光発光 (PL) を示す材料である。しかし、標準的な方法を用いて QD-LED 素子を作製したところ、「欠陥発光」とよばれるスペクトル幅の広い成分の光が混在し、同量子ドットの高い色純度を電界発光 (EL) に活かすことができなかった。本研究は構造設計、試作、EL 評価の一連の過程を経て進められている。従来にないアイデアを取り入れ、量子ドットおよび電荷輸送材料の界面制御を実施した結果、欠陥発光を抑制し、高色純度の EL を得ることに成功している。本論文で紹介されている主な結果について以下に示す。

（1）$ZnS–AgInS_2$ 固溶体 (ZAIS) 量子ドットを用いた QD-LED 素子について述べられている。この材料が発する PL はスペクトル幅の広い欠陥発光であるものの、化学安定性に優れた良好な発光特性を利用し、素子化に必要な量子ドット精製手順の確立や、電荷注入に関する基礎的知見の蓄積を行っている。一般的な QD-LED の発光層は量子ドットのみで構成されており、両側の電荷注入層から電子および正孔を受け取って発光する。本研究は、量子ドットと電荷輸送材料の混合物を成膜し、電子・正孔の注入バランスを改善し、発光効率の向上に成功している。また、断面電子顕微鏡観察像をもとに、効率改善の理由について議論しており、以降の研究方針を得る重要なものであったと判断できる。

（2）GaS_x シェルによる表面欠陥除去効果により、スペクトル幅の狭い黄色のバンド端発光を示す $AgInS_2/GaS_x$ (AIS) コア/シェル量子ドットを発光部位として用いた QD-LED の特性に関する研究である。ところが、電子輸送材料として ZnO ナノ粒子、正孔注入材料として TCTA を用いた標準的な逆構造素子から得られた発光には、シェルを持たない量子ドットに特有の欠陥成分が大きく生じていた。この原因を、欠陥準位への優先的な電荷注入や、電荷注入層と量子ドット界面の劣化によるものであると考察し、先の ZAIS 量子ドットの研究で得た知見をもとに、対策を講じている。量子ドット溶液に電子輸送材料である 3TPYMB を添加し、発光層を形成したところ、QD-LED デバイスの欠陥発光が低減した。また、素子に注入した電荷に対する素子外に放出された光子数で定義される「外部量子効率」に関しても、QD 単独の発光層を有するデバイスに比べ、7 倍程度向上している。

（３）緑色発光を示す Ag–In–Ga–S/GaS_x (AIGS) コア/シェル量子ドットを用いた QD-LED 素子に関して議論が行われている。AIGS 量子ドットは AIS 量子ドットよりも広いバンドギャップを有し、電荷注入が困難であると予想された。実際、AIGS 量子ドットを用いた QD-LED デバイスは、AIS 量子ドットのデバイスよりも大きな欠陥発光を示し、先の研究で用いた 3TPYMB 混合による効果も限定的であった。そこで、保護層である GaS_x シェルの厚膜化や、量子ドットコアに改善を施したところ、理想的な緑色で発光する量子ドットが得られた。この量子ドットの QD-LED の欠陥発光はかなり改善されたが、発光輝度はあまり改善しなかった。そこで、素子化の際に GaS_x シェルを補強する材料の混合や、電子注入層である ZnO を、ガリウム化合物にて表面処理するなどの対策を施し、劣化抑制に成功した。この時点での外部量子効率は 1.2%程度であったが、性質の異なる 2 種類の電荷輸送材料を量子ドットと混合、成膜するというユニークな方法により、電荷注入バランスの大幅な改善に成功し、これまでの 4 倍に相当する外部量子効率 5.4%を達成している。同時に、わずかに残っていた欠陥発光が完全に消失し、ピーク波長 524 nm、スペクトル半値幅 30 nm の純粋な発光を得ることに成功している。

以上のように、本研究は多元系化合物半導体量子ドットを用いた高色純度 QD-LED 開発において、数多くの重要な知見を見出している。本論文には独創的なアイデアに基づく１つ１つの進展が、多角的な分析とともに丁寧に議論されている。最終的に得られた素子性能は、今後のディスプレイ技術への貢献が大いに期待できる優れたものである。したがって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。