

もみ殻を原料にした量子ドットLEDの開発

広島大学自然科学研究支援開発センター研究開発部門 教授

齋藤 健一

Silicon quantum dot LED produced from rice husk

Ken-ichi Saitow

Department of Materials Science, N-BARD, Hiroshima University

1. 背景

量子ドットとは、サイズが数ナノメートル (nm) の発光する半導体のナノ粒子である。その量子ドットは、鮮やかな色彩と綺麗な発色から夢の光材料とよばれ、量子ドットディスプレイが市場に出回り始めた。しかし、その本格的普及には解決すべき課題がある。①毒性：タブレットやTVに搭載された量子ドット、また最先端研究で主力の量子ドットは、カドミウム(イタイイタイ病)、インジウム(レアメタルで産出地域が限定)、鉛系(鉛害)などの重金属からなる化合物半導体である。これらは発光効率が高く高性能な量子ドットな量子ドットであるが、環境負荷への懸念がある。②高効率化：シリコンは発光効率(発光量子収率)が低い(0.01%)、またその発光は目に見えない光(近赤外線 波長 1100 nm)であるため、発光材料には不向き

と考えられてきた。しかし、大きさを数 nm にして、表面を化学修飾したシリコン量子ドット (SiQD) は、フルカラーで高い発光効率を与えることが、近年、複数の研究者より報告され始めた [1]。これらは、毒性、原料入手、発光効率において SiQD の優れた特長と判断される。

本稿で紹介する、もみ殻を原料とする SiQD は、持続可能な開発目標 SDG17 のうち、目標 12 (作る責任、使う責任)、目標 15 (陸の豊かさを守ろう) と関連深い。また量子ドット市場は 2020 年に 6 億 5200 万 (USD) と試算され、2021 年から 2026 年の予測期間にわたって 40.9 % を超える複合年間成長率 (CAGR) で 44 億米ドルに達すると予想されている [2]。これは、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。しかし、世界的な需要の高まりに伴う、量子ドットの製造・流通拡大による環境への影響は、最小限に抑えることが重要になる。

環境への影響を抑える方法の一つに、廃棄物を付加価値のある材料・製品への変換が挙げら

〒 739-8526

広島県東広島市鏡山 1-3-1

E-mail : saitow@hiroshima-u.ac.jp

れる。例えば、もみ殻は世界的に 10^{11} kg/年が排出されているが、その重量の 20 % がガラス（シリカ, SiO_2 ）で構成されるため [3], 廃棄処分も難航している。換言すると、もみ殻は高純度の SiO_2 ($\sim 2 \times 10^{10}$ kg/年) の潜在的な原料とも考えられる。近年、もみ殻に含まれるシリカを原料とした、リチウムイオン電池 (LIB) の研究が盛んにおこなわれている [4,5]。その理由は、1) シリコンを LIB の負極剤として用いると、現在流通している炭素負極剤の 10 倍の容量を有する。2) 2013 年にもみ殻シリカを還元して得た多孔質性のシリコンを、リチウムイオン電池の負極剤に用いると充放電の高い繰り返し特性が見出された（通常の多孔質シリコンの 5 倍増） [4]。この研究をヒントに、もみ殻のシリカを原料にした SiQD とその LED の開発を試みた。

我々はこれまでの 16 年間の研究で、三原色発光する SiQD (2009 年) [6], 白色発光する SiQD (2012 年) [7], 青白 SiQD LED (2015 年) [8], 1/380 のコストでの SiQD の製造法 (2020 年)

[9], 2022 年 1 月には世界トップレベルの発光効率 (80 %) の SiQD の合成と、それを用いた赤色 SiQD LED [10] を報告した。本研究では、これらの成果をもとに、もみ殻を原料に SiQD を合成した。その結果、オレンジ色で発光する SiQD (発光効率 21 %), 更に、それを用いた SiQD LED を開発した [11]。

2. もみ殻からシリコン量子ドット

もみ殻からシリカ、多孔質シリコン、シリコン量子ドットを得る手順は、それぞれ以下の通りである。詳細は原著論文を参照いただきたい [11]。

もみ殻を塩酸で処理し、無機物の不純物を除去する。酸処理したもみ殻を、電気炉 (ガスバーナーでも可) を用いて温度 700°C で 2 時間焼き、有機物を完全燃焼させ、シリカを得る (図 1)。このシリカをマグネシウムの粉末と混ぜて電気炉 (温度) を用いて 650°C で 2 時間加熱し、酸化還元反応により、多孔質性のシリコン粉末を得る (図 1)。なお、もみ殻からシリカならびに

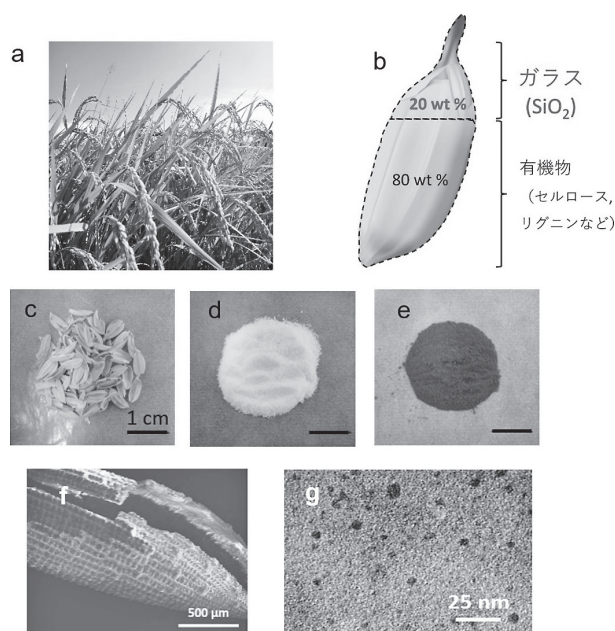


図 1 写真 (a) 稲穂 (大学付近で撮影), (b) もみ殻と構成成分, (c) もみ殻, (d) もみ殻から得たガラス (シリカ), (e) シリカを還元して得たシリコン粉末, 電子顕微鏡像 (f) もみ殻シリカ, (g) シリコン量子ドット。Reproduced from ACS Sustainable Chem. Eng. 2022, 10, 1765. Copyright ACS

多孔質シリコンを得る収率は高く、それぞれ100%と86%であった。また、エネルギー分散型X線分析法による分析では、精製後の多孔質シリコンの純度は98%であった。

もみ殻から得た多孔質シリコンをフッ酸で化学エッチングし、直径3 nm程のサイズまで微小化させ、SiQDを得る。エッチング中に紫外線を照射すると、粒子サイズが3 nm程になった時に、オレンジ色の発光が確認される(図2)。エッチングの時間により、SiQDのサイズが変わり発光色が変化する(図2)。

上述したエッチングにより得られたSiQDは、その表面が水素で修飾されている。水素修飾されたSiQDは、溶液中で凝集しやすい、酸化しやすい、発光量子収率が低い(1%)などの懸念材料を持つ。これらを解決するために、SiQDの表面を炭化水素基で化学修飾する。本研究では、直鎖の炭化水素である1-デセンを溶媒として表面を化学修飾した。具体的には、1-デセン溶媒に水素修飾SiQDを入れ、150℃で1時間の熱反応を行い、ヒドロシリル化反応による炭化水素修飾を行った。最終生成物として、デシル基修飾のSiQDを得た(図2に電子顕微鏡像を示す)。紫外線照射によりオレンジ色の発光が観測され、その発光量子収率は21%に向上した。なお、デシル修飾のSiQDは溶液中に分散しているため、これを用いてLED製造を低温かつ溶液プロセスで行った。

3. シリコン量子ドットLEDの作製

シリコン量子ドットLED(SiQD LED)は、図3の手順で作製する。その概略として、透明電極付きガラス(ITOガラス)上に、導電性高分子や無機ナノ粒子から構成される多層膜を溶液プロセスで成膜する。具体的には、ホール注入層(PEDOT:PSS)、ホール輸送層(Poly TPD)、シリコン量子ドット層(デシル修飾SiQD)、電子輸送層(酸化亜鉛)を、それぞれ溶液のスパインコート法で製膜する。最後にアルミ電極を真空蒸着し、SiQD LEDの完成である。

出来上がったLEDの電極に0-10V程の電圧をかけて電流(10-50 mA cm²)を流す。電流電圧特性の測定より、ダイオード特性を示した。得られたELスペクトルを図3に示す。

LEDの大きさは2 cm角で、発光面の面積は4 mm²である(図3)。量子ドットLEDは有機EL同様に面発光が可能となる。今回のLEDは一般的な市販のLED(砲弾型)の点発光と比べると、40倍程の発光面積に相当する。また、ガラス基板の厚さが1 mm程あるが、素子単体の厚さは200-300 nm程である。基板をガラスからフレキシブルなものをする事で、折り曲げ可能なLEDにも展開可能である。その他、発光メカニズムの詳細な解明、表面構造の特定、結晶性評価、LEDの性能評価なども行った。これらの詳細は紙面の都合上、原著論文を参照いただきたい[11]。

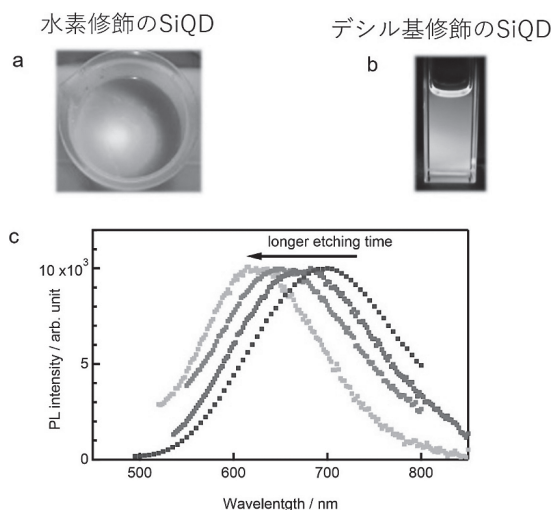


図2 写真(a) オレンジ発光する水素修飾のシリコン量子ドット(発光効率1-2%), (b) オレンジ発光する炭化水素修飾のシリコン量子ドット(発光効率21%), (c) オレンジー赤発光するシリコン量子ドットの発光スペクトル。Reproduced from ACS Sustainable Chem. Eng. 2022, 10, 1765. Copyright ACS

4. まとめと今後の展望

もみ殻を原料として、SiQD, SiQD LED を、それぞれ製造・開発した。本研究は、植物（バイオマス）を原料とした、ならびにバイオ系の天然素材を活用した、世界初の LED 製造法である。

量子ドットは、1) サイズによりフルカラー発光、2) 高効率発光、3) 極彩色で有機 EL の 3-4 倍の色彩、4) 溶液プロセスによる低温・大気圧でのデバイス製造など、多くの特長を持ち大変期待されている。今後もシリコン、特にもみ殻や廃棄物をリサイクルし、より高性能の SiQD とその LED の開発を行ってゆきたい。また、他の発光色、発光効率の更なる向上、耐久性の研究、もみ殻以外の天然素材での LED 製造にも展開したい。例えば、道端に生えている草や笹で、手を切った経験のある方も少なくないであろう。それはガラス（シリカ）のトゲである。これらの植物（枯草など）も量子ドット LED の材料となりうると考えられる。

参考文献

- 1) Canham, L. *Faraday Discuss.* 2020, 222, 10.
- 2) Modor Intelligence, Quantum Dots Market -Growth, Trends, and Forecast (2021-2026). <https://www.modorintelligence.com/industry-reports/quantum-dots-market-industry>
- 3) Sun, L.; Gong, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 5861.
- 4) Liu, N.; Huo, K.; McDowell, M. T.; Zhao, J.; Cui, Y. *Sci. Rep.* 2013, 3, 1919
- 5) Wang, Z.; Smith, A. T.; Wang, W.; Sun, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 13722.
- 6) Saitow, K.; Yamamura, T. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 8465.
- 7) Wei, S.; Yamamura, T.; Kajiya, D.; Saitow, K. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 3928.
- 8) Xin, Y.; Nishio, K.; Saitow, K. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106, 201102
- 9) Terada, S.; Xin, Y.; Saitow, K. *Chem. Mater.* 2020, 32, 8382.
- 10) Ono, T.; Xu, Y.; Sakata, T.; Saitow, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 1373.
- 11) Terada, S.; Ueda, H.; Ono, T.; Saitow, K. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022, 10, 5, 1765.

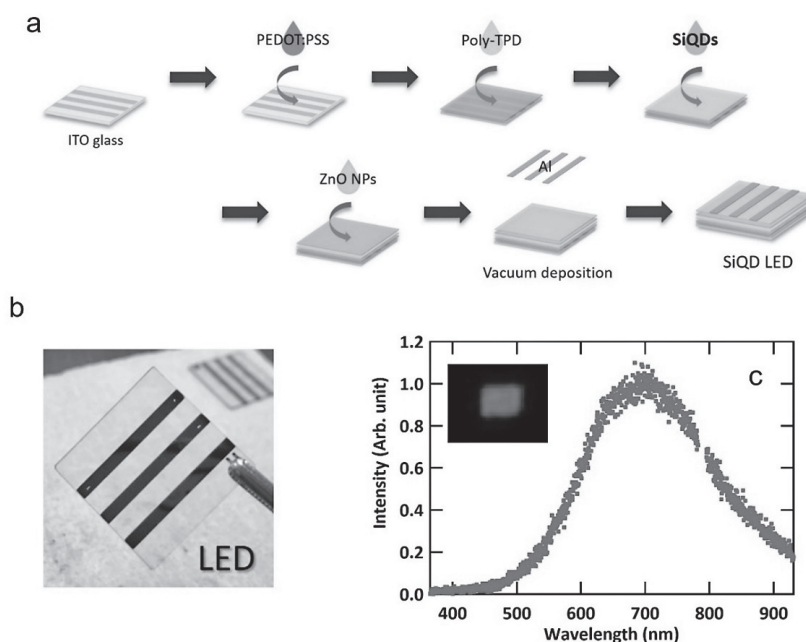


図3 (a) シリコン量子ドット LED の作製手順、(b) もみ殻を原料にして作製したシリコン量子ドット LED の写真。2 × 2cm² の大きさ、(c) シリコン量子ドットの EL スペクトル。挿入図は発光時の写真。発光面の面積は 4 mm²。Reproduced from ACS Sustainable Chem. Eng. 2022, 10, 1765. Copyright ACS