



カドミウムや鉛を含まない量子ドット緑色蛍光体を開発 -スーパーハイビジョン放送に適合した広色域ディスプレイに最適-

【発表のポイント】

- カドミウムや鉛を含まない量子ドットで単色性の高い緑色発光を世界で初めて実現した。
- 量子ドット蛍光体は、次世代の広色域ディスプレイに最適の蛍光体だが、セレン化カドミウムや鉛を含有する材料が使用されていた。
- セレン化カドミウムと同等のスペックを有し、有毒なカドミウムや鉛を含まない量子ドット蛍光体の開発が切望されていた。
- 本成果は、量子ドットディスプレイをはじめ、多様な次世代広色域ディスプレイへの応用が期待される。

【概要】

東北大学多元物質科学研究所の佃諭志助教、小俣孝久教授らは、テルル化亜鉛のテルルの一部をセレンで置き換えた量子ドット^{注1}により、単色光に近い緑色を発する蛍光体^{注2}の開発に成功しました。量子ドットからの蛍光は単色性が高いことから、スーパーハイビジョン放送^{注3}に適合した広い色域を達成する次世代ディスプレイへの応用が進められています。セレン化カドミウム量子ドットを蛍光体に使用した液晶ディスプレイが既に市販されていますが、カドミウムには毒性があるため、より安全な量子ドット蛍光体が強く望まれています。リン化インジウムなどの代替材料の開発が行われていますが、セレン化カドミウムと同等の単色性が実現できないという課題がありました。最近、鉛を含有するペロブスカイト化合物^{注4}の量子ドットで、単色性の高い緑色蛍光体が報告され、ディスプレイへの応用が検討され始めていますが、鉛の毒性が懸念されています。

カドミウムや鉛を含まずに単色性の高い緑色発光を発する本成果の量子ドットにより、次世代広色域ディスプレイの安全性が大幅に向上するものと期待されます。

本研究成果は、2018年6月20日公開の米国化学会専門誌 ACS Omega 誌にオンライン掲載されました。

【研究の背景】

2020年から本格運用されるスーパーハイビジョン放送は、より実体に近い映像の再現を目指しており、映像を表示するディスプレイには、4K、8Kといった高い解像度だけでなく、自然界に存在する物体の色を忠実に再現できることが求められています。自然界の物体色を再現するには、ディスプレイが表示できる色の範囲（色域）^{注5}が広くなければなりません。広い色域を達成するには、単色性の高い赤、緑、青の三原色を光源に用いる必要がありますが、通常のディスプレイに搭載される光源は単色光ではなく、波長の広がりが存在します^{注6}。直径が2~6ナノメートルの微細な半導体（量子ドット）からなる蛍光体は、量子サイズ効果を利用して発光する波長を任意に制御できることに加え、波長の広がりが非常に小さく単色性の高い光を放出するという特長を有しています。青色の光源に単色性の高い青色発光ダイオードを用い、セレン化カドミウム（CdSe）量子ドット蛍光体により青色光を緑色、赤色へと変換することで、単色性の高い三原色を実現し、広い色域を達成する液晶ディスプレイ（量子ドットディスプレイ）を搭載したテレビやノートパソコンが既に市販されています。しかし、カドミウム（Cd）は毒性が高く、製品中の含有量が各国で制限されており、CdSe量子ドット蛍光体を搭載した量子ドットディスプレイは、高性能であるものの普及は進んでいません。CdSe量子ドットを代替できる単色性の高い緑色、赤色を発する量子ドット蛍光体材料の開発が強く求められています。リン化インジウム（InP）量子ドットが候補材料の筆頭として開発が続けられていますが、現状では発光の単色性においてCdSe量子ドットに及びません。最近、鉛を含有するペロブスカイト化合物（CsPbBr₃など）量子ドットの緑色発光が、CdSe量子ドットを凌ぐ高い単色性を有することが見いだされ、ディスプレイへの応用が検討され始めていますが、鉛もまた毒性を有するためその安全性が懸念されています。

【研究の内容】

本研究では、テルル化亜鉛（ZnTe）半導体中のテルル（Te）の一部をセレン（Se）で置き換えた混晶半導体と呼ばれるZn(Te,Se)量子ドットで、CdSe量子ドットの発光と同等の単色性を有する緑色発光を実現しました。

量子ドット蛍光体の発光は、その大きさによって色を調整できますが、バンドギャップ^{注7}より小さいエネルギーで発光させることはできません。半導体のバンドギャップは二種類以上の半導体を混ぜた混晶半導体にすることで調節できますが、この方法では通常バンドギャップは混ぜ合わせる二種類の半導体の間になるため、Cdを含まない硫化物、セレン化物、テルル化物などの化合物半導体では、緑色や赤色で発光する量子ドット蛍光体を作れないとされてきました（図1）。

小俣らのグループは、セレン化亜鉛（ZnSe）のバンドギャップはZnTeより大きいですが、ZnTe中のTeの一部をSeで置き換えると、そのバンドギャップはZnTe

のそれよりも大幅に小さくなること (図 2) に着目し、Zn(Te,Se)量子ドットは緑色蛍光体として有望であることを理論計算と実験の両面から提唱していましたが、Zn(Te,Se)量子ドットによる緑色発光を実現するには至っていませんでした。本研究では、Zn(Te,Se)量子ドットの表面を硫化亜鉛 (ZnS) の薄膜で被覆することで (図 3(a))、発光を阻害する因子を不活性化し、Zn(Te,Se)量子ドットによる緑色発光を世界に先駆けて実現しました。緑色発光の単色性を示す指標 (スペクトル半値幅 (FWHM) ^{注6}) は 30 nm であり、この値は CdSe 量子ドット蛍光体と同等であることから、Zn(Te,Se)量子ドットはディスプレイの広色域化を達成するのに十分な単色性を有しています。

【今後の展開】

現状では蛍光発光の明るさが不足しており (蛍光量子効率^{注8}で 1%程度)、直ちに実用に供せるレベルには達していません。今後、ZnS での被覆方法と被覆状態を改良することにより明るさを改善し、CdSe 量子ドット蛍光体並みの 80%以上の蛍光量子効率を達成することで、液晶ディスプレイへの搭載が進むものと期待されます。また、本研究の知見を活かし、緑色だけでなく赤色発光する量子ドット蛍光体の開発も進め、量子ドット蛍光体からカドミウムや鉛を完全に除去する技術の完成にも期待がかかります。

【論文情報】

“Colloidal Zn(Te,Se)/ZnS core/shell quantum dots exhibiting narrow-band and green photoluminescence”

Hiroshi Asano, Satoshi Tsukuda, Masao Kita, Shinji Fujimoto, Takahisa Omata

ACS Omega, 2018, 3 (6), pp 6703–6709

Doi: 10.1021/acsomega.8b00612

【参考図】

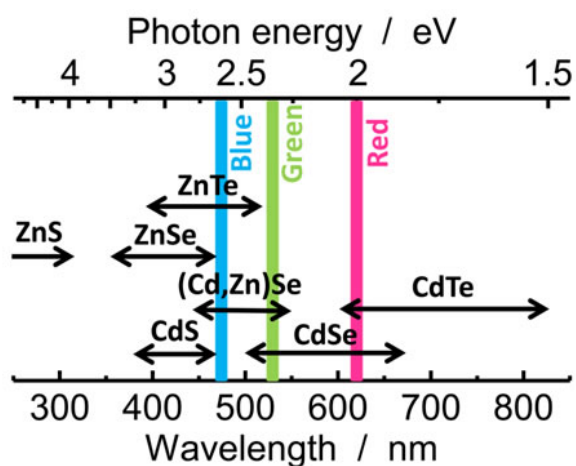


図 1. 直径 2~6 nm の二元系カルコゲン化物半導体量子ドットがカバーする発光波長。Cd を含まずに緑色、赤色発光できる二元系カルコゲン化物半導体量子ドットは存在しない。

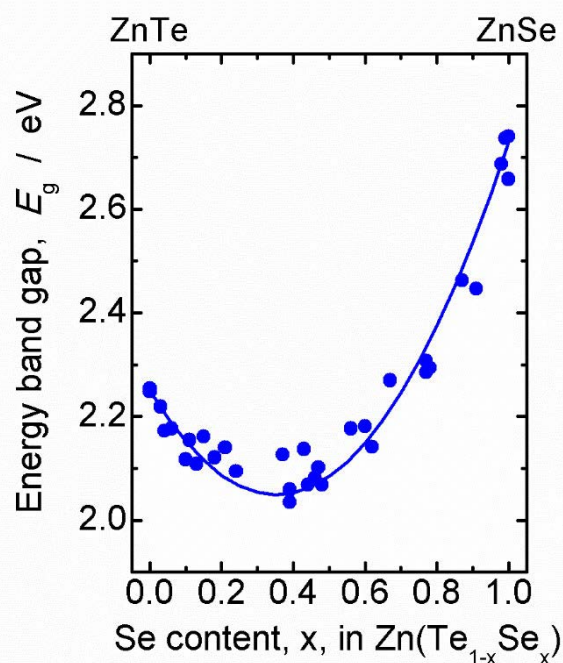


図 2. Zn(Te,Se)バルク半導体のバンドギャップの組成依存性. ZnTe, ZnSe のバンドギャップはそれぞれ 2.25eV, 2.72eV であるが、Zn(Te,Se)混晶の最小バンドギャップは 2.05eV であり、ZnTe, ZnSe いずれのバンドギャップよりも小さい。

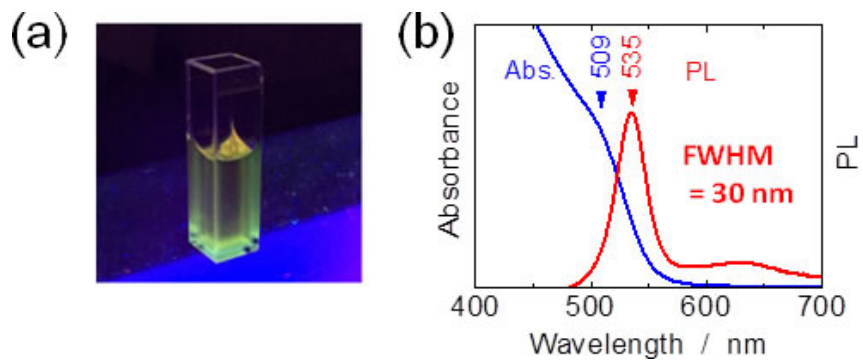


図 3. (a)緑色に発光する Zn(Te,Se)/ZnS コアシェル量子ドット。(b) Zn(Te,Se)/ZnS の光学吸収スペクトル（青線）と発光スペクトル（赤線）。発光スペクトルの幅が狭く(FWHM=30 nm)単色性の高い緑色の発光（波長 535 nm）に成功。

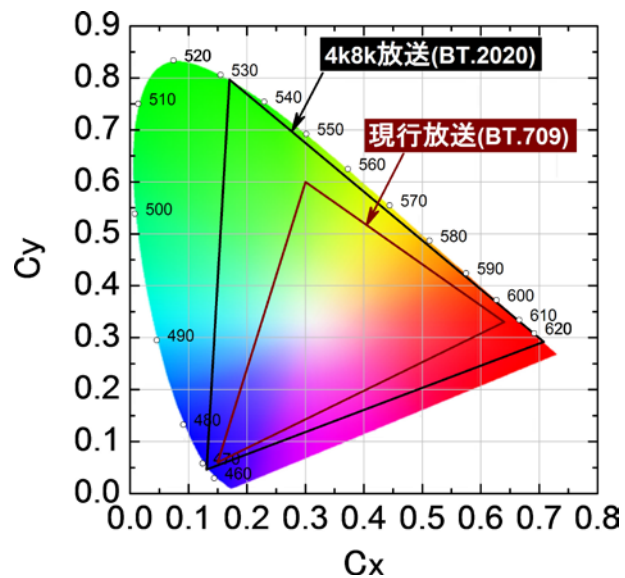


図 4. CIE 色度座標. 図中の黒線および茶色の線で表した三角形は、それぞれスーパーハイビジョン放送の国際規格 (BT.2020) およびハイビジョン放送の国際規格 (BT.709) で定められた表示されなければならない色域を表す.

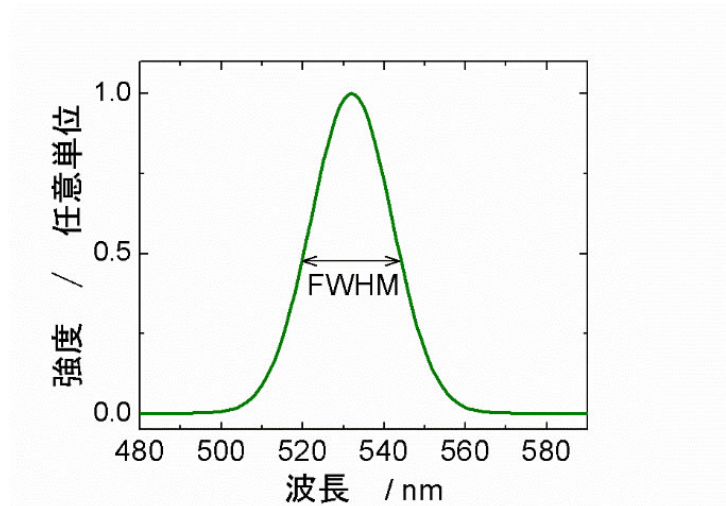


図 5. ピーク波長 532nm の緑色発光のスペクトル。この発光スペクトルの場合半値幅 (FWHM) は 24nm。

【用語解説】

注 1_量子ドット： 直径が概ね 10nm 以下の半導体の単結晶。量子閉じ込め効果により量子ドット中の電子や正孔は量子化された量子準位を占有する。量子準位のエネルギーは量子ドットの大きさが小さいほど大きくなるので、電子と正孔の再結合エネルギーは小さい量子ドットほど大きい。

注 2_蛍光体： 光が照射されることで結晶中の電子が励起される。この励起された電子と、電子がもともと存在したエネルギーに生じた正孔が再結合する際に放出される過剰エネルギーが光である場合、そのような光を蛍光といい、蛍光を発する物質を蛍光体という。

注 3_スーパーハイビジョン放送： 国際規格では高精細度テレビ放送 (High Definition Television) と呼ばれる現行のハイビジョン放送は横約 2000、縦約 1000 の画素からなる映像で、2K と呼ばれる。これに対して国際規格では超高精細度テレビ放送 (Ultra High Definition Television) と呼ばれるスーパーハイビジョン放送は、横約 4000、縦約 2000 (4K)、もしくは、横約 8000、縦約 4000 (8K) の画素からなる映像で、きめ細かな美しい映像を提供する。我が国においては NHK が 2016 年 8 月 1 日から、スーパーハイビジョンの技術検証と普及促進を目的に、BS で試験放送を開始しており、2018 年には実用放送の開始を、2020 年頃には本格的な普及を目指している。

注 4_鉛を含有するペロブスカイト化合物： 強誘電体として有名なチタン酸バリウム (BaTiO_3) と同じペロブスカイト型構造を有する。鉛は BaTiO_3 のチタンの位置を、Ba の位置はセシウム (Cs) やメチルアンモニウム (CH_3NH_3) などの有機アンモニウムイオンが、酸素の位置は塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I)

などのハロゲンが占有する。Ba 位置を有機アンモニウムイオンが占有するものは、有機分子を含む無機結晶であることから、有機-無機ハイブリッドペロブスカイトと呼ばれる。

注5_色域： 赤、緑、青の三原色を光源として、その混色により作ることのできる色は、色度座標上（図4）で光源の座標を頂点とした三角形の内側に相当する。したがって、色の種類である色域を大きくしたければ、できるだけ離れた座標の色を光源に用いればよい。

注6_取り出される光の波長の広がり，スペクトル半値幅（FWHM）： 光源に用いることができる光は、通常、図5に示すようにいくらかの波長の光が混ざっており、完全な単色光ではない。図5の場合最も強い光の波長は532nmであるが、概ね500~560nmの光が含まれている。このような光の強度分布をスペクトルといい、最大強度の半分の強度でのスペクトルの幅（図中の矢印の長さに相当する）を半値幅（FWHM）という。広色域のディスプレイに用いる蛍光体では、概ねFWHM \leq 30nmが望まれる。

注7_バンドギャップ： 半導体において、結合に関わる電子で満たされている状態（価電子帯）の最高エネルギーと、通常電子は存在しないが電子が励起された場合には存在できる状態（伝導帯）の最低エネルギーの差。半導体が発光するときのエネルギーは、おおむねバンドギャップのエネルギーに一致する。

注8_蛍光量子効率： 光が照射されることで励起された電子が、その過剰エネルギーを失って元の状態に戻る際に、過剰エネルギーを光として放出する過程を蛍光という。このとき、入射した光子の数に対する放出された光子の数を蛍光量子効率という。照射された光の強さが同じである場合、蛍光量子効率が大きいほど明るい蛍光として観察される。

【問い合わせ先】

（研究に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

助教 佃 諭志

電話：022-217-5215

E-mail: satoshi.tsukuda.d1@tohoku.ac.jp

（報道に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室(伊藤)

電話：022-217-5198

E-mail: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp