



| | |
|--------------|---|
| Title | 緑色発光InP/ZnSe/ZnSコアシェル量子ドットにおけるシェル構造と合成方法に関する検討 |
| Author(s) | 岡本, 彬仁 |
| Citation | 大阪大学, 2025, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/101688 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

| | |
|--|--|
| 氏名（岡本彬仁） | |
| 論文題名 | 緑色発光InP/ZnSe/ZnSコアシェル量子ドットにおけるシェル構造と合成方法に関する検討 |
| 論文内容の要旨 | |
| <p>本論文は、ディスプレイなどへの応用が期待されるInP/ZnSe/ZnS量子ドット(QD)において、緑色発光特性の向上を実現するためシェルの構造制御および合成プロセス改善に関する体系的研究を行ったものであり、全5章で構成した。これまでCd系QDが優位であったディスプレイ分野において、InP系QDによる代替材料としての実用化が期待される中、本研究ではZnSe中間シェルの膜厚制御、シェルへのMnドーピング、マイクロフローリアクター法による合成、の3つの独自アプローチを提案し、色純度・発光効率の同時向上を目指した。</p> <p>第1章では、半導体QDの基礎理論、量子閉じ込め効果理論に基づいた発光制御手法、ならびにCd系QDが主導してきた現行ディスプレイ市場におけるInP系QDの可能性と課題を整理した。また、InP系QDは規制元素を含まないという利点を有する一方、発光帯幅の狭小化や高い発光量子収率、優れた光安定性の確保といった改善課題が残されている点を述べた。特に、緑色発光領域で顕著なInPコアとZnSe中間シェル層間でのエネルギー準位の近接性から生じる課題の解決が発光特性向上の鍵であることが示唆され、本研究が取り組む技術的意義を明確にした。</p> <p>第2章では、ZnSe中間層厚さがコア/シェル界面特性および発光特性に及ぼす影響を詳細に検証した。実験では、ZnSe中間層厚さを約0.5~2 nmで変化させた量子ドットを合成した。その発光特性を評価した結果、InPコアが完全被覆され、なおかつ膜厚が薄い条件下で発光スペクトル半値全幅が38 nmまで狭小化され、より高い色純度が得られることが示された。InPコアとZnSe中間層それぞれの伝導帯下端のエネルギー準位が近接している状況においては、エネルギー準位が近接する波長領域において、ZnSe中間層厚さ制御が電子の非局在化を抑制し、発光特性を効果的に改善できる有用な指針であることを示すとともに、短波長領域への応用可能性も示唆した。</p> <p>第3章では、シェル層へのMnドーピングがシェル格子定数を精密に調整し、コア/シェル界面欠陥を低減する手段として有効であることを検証した。Mn²⁺イオンをZn²⁺サイトへ部分置換することでシェル格子定数が拡大し、InPコアとの格子不整合を緩和した。Mn供給比を0~20%で変化させたQD合成の結果、Mn供給比10%の条件で発光量子収率が83.4%まで向上し、適度なドーピングによる欠陥抑制効果を実証した。また、このMnドープ量子ドットは1000時間の連続光照射後にも初期PL強度を維持し、高い光安定性を確認した。この成果は、ドーピング戦略によるInP系QDの発光効率および寿命特性向上に有効な手立てを示すとともに、さらなる波長領域への展開も可能であることを示した。</p> <p>第4章では、マイクロフローリアクター法を用いた合成プロセス改善について示した。従来のヒートアップ法では、核生成・成長プロセスの時空間的不均一性により粒径分布が広がり、発光帯幅の狭小化に限界があった。これに対し、マイクロフローリアクター法では急速な加熱により核生成時間を短縮・統一化するとともに、急速な冷却処理によりオストワルド熟成を抑制でき、より狭い粒径分布を実現した。その結果、標準偏差2.1 nmから1.4 nmへと有意な粒径分布改善が得られ、高いサイズ均一性を確認した。この手法は、製造プロセスの再現性・安定性を高めると同時に、大規模生産体制への適用可能性も示唆した。</p> <p>第5章では、以上の成果を総合的に考察し、ZnSe中間シェルの膜厚制御、シェルへのMnドーピング、マイクロフローリアクター法による合成の3つの独自手法が、それぞれ異なる側面からInP/ZnSe/ZnSコアシェルQDの発光特性向上に有効性を示したことを総括した。さらに、InP系QDの性能向上と合成プロセスの改善という学術的および産業的課題に対し、有効な材料設計指針と合成戦略の提示を結論付けた。また、さらなる発光効率の向上や青色発光領域への適用、大規模生産技術確立など、新たな課題への取り組みを展望として示した。</p> | |

論文審査の結果の要旨及び担当者

| | |
|-----------|-------------|
| 氏名 (岡本彬仁) | |
| | (職) 氏名 |
| 論文審査担当者 | 主査 教授 倉敷哲生 |
| | 副査 教授 中川貴 |
| | 副査 准教授 清野智史 |
| | 副査 准教授 梶井博武 |

論文審査の結果の要旨

近年、環境負荷低減と表示性能の両立が求められるディスプレイ分野において、従来の Cd 系量子ドットに代わる環境調和型発光材料の開発が急務となっている。特に、緑色発光 InP 系量子ドットは低毒性かつ高輝度な発光特性を有する次世代材料として注目されているが、発光効率や安定性、製造プロセス制御における課題が実用化への障壁となっている。

本論文では、ディスプレイなどへの応用が期待される緑色発光 InP/ZnSe/ZnS コアシェル量子ドットを対象に、その高性能化を実現するため、ZnSe 中間シェルの膜厚制御、シェルへの Mn ドーピング、マイクロフローリアクター法による InP コアの合成の 3 つの独自アプローチを提案し、色純度・発光効率の同時向上を検討した内容について記載されている。以下に主要な成果を要約する。

(1) ZnSe 中間層厚さを約 0.5~2 nm で変化させた量子ドットを合成し、ZnSe 中間層の膜厚制御に関してコア/シェル界面特性と発光特性の相関を検証している。その結果、InP コアが完全被覆され、なおかつ膜厚が薄い条件下で蛍光(PL)発光スペクトル半値全幅が 38 nm まで狭小化され、緑色発光でより高い色純度が得られることを明らかにしている。さらに、InP コアと ZnSe 中間層それぞれの伝導帯下端のエネルギー準位が近接している状況においては、エネルギー準位が近接する波長領域において、ZnSe 中間層厚さ制御が電子の非局在化を抑制し、発光特性を効果的に改善できることを示すとともに短波長領域への応用可能性も示している。

(2) シェル層への Mn ドーピングによる格子定数制御に取組み、Mn ドーピングがコア/シェル界面欠陥を低減する手段として有効であることを示している。特に、Mn²⁺イオンを Zn²⁺サイトへ部分置換することでシェル格子定数が拡大し、InP コアとの格子不整合が緩和することを明らかにしている。また、Mn 供給比を 0~20%で変化させた結果、Mn 供給比 10%の条件で緑色発光での発光量子収率が約 83%まで大幅に向上することを見出している。さらに、Mn ドーピングによる量子ドットを分散させた樹脂薄膜は 1000 時間の連続青色光照射後にも初期 PL 強度を維持し、優れた光安定性を有することを確認している。

(3) 従来のヒートアップ法では核生成・成長プロセスの時空間的不均一性により粒径分布が広がり、発光帯幅の狭小化に限界があった点に対して、マイクロフローリアクター法の適用による InP コアの合成プロセス改善を検討している。特に、マイクロフローリアクター法での急速な加熱により核生成時間を短縮・統一化するとともに、急速な冷却処理によりオストワルド熟成を抑制でき、より狭い粒径分布を実現できることを示している。さらに、標準偏差 2.1 nm から 1.4 nm へと有意な粒径分布の改善が得られ、高いサイズ均一性を確認している。

以上より、ZnSe 中間シェルの精密な膜厚制御、Mn ドーピングによる界面制御、マイクロフローリアクター法による製造プロセス改善が、量子ドットの発光特性の向上に大きく貢献することを実証している。これらの成果により、ドーピング戦略による緑色発光 InP 系量子ドットの発光効率および寿命特性向上に有効な手立てを示すとともに、さらなる波長領域への展開が期待できる。また、マイクロフローリアクター法により、製造プロセスの再現性・安定性を高めると同時に、大規模生産体制への適用可能性も期待できる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。