



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	<a href="https://doi.org/10.18910/101688">https://doi.org/10.18910/101688</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

博 士 学 位 論 文

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

岡 本 彬 仁

2025 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

# 目次

第 1 章 序論	- 1 -
1.1. 半導体量子ドットの基礎	- 1 -
1.1.1. 量子閉じ込め効果	- 1 -
1.1.2. サイズ依存性と発光波長制御	- 3 -
1.1.3. 高い発光効率のメカニズム	- 4 -
1.2. 半導体量子ドットの応用分野	- 6 -
1.2.1. ディスプレイ技術での応用	- 6 -
1.2.2. 固体照明での利用	- 7 -
1.2.3. バイオイメージングへの活用	- 8 -
1.2.4. その他の新興応用分野	- 9 -
1.3. 低環境負荷な量子ドット材料の必要性	- 10 -
1.3.1. 量子ドット材料における環境負荷の課題と対策	- 10 -
1.3.2. Cd および Pb 含有 QD の規制動向	- 11 -
1.3.3. 低環境負荷な代替材料の検討	- 12 -
1.4. InP 系量子ドットの特性と課題	- 13 -
1.4.1. InP 量子ドットの環境適合性	- 13 -
1.4.2. 可視から近赤外までの発光波長制御	- 14 -
1.4.3. 発光特性制御のためのコア/シェル構造設計	- 14 -
1.4.4. 粒径分布制御の必要性	- 16 -
1.5. 本研究の目的と意義	- 16 -
1.5.1. 研究の背景と問題提起	- 16 -
1.5.2. 本研究の目的と新規性	- 17 -
1.5.3. 各研究テーマの位置づけ	- 18 -
1.5.4. 本研究の学術的・産業的意義	- 19 -
1.6. 本論文の構成	- 19 -
第 2 章 緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおける中間シェルの膜厚制御	- 21 -
2.1. 緒言	- 21 -
2.1.1. 格子不整合による界面歪みと ZnSe 中間層の役割	- 21 -
2.1.2. 先行研究における ZnSe 中間層の効果	- 21 -
2.2. ZnSe 中間シェル層の膜厚制御とその評価の方法	- 23 -
2.2.1. 前駆体の調製方法	- 23 -
2.2.2. ZnSe の膜厚を変化させた緑色発光 InP QD の合成と評価方法	- 24 -
2.3. ZnSe 中間シェル層の膜厚が材料学的特性に与える影響	- 25 -
2.3.1. 透過型電子顕微鏡による構造解析	- 25 -
2.3.2. X 線回折測定による結晶構造評価	- 30 -
2.3.3. ZnSe 中間シェル層の膜厚制御に関する材料学的特性まとめ	- 31 -

2.4.	ZnSe 中間シェル層の膜厚が光学的特性に与える影響	- 32 -
2.4.1.	吸収スペクトルの変化	- 32 -
2.4.2.	発光スペクトルの半値全幅と発光波長	- 35 -
2.4.3.	量子収率の変化	- 38 -
2.4.4.	蛍光寿命の評価	- 39 -
2.4.5.	ZnSe 中間シェル層の膜厚制御に関する光学的特性まとめ	- 41 -
2.5.	ZnSe 中間層の膜厚が光学特性に影響を及ぼすメカニズム	- 42 -
2.5.1.	格子歪みの緩和効果と界面欠陥の低減効果	- 42 -
2.5.2.	電子の非局在化と発光特性への影響	- 44 -
2.6.	本章のまとめと今後の課題	- 45 -
第 3 章	緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおける	
	Mn ドープによるコア/シェル界面の改善	- 47 -
3.1.	緒言	- 47 -
3.1.1.	Mn ドーピングの目的と期待される効果	- 47 -
3.1.2.	先行研究におけるドーピングの効果	- 48 -
3.2.	Mn ドープ InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S 量子ドットの合成	- 50 -
3.2.1.	前駆体の調製方法	- 50 -
3.2.2.	Mn ドープ量子ドットの合成と評価方法	- 50 -
3.3.	Mn ドーピング濃度と材料学的評価	- 52 -
3.3.1.	透過型電子顕微鏡による構造解析	- 52 -
3.3.2.	元素組成分析	- 54 -
3.3.3.	X 線回折測定による結晶構造評価	- 57 -
3.3.4.	格子定数の変化とコア/シェル界面の歪み緩和	- 60 -
3.4.	Mn ドーピング濃度と光学特性の関係	- 62 -
3.4.1.	吸収スペクトルの変化	- 62 -
3.4.2.	発光スペクトルの半値全幅と発光波長	- 64 -
3.4.3.	量子収率の向上とドーピング濃度の決定	- 65 -
3.4.4.	時間分解蛍光測定によるキャリアダイナミクスの解析	- 66 -
3.4.5.	InP/ZnSe 界面における Mn ドーピングの効果の調査	- 71 -
3.5.	Mn ドーピングによる光学特性向上のメカニズム	- 72 -
3.5.1.	格子歪みの緩和効果と界面欠陥の低減効果	- 72 -
3.5.2.	量子閉じ込め効果の増強	- 73 -
3.6.	Mn ドープ QD の長期安定性評価	- 75 -
3.6.1.	薄膜化した際の特性変化	- 75 -
3.6.2.	光照射下での発光特性の経時変化	- 75 -
3.7.	本章のまとめと今後の展望	- 77 -
第 4 章	マイクロフローリアクターを用いた緑色発光 InP 量子ドットの合成	- 79 -
4.1.	緒言	- 79 -

4.1.1.	マイクロフローリアクターの基本構造と動作原理	- 79 -
4.1.2.	急速加熱・冷却による核形成の制御	- 80 -
4.1.3.	オストワルド熟成の抑制メカニズム	- 82 -
4.1.4.	従来のバッチ法との比較	- 83 -
4.2.	量子ドットの合成方法	- 83 -
4.2.1.	前駆体溶液の調製	- 83 -
4.2.2.	マイクロフローリアクターのセットアップ	- 84 -
4.2.3.	マイクロフローリアクター法による InP 量子ドットの合成	- 85 -
4.2.4.	ヒートアップ法による InP 量子ドットの合成	- 86 -
4.2.5.	InP/ZnSe/ZnS コア/シェル量子ドットの合成	- 86 -
4.2.6.	特性評価方法	- 87 -
4.3.	合成条件の検討	- 87 -
4.3.1.	反応温度による影響の調査	- 87 -
4.3.2.	反応時間による影響の調査	- 89 -
4.3.3.	合成条件の決定	- 90 -
4.4.	MFR 合成による InP QD の特性評価	- 91 -
4.4.1.	透過型電子顕微鏡による構造解析	- 91 -
4.4.2.	X 線回折測定による結晶構造評価	- 94 -
4.4.3.	吸収スペクトルの変化	- 95 -
4.4.4.	発光スペクトルの半値全幅と量子収率	- 96 -
4.5.	マイクロフロー合成法の利点と課題	- 97 -
4.5.1.	粒径分布制御のメカニズム考察	- 97 -
4.5.2.	スケールアップの可能性と課題	- 99 -
4.6.	本章のまとめと今後の展望	- 100 -
第 5 章 結論		- 102 -
謝辞		- 104 -
参考文献		- 105 -
本研究に関する業績		- 109 -
学術論文		- 109 -
原著論文（査読有り）		- 109 -
国際会議録		- 109 -
学会発表		- 110 -
国際会議		- 110 -
国内会議		- 111 -
受賞		- 114 -

# 第 1 章 序論

## 1.1. 半導体量子ドットの基礎

### 1.1.1. 量子閉じ込め効果

量子ドット (QD) は、結晶の境界によって電子の運動を制限する、つまり閉じ込めるように設計された半導体ナノ結晶である[1]。この量子閉じ込め効果により電子のエネルギー状態が決定され、ナノ結晶のサイズや形状によって電子的・光学的特性を精密に調整することができる[2]。

量子閉じ込め効果は、粒子サイズがボーア半径と同程度かそれより小さくなると顕著となる。弱い閉じ込め領域では、球状サイズがボーア半径に近づくにつれ、波動関数は水素型の形状と閉じ込めの影響を受けた中間的な形状をとる。一方、強い閉じ込め領域では、球状サイズがボーア半径よりも小さくなると、波動関数は球状空間内での閉じ込めのみに支配されるようになる[3]。通常、バルク半導体材料のバンド図は、原子が多数並んだ状態を密接に詰まったエネルギーレベル (バンド) として描くことができる。しかし、物質のサイズが励起子ボーア半径の範囲になると量子閉じ込め効果が生じ、エネルギーダイアグラムが著しく離散化する (Figure 1-1)。この量子閉じ込め効果により、QD の光学特性はバルク半導体とは大きく異なる。例えば、InP のような III-V 族半導体 QD は、大きな励起子ボーア半径 (約 10 nm) と適切なバルクバンドギャップ (1.35 eV,  $T=300\text{ K}$ ) を持つため、ナノ結晶サイズを変えることで青色から深赤色まで幅広い波長範囲で発光を調整できる[4]。

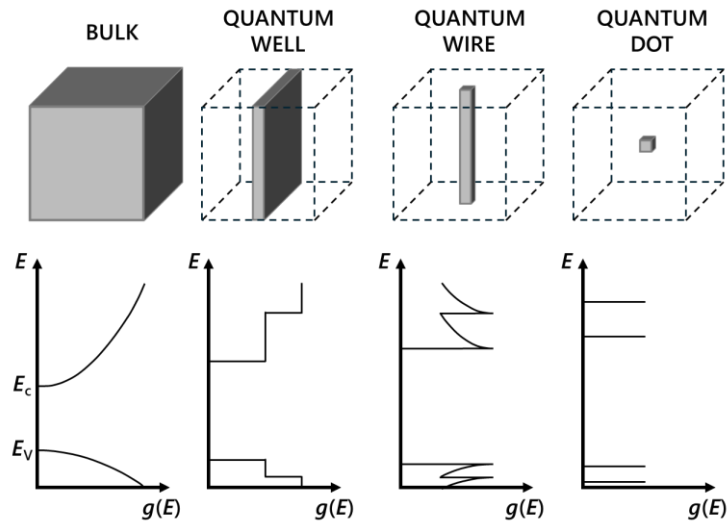


Figure 1-1. 材料の次元性に応じた状態密度の変化。

(縦軸がエネルギー $E$ 、横軸が状態密度 $g(E)$ であり、次元性の低下に伴って伝導帯端 $E_c$ や価電子帯端 $E_v$ 周辺のエネルギー準位が階段状や離散化していく様子が示されている)

量子閉じ込め効果の強さは、QD のサイズとボーア半径 ( $r_B$ ) の差によって決定される。 $r_B$  は以下の式で表せられる[3]。

$$r_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\hbar$  は換算プランク定数 ( $\hbar = h/2\pi$ 、 $h$  はプランク定数)、 $\varepsilon$  は誘電率、 $e$  は素電荷、 $m_e$  は電子の有効質量、 $m_h$  は正孔の有効質量である。InP の場合、小さな電子有効質量 ( $0.08 m_0$ 、 $m_0$  は電子の静止質量を指す) と大きな比誘電率 (12.9) により、InP 内で電子が非局在化しやすくなり、約 10 nm の大きな励起子ボーア半径を持つ。また、量子閉じ込め効果は、QD のエネルギーギャップにも大きな影響を与える。

量子閉じ込め効果は、QD の光学特性だけでなく、電子的特性にも影響を与える。例えば、InP QD は高いキャリア移動度を示し、これは高性能な電子デバイスの開発に適している[8]。さらに、量子閉じ込め効果により、QD は大きな吸収係数を持ち、また発光波長の精密な制御が可能となる。これらの特性は、QD を用いた太陽電池、フォトディテクタ、レーザー、光触媒、バイオイメージングや照明など、様々な応用分野で重要な役割を果たしている[5-10]。さらに、量子閉じ込め効果は QD の表面特性にも影響を与える。QD のサイズが小さくなるほど、表面原子の割合が増加し、表面欠陥や表面状態が光学特性に大きく影響する。このため、高品質な QD を得るためには、適切な表面修飾やシェル構造の形成が重要となる。

### 1.1.2. サイズ依存性と発光波長制御

QD の最大の特徴の一つは、そのサイズに依存した光学的特性である。これは量子閉じ込め効果に起因し、QD のサイズを変えることで発光波長を精密に制御できる。InP QD の場合、先に述べたようにそのバルクバンドギャップと大きな励起子ボア半径により、青色から深赤色まで幅広い可視光領域をカバーする発光が可能である。QD のサイズが小さくなるほど、エネルギーギャップは広がり、発光波長は短波長側にシフトする。例えば、直径 2-6 nm の InP QD で、発光波長を 500-750 nm 程度の範囲で制御できることが報告されている (Figure 1-2) [3,11]。サイズ依存性は以下の式で近似的に表すことができる。

$$E = E_g + \frac{h^2\pi^2}{8R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (2)$$

ここで、 $E$  は QD の有効エネルギーギャップ、 $E_g$  はバルク材料のバンドギャップ、 $R$  は QD の半径である。この式から、QD の半径が小さくなるほどエネルギーギャップが大きくなり、すなわち発光波長が短くなることがわかる。

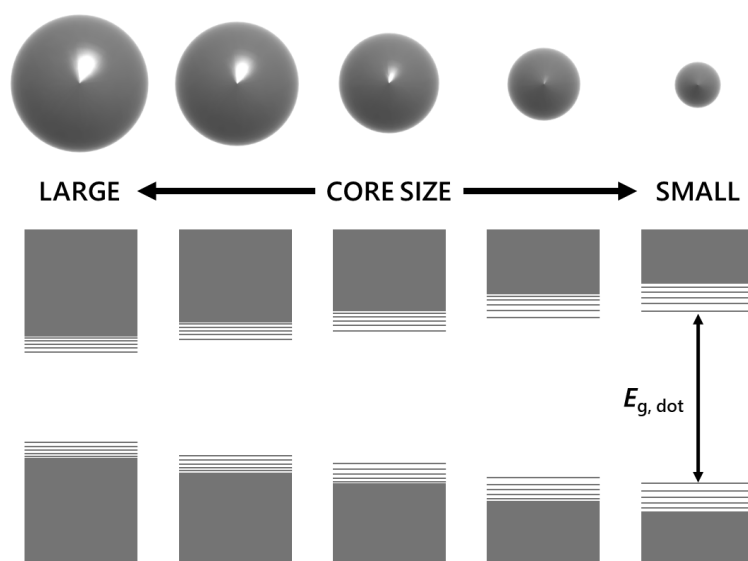


Figure 1-2. InP QD のサイズに依存したエネルギーギャップと発光色の変化。

InP QD の合成において、サイズ制御は主に以下の 4 つの方法で行われる[12-14]。1 つ目は、反応温度の制御であり、一般に、高温での合成ほど大きな QD が得られる。2 つ目は、反応時間の調整であり、反応時間を延長すると、QD のサイズが大きくなる。3 つ目は、前駆体の調整であり、前駆体濃度を高くすると、より大きな QD が形成される。4 つ目は、配



位子の選択であり、適切な配位子を用いることで、QD の成長速度や最終的な形状を制御できる。しかし、InP QD の合成では、サイズの均一性を保ちながら大きな QD (直径 4 nm 以上) を作製することが難しいという課題がある。これは、P 前駆体の高い反応性により、核形成と成長過程の分離が困難なためである。この問題に対処するため、連続的な前駆体注入法やシード媒介成長法などの新しい合成手法が開発されている[11,15]。また、発光波長の制御は、QD のサイズだけでなく、組成やコア/シェル構造によっても行うことができる。例えば、InP QD に ZnSe や ZnS などのシェルを被覆すると、発光波長がシフトし、同時にフォトルミネッセンス量子収率 (PLQY) が向上する[16,17]。InP に Zn を添加して In (Zn)P 合金 QD を形成することで、エネルギーギャップを微調整することも可能である[18]。サイズ依存性と発光波長制御の精密な理解と制御は、ディスプレイ、照明、バイオイメージングなど、QD の様々な応用分野で重要な役割を果たしている。特に、赤・緑・青の三原色を精密に制御できる InP QD は、次世代のディスプレイ技術において大きな可能性を秘めている。

### 1.1.3. 高い発光効率のメカニズム

InP QD は、その独特な電子構造と適切な表面処理に起因により高い発光効率を発揮できる。発光効率は一般に PLQY で表され、赤色 InP QD では、適切な合成と表面処理により 100%近い QY を達成できることが報告されている[18]。本稿では、これまでの文献を参照し、InP QD の高い発光効率を達成するための要因として、以下の 9 つの要素を再整理した。

1 つ目は、量子閉じ込め効果である。1.1.2 項で述べたように、InP QD の大きな励起子ボーア半径により、強い量子閉じ込め効果が生じる。これにより、電子と正孔の波動関数の重なりが増大し、発光再結合の確率が向上する。量子閉じ込め効果の強さは以下の式で表される[3]。

$$\Delta E_{conf} = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \gtrsim k_B T \quad (3)$$

$$x \lesssim \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mk_B T}} = \lambda_D \quad (4)$$

ここで、 $\Delta E_{conf}$  は閉じ込めエネルギー、 $\Delta p_x$  は運動量の不確定性、 $m$  は有効質量、 $\Delta x$  は位置の不確定性、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度 (ケルビン)、 $\lambda_D$  はド・ブロイ波長である。

2 つ目は、エネルギー構造の適正化である。InP のエネルギー構造は、高効率な発光に適している。価電子帯と伝導帯のエネルギー差 (バンドギャップ) が適切で、直接遷移型のエネルギー構造を持つため、電子-正孔対の再結合確率が高くなる。

3 つ目は、表面欠陥の最小化である。被覆されていない状態の InP QD は表面欠陥が多く、

これらが非放射再結合中心として働くため、発光効率が低下する。この問題に対処するためには、以下の方法が用いられる。

- a) 表面パッシベーション：フッ化物イオン ( $F^-$ ) などを用いて表面欠陥を不活性化する。例えば、HF 処理により、InPQD の PLQY を 50%程度まで向上させることができる[19]。
- b) コア/シェル構造：InPQD の表面に ZnS、GaP や ZnSe などのより広いバンドギャップを持つ半導体材料でシェルを形成することで、表面欠陥を効果的にパッシベーションし、電子と正孔をコア領域に閉じ込めることができる (Figure 1-3) [20]。適切な InP/ZnSe/ZnS コア/シェル/シェル構造により、高い PLQY を達成できることが報告されている。

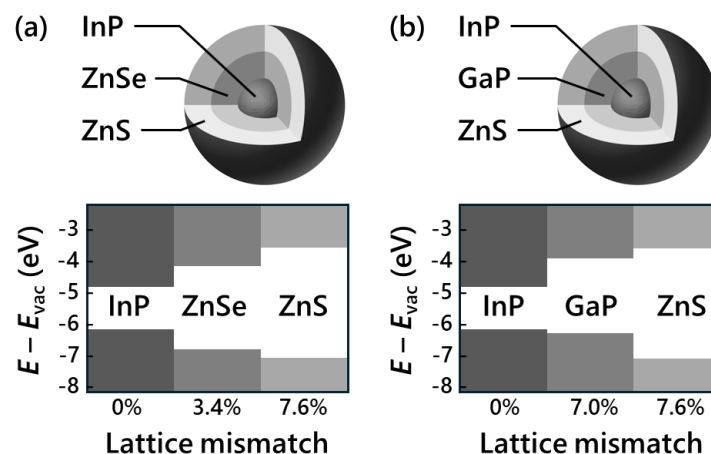


Figure 1-3. (a) InP/ZnSe/ZnS および (b) InP/GaP/ZnS コア/シェル/シェル構造におけるエネルギー準位と格子不整合率。

4つ目は、オージェ再結合の抑制である。オージェ再結合は、励起子が非放射的に再結合し、そのエネルギーを第三の担体に与える過程である。これは発光効率を低下させる主要な要因の一つであり、コア/シェル構造や組成勾配シェルの導入により、オージェ再結合を効果的に抑制できることが示されている[21]。

5つ目は、励起子-フォノン相互作用の制御である。格子振動 (フォノン) と励起子の相互作用も発光効率に影響を与える。適切なシェル構造の設計により、この相互作用を適切にし、発光効率を向上させることができる[22]。

6つ目は、多重励起子の効果である。高励起条件下では、一つの QD 内に複数の励起子が生成される可能性がある。多重励起子の存在は、オージェ再結合の確率を増加させ、発光効率を低下させる可能性がある。しかし、適切なシェル構造の設計により、二励起子発光などの多重励起子効果を抑制し、高い発光効率を維持することができる[23]。

7つ目は、エネルギー移動の制御である。QD 集合体内でのフェルスター共鳴エネルギー移動 (FRET) は、発光効率に影響を与える可能性がある。適切な配位子設計や QD 間距離の制御により、FRET を最小化し、高い発光効率を維持することができる[24]。

8つ目は、電荷トラップの最小化である。電荷キャリアが QD 内の欠陥にトラップされると、非放射再結合の確率が増加し、発光効率が低下する。シェル構造の適正化やドーピングにより、電荷トラップを最小化し、高い発光効率を実現できる[25]。

9つ目は、発光中心の適正化である。InP QD に Cu などの不純物をドーピングすることで、新たな発光中心を導入し、赤色や近赤外域において発光効率を向上させることができる[26]。

以上の9つを考慮すると、InP QD の高い発光効率は、量子閉じ込め効果、エネルギー構造の適正化、表面欠陥の最小化、オージェ再結合の抑制、励起子-フォノン相互作用の制御、多重励起子の効果、エネルギー移動の制御、電荷トラップの最小化、発光中心の適正化といった複数の要因が巧みに組み合わさることで実現されているといえる。中でも、コア/シェル構造の精密な設計と制御が、表面欠陥の低減と励起子の閉じ込めに大きく寄与しており、高効率発光の鍵となっている。今後、これらの要因に対する理解をさらに深め、材料設計の適正化や新しい合成技術の開発を進めることで、InP QD の発光効率のさらなる向上が期待される。

## 1.2. 半導体量子ドットの応用分野

### 1.2.1. ディスプレイ技術での応用

InP QD は、その優れた光学特性と環境親和性から、次世代ディスプレイ技術において重要な役割を果たすことが期待されている。QD を用いたディスプレイ技術は主に QD-LED (QD 発光ダイオード) と QD 色変換フィルム 2つのアプローチで進められている[3]。

QD-LED は、QD を発光層として直接用いる電界発光型デバイスで、InP QD-LED の主な利点は以下の通りである。1つ目に、広い色域である。InP QD のサイズ依存的な発光特性により、広い色域を実現できる[27]。2つ目は、高い色純度である。InP QD は発光スペクトルの半値全幅 (FWHM) は 30 nm 台と狭いことにより、鮮やかな色再現が可能となる。3つ目は、効率が高いことである。最新の InP QD-LED では、外部量子効率 (EQE) 20%以上が報告

されている[24]。4つ目は、消費電力が低いことである。QDの高い発光効率により、低消費電力化が期待できる。5つ目は、柔軟性である。溶液プロセスによる製造が可能のため、フレキシブルディスプレイへの応用が期待される[28]。最近の研究では、赤色 InP QD-LED で EQE 21.4%、輝度 100,000 cd/m<sup>2</sup>、寿命 100 cd/m<sup>2</sup> で 100 万時間という性能が報告されている[24]。

QD 色変換フィルムでは、青色 LED や OLED の上に QD フィルムを配置し、青色光の一部を赤色と緑色に変換する。InP QD を用いた色変換フィルムの利点は以下の通りである。

- a) 広い色域：従来の蛍光体と比べて、より広い色域を実現できる[7]。
- b) 高い色再現性：QDの狭い発光スペクトルにより、高い色再現性が得られる。
- c) 既存の製造ラインとの互換性：既存の LCD や OLED 製造ラインに比較的容易に導入できる。

QD 色変換フィルムを用いたディスプレイは既に商業化されており、高い色再現性と広い色域を特徴とするプレミアムテレビとして市場に出回っている[29]。

次に、InP QD を用いたディスプレイ技術の課題と今後の展望について述べる。現在、高効率な青色 InP QD の開発が課題となっており、ZnSe/ZnS などの代替材料の研究も進められている[30]。特に QD-LED においては、デバイスの長期安定性の向上が必要であり、シェル構造の適正化やカプセル化技術の改善が進められている[31]。さらに、緑色 InP QD の開発は特に重要な課題となっている。これは、ディスプレイにおける色再現性の向上において、緑色光が赤色や青色と比較して人間の視覚の感度が最も高く、色域の広さと色の鮮やかさを実現する上で中心的な役割を果たすためである。緑色の発光特性が適切ではない場合、ディスプレイ全体の画質や性能に大きな影響を与える。そのため、緑色 InP QD の精密な粒径制御や界面欠陥の低減、発光効率の向上が求められている。他には、大型ディスプレイの製造に向けた均一な QD フィルムの大面積製造技術の確立や、InP QD の合成コストの削減が広範な普及のために重要であり、新しい前駆体や合成方法の開発も進められている[32]。以上のことから、InP QD を用いたディスプレイ技術は、高い色再現性と広い色域を実現する次世代技術として期待されている。また、環境規制に対応した材料であることから、今後ますますその重要性が増すと考えられる。

### 1.2.2. 固体照明での利用

InP QD は、その優れた光学特性から固体照明分野においても大きな可能性を秘めている。固体照明における InP QD の利用は主に 2 つのアプローチで進められている。一つ目は白色 LED (WLED) の色変換材料としての利用である。従来の WLED は、青色 InGaN チップと黄

色  $\text{Ce}^{3+}$  添加イットリウムアルミニウムガーネット ( $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ) 蛍光体の組み合わせで構成されているが、この構成では赤色成分が不足しており、演色性 (CRI) が低い問題がある[33]。InP QD を赤色発光材料として追加することで、この問題を解決できる。Nann らは、赤色 InP/ZnS QD と緑色  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体を組み合わせることで、CRI 86、発光効率 15 lm/W の白色 LED を実現した[34]。さらに、Kim らは赤色 InP QD と  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  蛍光体を組み合わせ、発光効率 54.7 lm/W を達成している[35]。二つ目のアプローチは、 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  蛍光体を完全に置き換え、複数の色の InP QD のみを用いて WLED を構成する方法である。Han らは、青緑色、黄色、赤色の InP/ZnS QD を組み合わせ、CRI 89.3 の WLED を実現した[36]。さらに、単一相の QD を用いてブロードバンド発光を実現する方法も提案されている。Yang らは、InP:Cu/ZnS/InP/ZnS という構造の QD を用いて、CRI 91、色度座標 (0.338, 0.330) の純白色発光を達成した[26]。

InP QD を固体照明に利用する利点は多岐にわたる。高い色再現性は QD の狭い発光スペクトルにより実現され、QD のサイズや組成を調整することで様々な色温度の白色光を容易に実現できる。また、InP QD の高い PLQY により高効率な照明が可能であり、Cd を含まないため環境規制にも対応している。しかし、固体照明における InP QD の利用にはいくつかの課題も存在する。特に、高温・高光束下での長期安定性の向上は重要であり、QD の発光効率は温度上昇とともに低下するため、デバイス動作時の熱管理が重要な課題となる。これらの課題を解決することで、InP QD は次世代の固体照明技術において重要な役割を果たすことが期待される。特に、高演色性と調色可能性を兼ね備えた環境親和型照明源として、大きな可能性を秘めている。今後の研究開発により、InP QD を用いた固体照明技術がさらに進化し、より効率的で高品質な照明ソリューションが実現されることが期待される。

### 1.2.3. バイオイメージングへの活用

InP QD は、その優れた光学特性と低毒性から、バイオイメージング分野において大きな注目を集めている。従来の CdSe や CdTe QD と比較して、InP QD は生体適合性が高く、長期的な毒性リスクが低いため、*in vivo* イメージングにおいて特に有望である[37]。

InP QD のバイオイメージングにおける主な利点は、高い輝度、広い吸収スペクトル、狭い発光スペクトル、そして光退色に対する高い耐性である。これらの特性により、長時間にわたる高感度かつ高分解能のイメージングが可能となる[38]。さらに、InP QD のサイズ依存的な発光特性を利用することで、可視光から近赤外領域まで幅広い波長域でのイメージングが実現できる。例えば、近赤外 (NIR) 領域で発光する InP QD は、特に生体深部イメージングに適している。NIR 光は生体組織による吸収や散乱が少ないため、生体深部からの発光

シグナルの検出が可能となる。Saeboe らは、第一生体透過窓 (650-950 nm) 全域で発光可能な InP/ZnSe/ZnS QD を開発し、これらの QD が in vivo イメージングに有用であることを示した[37]。

InP QD の表面修飾技術も進歩しており、水中での分散安定性の向上が実現されている。例えば、ポリエチレングリコール (PEG) 修飾によって血中滞留時間を延長し、腫瘍への蓄積を促進することができる[39, 40]。また、抗体修飾により特定の組織への標的化が可能となり、In vivo イメージングにおいては腫瘍の検出や血管造影に応用されている[38]。

しかしながら、InP QD のバイオイメージング応用にはいくつかの課題も残されている。例えば、長期的な生体内での安定性や代謝経路の解明、さらなる PLQY の向上などが挙げられる。また、サイズの均一性や表面修飾の再現性の向上も重要な課題である。これらの課題を克服することで、InP QD はバイオイメージング分野においてさらなる発展を遂げ、医療診断や生命科学研究に大きく貢献することが期待される。

#### 1.2.4. その他の新興応用分野

InP QD の優れた光学的・電子的特性は、ディスプレイ、照明、バイオイメージング以外の分野においても新たな応用の可能性を開いている。これらの新興応用分野は、InP QD の特性を活かした革新的な技術開発につながる可能性がある。

太陽電池は、InP QD の応用が期待される重要な分野の一つである。InP QD は、そのエネルギーギャップの調整可能性から、次世代の太陽電池材料として注目されている。特に、タンデム型太陽電池において、InP QD は広い波長域の光を効率的に吸収する中間バンド材料として利用できる。Zaban らは、InP/ZnSe QD を用いた QD 増感太陽電池を開発し、効率的な電荷分離と輸送を実現した[41]。

フォトディテクタも InP QD の有望な応用分野である。InP QD の広い吸収スペクトルと高い光感度を利用することで、可視光から近赤外領域まで幅広い波長域で動作する高性能フォトディテクタの開発が可能となる。近年では、InP QD を用いた溶液プロセス可能なフォトディテクタが開発され、高い検出能と応答速度が実現されている[42]。

レーザー技術における InP QD の応用も進んでいる。InP QD の狭い発光スペクトルと高い PLQY は、レーザー材料として理想的な特性である。Shuai らは、InP/ZnS QD を用いた光励起レーザーを開発し、低閾値でのレーシング現象を観察した[43]。この成果は、QD ベースの固体レーザーや光増幅器の開発につながる可能性がある。

触媒分野でも InP QD の応用研究が進められている。InP QD の大きな比表面積と制御可能な電子構造は、光触媒反応に適している。Yu らは、InP QD を用いた水素生成光触媒システ

ムを開発し、可視光照射下での高効率な水素生成を実現した[44]。この技術は、クリーンエネルギー生産への応用が期待される。

センシング技術も InP QD の新たな応用分野として注目されている。InP QD の発光特性は周囲の環境変化に敏感であり、この特性を利用して様々な物質の検出が可能となる。Xu らは、InP/ZnS QD を用いた蛍光センサーを開発し、重金属イオンの高感度検出に成功した[45]。

エレクトロニクス分野では、InP QD を用いた単電子トランジスタやメモリデバイスの研究が進められている。Back らは、InP/ZnSe/ZnS QD を用いたメモリスターデバイスの抵抗変化メカニズムを解明し、優れた電荷保持特性を示した[46]。

さらに、量子情報技術への応用も検討されている。InP QD の離散的なエネルギー準位と長いスピン緩和時間は、量子ビットとしての利用可能性を示唆している。この分野はまだ初期段階にあるが、将来的には量子暗号や量子コンピューティングへの応用が期待される。

これらの新興応用分野は、InP QD の多様な特性を活かした技術革新の可能性を示している。今後、材料設計の適正化や新しい合成技術の開発、デバイス構造の改良などにより、これらの応用分野がさらに発展することが期待される。同時に、大規模生産技術の確立やコスト削減、環境負荷の低減など、実用化に向けた課題の解決も重要となる。InP QD 技術の進展は、エネルギー、環境、情報通信など、様々な分野に革新をもたらす可能性を秘めている。

### 1.3. 低環境負荷な量子ドット材料の必要性

#### 1.3.1. 量子ドット材料における環境負荷の課題と対策

QD 技術は、その優れた光学特性から、ディスプレイや照明分野で大きな注目を集めている。しかし、従来の高性能 QD の多くは、Cd や Pb などの重金属を含有しており、人体や環境への悪影響が懸念されている。特に Cd は毒性が高く、次項で詳説する欧州連合 (EU) の電気・電子機器における特定有害物質使用制限指令 (RoHS 指令) により、電子機器への使用が厳しく制限されている。

CdSe や CdTe などの Cd ベース QD は、高い PLQY と狭い発光スペクトル幅を持つが、その毒性のために実用化には大きな障壁がある[47]。同様に、PbS や PbSe などの Pb ベース QD も、近赤外領域での優れた光学特性を示すが、Pb の毒性により応用が制限されている。これらの環境負荷の高い QD 材料の代替として、InP や CuInS<sub>2</sub> などの Cd/Pb 不含有 QD の開発が進められている。特に InP は、適切なバンドギャップと大きな励起子ボーア半径を持ち、可視光全域をカバーする発光が可能であることから、有望な代替材料として注目されている。しかし、これらの代替材料にも課題がある。例えば、CuInS<sub>2</sub> QD は、結晶の不完全性に

よる広い発光スペクトルや色域の狭さが問題となっている[48]。また、InP QD は、合成の難しさや表面欠陥による PLQY の低下などの課題がある。このように、環境負荷の低い QD 材料の開発は、光学特性の向上と毒性の低減といった要求を満たす必要があり、現在も多くの研究者によって精力的に取り組まれている。将来的には、これらの環境親和性の高い QD 材料が、ディスプレイや照明分野で広く実用化されることが期待される。

### 1.3.2. Cd および Pb 含有 QD の規制動向

QD 技術の発展に伴い、その環境および健康への影響に対する懸念が高まっている。特に、Cd や Pb を含有する QD に関しては、世界各国で厳しい規制が導入されつつある。EU で 2006 年に施行された RoHS 指令は、電子機器中の Cd の含有量を 0.01 重量%未満に制限している[49]。2011 年の改訂 (RoHS 2) では、さらに Pb の含有量も 0.1 重量%未満に制限された。これらの規制は、QD を含む電子デバイスにも適用され、CdSe や PbS などの従来型 QD 材料の使用に大きな制約を課している。米国においても、環境保護庁 (EPA) が有害物質規制法 (TSCA) に基づき、ナノ材料を含む QD の規制を検討している。特に、Cd や Pb を含む QD に関しては、製造、輸入、使用に関する報告義務や、潜在的なリスク評価の実施が求められる可能性がある。アジア諸国でも同様の動きが見られる。中国では、2016 年に「電器電子製品有害物質使用制限管理弁法」(China RoHS 2) が施行され、EU の RoHS 指令と同様の制限が設けられた。日本でも、2006 年から施行された J-Moss (電気・電子機器の特定の化学物質の含有表示方法) という自主的な規制制度が存在し、電気・電子機器中の特定化学物質の含有情報の開示が求められている。これらの規制は、QD 技術の商業化に大きな影響を与えている。例えば、ディスプレイ分野では、Cd や Pb を含む QD の使用が制限されることで、InP などの代替材料の開発が加速している[49]。しかし、一部の用途では、高性能な Cd ベース QD の使用が依然として認められている。例えば、EU の RoHS 指令では、照明用途における Cd 含有 QD の使用に対して、2019 年 10 月まで適用除外が認められていた。

一方で、QD に関する技術の進歩により、Cd や Pb の使用量を大幅に削減しつつ、高い性能を維持する方法も開発されている。例えば、コア/シェル構造を採用することで、有害元素の露出を最小限に抑えつつ、優れた光学特性を実現する技術が確立されつつある。また、QD の生産者や使用者は、製品のライフサイクル全体を通じた環境影響評価や、リサイクル技術の開発にも取り組んでいる。例えば、使用済み QD ディスプレイからの有害物質の回収や、QD 材料のリサイクル手法の研究が進められている。規制当局も、QD 技術の発展と環境保護のバランスを取るため、柔軟な対応を模索している。例えば、EU では、特定の用途



に対する適用除外の検討や、新たな科学的知見に基づく規制の見直しが定期的に行われている。このような規制動向は、QD 技術の研究開発の方向性にも大きな影響を与えている。環境負荷の低い代替材料の開発や、有害物質の使用量を最小限に抑える製造技術の確立が、今後ますます重要になると予想される。同時に、QD の安全性評価手法の標準化や、長期的な環境影響に関する研究の必要性も高まっている[49]。今後、科学的知見の蓄積と社会的要請を踏まえ、適切な規制の枠組みが構築されることが期待される。

### 1.3.3. 低環境負荷な代替材料の検討

Cd や Pb を含有する QD の環境および健康への懸念から、低毒性の代替材料の探索が活発に行われている。その中でも、III-V 族半導体である InP は最も有望な候補の一つとして注目されている (Figure 1-4)。なお、Figure 1-4 は、これまでに報告された半導体 QD の発光特性に関する文献データを調査・整理し、RoHS 指令での規制状況と合わせて作成した[3,20]。1.1.2 項で述べたように、InP は適切なバルクバンドギャップと大きな励起子ボーア半径を持ち、青色から深赤色まで幅広い波長範囲で発光を調整できる特性を有している。InPQD の合成技術は近年急速に進歩し、高い PLQY と約 35 nm の狭い発光半値幅を持つ QD が報告されている。これらの性能は CdSe QD に匹敵するレベルに達しており、ディスプレイや照明分野での実用化が期待されている。

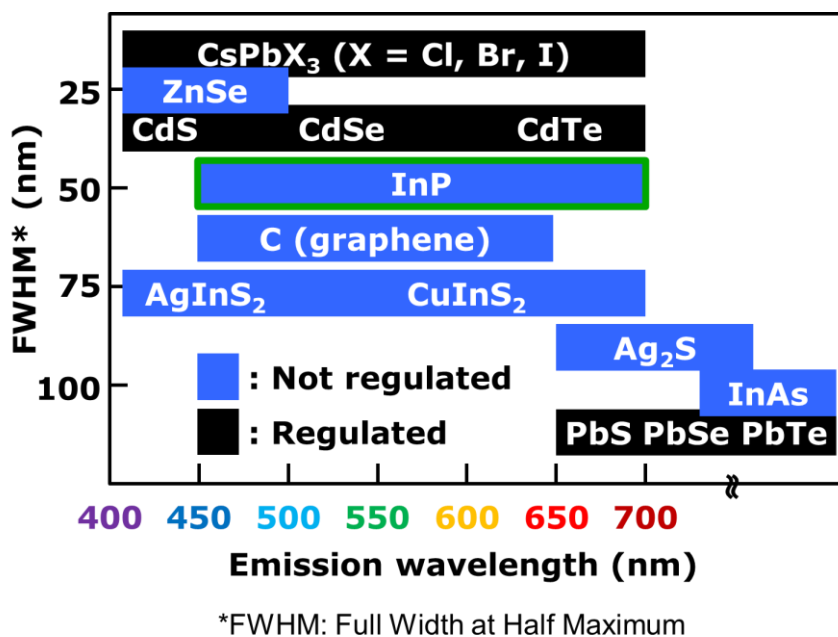


Figure 1-4. 様々な材料の QD が持つ発光波長・FWHM と RoHS 指令での規制状況。

また、I-III-VI 族半導体の低毒性代替材料として研究されている  $\text{CuInS}_2$  QD は、可視光全域での発光が可能であり、生体イメージングなどの分野での応用が検討されている。しかし、前述したように結晶の不完全性による広い発光スペクトルや色域の狭さが課題となっている[20]。さらに、Si ベースの QD も環境親和性の高い材料として注目されている[50]。Si は地球上で最も豊富な元素の一つであり、半導体産業での長年の研究実績がある。しかし、Si QD は間接遷移型半導体であるため、発光効率の向上が課題となっている。

これらの低毒性材料は、それぞれ固有の課題を抱えているものの、継続的な研究開発により着実に性能が向上している。今後は、これらの代替材料のさらなる性能向上とともに、大量生産技術の確立や長期安定性の向上が重要な研究課題となるであろう。また、新たな低毒性材料の探索や、ハイブリッド構造の開発など、革新的なアプローチも期待される。環境負荷の低減と高性能化の両立を目指し、QD 技術の持続可能な発展が進められている。

## 1.4. InP 系量子ドットの特性と課題

### 1.4.1. InP 量子ドットの環境適合性

InP は III-V 族半導体であり、Cd や Pb などの重金属を含まないため、環境および人体への悪影響が少ないと考えられている。例として、InP のフィリップスイオン性 (0.42) は、II-VI 族半導体の CdSe (0.70) や ZnS (0.62) と比較して小さく、より共有結合性が高いことを示している[51]。この特性により、InP QD は光化学的安定性に優れ、環境中での分解や有害物質の放出リスクが低いとされている。

InP QD の開発は、環境負荷の低減を目指して進められており、製造プロセスの改善や新しい前駆体の探索などが行われている[3]。これらの取り組みは、より持続可能な QD 技術の確立につながることを期待されている。しかし、InP QD の環境適合性を完全に評価するためには、製品のライフサイクル全体を通じた影響評価が必要である。使用済み製品の廃棄やリサイクルの際の環境影響、長期的な生態系への影響などについては、さらなる研究が求められる。InP QD の実用化に向けて、その環境適合性をより詳細に評価し、必要に応じて改善を図ることが重要である。例えば、表面修飾技術の改善により、QD の安定性をさらに向上させ、環境中での分解や有害物質の放出リスクを最小限に抑える研究が進められている[49]。このように、InP QD は環境適合性の面で大きな可能性を秘めているが、その特性を最大限に活かすためには、継続的な研究開発と慎重な評価が不可欠である。

#### 1.4.2. 可視から近赤外までの発光波長制御

InP QD の基本的な発光波長制御メカニズムは 1.1.2 で述べた通りであるが、本項ではより高度な波長制御技術と最近の研究動向に焦点を当てる。InP QD の発光波長を精密に制御し、より広い波長範囲をカバーするために、最近では以下の 6 つのような先進的なアプローチが研究されている。

1 つ目は、コア/シェル構造の適正化である。InP QD に ZnSe や ZnS などのシェルを被覆することで PLQY を向上させることが可能となるが、その際にシェルの厚さや組成を調整することで、発光波長を微調整できる[17]。

2 つ目は、合金化である。InP に Zn を添加して In (Zn) P 合金 QD を形成することで、エネルギーギャップを微調整し、発光波長をより精密に制御することができる[18]。この手法により、従来の InP QD では難しかった青色領域の発光も可能となった。

3 つ目は、ドーピングである。遷移金属イオンや希土類イオンを InP QD にドーピングすることで、新たな発光中心を導入し、発光波長の範囲を拡張することができる。例えば、Cu:InP QD は、InP QD の帯端発光に加えて Cu に関連した発光を示し、より広い波長範囲をカバーすることができる[26]。

4 つ目は、多層構造化である。複数の異なる材料を層状に積み重ねた多層構造を形成することで、複数の発光波長を同時に得ることができる。例えば、InP/ZnS/InP/ZnS 構造の QD は、InP コアと InP 中間層からの発光により、赤色と緑色の発光を同時に示すことが報告されている[26]。

5 つ目は、材料の変更による近赤外領域への拡張である。InAsP などのより狭いバンドギャップを持つ材料を用いることで、発光波長を近赤外領域まで拡張する研究が進められている[52]。これらの QD は、生体イメージングや光通信などの応用に有望とされている。

6 つ目は、形状制御である。球状 QD に加えて、ナノロッドなどの異方性ナノ構造を合成することで、新たな光学特性を引き出す研究も行われている[53]。これらの構造は、偏光発光や多重励起子生成など、興味深い現象を示す。

これらの先進的なアプローチにより、InP 系 QD の発光波長制御の精度と範囲が大幅に向上している。今後は、これらの技術を組み合わせることで、より高度な波長制御と新しい光学機能の実現が期待される。

#### 1.4.3. 発光特性制御のためのコア/シェル構造設計

1.4.2. で述べた発光波長制御の手法の中で、コア/シェル構造は最も基本的かつ重要なアプ

ローチである。InP QD におけるコア/シェル構造 (Figure 1-5) の設計は、発光波長の制御に加え、光学特性の向上と安定性の確保において極めて重要な役割を果たす。裸の InP コアは表面欠陥が多く、これらが非放射再結合中心として働くため、発光効率が低下する。この問題を解決するために、InP コアの周囲に適切なシェル材料を成長させることが不可欠である。

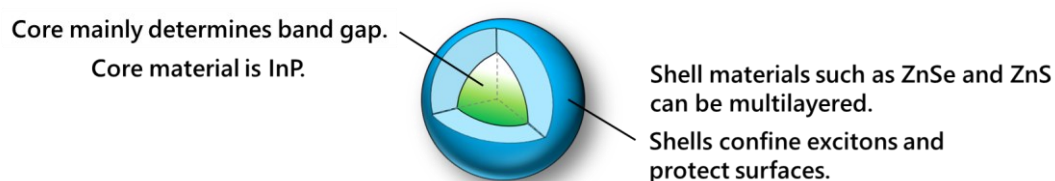


Figure 1-5. InP QD のコア/シェル構造とその役割。

コア/シェル構造の設計において最も重要な要素の一つは、適切なシェル材料の選択である。ZnS は大きなバンドギャップ (3.54 eV) を持ち、電子と正孔の閉じ込めに効果的であるため、最も一般的に使用されるシェル材料の一つである。しかし、InP と ZnS の格子不整合が大きいため、厚いシェルの成長が困難であり、界面での欠陥形成を引き起こす。この問題に対処するため、ZnSe を中間層として使用する InP/ZnSe/ZnS のような多層シェル構造が開発された。ZnSe は InP との格子不整合が小さい (3.4%) ため、より厚いシェルの成長が可能となり、さらに効果的な表面パッシベーションを実現できる。この構造により、高い PLQY と 35 nm という狭い発光半値幅を持つ QD の合成が報告されている[24]。

シェルの組成勾配も重要な設計要素である。ZnSe<sub>x</sub>S<sub>(1-x)</sub> のような組成勾配シェルを用いることで、コアとシェル間の格子不整合を緩和し、界面での欠陥形成を抑制することができる[54]。さらに、組成勾配シェルは、オージェ再結合を抑制し、多重励起子発光の効率を向上させる効果もある[55]。

最近の研究では、シェル成長プロセスの適正化にも注目が集まっている。高温でのシェル成長 (340°C 程度) が、シェルの結晶性を向上させ、界面欠陥を減少させることが示されている[57]。また、シェル前駆体の連続的な注入や、シェル成長中の HF 処理など、新しい手法も開発されている[19]。

このように、コア/シェル構造の設計は InP QD の光学特性を最大限に引き出すための鍵となるため、今後は、新しいシェル材料の探索や、より精密な界面制御技術の開発など、さらなる研究が期待される。

#### 1.4.4. 粒径分布制御の必要性

InP QD の粒径分布制御は、高性能な発光材料を実現する上で極めて重要な要素である。QD の発光特性は量子閉じ込め効果に強く依存するため、粒径のばらつきは直接的に発光スペクトルの幅に影響を与える[3]。特に InP QD は、大きな励起子ボーア半径と小さなエネルギーギャップを持つという特性により、粒径の変化に対して非常に敏感になる。具体的には、粒径が小さくなるにつれてエネルギーギャップが急激に広がり、発光波長が大きく変化する。そのため、わずかな粒径のばらつきでも、発光スペクトルの顕著な広がりを引き起こす。例えば、CdSe QD と比較して、同じ相対的な粒径分布であっても、InP QD の方が発光スペクトルの幅が広くなる傾向がある[58]。したがって、均一な光学特性と高い色純度を達成するためには、InP QD の粒径分布を極めて厳密に制御する必要がある。

InP QD の合成において、均一な粒径分布を得ることは依然として大きな課題である。これは主に、P 前駆体の高い反応性により、核形成と成長過程の分離が困難なためである[20]。従来の合成法では、LaMer モデルに基づく短時間の核形成と後続の成長過程の分離が十分に達成できず、結果として広い粒径分布を持つ QD が生成されやすい。この課題に対処するため、様々な新しいアプローチが開発されている。例えば、連続的な前駆体注入法は、反応の進行に伴って前駆体を徐々に添加することで、核形成と成長のバランスを制御し、より均一な粒径分布を実現する[15]。また、シード媒介成長法は、予め合成した小さな QD を種として用いることで、粒径分布の狭い大きな QD を合成することを可能にする[16]。

さらに、反応条件の改善も粒径分布制御に重要な役割を果たす。例えば、反応温度、前駆体濃度、配位子の種類と濃度などのパラメータを精密に制御することで、より均一な核シード形成と成長を促進できる。特に、Zn 前駆体の添加が核形成過程を制御し、粒径分布を改善することが報告されている[18]。

最近の研究では、後処理技術として、サイズ選択的沈殿法やゲル浸透クロマトグラフィーなどの分離技術も、粒径分布の狭い QD を得るために有効である[59,60]。

### 1.5. 本研究の目的と意義

#### 1.5.1. 研究の背景と問題提起

半導体 QD は、その優れた光学特性から次世代のディスプレイや照明技術への応用が期待されている。特に、InP QD は、Cd や Pb などの元素と比較して、環境への負荷が低く各種規制を受けにくいことから、代替材料として注目を集めている。しかし、InP QD を実用

化するためには、いくつかの課題が残されている。第一に、InP QD の発光スペクトルの FWHM は、Cd ベースやペロブスカイト QD に比べて広い。そのため、実用化にはさらなる色純度の向上が求められる。特に、緑色発光 InP QD は、ディスプレイ応用において重要な位置を占める。高品質な赤色および青色の Cd フリー QD が開発されているのに対し、緑色発光 QD の開発は立ち遅れている。これは、InP のバンドギャップが緑色発光に適しているものの、量子閉じ込め効果による波長制御が難しいためである。緑色発光を得るために必要な InP コアの粒径は約 3 nm 前後と小さく、わずかな粒径変化で発光波長が大きく変化するため、精密な粒径制御が要求される。加えて、緑色発光領域では InP コアと ZnSe 中間層の伝導帯下端のエネルギー準位が近接しており、電子の非局在化が起りやすい。このため、シェル厚さの制御も発光波長に影響を与え、所望の波長での発光を得ることがより困難となる。したがって、緑色領域における高性能 InP QD の開発は、フルカラーディスプレイの実現に向けた喫緊の課題となっている。第二に、InP QD のコア/シェル界面における格子不整合に起因する欠陥の低減が不十分であり、PLQY の更なる向上が必要である。第三に、粒径分布の均一性と再現性の高い合成手法の確立が求められる。これらの課題を解決し、高性能な InP QD を開発することは、低環境負荷な QD 材料の実用化に向けた重要な研究課題である。

### 1.5.2. 本研究の目的と新規性

本研究では、高性能な緑色発光 InP QD を開発するために、「量子ドットの構造検討」と「合成方法の検討」という二つの観点から取り組んだ。

構造の改良・開発のためのアプローチとして、第一に、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS コア/シェル/シェル構造における中間シェルである ZnSe の膜厚検討を行った。ZnSe 中間層は、InP コアと ZnS シェル間の格子不整合を緩和する役割を果たすが、その膜厚が発光特性に与える影響については十分に理解されていない。特に、緑色発光 InP QD における ZnSe 中間層の適切な膜厚を明らかにすることは、高効率化に向けた重要な指針となる。この知見を基に、第二のアプローチとして、ZnSe および ZnS シェルへの Mn ドーピングによるコア/シェル界面の更なる改善を試みた。MnSe と MnS は、ZnSe や ZnS と比較して格子定数が InP に近く、バンドギャップが大きい。シェルへの Mn ドーピングにより、格子歪みの緩和と量子閉じ込め効果の増強が期待できる。Mn ドーピング濃度が QD の発光特性に与える影響を調査し、界面欠陥の低減と PLQY の向上を目指した。

一方、合成方法の改良・開発として、第三のアプローチであるマイクロフローリアクター (MFR) を用いた InP QD の合成に取り組んだ。MFR は、急速な加熱冷却により、核生成時

間を短縮し、オストワルド熟成を抑制できる利点がある。この手法により、粒径分布の均一性と再現性の向上を図った。

以上の構造改良と合成方法改良の両面からのアプローチを通じて、高性能な緑色発光 InP QD の開発を目指した (Figure 1-6)

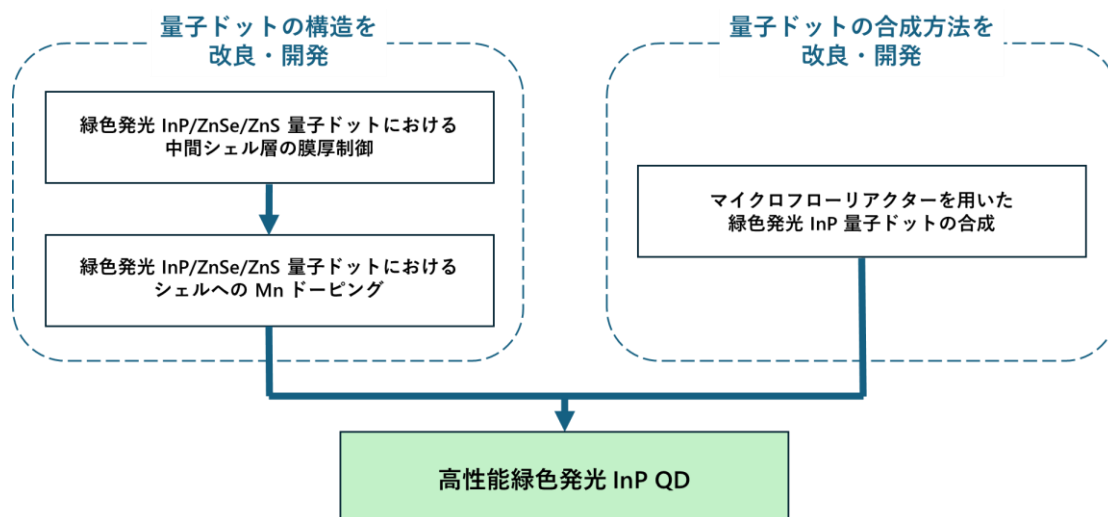


Figure 1-6. 本研究における 3 つの新規アプローチの関係。

### 1.5.3. 各研究テーマの位置づけ

本研究の 3 つの主要アプローチは、いずれも InP QD の高性能化に向けた重要な研究テーマである。ZnSe 中間層の膜厚が緑色発光 InP/ZnSe/ZnS QD の発光特性に与える影響の調査は、効果的にコア/シェル界面の歪みを緩和し、欠陥を低減するための基礎となる研究であり、ディスプレイ応用に向けた重要な知見を提供する。Mn ドープシェルの導入は、界面制御と欠陥低減に新たなアプローチをもたらす挑戦的な研究テーマである。Mn ドーピングによる格子整合性の向上と量子閉じ込め効果の改善は、InP QD の光学特性を飛躍的に向上させる可能性を秘めている。MFR を用いた合成手法の開発は、InP QD の実用化に向けた重要な基盤技術となる。粒径分布の均一性と再現性の向上は、QD の品質管理と大量生産に不可欠な要素である。これらの研究テーマは相互に関連しており、それぞれの成果が統合されることで、高性能な InP QD の開発につながる。本研究は、材料設計、合成プロセス、デバイス応用の観点から、InP QD の高性能化に向けた総合的なアプローチを提供するものである。

#### 1.5.4. 本研究の学術的・産業的意義

ここまで述べたことより、本研究は、InP QD の高性能化に向けた新たな指針を提供するものであり、学術的に大きな意義を有しているといえる。ZnSe 中間層の膜厚に関する知見は、コア/シェル界面の設計指針として広く応用可能であり、他の材料系の QD にも適用できる重要な概念である。Mn ドープシェルの導入は、これまでにない新しい視点から界面制御と欠陥低減に取り組む先駆的な研究であり、QD 材料科学の発展に寄与するものと期待される。MFR を用いた合成手法は、均一性と再現性に優れた QD の効率的な合成を可能にし、QD 材料の基礎研究から応用研究までを広くカバーする有用な技術である。

産業的には、本研究で開発された InP QD は、低環境負荷な高性能発光材料として、ディスプレイ、照明、バイオイメージングなど幅広い分野での応用が期待される。特に、本研究で達成された狭い FWHM と高い PLQY を有する緑色発光 InP QD は、次世代のディスプレイ技術を牽引する材料となり得る。さらに、MFR を用いた合成手法は、QD の大量生産と品質管理に適しており、産業応用に向けた実用的な技術として注目される。本研究の成果は、低環境負荷な QD 材料の実用化を加速し、持続可能な社会の実現に貢献するものと期待される。

#### 1.6. 本論文の構成

本論文は、全 5 章で構成される。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、研究の背景と目的を説明する。半導体 QD の基礎、応用分野、低環境負荷な材料の必要性について概説し、InP QD の特性と課題を整理する。その上で、本研究の目的と意義、本研究の新規性として 3 つの主要アプローチの概要を示し、本論文の構成を述べる。

第 2 章では、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおける InP/ZnSe/ZnS コア/シェル/シェル構造における中間層 ZnSe の厚さ最適化に関する研究成果を報告する。ZnSe 中間層の役割と期待される効果を説明し、厚さ制御方法と光学特性への影響を明らかにする。最適化構造の光学特性を評価し、緑色発光 InP QD における ZnSe 中間層厚さの最適値を示す。

第 3 章では、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおける ZnSe および ZnS シェルへの Mn ドーピングによるコア/シェル界面の改善に関する研究成果を報告する。Mn ドーピングによる InP QD のエネルギー構造の変調と格子整合性の向上について説明する。Mn ドーピング濃度の最適化による界面欠陥低減と光学特性向上のメカニズムを考察し、高効率緑色発光の実現を実証する。



第4章では、MFRを用いた緑色発光 InP QD の合成に関する研究成果を報告する。MFR の特性と QD 合成における利点を説明し、合成条件の最適化による InP QD の粒径分布制御と均一性向上を実証する。マイクロフロー合成法の利点と課題を考察し、スケールアップの可能性を検討する。

第5章では、本論文の結論を述べる。本研究の主要成果を要約、InP QD の実用化に向けた展望を示し、今後の研究の方向性を提言する。

以上が本論文の構成である。各章で得られた知見を統合することで、高性能な InP QD の開発指針を提示し、低環境負荷な QD 材料の実用化に向けた道筋を示す。

## 第2章 緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおける

### 中間シェルの膜厚制御

#### 2.1. 緒言

##### 2.1.1. 格子不整合による界面歪みと ZnSe 中間層の役割

InP QD の表面に ZnS シェルを直接形成すると、InP と ZnS の格子定数の違いにより界面に大きな歪みが生じる。InP と ZnS のバルクでの格子不整合は約 7.7%であり、この不整合により界面に欠陥が形成されやすくなる[61]。欠陥は非発光再結合中心として働くため、QD の発光効率を低下させる主な要因となる。これらの欠陥は、エネルギーギャップ内に局在準位を形成し、励起されたキャリアの捕獲中心として機能する。さらに、格子不整合による歪みは、コアとシェルの界面でのキャリアの閉じ込めを不完全にする可能性がある。これらの要因により、InP/ZnS 二層構造の QD では、高い PLQY を達成することが困難となる。

ZnSe 中間層は、InP/ZnSe/ZnS 多層シェル QD において重要な役割を果たす。その主な機能は、InP コアと ZnS シェル間の格子不整合を緩和し、界面の品質を向上させることにある。InP と ZnS の格子不整合は約 7.7%であるのに対し、InP と ZnSe の格子不整合は約 3.4%と比較的小さい[62]。このため、ZnSe 中間層は InP コアと ZnS シェル間の遷移層として機能し、急激な格子定数の変化を緩やかにすることで、界面欠陥を減少させる効果が期待される。格子不整合の緩和により、界面における原子の配列の乱れや空孔の形成が抑制され、非放射再結合中心として作用する欠陥準位の数が増加する。これにより、PLQY の向上が見込まれる。一方、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS QD の場合、InP コアと ZnSe 中間シェルの伝導帯最小値のエネルギー準位が互いに近いため、厚すぎると ZnSe 層の厚さが増すにつれて電子の非局在化が進み、これが発光スペクトルの広がりや PLQY の低下につながる可能性がある[63]。したがって、ZnSe 中間シェル層の膜厚の変化により、格子不整合の緩和、電子-正孔対の効果的な閉じ込め、および発光波長の変化が生じることが考えられる。

##### 2.1.2. 先行研究における ZnSe 中間層の効果

ZnSe 中間層の効果に関する先行研究は、主に赤色発光 InP QD を中心に行われてきた。Won らは、赤色発光 InP/ZnSe/ZnS QD において、InP コアと比較して ZnSe 中間層の膜厚を十分厚くすることで、PLQY を大幅に向上させることに成功した[24]。彼らの研究では、ZnSe

層の厚さを制御することで、PLQY を 95%以上に達成し、さらに発光スペクトルの FWHM を 40 nm 以下に抑えることができた。この結果は、ZnSe 中間層が格子不整合の緩和と界面欠陥の減少に効果的であることを示している。

Li らは、SILAR 法を用いて ZnSe シェルを形成することで、均一で高品質なシェル構造を実現し、PLQY90%以上の InP/ZnSe/ZnS QD の合成に成功した。彼らは、ZnSe 中間層の厚さを制御することで、発光効率と安定性を向上させた[18]。

Kim らは、InP/ZnSe/ZnS QD の合成プロセスを改良し、発光効率と安定性を向上させた。彼らは、前駆体の濃度と反応温度を精密に制御することで、均一で高品質なシェル構造を実現した。その結果、PLQY90%以上の赤色発光 QD の合成に成功した[64]。

緑色発光 InP QD の開発も進展している。Cao らは、InP/ZnSe/ZnS QD の合成と特性評価を行い、ZnSe 中間層の導入により発光効率が向上することを示した[61]。しかし、赤色発光領域ほどの劇的な改善は見られなかった。

これらの最新の研究成果は、InP 系 QD の性能が着実に向上していることを示している。特に、ZnSe 中間層の導入とその精密な制御が、高効率 InP QD の実現に大きく貢献していることが明らかである。しかし、青色発光領域での性能向上や、緑色発光領域でのさらなる発光効率の改善、長期安定性の向上など、依然として課題も残されている。今後は、これらの課題解決に向けた研究開発が一層加速されると予想される。

一方、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS QD における ZnSe 中間層の厚さがその光学特性に及ぼす影響については、研究がほとんどなされていない。Jang らは、InP QD のエネルギー構造と ZnSe 中間層の関係について理論的および実験的な研究を行った[63]。彼らは、緑色発光領域では InP コアと ZnSe 層の伝導帯の下端のエネルギー準位が近接しており、これが電子の非局在化を引き起こす可能性があるとは指摘した。

これらの先行研究は、ZnSe 中間層が InP QD の光学特性向上に重要な役割を果たすことを示している。しかし、緑色発光領域では赤色発光領域とは異なる挙動が見られ、ZnSe 中間層の適正化にはより詳細な研究が必要であることも明らかになっている。特に、緑色発光 InP QD における ZnSe 中間層の厚さと発光特性の関係、および電子の非局在化が光学特性に与える影響について、さらなる調査が求められている。

## 2.2. ZnSe 中間シェル層の膜厚制御とその評価の方法

### 2.2.1. 前駆体の調製方法

InP/ZnSe/ZnS 多層シェル構造 QD の合成において、前駆体の調製は極めて重要なプロセスである。本研究では、In、P、Zn、Se、S の 5 種類元素を含む前駆体を用いた。これらの前駆体の調製方法について詳細に述べる。

まず、In 前駆体の調製から説明する。In 前駆体として、パルミチン酸 In を用いた。その調製には、その調製には、酢酸 In (Indium acetate,  $\geq 99.99\%$  metal equivalent, Sigma-Aldrich)、酢酸 Zn (Zinc acetate,  $\geq 99.99\%$ , Sigma-Aldrich)、およびパルミチン酸 (Palmitic acid,  $\geq 95.0\%$ , Kanto Chemical) を原料として用いた。具体的には、酢酸 In 1.0 g (3.4 mmol)、酢酸 Zn 0.31 g (1.7 mmol)、パルミチン酸 2.8 g (11 mmol) を 100 mL の二つ口丸底フラスコに入れ、温度プローブを取り付けた。このフラスコを真空下で 120°C に加熱し、6 時間保持した。室温まで冷却後、反応生成物をアセトンで洗浄した。洗浄後の生成物をシンチレーションバイアルに移し、再び真空下で 6 時間乾燥させた。最後に、脱気済みの 1-オクタデセン (ODE) を窒素グローブボックス内で加え、0.1 M のパルミチン酸 In 溶液を調製した。次に、P 前駆体の調製方法について述べる。P 前駆体には、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン (TMSP,  $\geq 99.99\%$ , Nippon Chemical Industrial) を使用した。TMSP の調製は、アルゴングローブボックス内で行った。TMSP 0.25 g (1.0 mmol) と ODE 10 mL をシンチレーションバイアルに入れ、溶解させて 0.1 M TMSP 溶液を得た。また、Zn 前駆体は、オレイン酸 Zn/トリオクチルアミン (TOA) 溶液として調製した。試薬として、酢酸 Zn (Zinc acetate,  $\geq 99.99\%$ , Sigma-Aldrich) とオレイン酸 (Oleic acid,  $\geq 95.0\%$ , Kanto Chemical) を使用した。酢酸 Zn 0.36 g (1.0 mmol) とオレイン酸 1.1 g (2.0 mmol) をシンチレーションバイアルで混合した。このバイアルに温度プローブを取り付け、窒素雰囲気下で 200°C まで加熱し、1 時間保持した。その後、アルゴングローブボックス内で脱気済みのトリオクチルアミン (TOA,  $\geq 97\%$ , Tokyo Kasei Kogyo) を加え、0.4 M オレイン酸 Zn/TOA 溶液を調製した。次に、Se 前駆体の調製方法を説明する。Se 前駆体には、トリオクチルホスフィン (TOP,  $\geq 97.0\%$ , Sigma-Aldrich) に溶解させた Se を用いた。アルゴングローブボックス内で、Se ペレット (Selenium pellets,  $\geq 99.99\%$ , High Purity Chemical Laboratory) 0.79 g (10 mmol) と TOP 10 mL をシンチレーションバイアルに入れ、完全に溶解するまで室温で攪拌した。これにより、1 M Se/TOP 溶液が得られた。最後に、S 前駆体について述べる。S 前駆体も Se 前駆体と同様の方法で調製したが、原料として硫黄ペレット (Sulfur pellets,  $\geq 99.99\%$ , Sigma-Aldrich) を用いた。

これらの前駆体の調製において、特に注意すべき点がいくつかある。まず、In 前駆体の調製では、真空下での加熱と乾燥のプロセスが重要である。これにより、不純物や水分を効果的に除去し、高品質な前駆体を得ることができる。P 前駆体の TMSP は空気に敏感であるため、アルゴン雰囲気下での取り扱いが必須である。Zn 前駆体の調製では、酢酸 Zn とオレイン酸の反応温度と時間を厳密に制御することで、均一なオレイン酸 Zn の形成を促進している。Se 前駆体の調製においては、Se の完全な溶解が重要であり、必要に応じて穏やかな加熱や超音波処理を行うこともある。これらの前駆体は、それぞれの反応性や安定性が異なるため、適切な保存方法も重要である。特に、P や Se の前駆体は空気や湿気に敏感であるため、厳密な不活性雰囲気下での保存が必要である。また、使用直前に調製することが望ましい場合もある。

以上の方法で調製された高品質な前駆体は、InP/ZnSe/ZnS 多層シェル構造 QD の合成における再現性と品質の向上に大きく貢献する。これらの前駆体を用いることで、後述する QD の合成プロセスにおいて、コアやシェルの形成を精密に制御することが可能となる。

### 2.2.2. ZnSe の膜厚を変化させた緑色発光 InP QD の合成と評価方法

緑色発光 InP QD における ZnSe 中間層の厚さの影響を調査するため、異なる厚さの ZnSe シェルを持つ InP/ZnSe QD を合成した。合成には、前項で説明した前駆体を用い、マイクロ波合成システム (Anton Paar MONOWAVE 400) を使用して精密な温度制御を行った。

まず、InP コア QD の合成から説明する。アルゴングローブボックス内で、0.1 M パルミチン酸 In (1.25 mL) 、0.1 M TMSP (0.688 mL) 、ODE (0.355 mL) 、および TOP (0.227 mL) を試験管内で混合した。この試験管をマイクロ波合成装置に設置し、室温から 287°C まで 7 分間で昇温し、その後 3 分間で室温まで冷却し、これにより InP コア QD が得られた。

次に、この InP コア QD 上に ZnSe シェルを形成した。ZnSe シェルの厚さを変化させるため、4 種類の異なる条件 (サンプル A, B, C, D) で合成を行った。サンプル A の合成手順を以下に示す。InP コア QD のコロイド溶液 (1.0 mL) に、0.4 M オレイン酸 Zn/TOA (0.011 mL) と ODE (1.0 mL) を加え、287°C で 10 分間加熱した。その後、1 M Se/TOP (0.0033 mL) を添加し、287°C で 15 分間加熱した。最後に、再び 0.4 M オレイン酸 Zn/TOA (0.011 mL) を加え、287°C で 10 分間加熱して ZnSe シェルを形成した。

サンプル B、C、D の合成では、Zn と Se の前駆体量を段階的に増加させた。具体的には、サンプル B ではオレイン酸 Zn/TOA を 0.033 mL、Se/TOP を 0.01 mL に増量した。サンプル C ではそれぞれ 0.1 mL と 0.03 mL、サンプル D では 0.3 mL と 0.09 mL に増量した。これにより、異なる厚さの ZnSe シェルを持つ InP/ZnSe QD を得た。

さらに、InP/ZnSe QD のコロイド溶液 (1.4 mL) に 0.4M オレイン酸 Zn/TOA (0.854 mL) と 1-ドデカンチオール (DDT,  $\geq 98.0\%$ , Tokyo Kasei Kogyo) (0.0427 mL) を加え、287°C で 30 分間加熱して ZnS シェルを形成した。常温まで冷却後、QD をアセトン (15 mL) で沈殿させ、6000 rpm で 5 分間遠心分離して回収した。遠心分離を 2 回行った試料は、シクロヘキサンの入ったバイアルに入れ、アルゴンを入れたグローブボックス内で保存した。

合成した QD の構造評価には、透過型電子顕微鏡 (TEM) と X 線回折 (XRD) を用いた。TEM 観察試料は、希釈した QD 溶液を炭素支持膜付き銅グリッド上に滴下して作製した。TEM 画像は JEOL JEM-2100 を用いて撮影し、粒子サイズとその分布は、画像から多数の粒子を測定して統計的に解析した。XRD 測定用試料は、QD 溶液をガラス基板上に滴下して作製した。XRD パターンは、Rigaku MiniFlex 600 X 線回折計 (Cu K $\alpha$  線、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) を用いて測定した。

光学特性の評価には、紫外可視吸収 (UV-Vis) 分光法と蛍光 (PL) 分光法を用いた。測定には日立ハイテクサイエンス F-7100 蛍光分光光度計を使用した。UV-Vis 吸収スペクトルから、QD のエネルギーギャップと粒子サイズの均一性を評価した。PL スペクトル測定では、励起波長 400 nm を用い、発光ピーク波長、FWHM、および発光強度を解析した。PLQY の測定には相対法を用いた。標準試料としてローダミン 6G (PLQY = 98%) を使用し、サンプルと標準試料の吸収値と積分蛍光強度から PLQY を算出した。さらに、時間分解 PL 測定を行い、蛍光寿命を評価した。励起光源として Nd:YAG パルスレーザー (355 nm、パルス幅 4 ns) を使用し、蛍光の減衰曲線を測定した。検出には分光器、光電子増倍管、安定化電源、およびオシロスコープを組み合わせたシステムを用いた。

これらの評価方法により、ZnSe シェルの厚さが緑色発光 InP QD の構造的特徴と光学特性に与える影響を総合的に分析した。特に、ZnSe シェル厚さと発光スペクトルの FWHM、PLQY、および蛍光寿命との関係に注目した。

## 2.3. ZnSe 中間シェル層の膜厚が材料学的特性に与える影響

### 2.3.1. 透過型電子顕微鏡による構造解析

InP/ZnSe/ZnS 多層シェル QD の構造を詳細に解析するため、ZnSe 中間層の厚さを変化させた 4 種類のサンプル (A, B, C, D) について TEM 観察を実施し、シェル厚さの制御が QD の構造に与える影響を調査した。まず、InP コア QD の TEM 画像を Figure 2-1 に示す。InP コアは粒状の形態を示し、平均粒径は  $2.9 \pm 0.7 \text{ nm}$  であった。粒径分布の解析結果 (Figure 2-2) から、最小粒径は 2.2 nm、最大粒径は 3.6 nm であり、標準偏差は 0.25 nm、変動係数は

0.084 であることが確認された。この結果は、比較的均一なサイズ分布を持つ InP コアが合成されたことを示している。

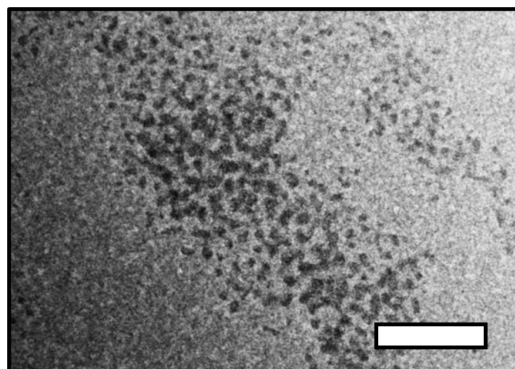


Figure 2-1. InP コアの TEM 画像。(白線のスケールバーは 40 nm を示す)

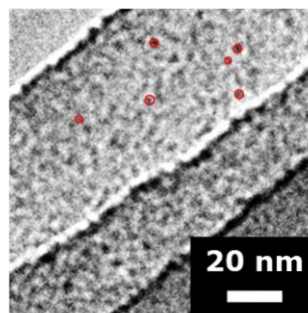
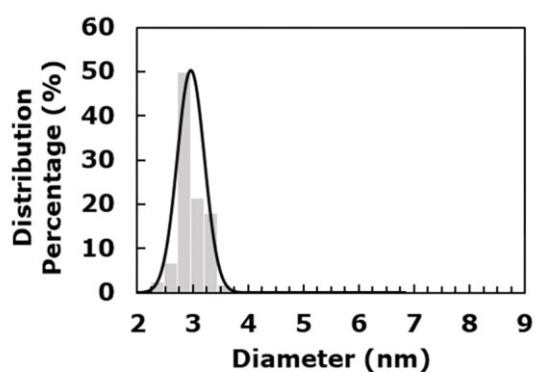


Figure 2-2. InP コア QD の粒径分布 (左図) と解析に用いた写真の例 (右図)。

次に、ZnSe シェルを形成した後のサンプル A, B, C, D について、それぞれの TEM 画像を Figure 2-3a~d に示す。各サンプルの粒径分布解析結果は、Figure 2-4a~d に詳細に示されている。サンプル A の平均粒径は  $4.1 \pm 0.9$  nm であり、ZnSe シェル形成により粒径が増加したことが確認された。サンプル B では平均粒径が  $5.6 \pm 1.4$  nm となり、さらにシェル厚さが増加している。サンプル C と D ではそれぞれ  $6.7 \pm 1.7$  nm、 $7.0 \pm 1.6$  nm まで粒径が増大した。

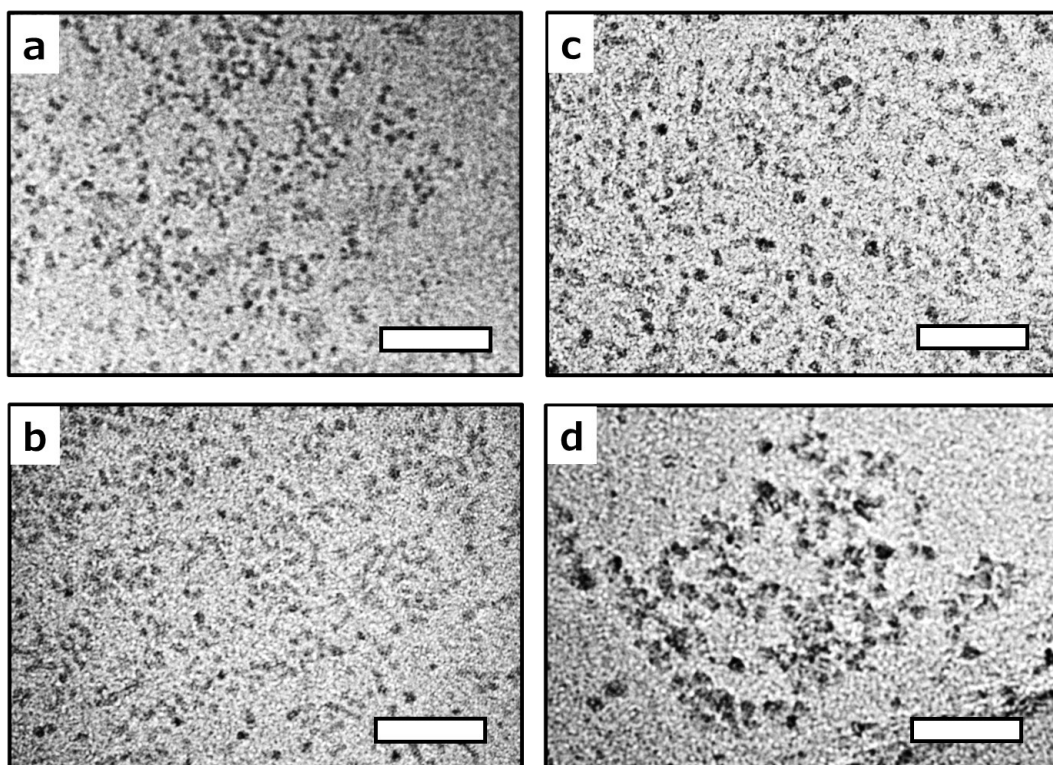


Figure 2-3. ZnSe 中間シェルの形成を行った後の、 (a) InP/ZnSe-A、 (b) InP/ZnSe-B、 (c) InP/ZnSe-C、 (d) InP/ZnSe-D QD の TEM 像。 (白線のスケールバーは 40 nm を示す)



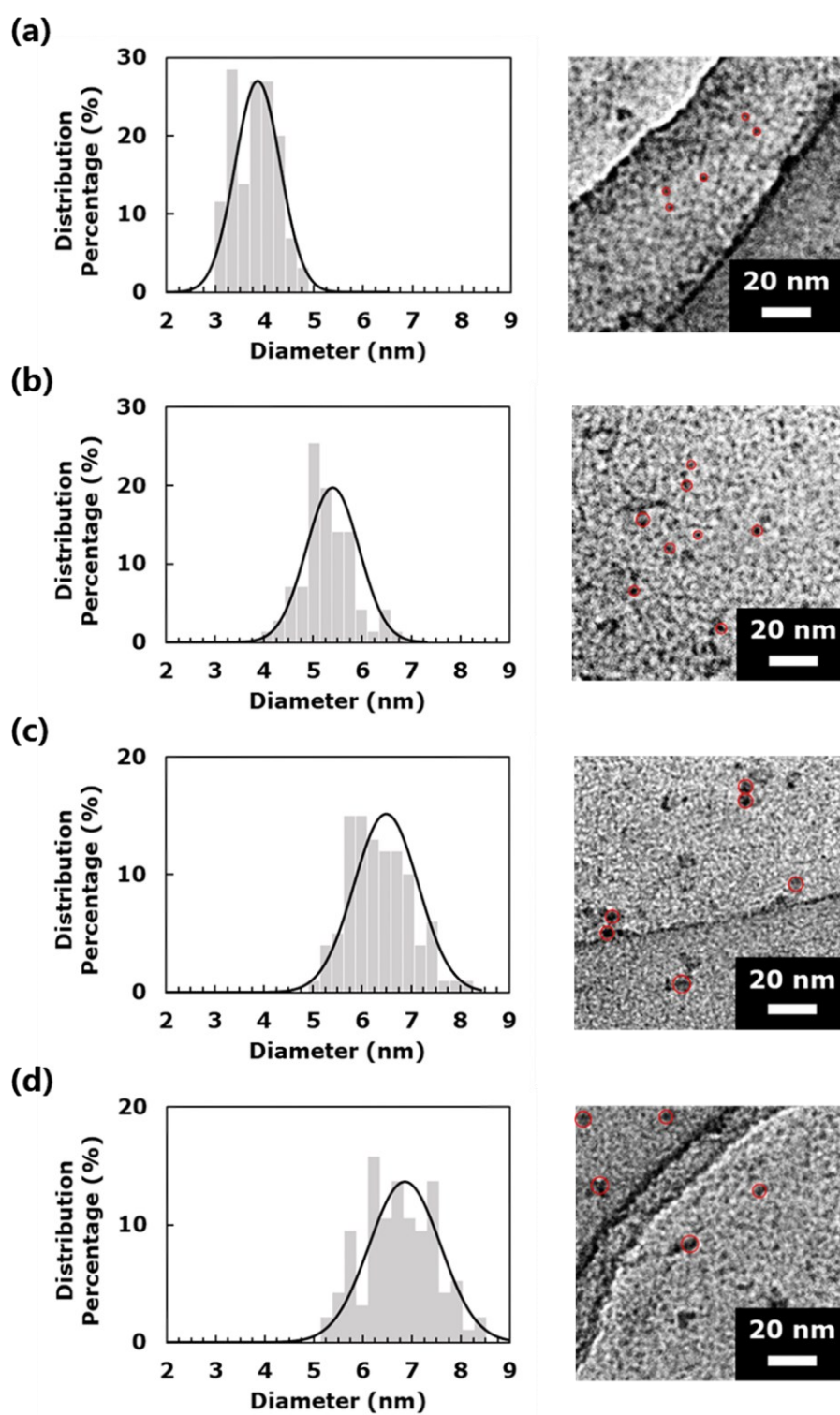


Figure 2-4. ZnSe 中間シェルの形成を行った後の、(a) InP/ZnSe-A、(b) InP/ZnSe-B、(c) InP/ZnSe-C、(d) InP/ZnSe-D QD の粒径分布 (左図) と解析に用いた写真の例 (右図)。

これらの結果から、ZnSe シェルの平均厚さを算出した。サンプル A, B, C, D のシェル厚さはそれぞれ 0.6 nm、1.2 nm、1.8 nm、2.0 nm と計算された。閃亜鉛鉱型 ZnSe のモノレイヤー厚さを約 0.283 nm とみなすと、これらはそれぞれ約 2 層、4 層、6 層、7 層に相当する。ただし、サンプル A に関しては粒径分布を考慮すると、モノレイヤー未満（実質的に ZnSe が形成されていない）部分も存在しうることに注意が必要である。Figure 2-5 に、前駆体投入量と ZnSe シェル厚さの関係を示す。前駆体量の増加に伴い、シェル厚さが系統的に増加していることが明確に示されている。

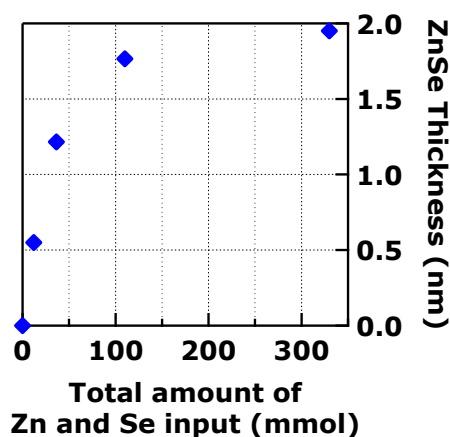


Figure 2-5. 前駆体投入量の変化に対する ZnSe 中間シェルの厚さ。

TEM 画像から、すべてのサンプルにおいて QD が粒状の形態を維持していることが確認された。これは、ZnSe シェルが InP コア上に均一に成長していることを示唆している。また、シェル厚さの増加に伴い、粒子間の凝集傾向がわずかに観察された。これは、粒子サイズの増大に伴う表面エネルギーの変化によるものと考えられる。

粒径分布の解析結果から、シェル厚さの増加に伴い、粒径分布の幅が若干広がる傾向が観察された。これは、シェル形成過程でのオストワルド熟成や粒子間の成長速度の差異によるものと推測される。しかしながら、すべてのサンプルにおいて、変動係数は 0.11 以下に抑えられており、比較的均一なサイズ分布が維持されていることが確認された。

以上の TEM 観察結果から、ZnSe 中間層の厚さを Zn と Se の投入量に対して精密に制御できていることが実証された。また、シェル厚さの増加に伴う粒子サイズの変化と分布の特性が明らかとなった。

### 2.3.2. X線回折測定による結晶構造評価

ZnSe 中間層の厚さが QD の結晶構造に与える影響を評価するため、X 線回折 (XRD) 測定を実施した。InP コアおよび ZnSe 中間層の厚さが異なる 4 種類の InP/ZnSe QD (サンプル A, B, C, D) について XRD パターンを測定し、結晶構造の変化を詳細に解析した。Figure 2-6 に、InP コアおよび InP/ZnSe A, B, C, D QD の XRD パターンを示す。すべてのサンプルにおいて、閃亜鉛鉱型構造に特徴的な 3 つの主要な回折ピークが観察された。これらのピークは、(111), (220), (311) 面からの回折に対応している。ZnSe 中間層の厚さが増加するにつれて、これらの回折ピークが高角度側にシフトする傾向が明確に観察された。このピークシフトは、QD の格子定数が InP から ZnSe の値に近づいていることを示している。InP と ZnSe の閃亜鉛鉱型構造の格子定数はそれぞれ 5.88 Å および 5.62 Å であることが知られている。ZnSe 中間層の厚さが増加するにつれて、QD 全体の平均格子定数が ZnSe の値に近づくため、回折ピークが高角度側にシフトする。さらに、InP コアの XRD パターンと比較して、ZnSe 中間層を形成した後のサンプルでは、回折ピークの相対強度比にもわずかな変化が見られた。これは、InP コアと ZnSe シェルの結晶構造の違いを反映していると推測される。

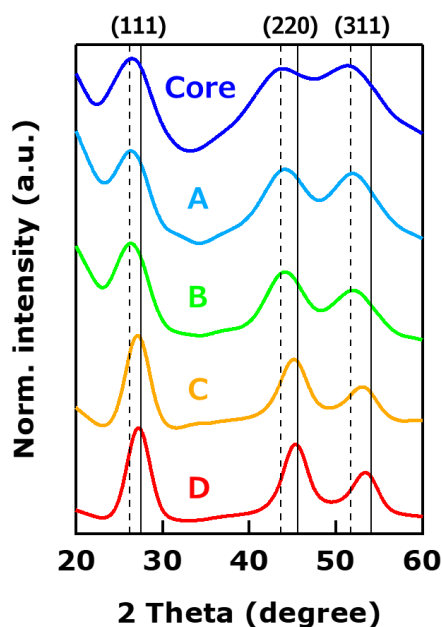


Figure 2-6. ZnSe 中間シェルの厚さを変化させた InP/ZnSe QD 試料の XRD パターン。

(黒い破線と実線はそれぞれバルク InP と ZnSe の回折角を示す)

XRD パターンのピークトップ位置から、Bragg の法則に基づいて計算した (311) 面の面間隔 ( $d$ ) の変化を Figure 2-7 に示す。ZnSe 中間層の厚さが増加するにつれて、面間隔が単調に減少していることが確認された。この結果は、ZnSe 中間層の形成によって QD の結晶構造が系統的に変化していることを明確に示している。また、ZnSe 中間層の厚さの増加に伴い、回折ピークの FWHM が狭くなる傾向も観察された。これは、QD の粒子サイズの増大を反映しており、TEM 観察で得られた粒子サイズとも一致する。以上の XRD 測定結果から、ZnSe 中間層の厚さ制御によって QD の結晶構造を調整できることが明らかとなった。この結果は、後述する光学特性の変化を理解する上で重要な基礎情報となる。

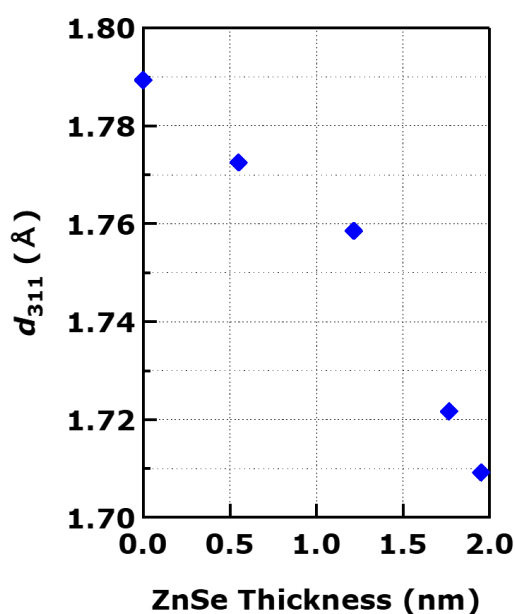


Figure 2-7. ピークトップの位置から計算した (311) の面間隔と ZnSe 中間シェル層の厚さの関係。

### 2.3.3. ZnSe 中間シェル層の膜厚制御に関する材料学的特性まとめ

TEM 観察と XRD 測定の結果を総合的に分析することで、ZnSe 中間層の厚さが InP/ZnSe QD の材料学的特性に与える影響を明らかにすることができた。本節では、これらの結果と考察について要約する。

TEM 観察結果から、ZnSe 中間層の厚さを 0.6 nm から 2.0 nm まで制御できることが確認された。全てのサンプルにおいて粒状の形態が維持されており、ZnSe シェルが InP コア上

に形成されていることが示された。

粒径分布の解析結果からは、ZnSe 中間層の厚さの増加に伴い、粒径分布の幅が広がる傾向が観察された。しかし、全てのサンプルにおいて変動係数が 0.11 以下に抑えられており、比較的均一なサイズ分布が維持されていることが確認された。

XRD 測定結果からは、ZnSe 中間層の厚さの増加に伴う結晶構造の系統的な変化が明らかとなった。回折ピークの高角度側へのシフトは、QD 全体の平均格子定数が InP から ZnSe の値に近づいていくことを示している。この変化は、InP コアから ZnSe シェルへの構造遷移を反映している。また、回折ピークの FWHM の減少は、粒子サイズの増大を反映しており、TEM 観察結果と一致している。

以上の材料学的特性の評価結果は、InP/ZnSe QD の構造設計に重要な情報を提供するものである。ただし、材料学的特性のみでは適切な構造を決定することはできず、後述する光学特性との関連を総合的に考慮していく必要がある。

## 2.4. ZnSe 中間シェル層の膜厚が光学的特性に与える影響

### 2.4.1. 吸収スペクトルの変化

ZnSe 中間層の厚さが QD の光学特性に与える影響を評価するため、まず UV-Vis 吸収スペクトル測定を行った。InP コアと InP/ZnSe および InP/ZnSe/ZnS QD サンプルの吸収スペクトルを測定し、ZnSe 中間層の厚さによる変化を詳細に解析した。InP/ZnSe QD サンプル A, B, C, D の UV-Vis 吸収スペクトルを Figure 2-8 に、InP/ZnSe/ZnS QD サンプル A, B, C, D の UV-Vis 吸収スペクトルを Figure 2-9 に示す。全てのサンプルにおいて、第一励起子遷移に対応する明確な吸収ピークが観察された。このピークは QD のバンドギャップエネルギーを反映しており、その位置と形状から重要な情報が得られる。

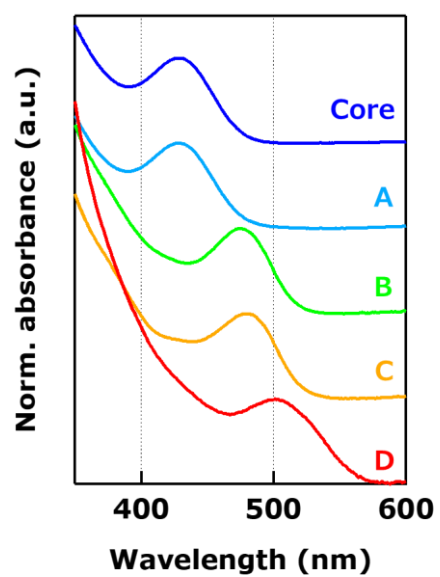


Figure 2-8. InP コアおよび ZnSe 中間シェルの厚さを変化させた InP/ZnSe QD サンプルの UV-Vis 吸収スペクトル。

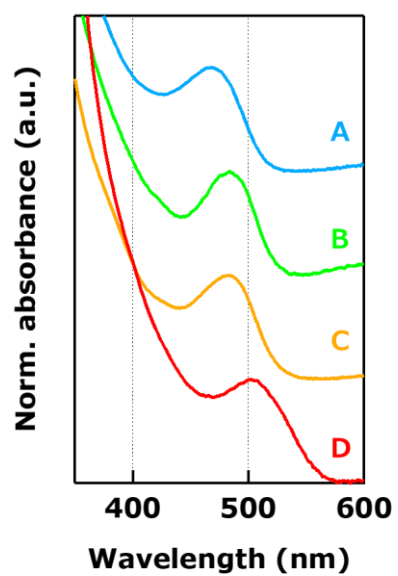


Figure 2-9. ZnSe 中間シェルの厚さを変化させた InP/ZnSe/ZnS QD サンプルの UV-Vis 吸収スペクトル。

ZnSe 中間層の厚さが増加するにつれて、吸収ピーク波長が長波長側にシフトする傾向が明確に観察された。具体的には、サンプル A の 468 nm からサンプル D の 502 nm まで、系統的な赤方偏移が確認された (Figure 2-10) 。この赤方偏移は、QD のエネルギーギャップが減少していることを示しており、ZnSe 中間層の厚さ増加に伴って電子の非局在化が進行していることを示唆している。

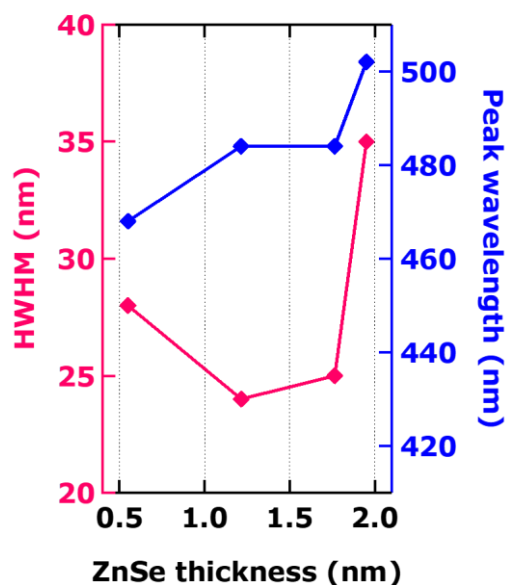


Figure 2-10. ZnSe 中間シェルの厚さと吸収ピーク波長および半値全幅の関係。

それぞれのサンプルの吸収スペクトルの HWHM (半値半幅) と吸収ピークの鋭さを示す Peak-to-Valley (P/V) 比も解析した (Table 2-1) 。P/V 比が高いほど、量子閉じ込めが効果的であること、表面欠陥が減少していること、キャリアの局在化が効率的であることが示唆され、これらはすべて高品質な QD の特徴といえる[55]。吸収ピークの鋭さは量子閉じ込めの程度に関連しており、例えば、ナノ結晶が小さいほど、エネルギー準位がより不連続になるため、よりシャープなスペクトルを示す[56]。サンプル B が最も狭い HWHM (24 nm) と最大の P/V 比 (1.74) を示した。これらの値は、サンプル B が最も均一なサイズ分布を持ち、高品質な QD 構造が形成されていることを示唆している。一方、サンプル D では、HWHM が 35 nm に広がり、P/V 比も 1.21 に低下した。これは、過剰な ZnSe 中間層の形成により、サイズ分布が広がり、QD の品質が低下していることを示唆している。

Table 2-1 各サンプルの紫外可視吸収分光データのまとめ

Sample	Avg. ZnSe Thickness [nm]	Abs. Peak Wavelength [nm]	Abs. HWHM [nm]	P/V Ratio
Core	0	430	27	1.51
InP/ZnSe-A	0.6	430	27	1.49
InP/ZnSe-B	1.2	475	25	1.69
InP/ZnSe-C	1.8	480	25	1.49
InP/ZnSe-D	2.0	501	27	1.23
InP/ZnSe-A/ZnS	0.6	468	28	1.36
InP/ZnSe-B/ZnS	1.2	484	24	1.74
InP/ZnSe-C/ZnS	1.8	484	25	1.46
InP/ZnSe-D/ZnS	2.0	502	35	1.21

また、全てのサンプルにおいて、ZnSe 中間シェル層の吸収に対応する約 400 nm 付近の吸収強度が増加していることが確認された。これは、ZnSe 中間層の形成を裏付ける結果である。これらの吸収スペクトルの変化は、ZnSe 中間層の厚さが QD の電子構造に大きな影響を与えていることを示している。特に、緑色発光領域 (500-550 nm) では、InP コアと ZnSe 中間層の伝導帯の下端のエネルギー準位が近接しているため、ZnSe 層の厚さ変化が電子の非局在化の度合いに直接影響を与えと考えられる。

#### 2.4.2. 発光スペクトルの半値全幅と発光波長

ZnSe 中間層の厚さが QD の発光特性に与える影響を評価するため、InP/ZnSe および InP/ZnSe/ZnS QD サンプルの PL スペクトルを測定し、詳細に解析した。InP/ZnSe QD のサンプルである InP/ZnSe-A, B, C, D の PL スペクトルを Figure 2-11 に、InP/ZnSe/ZnS QD サンプルである InP/ZnSe/ZnS-A, B, C, D の PL スペクトルを Figure 2-12 に示す。全てのサンプルにおいて、500-550 nm に発光ピークを有する緑色発光が観察された。



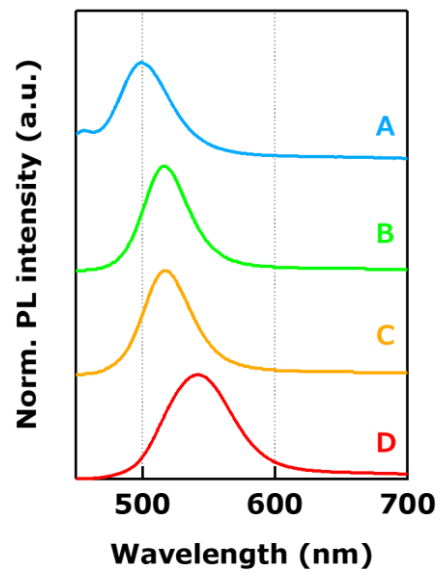


Figure 2-11. ZnSe 中間シェルの厚さを変化させた  
InP/ZnSe QD サンプルの PL スペクトル。

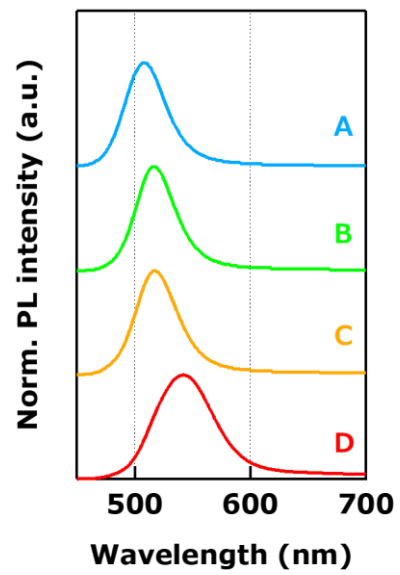


Figure 2-12. ZnSe 中間シェルの厚さを変化させた  
InP/ZnSe/ZnS QD サンプルの PL スペクトル。

ZnSe 中間層の厚さが増加するにつれて、発光ピーク波長が長波長側にシフトする傾向が明確に観察された (Figure 2-13)。具体的には、サンプル A の 508 nm からサンプル D の 542 nm まで、系統的な赤方偏移が確認された。この傾向は、先に述べた吸収スペクトルの変化と一致しており、ZnSe 中間層の厚さ増加に伴う QD のエネルギーギャップの減少を反映している。

特に注目すべきは、発光スペクトルの FWHM の変化である。FWHM は QD のサイズ分布や結晶品質を反映する重要なパラメータである。Table 2-2 に示すように、ZnSe 中間層の厚さによって FWHM が大きく変化することが明らかとなった。サンプル B が最も狭い FWHM (38 nm) を示し、最も優れた色純度を持つことが確認された。一方、サンプル A では FWHM が 42 nm とやや広がり、サンプル C と D ではさらに広がって、それぞれ 43 nm と 60 nm となった。特にサンプル D における FWHM の顕著な増大は、過剰な ZnSe 中間層の形成が発光特性の劣化をもたらすことを示唆している。これらの FWHM の変化は、ZnSe 中間層の厚さが QD の発光メカニズムに影響を与えていることを示している。

ZnSe 中間層が薄すぎる場合 (サンプル A)、InP コアと ZnS シェル間の格子不整合による界面欠陥が十分に緩和されず、これが発光スペクトルの広がりの一因となっていると考えられる。一方、ZnSe 中間層が厚すぎる場合 (サンプル C と D)、励起された電子が InP コアと ZnSe 層全体に非局在化することで、発光に寄与する領域が広がり、結果としてエネルギーギャップが減少すると推測される。特に、緑色発光領域では、InP コアと ZnSe 層の伝導帯の下端のエネルギー準位が近接しているため、この効果が顕著に現れやすいと考えられる。サンプル B における FWHM の最小化は、適度な厚さの ZnSe 中間層が、格子不整合の緩和と電子の閉じ込めの改善を同時に実現していることを示唆している。この結果は、緑色発光 InP QD における ZnSe 中間層の厚さ制御の重要性を明確に示すものである。発光ピーク波長のシフトと FWHM の変化の関係も興味深く、ZnSe 中間層の厚さが増加するにつれて、発光ピーク波長の赤方偏移が大きくなるだけでなく、FWHM も増大する傾向が観察された。これは、ZnSe 層の厚さの増加に伴い、QD 全体のサイズ分布が広がるとともに、個々の QD 内での電子の非局在化が進行することを示唆している。さらに、発光スペクトルの形状も変化している。サンプル A、B、C では比較対称的なガウス型の発光スペクトルが観察されたのに対し、サンプル D では長波長側にやや尾を引く非対称的な形状が見られた。これらの発光スペクトルの変化は、ZnSe 中間層の厚さが QD の光学特性に多面的な影響を与えていることを示している。

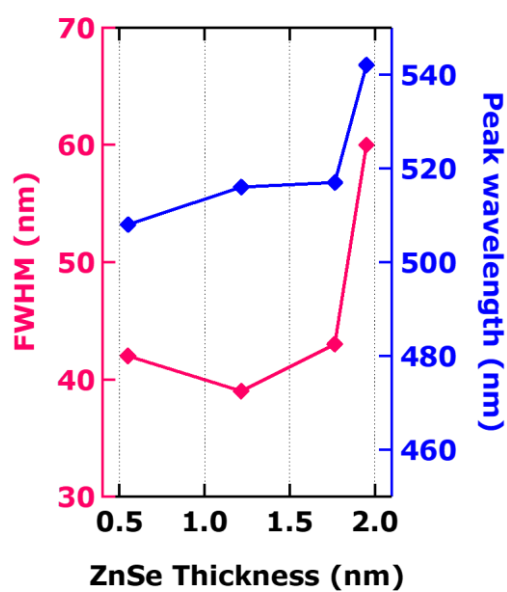


Figure 2-13. ZnSe 中間シェルの厚さと PL ピーク波長および FWHM の関係。

Table 2-2 各サンプルの PL スペクトルデータまとめ

Sample	Avg. ZnSe Thickness [nm]	PL Peak Wavelength [nm]	PL FWHM [nm]
InP/ZnSe-A	0.6	500	50
InP/ZnSe-B	1.2	511	38
InP/ZnSe-C	1.8	515	39
InP/ZnSe-D	2.0	542	60
InP/ZnSe-A/ZnS	0.6	508	42
InP/ZnSe-B/ZnS	1.2	516	39
InP/ZnSe-C/ZnS	1.8	517	43
InP/ZnSe-D/ZnS	2.0	542	60

#### 2.4.3. 量子収率の変化

QD の発光効率を定量的に評価するため、PLQY の測定を行った。PLQY は、吸収された光子に対する発光された光子の割合であり、QD の光学特性を評価する上で極めて重要なパ

ラメータである。ZnSe 中間層の厚さが PLQY に与える影響を詳細に調査した結果、ZnSe 中間層の厚さによって PLQY が大きく変化することが明らかとなった。サンプル B が最も高い PLQY (79%) を示し、最も効率的な発光特性を持つことが確認された。一方、サンプル A、C、D では、PLQY がそれぞれ 43%、56%、41%と低下した。

ZnSe 中間層が薄すぎる場合 (サンプル A)、InP コアと ZnS シェル間の格子不整合による界面欠陥が十分に緩和されず、これが非放射再結合中心として働き、PLQY の低下をもたらしていると推測される。一方、ZnSe 中間層が厚すぎる場合 (サンプル C と D)、励起された電子が InP コアと ZnSe 層全体に非局在化することで、界面欠陥との相互作用確率が増加し、結果として PLQY が低下すると推測される。特に、サンプル D における PLQY の顕著な低下は、約 2 nm の厚い ZnSe 中間層の形成が発光効率の劣化をもたらすことを明確に示している。

サンプル B における PLQY の最大化は、適度な厚さの ZnSe 中間層が、格子不整合の緩和と電子の閉じ込めの改善を同時に実現していることを示唆している。この結果は、緑色発光 InP QD における ZnSe 中間層の厚さ制御が、高効率発光を達成する上で極めて重要であることを明確に示すものである。

#### 2.4.4. 蛍光寿命の評価

QD の発光ダイナミクスをより深く理解するため、時間分解蛍光測定を行い、ZnSe 中間層の厚さが蛍光寿命に与える影響を評価した。蛍光寿命は、励起状態のキャリアの再結合過程に関する重要な情報を提供し、QD の光学特性を理解する上で不可欠なパラメータである。時間相関単一光子計数法により蛍光減衰曲線を測定した、InP/ZnSe/ZnS QD サンプル A, B, C, D の蛍光減衰曲線を Figure 2-14 に示す。

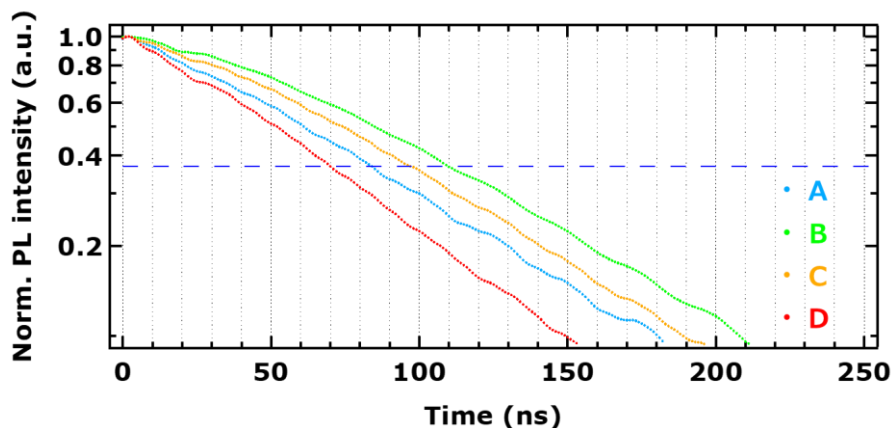


Figure 2-14. ZnSe 中間シェルの厚さを変化させた  
InP/ZnSe/ZnS QD サンプルの時間分解蛍光減衰曲線。  
(青色の破線は  $1/e$  の規格化 PL 強度を示し、  
この線と減衰曲線の交点が蛍光寿命を表す)

測定結果から、ZnSe 中間層の厚さが蛍光寿命に関連することが明らかとなった。具体的には、サンプル B が最も長い蛍光寿命 (110 ns) を示し、サンプル A、C、D ではそれぞれ 84 ns、97 ns、70 ns と短くなった。この傾向は、ZnSe 中間層の厚さが QD の発光特性において重要な役割を果たしていることを示している。特に、サンプル B における最長の蛍光寿命は、適度な厚さの ZnSe 中間層が非放射再結合過程を効果的に抑制した結果と考えられる。さらに、この結果は PLQY の測定結果とも一致しており、サンプル B が最も効率的な発光特性を示すことを裏付けている。

一方、ZnSe 中間層が薄すぎる場合 (サンプル A)、InP コアと ZnS シェル間の界面欠陥が十分に緩和されず、これらがキャリアトラップとして作用し、蛍光寿命が短縮されたと推測される。また、ZnSe 中間層が厚くなる (サンプル C と D) に伴い、励起された電子が InP コアと ZnSe 層全体に非局在化することで界面欠陥との相互作用が増加し、蛍光寿命が短縮したと考えられる。特に、サンプル D で顕著な寿命の短縮が観察されたことは、過剰な ZnSe 中間層が発光ダイナミクスに悪影響を及ぼす可能性があることを示している。

また、蛍光減衰曲線の形状も ZnSe 中間層の厚さに依存して変化し、サンプル B ではほぼ単一指数関数的な減衰が見られたのに対し、他のサンプルでは非指数関数的な挙動が観察された。この非指数関数的な挙動は、複数の再結合経路やエネルギー移動過程を示している可能性がある。これらの結果は、ZnSe 中間層の厚さ制御が InP/ZnSe/ZnS QD の発光特性を最適化するうえで極めて重要な設計要素であることを示唆している。

#### 2.4.5. ZnSe 中間シェル層の膜厚制御に関する光学的特性まとめ

本項では、ZnSe 中間層の厚さを変化させた InP/ZnSe/ZnS QD の光学的特性評価結果を総括し、適切な構造の特徴について考察する。ZnSe 中間層厚さに対する PL FWHM、PLQY、および蛍光寿命の変化を Figure 2-15 にまとめて示す。これらのデータから、ZnSe 中間層厚さが約 1.2 nm (サンプル B) の構造が、光学的特性において最も優れた性能を示すことが明確に示された。サンプル B は、最も狭い PL FWHM (38 nm)、最高の PLQY (79%)、および最長の蛍光寿命 (110 ns) を同時に達成した。この結果は、適切な厚さの ZnSe 中間層が、高い色純度と発光効率、そして優れた発光ダイナミクスを両立させる上で極めて重要であることを示している。一方、ZnSe 中間層が薄すぎる場合 (サンプル A)、InP コアと ZnS シェル間の格子不整合による界面欠陥が十分に緩和されず、これが光学特性の劣化をもたらしていると推測される。具体的には、PL FWHM の広がり (42 nm)、PLQY の低下 (43%)、および蛍光寿命の短縮 (84 ns) が観察された。ZnSe 中間層が厚すぎる場合 (サンプル C と D)、励起された電子が InP コアと ZnSe 層全体に非局在化することで、発光特性が悪化する傾向が見られた。特にサンプル D では、PL FWHM の顕著な増大 (60 nm)、PLQY の大幅な低下 (41%)、および蛍光寿命の著しい短縮 (70 ns) が確認された。

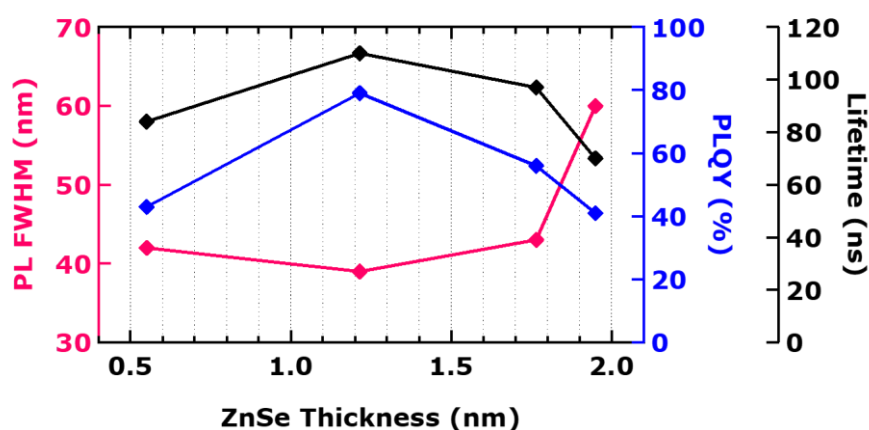


Figure 2-15. ZnSe 中間層厚さに対する PL FWHM、PLQY、および蛍光寿命の変化。

以上の結果から、緑色発光 InP QD においては、ZnSe 中間層の厚さ制御が光学特性を適切にする上で極めて重要であることが示された。適切な ZnSe 中間層厚さ (約 1.2 nm) では、以下のような効果が同時に達成されていると考えられる。

1. InP コアと ZnS シェル間の格子不整合の効果的な緩和
2. 励起キャリアの効率的な閉じ込め
3. 非放射再結合過程の抑制
4. サイズ分布の均一性の維持

また、吸収スペクトルの解析結果から、適切な構造 (サンプル B) では、最も狭い HWHM (24 nm) と最大の P/V 比 (1.74) が得られた。これは、均一なサイズ分布と高品質な QD 構造の形成を示唆している。さらに、発光ピーク波長の制御性も重要な観点である。ZnSe 中間層の厚さを変化させることで、発光波長を 508 nm から 542 nm まで系統的に制御できることが示された。この特性は、緑色発光領域での精密な波長制御が要求されるディスプレイ応用において特に有用である。以上の結果から、InP コアが完全に被覆され、かつ極力薄い ZnSe 中間層の膜厚が、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS QD において優れた光学特性を示すことが明らかとなった。InP コアに対する中間層の適切な膜厚の選択により、高い色純度、優れた発光効率、および良好な発光ダイナミクスを兼ね備えており、次世代ディスプレイや照明技術への応用に向けて極めて有望であると言える。

## 2.5. ZnSe 中間層の膜厚が光学特性に影響を及ぼすメカニズム

### 2.5.1. 格子歪みの緩和効果と界面欠陥の低減効果

InP/ZnSe/ZnS QD における ZnSe 中間シェルの主要な役割の一つは、InP コアと ZnS シェル間の格子不整合を緩和することである。本項では、ZnSe 中間層の厚さが格子歪みの緩和に与える効果について、実験結果と理論的考察を交えて詳細に論じる。

InP と ZnS の格子定数はそれぞれ 5.88 Å および 5.42 Å であり、約 7.7% の大きな格子不整合が存在する。一方、ZnSe の格子定数は 5.67 Å であり、InP との格子不整合は約 3.6%、ZnS との格子不整合は約 4.4% である。したがって、ZnSe 中間層の導入により、InP コアと ZnS シェル間の急激な格子定数の変化を緩和することが可能となる。XRD 測定結果は、この格子歪みの緩和効果を明確に示している。Figure 2-6 に示した XRD パターンにおいて、ZnSe 中間層の厚さが増加するにつれて、回折ピークが徐々に高角度側にシフトする傾向が観察された。これは、QD 全体の平均格子定数が InP から ZnSe の値に近づいていくことを示している。(311) 面の面間隔の変化を観察すると、ZnSe 中間層が薄い場合 (サンプル A)、面間隔は InP のバルク値に近いが、ZnSe 層が厚くなるにつれて面間隔が単調に減少し、ZnSe のバルク値に近づいていく (Figure 2-7)。この結果は、ZnSe 層が厚くなることで、全体的な組成比において ZnSe の割合が増加していることを定量的に示している。

光学特性の結果は、ZnSe 中間層の厚さが格子歪みの緩和と界面欠陥の低減に大きな影響を与えることを示している。サンプル A (ZnSe 層厚さ 0.6 nm) では、PLQY が 43% と比較的 low、これは薄すぎる ZnSe 層が格子不整合を十分に緩和できず、界面欠陥を効果的に低減できていないことを示唆している。一方、サンプル B (ZnSe 層厚さ 1.2 nm) では、PLQY が 79% まで向上した。この顕著な改善は、適切な厚さの ZnSe 層が格子歪みを効果的に緩和し、界面欠陥を大幅に低減していることを示している。これらの効果は、蛍光寿命測定の結果からも裏付けられる。サンプル B は最長の蛍光寿命 (110 ns) を示し、これは非放射再結合過程が最も抑制されていることを意味する。一方、サンプル A の蛍光寿命は 84 ns と短く、界面欠陥による非放射再結合の影響が大きいことを示唆している。

しかし、ZnSe 層が厚くなると (サンプル C と D)、新たな問題が生じる。厚すぎる ZnSe 層は、自身の格子欠陥や表面欠陥、格子不整合を増加させる可能性がある。実際、サンプル D では PLQY が 41% まで低下し、蛍光寿命も 70 ns に短縮した。これは、ZnSe 層が新たな欠陥源となっていることや、コア/シェル界面において双方向的な歪みを引き起こしていることを示唆している。

理論的には、臨界膜厚の概念を用いて、理想的な ZnSe 層の厚さを説明することができる。ZnSe 層の厚さが臨界膜厚以下の場合、格子歪みは主に ZnSe 層内で吸収され、InP コアへの影響は最小限に抑えられる。一方、臨界膜厚を超えると、ZnSe 層内に転位が形成され始め、これが新たな非放射再結合中心となる可能性がある。Matthews-Blakeslee モデルに基づく臨界膜厚の概念を用いて考察すると、ダブルヘテロ構造の臨界膜厚は、以下の関係式で表される[65]。

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{1}{1+\nu} \left( \ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (6)$$

ここで、 $h_c$  はダブルヘテロ構造の臨界膜厚、 $b$  はバーガースベクトルの大きさ、 $f$  は格子不整合度、 $\nu$  はポアソン比である。ZnSe の結晶構造は閃亜鉛鉱型なのでバーガースベクトルの大きさは  $4.007\text{\AA}$ 、InP 上の ZnSe の格子不整合度は  $-0.03422$  であり、ZnSe のポアソン比は  $0.28$  である。これらを代入して  $h_c$  を求めると、ダブルヘテロ構造の臨界膜厚は約  $3.2\text{ nm}$  となる。このモデルでは、単一のエピタキシャル層の場合、臨界膜厚は多層膜の場合の  $1/4$  になると述べられており、その場合の臨界膜厚は約  $0.8\text{ nm}$  となる。また、このモデルは実験値よりもやや小さな値を導くことが知られている。

本研究で得られた ZnSe 層膜厚 (約  $1.2\text{ nm}$ ) はこの臨界膜厚付近であり、実験的に得られた適切な膜厚が、コアの完全被覆を実現しつつ転位形成の抑制を最小限に抑えるという、二つの要件のバランスにより決定されていることを示唆している。一方で、赤色発光領域など



条件によっては 3 nm 以上のシェル厚を形成しても特性が劣化しない報告もあり[24]、この点は臨界膜厚モデルが理想化された条件下での目安であることを示唆する。以上の考察から、ZnSe 中間層の適切な膜厚が、格子歪みの緩和と界面欠陥の低減において極めて重要であることが明らかとなった。この知見は、高性能 InP 系 QD の設計指針として、界面制御の重要性を強調するものである。

## 2.5.2. 電子の非局在化と発光特性への影響

ZnSe 中間層の厚さ制御が InP/ZnSe/ZnS QD の発光特性に与える影響を理解する上で、電子の非局在化は極めて重要な概念である。本節では、ZnSe 中間層の厚さ変化に伴う電子の非局在化と、それが発光特性にもたらす影響について詳細に考察する。

得られた実験結果は、以下のようなメカニズムで説明できる。ZnSe 中間層が薄い場合 (サンプル A)、電子は主に InP コア内に閉じ込められているが、界面での格子不整合による欠陥が存在するため、発光効率に悪影響を与える。ZnSe 層の厚さが適度な場合 (サンプル B)、電子の波動関数は InP コアと ZnSe 層の一部に広がり、効果的な閉じ込めと欠陥の低減が両立される。これにより、狭い FWHM と高い PLQY が実現される。一方、ZnSe 層が厚すぎる場合 (サンプル C と D)、電子の波動関数は InP コアと ZnSe 層全体に大きく広がる。この過度な非局在化により、以下のような問題が生じる：

1. 電子と正孔の波動関数の重なりが減少し、発光再結合確率が低下する。
2. 電子が InP/ZnSe 界面の欠陥と相互作用する確率が増加し、非放射再結合が促進される。

これらの効果は、サンプル C と D における PLQY の低下 (56%と 41%) と蛍光寿命の短縮 (97 ns と 70 ns) として観察された。また、電子の非局在化は、QD のサイズ依存性にも影響を与える。過度に厚い ZnSe 層では、電子の閉じ込め効果が弱まり、発光波長のサイズ依存性が減少する。

ZnSe 中間層の厚さが QD の電子構造と発光特性に与える影響の概念図を Figure 2-16 に示す。この図は、ZnSe 中間層の厚さに対する第一励起状態における電子の波動関数の二乗 (波形) と、アライメント図からなり、ZnSe 中間層の厚さによる QD の電子構造の変化を明確に示している。なお、同図は各構造における電子状態の違いを分かりやすく示すための概念図であり、シェル層の厚さは模式的に描かれている。不十分な ZnSe 層 (左) では、InP と ZnS 間の格子不整合により欠陥が増加する。ZnSe 層の空白部分は、コアが ZnSe で完全に覆われていないことを示す。一方、ZnSe 層が厚い場合 (右)、励起電子は InP コアだけでなく ZnSe まで非局在化する。ZnSe 層が薄すぎる場合、InP コアと ZnS シェル間の格子不整合に

より多くの欠陥が生じ、これが非発光再結合中心として機能する。一方、ZnSe 層が厚い場合、励起電子が InP コアと ZnSe 層全体に広く分布し、電子の閉じ込め効果が弱まる。過度な非局在化は、発光効率の低下や発光波長の制御性の悪化につながる可能性がある。以上の考察から、ZnSe 中間層の厚さ制御による InP コアへの電子の閉じ込めが、InP/ZnSe/ZnS QD の高性能化において極めて重要であることが明らかとなった。

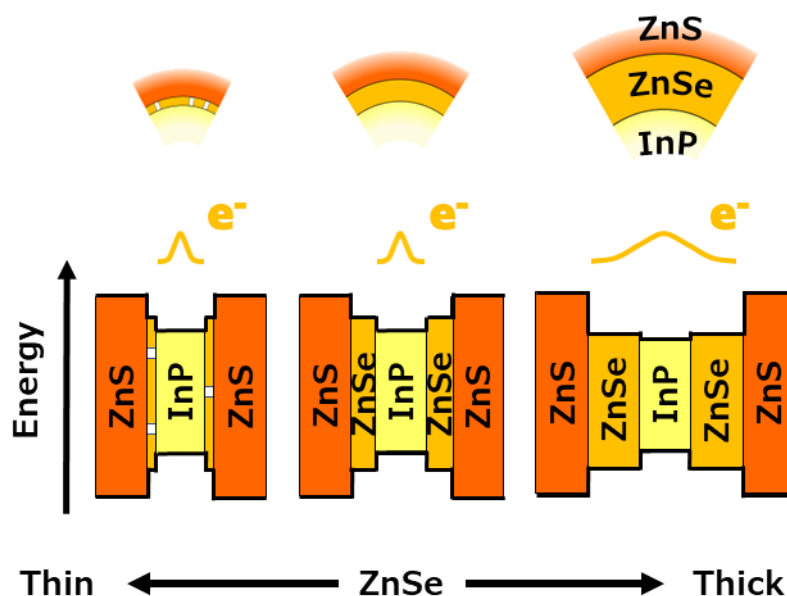


Figure 2-16. ZnSe 中間層の厚さの効果を示す概念図。

(図中のシェル層の厚さは模式的に描かれており、実際の膜厚とは対応していない)

## 2.6. 本章のまとめと今後の課題

本章では、InP/ZnSe/ZnS 多層シェル構造 QD の改善に関する研究成果を詳細に検討した。特に、本研究の新規性として、緑色発光領域における ZnSe 中間層の厚さ制御が QD の光学特性と構造特性に与える影響に焦点を当てた。

主な研究成果として、ZnSe 中間層の厚さを 0.6 nm から 2.0 nm まで制御し、その影響を系統的に評価した。TEM 観察と XRD 測定により、ZnSe 中間層の厚さ増加に伴う粒子サイズの変化と結晶構造の変化を明らかにした。光学特性評価においては、ZnSe 中間層厚さ約 1.2 nm (サンプル B) の構造が最も優れた性能を示すことを見出した。具体的には、最も狭い PL FWHM (38 nm)、最高の PLQY (79%)、および最長の蛍光寿命 (110 ns) を同時に達成した。

また、ZnSe 中間層の厚さ制御により、発光波長を 508 nm から 542 nm まで系統的に制御できることを示した。さらに、格子歪みの緩和、電子の非局在化、界面欠陥の低減効果について詳細に考察し、ZnSe 中間層が光学特性に影響を及ぼすメカニズムを明らかにした。

これらの結果は、InP 系 QD の高性能化において、ZnSe 中間層の厚さ制御が極めて重要な役割を果たすことを示している。特に、緑色発光領域では、InP コアと ZnSe 層の伝導帯の下端のエネルギー準位が近接しているため、ZnSe 層の厚さが電子の閉じ込めと非局在化のバランスに大きく影響することが明らかとなった。本研究の成果は、低環境負荷な高性能発光材料としての InP 系 QD の可能性を示すものであり、次世代ディスプレイや照明技術への応用に向けて重要な知見を提供している。

しかしながら、いくつかの課題も残されている。まず、青色発光 InP QD の開発が挙げられる。本研究では主に緑色発光領域に焦点を当てたが、青色発光に適したシェル構造の設計や新たな材料系の探索が必要となる。次に、実用化に向けた高温・高湿度環境下での長期安定性の向上が重要である。シェル構造の改善に加え、表面修飾技術の改善も求められる。

さらに、工業的な生産に向けて、均一性と再現性の高い大量合成プロセスの開発が必要である。また、本研究で達成した PLQY (79%) は、既存の CdSe 系 QD と比較してまだ改善の余地がある。加えて、電子の非局在化が発光特性に与える影響について、より詳細な理論的・実験的研究が求められる。

今後の研究方向性としては、第一原理計算などの計算科学の活用や、新規シェル材料の探索、in situ 観察技術の開発などが重要となる。これらの課題に取り組むことで、InP 系 QD の性能をさらに向上させ、低環境負荷な高性能発光材料として実用化への道を開くことが期待される。本研究で得られた知見は、この目標達成に向けた重要な基盤となるものである。

## 第3章 緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおける

### Mn ドープによるコア/シェル界面の改善

#### 3.1. 緒言

##### 3.1.1. Mn ドーピングの目的と期待される効果

InP/ZnSe/ZnS QD の光学特性向上において、ZnSe/ZnS シェル層への Mn ドーピングは、新たな可能性を開く手法として開発した。Mn ドーピングの主な目的は、シェル層のエネルギー構造を制御し、コア/シェル界面の格子整合性を改善することにある。ZnSe および ZnS シェルに Mn をドープすると、シェル材料のバンドギャップを拡大し、InP コアとの格子不整合を緩和することが期待される。具体的には、MnSe および MnS は、それぞれ 3.4 eV および 3.8 eV という、ZnSe (2.7 eV) や ZnS (3.7 eV) よりも広いバンドギャップを有している。このため、Mn ドープによりシェル層のバンドギャップが拡大し、InP コアとシェル間のバンドオフセットが増大する。これにより、励起キャリアのコア内での閉じ込めが強化され、波動関数の漏れ出しが抑制されると推測される[66]。また、閃亜鉛鉱構造の MnSe および MnS は、それぞれ 5.90 Å および 5.59 Å の格子定数を持ち、InP (5.87 Å) に近い値を示す。一方、ZnSe および ZnS の格子定数は 5.67 Å および 5.43 Å であり、InP との格子不整合が大きい。したがって、ZnSe および ZnS シェルへの Mn ドーピングにより、InP コアとシェル間の格子不整合を緩和し、界面歪みを低減することが期待される。これらの効果により、コア/シェル界面における格子歪みが緩和され、界面欠陥の形成が抑制されると考えられる。界面欠陥は非放射再結合中心として作用するため、その低減は QD の発光効率向上に直結する。さらに、シェル層のバンドギャップ拡大により、励起キャリアのシェル層への漏れ出しが抑制され、より効果的な量子閉じ込めが実現されると期待される[63]。Mn ドーピングによるこれらの効果は、特に緑色発光領域の InP QD において重要である。緑色発光領域では、InP コアと ZnSe シェルのエネルギーギャップが近接しており、電子の非局在化が問題となっていた。Mn ドーピングにより、シェル層のバンドギャップを適切に制御することで、この問題を軽減し、高効率な緑色発光 InP QD の実現が期待される。

MnSe と MnS の結晶構造と電子状態は、InP QD のシェル材料としての機能を理解する上で重要である。MnSe と MnS は、通常、岩塩構造 (立方晶系) をとるが、閃亜鉛鉱構造 (立方晶系) も形成可能である。本研究で用いるシェル材料としては、ZnSe や ZnS と同様の閃

亜鉛鉱構造が望ましい。閃亜鉛鉱構造の MnSe と MnS は準安定構造であり、バルク状態では自発的に形成されにくい。しかし、InP コア上にエピタキシャル成長させることで、閃亜鉛鉱構造を安定化させることが可能である。これは、InP コアが閃亜鉛鉱構造を持ち、そのテンプレート効果によって MnSe や MnS の結晶成長が制御されるためである[66]。

### 3.1.2. 先行研究におけるドーピングの効果

Mn ドーピングは、半導体材料の光学的・電子的特性を制御する手法として、長年研究されてきた。特に、II-VI 族半導体への Mn ドーピングは、発光デバイスや磁気光学デバイスの開発において重要な役割を果たしてきた。本節では、まず ZnSe および ZnS 薄膜への Mn ドーピングに関する研究を概観し、その後 QD への Mn ドーピングの研究へと展開する。ZnSe:Mn 薄膜に関する初期の研究として、Gunshor らの報告が挙げられる[67]。彼らは、分子線エピタキシー法を用いて ZnSe:Mn 薄膜を成長させ、その光学特性を調査した。Mn ドーピングにより、ZnSe 薄膜に新たな発光帯が出現することを示した。この研究は、Mn ドーピングがワイドギャップ半導体の機能性向上に有効であることを示した点で重要である。ZnS:Mn 薄膜に関しては、Ghosh らの研究が注目される[68]。彼らは、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて ZnS:Mn 薄膜を作製し、その電界放出特性を調査した。その過程において、Mn ドーピングにより、ZnS 薄膜の発光効率が大幅に向上し、さらに発光色が黄橙色に変化することを報告した。この研究は、Mn ドーピングが薄膜エレクトロルミネッセンスデバイスの性能向上に有効であることを示した点で重要である。これらの薄膜への Mn ドーピングの研究は、後の QD への Mn ドーピングの研究の基礎となった。

QD への Mn ドーピングは、その光学的・電子的特性を制御する手法として、これまで多くの研究者によって探究されてきた。特に、II-VI 族半導体 QD への Mn ドーピングに関する研究が盛んに行われており、その知見は本研究における InP 系 QD への Mn ドーピングの基礎となっている。II-VI 族半導体 QD への Mn ドーピングに関する先駆的な研究として、Bhargava らの報告が挙げられる[69]。彼らは、ZnS:Mn<sup>2+</sup>ナノ結晶において、バルク材料と比較して著しく高い発光効率と短い発光寿命を観測した。これは、量子閉じ込め効果によって Mn<sup>2+</sup>イオンの d-d 遷移が部分的に許容されるようになったためと解釈された。この研究は、Mn ドーピングが QD の光学特性に劇的な影響を与える可能性を示した点で重要である。その後、Mikulec らは、CdSe QD への Mn ドーピングに成功し、その電子構造と光学特性を詳細に調査した[70]。彼らは、Mn ドーピングによって QD のエネルギー構造が変調されることを明らかにした。ZnSe QD への Mn ドーピングに関しては、Nishimura らの研究が注目される[71]。彼らは、Mn ドープ量によって発光色を青色から橙色まで制御可能であることを

示した。これは、ZnSe のバンド端発光と  $\text{Mn}^{2+}$  の  $4\text{T}_1 \rightarrow 6\text{A}_1$  遷移による発光の相対的な寄与が、Mn ドープ量によって変化するためである。この研究は、Mn ドーピングが QD の発光波長制御に有効であることを示した点で重要である。InP 系 QD への Mn ドーピングに関しては、これまで報告例が限られていた。Zhang らは、InP/ZnS QD への Mn ドーピングを試み、 $\text{Mn}^{2+}$  イオンが ZnS シェルに優先的に取り込まれることを示した[72]。彼らは、Mn ドーピングにより PLQY が向上することを報告した。

半導体 QD へのドーピングは、その光学的・電子的特性を制御する有効な手法として、近年急速に発展している研究分野である。本節では、InP 系 QD 以外の半導体材料系におけるドーピング効果に関する最新の研究成果をレビューし、本研究で得られた知見と比較考察する。

CdSe 系 QD は、長年にわたり QD 研究の中心的存在であり、ドーピングに関する研究も最も進んでいる。Mikulec らの先駆的な研究以来、様々な遷移金属元素のドーピングが試みられてきた[70]。最近の研究では、Cu ドーピングによる CdSe QD の発光特性制御が注目を集めている。Wageh らは、CdSe:Cu QD において、Cu イオンが形成する深い準位を介した発光により、近赤外領域での高効率発光が可能であることを報告した[73]。この現象は、光通信分野などの光電子デバイスへの応用可能性を示唆している。

PbS 系 QD では、近赤外領域での発光特性を活かした太陽電池応用に向けて、ドーピング研究が進められている。Saha らは、PbS QD への Bi ドーピングにより、キャリア濃度を精密に制御し、太陽電池の光電変換効率を向上させることに成功した[74]。この研究は、ドーピングが QD の電子構造だけでなく、デバイス性能にも直接的な影響を与えることを示している。

近年注目を集めているペロブスカイト QD においても、ドーピング研究が活発に行われている。Xu らは、 $\text{CsPbCl}_3$  ペロブスカイト QD への  $\text{Mn}^{2+}$  ドーピングにより、青色から橙色までの広範囲な発光波長制御が可能であることを示した[75]。

InP QD における Mn ドーピングの効果を、他の半導体 QD 系におけるドーピングの事例と比較することで、本研究のアプローチの独自性と有効性が明らかになる。II-VI 族 QD やペロブスカイト QD では、主にコア層へのドーピングが行われ、発光中心の形成や電子構造の制御に活用されている。一方、本研究では、InP QD のコア/シェル界面の欠陥という課題に着目し、シェル層への Mn ドーピングによる界面制御を試みた。この戦略は、InP 系 QD 特有の問題を解決するための新しいアプローチである。

## 3.2. Mn ドープ InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S 量子ドットの合成

### 3.2.1. 前駆体の調製方法

Mn ドープ InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の合成には、高純度かつ適切な反応性を持つ前駆体の調製が不可欠である。本研究では、In、P、Zn、マンガン、Se、S の 6 種類の元素を含む前駆体を用いた。In、P、Zn、Se、S の前駆体の調製は、第 2 章の 2.3.1 節で述べた方法に従った。

マンガン前駆体は、Mn ドープオレイン酸 Zn/TOA 溶液として調製した。試薬として、酢酸 Zn (Zinc acetate,  $\geq 99.99\%$ , Sigma-Aldrich) と酢酸 Mn (Manganese acetate,  $\geq 99.99\%$ , Sigma-Aldrich)、オレイン酸 (Oleic acid,  $\geq 95.0\%$ , Kanto Chemical) を使用した。10%Mn ドープ Zn 前駆体の場合、酢酸 Zn 0.33 g (1.8 mmol) 、酢酸マンガン(0.035 g (0.20 mmol) 、オレイン酸 1.1 g (4.0 mmol) をシンチレーションバイアルで混合した。このバイアルを窒素雰囲気下で 200°C まで加熱し、1 時間保持した。その後、アルゴングローブボックス内で脱気済みの TOA を加え、0.4 M 10%Mn ドープオレイン酸 Zn/TOA 溶液を調製した。20%Mn ドープ Zn 前駆体も同様の方法で調製したが、酢酸 Zn と酢酸マンガンの量をそれぞれ 0.29 g (1.6 mmol) と 0.069 g (0.40 mmol) に調整した。

以上の方法で調製された前駆体は、Mn ドープ InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の合成における再現性と品質の向上に大きく貢献する。これらの前駆体を用いることで、コアやシェルの形成を精密に制御し、目的とする光学特性を持つ QD を合成することが可能となる。

### 3.2.2. Mn ドープ量子ドットの合成と評価方法

Mn ドープ InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の合成は、まず InP コアを合成し、次に Zn(Mn)Se シェルを形成し、最後に Zn(Mn)S シェルを成長させるという、3 段階のプロセスで行った。各段階の詳細な合成方法と、得られた QD の評価方法について以下に説明する。

InP コアの合成には、マイクロ波合成システム (Anton Paar MONOWAVE 400) を使用した。アルゴングローブボックス内で、0.1 M パルミチン酸 In (1.25 mL) 、0.1 M TMSP (0.688 mL) 、ODE (0.355 mL) 、および TOP (0.227 mL) を試験管内で混合した。この試験管をマイクロ波合成装置に設置し、室温から 287°C まで 7 分間で昇温し、その後 3 分間で室温まで冷却した。これにより、粒径約 2.5 nm の InP コア QD が得られた。

次に、中間シェルとなる Zn(Mn)Se の形成を行った。Mn 供給比を変化させるため、5 種類の異なる条件 (Mn 供給比 0, 5, 10, 15, 20%) で合成を行った。ここでは 10%Mn ドープの場合

合を例に説明する。InP コア QD のコロイド溶液 (1.0 mL) に、0.4 M 10%Mn ドープオレイン酸 Zn/TOA (0.021 mL) と ODE (1.0 mL) を加え、287°C で 10 分間加熱した。その後、1 M Se/TOP (0.0033 mL) を添加し、287°C で 15 分間加熱した。このプロセスをもう一度繰り返し、Zn(Mn)Se シェルを形成した。最後に、最外殻シェルとなる Zn(Mn)S の形成を行った。同じ Mn 供給比 (この例では 10%) を維持したまま、Zn(Mn)Se/InP QD 溶液に、0.4 M 10%Mn ドープオレイン酸 Zn/TOA (0.168 mL) と 1 M S/TOP (0.025 mL) を加え、280°C で 30 分間加熱した。その後、さらに 1 M S/TOP (0.025 mL) を添加し、280°C で 60 分間加熱して Zn(Mn)S シェルを完成させた。

合成後の精製は以下のように行った。反応溶液を室温まで冷却し、15 mL のアセトンを加えて QD を沈殿させた。6000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、上澄み液を除去した。この洗浄プロセスを 2 回繰り返した後、得られた QD をシクロヘキサンに分散させ、アルゴン雰囲気下で保存した。

合成した Mn ドープ QD の評価は、以下の方法で行った。構造評価には、TEM と XRD を用いた。TEM 観察用試料は、希釈した QD 溶液を炭素支持膜付き 170 メッシュモリブデングリッド上に滴下して作製した。TEM 画像は JEOL JEM-2100 を用いて撮影し、粒子サイズとその分布は、画像から多数の粒子を測定して統計的に解析した。XRD 測定用試料は、QD 溶液をガラス基板上に滴下して作製した。XRD パターンは、Rigaku MiniFlex 600 X 線回折計 (Cu K $\alpha$  線、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) を用いて測定した。元素組成分析には、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を用いた。EDX 測定は、TEM 観察と同時に行い、Mn ドープ量と元素分布を評価した。加えて、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) を用いた。ICP-AES 測定は、QD サンプルを硝酸で分解した後、高周波誘導結合プラズマを用いて元素固有の発光を測定することで行った。

光学特性の評価には、紫外可視吸収 (UV-Vis) 分光法と蛍光 (PL) 分光法を用いた。これらは第 2 章と同様の方法で行った。時間分解 PL 測定では、励起光源として FOLS-12 パルス LD ライトソース (401 nm、パルス幅 500 ps FWHM) を使用し、蛍光の減衰曲線を測定した。検出には浜松ホトニクス的高速可視ストリークカメラ C5680-21 および Princeton Instruments back-illuminated cooled CCD camera PIXIS1024B を用いた。

これらの評価方法により、Mn 供給比が InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の構造的特徴と光学特性に与える影響を総合的に分析した。



### 3.3. Mn ドーピング濃度と材料学的評価

#### 3.3.1. 透過型電子顕微鏡による構造解析

InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の構造を詳細に解析するため、TEM 観察を行った。TEM による高分解能観察は、QD のサイズ、形状、および結晶構造に関する重要な情報を提供する。本研究では、Mn 供給比を変化させた 5 種類のサンプル (Mn 供給比 0, 5, 10, 15, 20%) について TEM 観察を実施し、Mn 供給比が QD の構造に与える影響を調査した。TEM 観察の結果、合成されたすべての QD が粒状の形態を示すことが確認された (Figure 3-1)。全サンプルの平均粒径は約 6.6 nm であり、Mn 供給比による顕著な差は観察されなかった。粒径分布の解析結果 (Figure 3-2) から、粒径分布 (標準偏差: S.D.) は Mn 供給比にかかわらずほぼ一定であることが明らかとなった。この結果は、Mn の添加が粒子成長の均一性に大きな影響を与えないことを示している。

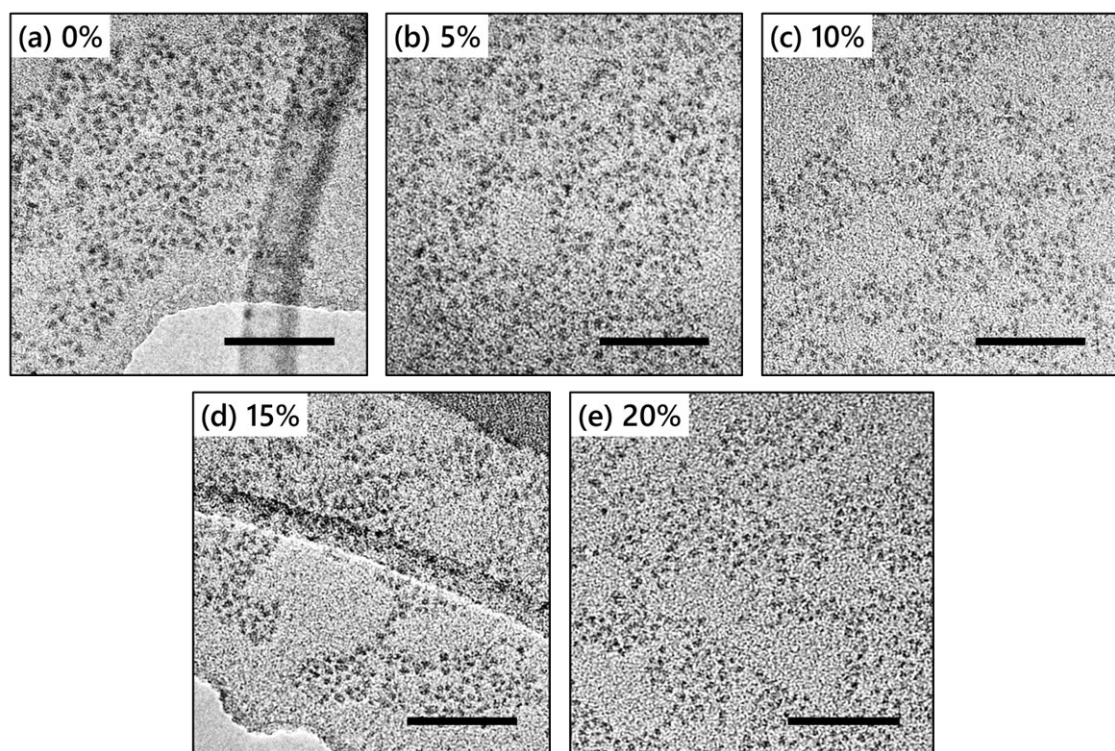


Figure 3-1. Mn 供給比 (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20% の InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の TEM 画像。(スケールバーは 50 nm を示す)

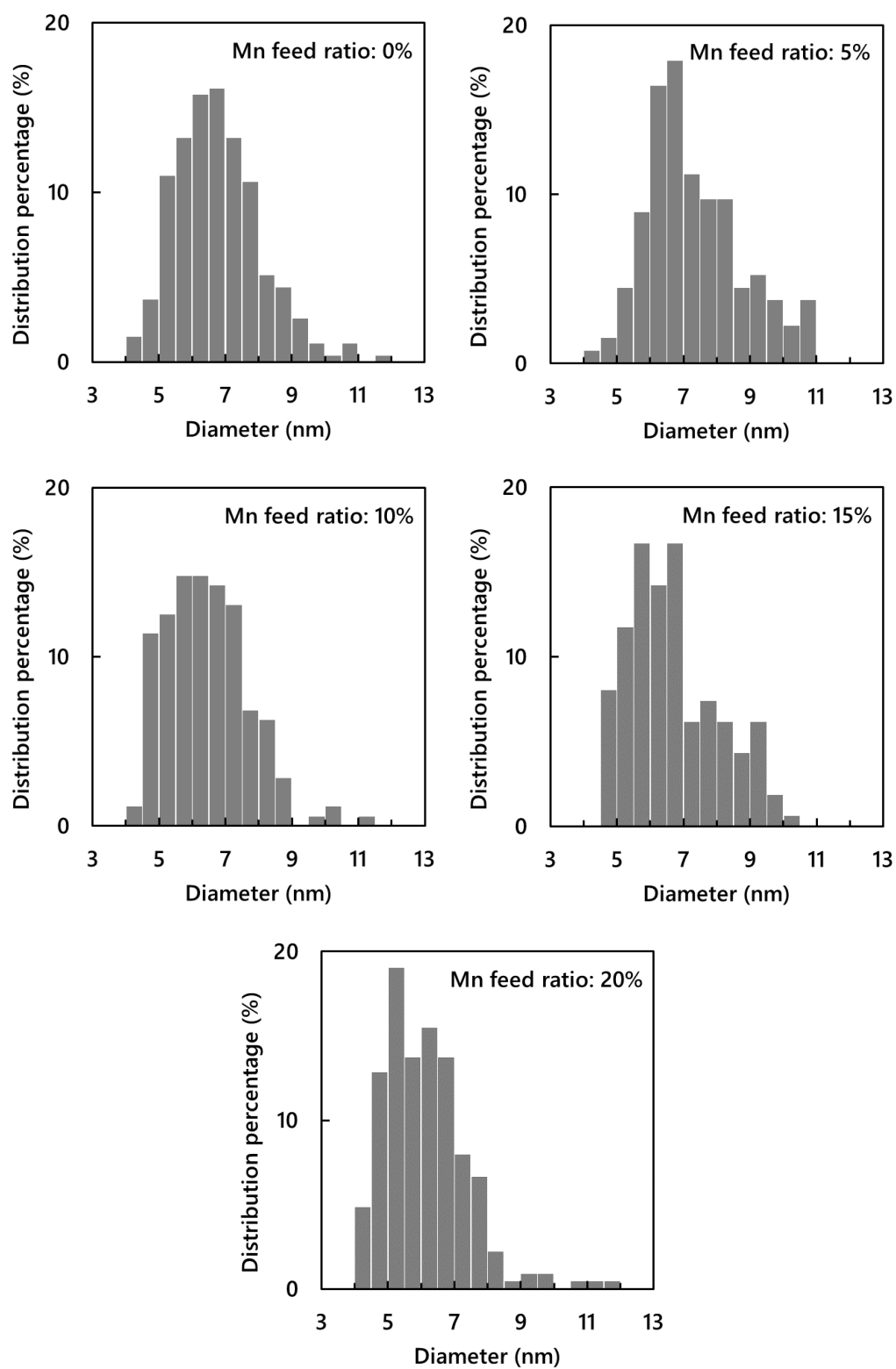


Figure 3-2. 各 Mn 供給比率の TEM 分析から得られた粒度分布ヒストグラム。

詳細な粒径分布解析により、Mn 供給比に応じて平均粒径には変化が見られることが明らかとなった (Table 3-1) 。Mn 供給比 0%のサンプルの平均粒径は 6.8 nm であったのに対し、Mn 供給比 5%では 7.3 nm と増加が見られた。これは、Mn ドーピングによるシェル格子の膨張効果によるものと推測される。しかし、Mn 供給比が増加するにつれて平均粒径は徐々に減少し、Mn 供給比 20%では 6.1 nm となった。この傾向は、Mn 供給比 0%と 20%の間で約 10%の粒径減少を示している。粒径減少のメカニズムとして、以下のような仮説が考えられる。Mn は酸素との電気陰性度の差が大きいため、前駆体のオレイン酸配位子の酸素原子と Zn よりも強い結合を形成すると考えられる。そのため、Mn 供給比が高いほど、シェル合成反応中のカチオンラジカル濃度が低下し、シェルの成長速度が遅くなると推測される。

Table 3-1 TEM 画像から得られた QD の粒径解析結果

Mn feed ratio [%]	Number of particles	Mean [nm]	Min. [nm]	Max. [nm]	S.D. [nm]
0	273	6.8	4.1	11.9	1.3
5	134	7.3	4.4	10.9	1.4
10	176	6.4	4.2	11.2	1.2
15	162	6.8	4.5	10.5	1.4
20	226	6.1	4.1	11.8	1.2

また、すべてのサンプルにおいて、粒径の最小値は約 4 nm、最大値は約 11-12 nm の範囲内であった。これらの TEM 観察結果から、Mn ドーピングが QD の全体的な形態や結晶性に大きな影響を与えないことが明らかとなった。しかし、Mn 供給比の増加に伴う平均粒径の微小な変化が確認された。これらの構造的特徴は、後述する光学特性との相関を理解する上で重要な基礎情報となる。

### 3.3.2. 元素組成分析

InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD 内の Mn 分布と組成を定量的に評価するため、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) および誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) を実施した。ICP-AES は試料を溶解して分析するため、高い定量性と精度が期待できる。一方、TEM-EDX は透過型電子顕微鏡を用いた局所的な組成分析であり、試料中の特定の領域やナノスケール

での組成を主に反映する。これらの分析手法を組み合わせることで、個々の QD の元素組成と全体的な元素比率を高い精度で調査することが可能となった。

まず、TEM-EDX 分析の結果について述べる。Figure 3-3 に Mn 供給比 0%、10%、20%の QD の TEM-EDX スペクトルを示す。これらのスペクトルは、Zn の K $\alpha$  ピーク強度で規格化されている。Mn 供給比の増加に伴い、Mn の K $\alpha$  ピーク強度が明確に増加していることが観察された。この結果は、合成過程で Mn が QD 内に取り込まれていることを示している。

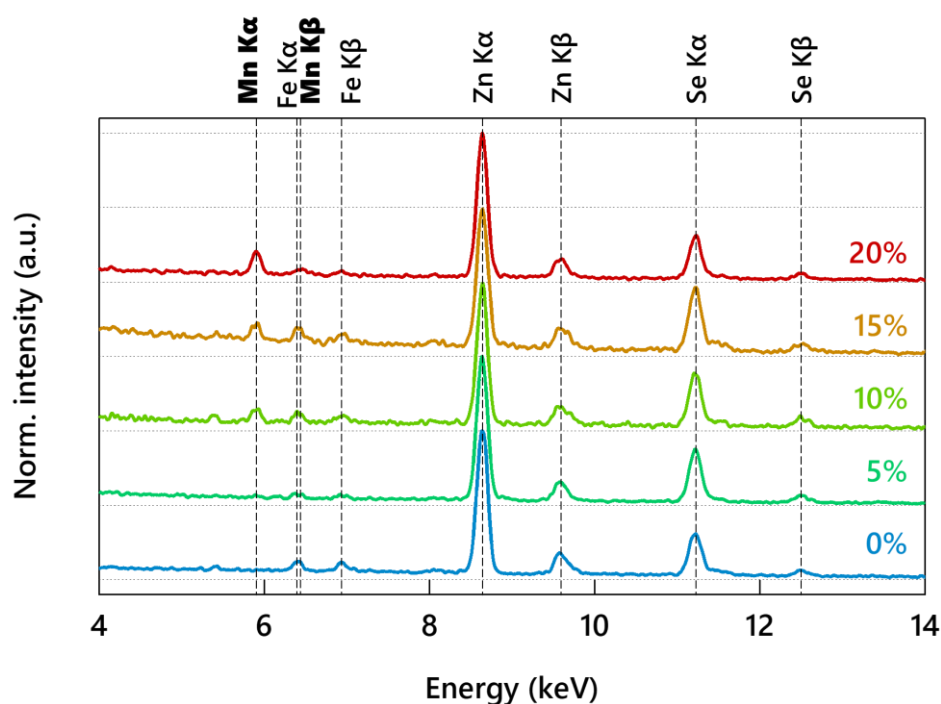


Figure 3-3. Mn 供給比 0%、10%、20%の QD の TEM-EDX スペクトル。  
(Zn の K $\alpha$  ピークで規格化)

TEM-EDX スペクトルの定量分析結果を Table 3-2 に示す。Mn 供給比 10%のサンプルでは、実際の Mn 含有量は Zn に対して約 8%であることが明らかとなった。一方、Mn 供給比 20%のサンプルでは、Mn 含有量は約 12%であった。TEM-EDX スペクトルから算出したシェルの比率 (カチオン比:  $(\text{Zn}+\text{Mn})/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Mn})$ ) は、Mn 供給比 0%、10%、20%でそれぞれ 0.90、0.83、0.76 であった。この結果は、コアサイズが一定であると仮定すると、Mn 供給比の増加に伴いシェル厚さが減少していることを示唆している。これは、前節の TEM 観察で得られた全体的な粒子サイズの減少傾向とも一致している。In、Zn、Mn の相対的な組成比の変化も注目になる。Mn 供給比の増加に伴い、In の相対的な割合が増加する傾向が

見られた。具体的には、Mn 供給比 0%、10%、20%での In 比率はそれぞれ 10.2 mol%、17.2 mol%、23.7 mol%であった。Zn の比率は同じ順で 89.8 mol%、76.1 mol%、66.8 mol%と減少し、Mn の比率は検出限界以下 (N/D) 、6.7 mol%、9.5 mol%と増加した。

Table 3-2. TEM-EDX 分析により得られた Mn 供給比 0, 5, 10, 15, 20%の QD の元素組成

Mn feed ratio [%]	In ratio [mol%]	Zn ratio [mol%]	Mn ratio [mol%]
0	10.2	89.8	N/D
5	16.2	82.4	1.4
10	17.2	76.1	6.7
15	23.5	69.1	7.4
20	23.7	66.8	9.5

次に、ICP-AES 分析の結果について述べる。ICP-AES は、サンプル全体の元素組成を高い精度で測定できる手法である。Table 3-3 に示すように、ICP-AES 分析の結果は EDX 分析の傾向を裏付けるものとなった。具体的には、Mn 供給比 0%、10%、20%のサンプルにおける Mn 含有量は、それぞれ検出限界以下、5.5 mol%、13.2 mol%であった。これらの傾向は EDX で得られた結果と良く一致しており、我々のドーピング戦略の有効性を確認するものである。

Table 3-3. ICP-AES 分析により得られた Mn 供給比 0, 5, 10, 15, 20%の QD の元素組成

Mn feed ratio [%]	In ratio [mol%]	Zn ratio [mol%]	Mn ratio [mol%]
0	22.1	77.9	N/D
5	23.9	74.4	1.7
10	25.0	69.5	5.5
15	23.9	67.5	8.6
20	27.3	59.5	13.2

これらの TEM-EDX および ICP-AES 分析結果分析結果から、以下の重要な知見が得られ

た。(1) Mn は確実に QD 内に取り込まれており、その量は Mn 供給比に応じて制御可能である。(2) Mn の実際の取り込み効率は供給比よりも低く、高濃度になるほどその傾向が顕著である。(3) Mn ドーピングはシェルの成長を抑制する効果があり、結果としてシェル厚さの減少につながる。これらの知見は、Mn ドーピングが QD の構造と組成に与える影響を理解する上で重要であり、後述する光学特性との相関を考察する際の基礎となる。

### 3.3.3. X 線回折測定による結晶構造評価

Mn ドーピングがシェルの結晶構造に与える影響を評価するため、X 線回折 (XRD) 測定を実施した。InP コアおよび Mn 供給比の異なる 5 種類の InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD (Mn 供給比 0%, 5%, 10%, 15%, 20%) について XRD パターンを測定し、結晶構造の変化を詳細に解析した。InP コアおよび InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の XRD パターンを Figure 3-4 に示す。すべてのサンプルにおいて、閃亜鉛鉱型構造に特徴的な 3 つの主要な回折ピークが観察された。これらのピークは、(111), (220), (311) 面からの回折に対応している。

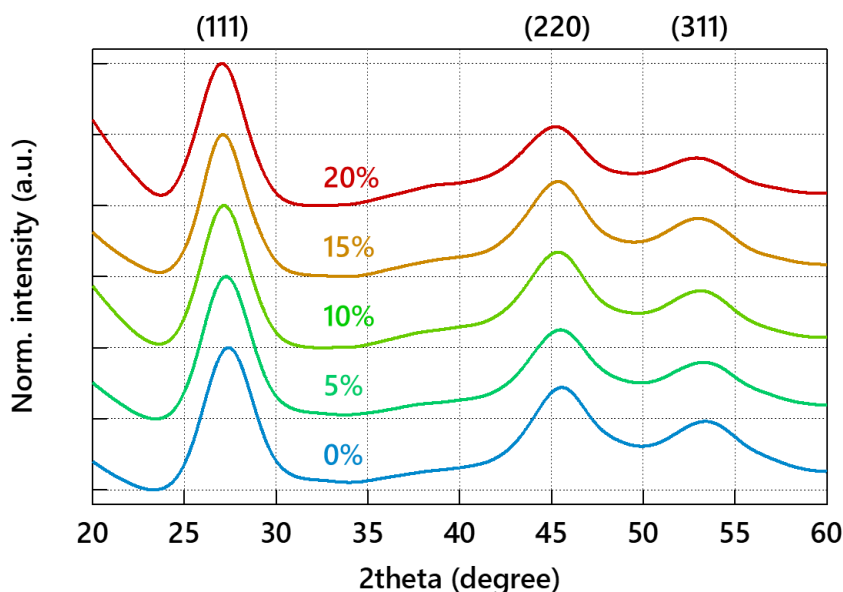


Figure 3-4. Mn 供給比を変化させた  
InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD サンプルの XRD パターン。

Mn 供給比の増加に伴い、これらの回折ピークが低角度側にシフトする傾向が明確に観察された (Table 3-4)。これは、QD の格子定数が InP から Zn(Mn)Se および Zn(Mn)S の値に近

づいていることを示している。 $\text{Mn}^{2+}$ イオン (イオン半径  $0.83 \text{ \AA}$ ) が  $\text{Zn}^{2+}$ イオン (イオン半径  $0.74 \text{ \AA}$ ) サイトに置換されることで、シェルの結晶格子が膨張したものと考えられる。これにより、シェルの格子定数が  $\text{InP}$  コアの格子定数 ( $5.87 \text{ \AA}$ ) に近づき、コア/シェル界面の格子不整合が緩和されることが期待される。回折ピークの位置から計算した (111), (220), (311) 面の面間隔 ( $d$ ) の変化を Figure 3-5 に示す。 $\text{Mn}$  供給比の増加に伴い、面間隔が単調に増加していることが確認された。この結果は、 $\text{Mn}$  ドーピングによってシェルの結晶構造が系統的に変化していることを明確に示している。さらに、回折ピークの FWHM の変化も注目に値する (Figure 3-6)。FWHM は、 $\text{Mn}$  供給比 10%または 15%で最小となり、その後再び増加する傾向が観察された。この結果は、適度な  $\text{Mn}$  ドーピングが QD の結晶性を向上させる一方で、過剰なドーピングは結晶性の低下をもたらす可能性があることを示唆している。具体的には、 $\text{Mn}$  供給比が 0%から 5%に増加すると、(111), (220), (311) ピークの FWHM はそれぞれ  $3.17^\circ$ から  $3.06^\circ$ 、 $5.22^\circ$ から  $5.03^\circ$ 、 $6.44^\circ$ から  $6.06^\circ$ へと減少した。 $\text{Mn}$  供給比 10%では、FWHM はさらに減少し、それぞれ  $2.96^\circ$ 、 $4.65^\circ$ 、 $5.14^\circ$ となった。しかし、 $\text{Mn}$  供給比 20%では、FWHM は再び増加し、それぞれ  $2.99^\circ$ 、 $5.22^\circ$ 、 $5.88^\circ$ となった。

Table 3-4 各  $\text{Mn}$  供給比における詳細な XRD データ

Mn feed ratio [%]	(111) peak position [degree]	(111) FWHM [degree]	(220) peak position [degree]	(220) FWHM [degree]	(311) peak position [degree]	(311) FWHM [degree]
0	27.40	3.17	45.57	5.22	53.40	6.44
5	27.28	3.06	45.50	5.03	53.30	6.06
10	27.16	2.96	45.36	4.65	53.14	5.14
15	27.10	2.80	45.36	4.62	53.13	5.42
20	27.04	2.99	45.22	5.22	52.92	5.88

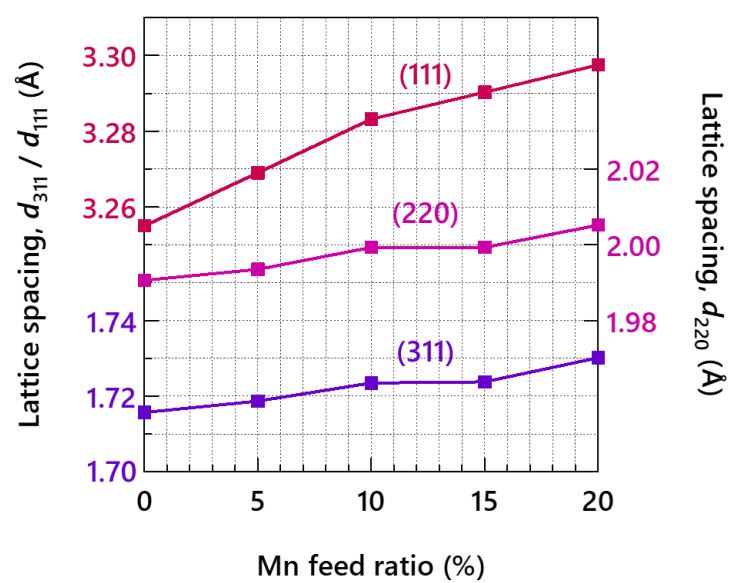


Figure 3-5. InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD サンプルの  
Mn 供給比と面間隔の関係。

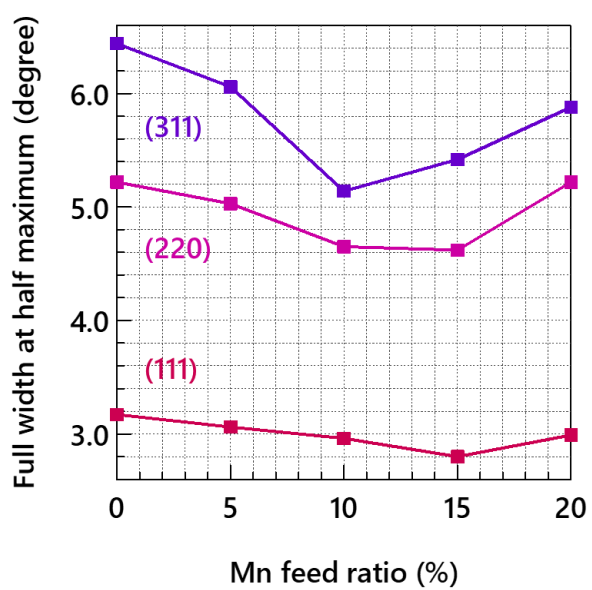


Figure 3-6. InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD サンプルの  
Mn 供給比と各ピークの FWHM の関係。



これらの結果から、Mn ドーピングがシェルの結晶構造に与える影響について、以下の知見が得られた。(1) Mn ドーピングにより、シェルの格子定数が増加し、InP コアとの格子不整合が緩和される。(2) 適度な Mn ドーピング (供給比 10-15%程度) で QD の結晶性が最も向上する。(3) 過剰な Mn ドーピングは、結晶性の低下をもたらす可能性がある。これらの知見は、Mn ドーピングによるシェル構造を適切に検討することが、InP QD の光学特性向上に重要な役割を果たすことを示唆している。特に、コア/シェル界面の格子不整合の緩和は、界面欠陥の低減につながり、発光効率の向上に寄与すると考えられる。一方で、過剰な Mn ドーピングは結晶性の低下を招く可能性があるため、適切なドーピング濃度の制御が重要であることが明らかとなった。

### 3.3.4. 格子定数の変化とコア/シェル界面の歪み緩和

XRD 測定から得られた結果を基に、Mn ドーピングがシェルの格子定数に与える影響と、それに伴うコア/シェル界面の歪み緩和について考察を行った。はじめに、InP コアと Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S シェルは界面近傍で多少の歪みが生じる可能性はあるものの、全体としてはそれぞれ独立した格子定数を保つ結晶領域であると仮定した。また、コアとシェルに含まれる物質量は体積に比例し、単純に加算できると近似した。さらに、QD のサイズ差や各サンプルに含まれる閃亜鉛鉱構造化合物の原子散乱因子の違いが、回折ピーク位置（すなわち格子定数の最頻値）に及ぼす影響はごく小さいとみなし、無視している。

これらの仮定に基づき、以下の関係式を導いた。

$$V_{QD} \cdot a_{QD} = V_{shell} \cdot a_{shell} + V_{core} \cdot a_{core} \quad (5)$$

ここで、 $V$  と  $a$  はそれぞれ QD、シェル、コアの体積と格子定数を表す。 $V_{core}$  はコアの UV-Vis 吸収スペクトル (Figure 3-7) と文献値の比較から直径 2.5 nm の球として計算し[12]、 $V_{QD}$  は TEM 画像から得られた各サンプルの直径を用いて計算した。 $V_{shell}$  は  $V_{QD}$  と  $V_{core}$  の差として求めた。さらに、 $a_{core}$  は 5.87 Å に固定し、 $a_{QD}$  は XRD データから計算した。これにより、未知のシェル格子定数  $a_{shell}$  が求められる。この解析により、Mn ドーピング量の増減がシェルの格子定数をどの程度変化させ、結果としてコア/シェル界面の歪み緩和にどのような影響を及ぼすかを定量的に議論できるようになった。

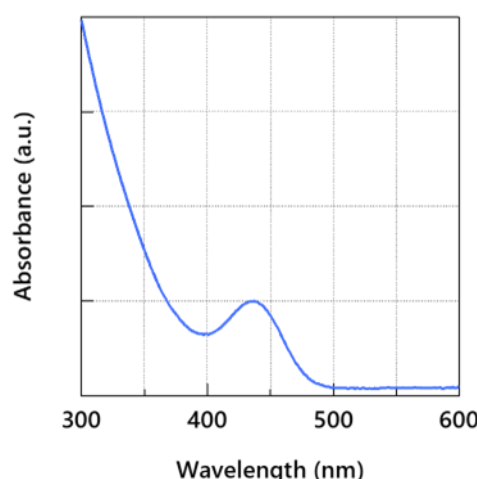


Figure 3-7. InP コア QD の UV-Vis 吸収スペクトル。

この簡略化されたモデルを用いて、Mn 供給比に対するシェルの格子定数の変化傾向を推定した結果、ほぼ線形的な増加が観察された (Figure 3-8)。具体的には、Mn 供給比 0%から 20%の範囲で、シェルの推定格子定数は約 5.64 Å から約 5.74 Å まで増加した。この増加は、 $\text{Mn}^{2+}$ イオン (イオン半径 0.83 Å) が  $\text{Zn}^{2+}$ イオン (イオン半径 0.74 Å) サイトに置換されることによる格子膨張効果と整合している。このシェルの格子定数の増加は、InP コア (格子定数 5.87 Å) とシェル間の格子不整合の緩和につながると推測される。格子不整合の緩和は、コア/シェル界面での歪みを軽減し、界面欠陥の形成を抑制する効果があると期待される。実際、XRD ピークの FWHM が Mn 供給比 10-15%付近で最小となる観察結果は、この格子不整合の緩和効果を裏付けるものと解釈できる。一方で、Mn 供給比が 20%を超えると、FWHM が再び増加する傾向が見られた。これは、過剰な Mn ドーピングが新たな格子歪みや欠陥を導入している可能性を示唆している。Mn イオンの過剰な導入は、局所的な格子歪みを引き起こし、結晶性の低下につながると考えられる。以上の考察から、Mn ドーピングによるシェルの格子定数制御は、コア/シェル界面の歪み緩和に有効であることが明らかとなった。特に、適度な Mn 供給比 (10-15%程度) では、InP コアとシェル間の格子不整合が効果的に緩和され、QD 全体の結晶性が向上すると推測される。この結果は、Mn ドーピングが単にシェルの組成を変えるだけでなく、コア/シェル界面の構造を改善する上で重要な役割を果たすことを示している。

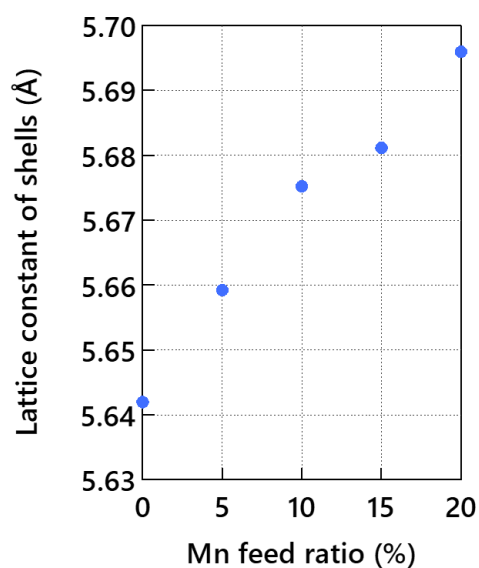


Figure 3-8. 各 Mn 供給比率におけるシェルの格子定数の変化。

### 3.4. Mn ドーピング濃度と光学特性の関係

#### 3.4.1. 吸収スペクトルの変化

Mn ドーピング濃度が QD の光学特性に与える影響を評価するため、紫外可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルを測定した (Figure 3-9)。全てのサンプルで、第一励起子吸収ピークは約 505 nm 付近に位置し、Mn ドーピングによる波長シフトは見られなかった。これは、Mn ドーピングがエネルギーギャップの大きさに顕著な影響を与えていないことを示す。一方、ピーク形状の変化として、P/V 比の増加と HWHM の減少が観察され、これは量子閉じ込め効果の増強を示唆している。

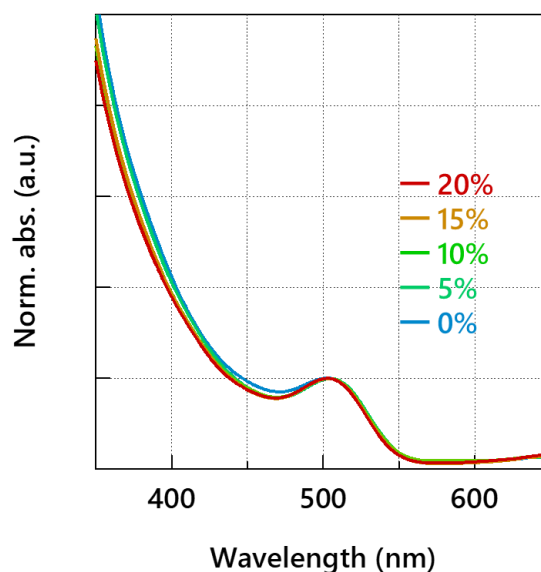


Figure 3-9. Mn 供給比を変化させた InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD サンプルの UV-Vis 吸収スペクトル (第一励起子吸収ピーク強度で規格化)。

一方で、Mn 含有量の増加に伴い、吸収スペクトルの形状に わずかな変化が観察された。特に、Peak-to-Valley (P/V) 比と吸収ピークの HWHM に注目すると、興味深い傾向が見られた (Table 3-5)。P/V 比は、Mn 供給比の増加に伴って増大する傾向を示した。具体的には、Mn 供給比 0%のサンプルで P/V 比が 1.20 であったのに対し、Mn 供給比 5%以上のサンプルでは 1.29～1.30 の値を示した。同様に、HWHM は Mn 供給比の増加に伴って減少する傾向が観察された。Mn 供給比 0%のサンプルで HWHM が 30 nm であったのに対し、Mn 供給比が 15, 20%のサンプルでは 26 nm まで減少した。これらの変化は、Mn ドーピングによって量子閉じ込め効果が改善されて QD 内での電子-正孔対の閉じ込めがより効果的になっていることを示唆しており、Mn ドーピングによってシェルのエネルギーギャップが拡大し、InP コアとの間により高いエネルギー障壁が形成された可能性がある。また、Mn をドーピングしたサンプルにおいて、シェルのエネルギーギャップに相当する、450 nm より短波長域での吸収強度がわずかに減少していることが確認された。これは、3.3 節で得られた、Mn ドーピングによりシェルがわずかに薄くなるという結果とも一致しており、Mn の添加によるシェル厚変化を裏付ける所見である。

Table 3-5. 各 Mn 供給比における InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の UV-Vis スペクトルデータ

Mn feed ratio [%]	Abs. peak [nm]	Abs. HWHM [nm]	Abs. P/V ratio
0	503	30	1.20
5	506	28	1.29
10	505	28	1.29
15	506	26	1.30
20	505	26	1.29

これらの吸収スペクトルの変化は、Mn ドーピングが QD の電子構造に影響を与えていることを示している。特に、緑色発光領域 (500-550 nm) では、InP コアと Zn(Mn)Se 中間層のエネルギーギャップが近接しているため、Mn ドーピングによるシェルのバンドギャップ拡大が電子の閉じ込めに直接影響を与えると推測される。以上の結果から、Mn ドーピングは QD のエネルギーギャップの大きさを顕著に変化させることなく、量子閉じ込め効果を増強する効果があることが明らかとなった。この効果は、後述する発光特性の向上に寄与していると考えられる。

### 3.4.2. 発光スペクトルの半値全幅と発光波長

Mn ドーピング濃度が QD の発光特性に与える影響を評価するため、InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD サンプルの PL スペクトルを測定し、詳細に解析した。Figure 3-10 に、Mn 供給比 0, 5, 10, 15, 20% の InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD サンプルの PL スペクトルを示す。全てのサンプルにおいて、明確な単一の発光ピークが観察された。まず、発光ピーク波長の変化に着目すると、興味深いことに Mn 供給比を変化させても、発光ピーク波長および FWHM はほぼ一定であることが確認された。具体的には、全てのサンプルで発光ピーク波長は約 535 nm 付近に位置していた (Table 3-6)。この結果は、先に述べた吸収スペクトルの傾向と一致しており、Mn ドーピングが QD のエネルギーギャップの大きさに顕著な影響を与えていないことを裏付けている。また、Mn ドーピングにより、可視光域での発光スペクトルに影響を及ぼす準位の形成は起こっていないことを示唆している。

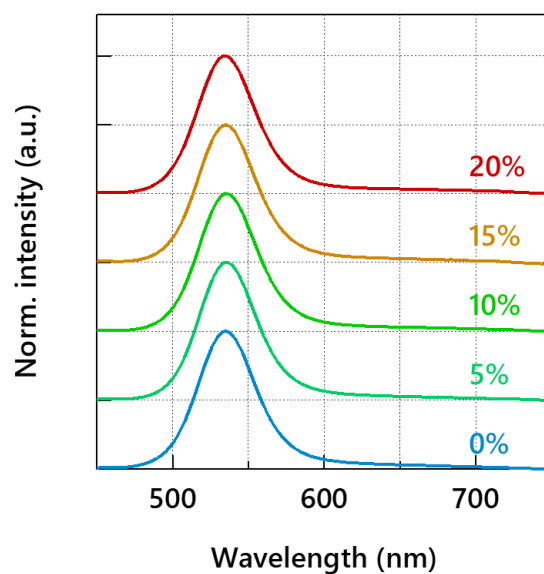


Figure 3-10. Mn 供給比を変化させた InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD サンプルの PL 発光スペクトル。(発光ピーク強度で規格化)

Table 3-6. 各 Mn 供給比における InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の PL スペクトルデータ

Mn feed ratio [%]	PL peak [nm]	PL FWHM [nm]
0	535	45
5	535	44
10	535	45
15	535	45
20	534	45

### 3.4.3. 量子収率の向上とドーピング濃度の決定

QD の発光効率を定量的に評価するため、PLQY の測定を行った。PLQY は、吸収された光子に対する発光された光子の割合であり、QD の光学特性を評価する上で極めて重要なパラメータである。本研究では、Mn ドーピング濃度が PLQY に与える影響を詳細に調査し、適切なドーピング濃度の決定を試みた。

測定結果を Table 3-7 に示す。Mn ドーピング濃度によって PLQY が大きく変化することが明らかとなった。最も注目すべき点は、Mn 供給比 10%のサンプルが最も高い PLQY (83%) を示したことである。この値は、緑色発光領域 (約 535 nm) において非常に高い発光効率を示しており、InP 系 QD の性能向上において重要な成果といえる。Mn 供給比の変化に伴う PLQY の変化を詳細に見ると、以下のような傾向が観察された。Mn 供給比 0% (ドーピングなし) のサンプルでは、PLQY は 74%であった。Mn 供給比を 5%に増加させると、PLQY は 77%にわずかに向上した。そして、前述の通り Mn 供給比 10%で最大値の 83%に達した。しかし、Mn 供給比をさらに増加させると、PLQY は急激に低下し、15%で 69%、20%で 59%となった。この結果は、Mn ドーピングが QD の発光効率に複雑な影響を与えていることを示している。適度な Mn ドーピング (供給比 10%程度) では、発光効率が大幅に向上する一方で、過剰なドーピングは逆に発光効率を低下させることが明らかとなった。

Table 3-7. 各 Mn 供給比における InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の PLQY

Mn feed ratio [%]	PLQY [%]
0	74
5	77
10	83
15	69
20	59

#### 3.4.4. 時間分解蛍光測定によるキャリアダイナミクスの解析

QD の発光ダイナミクスをより深く理解するため、時間分解蛍光測定を行い、Mn ドーピング濃度が蛍光寿命に与える影響を評価した。蛍光寿命は、励起状態のキャリアの再結合過程に関する重要な情報を提供し、QD の光学特性を理解する上で不可欠なパラメータである。

Figure 3-11 に、InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD サンプルの Mn 供給比 0, 5, 10, 15, 20%における蛍光減衰曲線を示す。測定結果から、Mn ドーピング濃度によって蛍光寿命が大きく変化することが明らかとなった。ここで蛍光寿命は、PL 強度が  $1/e$  に減衰するまでの時間として定義した。Mn 供給比 0, 5, 10, 15, 20%のサンプルの蛍光寿命は、それぞれ約 50, 64, 138, 47, 47 ns であり、Mn 供給比 10%のサンプルは最も長い蛍光寿命を示した。この蛍光寿命の変

化傾向は、先に述べた PLQY の変化傾向と良く一致している。Mn 供給比 10%で最長の蛍光寿命が観測されたことは、この条件下で非放射再結合過程が最も効果的に抑制されていることを示唆している。これは、PLQY が最大となる条件と一致しており、PLQY の向上メカニズムについて、以下のような考察が可能である。まず、適度な Mn ドーピングによる格子歪みの緩和効果でシェルの格子定数が増加し、InP コアとの格子不整合を緩和、界面欠陥の形成を抑制する効果があると推測される。また、InP コアとの間により高いエネルギー障壁が形成される可能性もあり、励起キャリアのコア内での閉じ込めが強化され、非放射再結合の確率が低下すると推測される。これらの効果が相まって、発光効率の向上につながったと考えられる。一方、Mn 供給比が 15%を超えると PLQY が低下する原因としては、以下の可能性が考えられる。過剰な Mn ドーピングは、シェル内に新たな欠陥や不均一性を導入し、これらが非放射再結合中心として機能する可能性がある。また、高濃度の Mn イオンは、励起キャリアのトラップサイトとなり、発光効率を低下させる可能性もある。これらの結果から、InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の適切な Mn ドーピング濃度は、供給比で約 10%であると結論付けられる。この条件下で、高い PLQY と狭い FWHM を同時に達成できることが示された。この知見は、高性能な緑色発光 InP QD の開発に向けて重要な指針となる。ただし、適切なドーピング濃度は、QD のサイズや組成、合成条件などによって変動する可能性があるため、実際の応用に際しては、これらのパラメータを考慮した微調整が必要となる可能性がある。今後、さらなる高効率化や長期安定性の向上を目指し、ドーピングプロセスの改善や新たなシェル材料の探索など、継続的な研究が期待される。



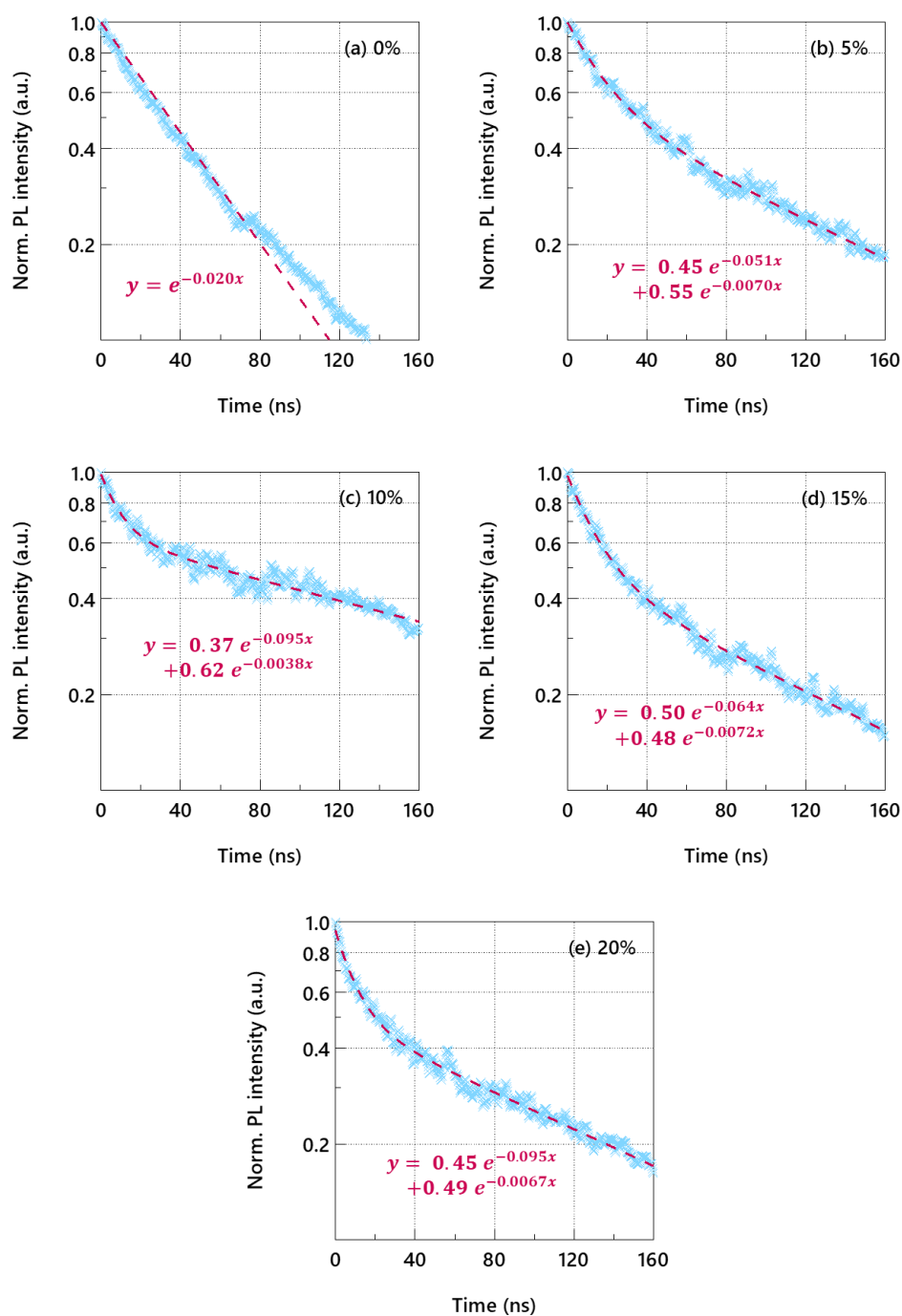


Figure 3-11. Mn 供給比 (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%の

InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の時間分解 PL 減衰曲線。

(測定は PL ピーク波長を中心に $\pm 1$  nm の範囲で実施、

マーカ：実験データ点、破線：補間曲線)

さらに、蛍光減衰曲線の形状にも注目すべき変化が観察された。Mn ドーピングを行っていないサンプル (供給比 0%) では、ほぼ単一指数関数的な減衰が見られたのに対し、Mn ドーピングを行ったサンプルでは、双指数関数的な挙動が観察された。この変化は、Mn ドーピングによって新たな発光過程が導入されたことを示唆している。双指数関数フィッティングにより、速い成分と遅い成分の 2 つの寿命成分を分離して解析した。速い成分の寿命は約 10-20 ns、遅い成分の寿命は約 50-260 ns の範囲で変化した。特に、Mn 供給比 10% のサンプルでは、遅い成分の寿命が最も長くなり、同時にその相対的な寄与も最大となった。

これらの結果は、以下のようなメカニズムで説明できる。Mn ドーピングを行うと、発光に寄与しない形でシェル内に新たなエネルギー準位が形成され、これが励起キャリアの緩和過程に影響を与えていると推測される。適度な Mn ドーピング (供給比 10% 程度) では、これらの準位が非放射再結合を抑制し、長寿命の発光成分を増強する効果があると推測される。一方、過剰な Mn ドーピングは、新たな非放射再結合経路を導入し、寿命の短縮をもたらす可能性がある。

また、時間分解 3D PL スペクトル測定により、発光ピーク波長を中心とした  $\pm 27.5$  nm の範囲で時間分解スペクトルを取得した (Figure 3-12)。先に取得した PL スペクトルの結果とも併せ、全てのサンプルにおいて、主発光ピーク以外の顕著な発光は観察されなかった。特に、Mn の内殻遷移に由来する黄色から赤色領域の発光や、Mn ドーパント準位からの発光は確認されなかった。

これらの結果から、Mn ドーピングは主にシェルの電子構造を変調することで、InP コアの発光特性を向上させていることが示唆された。Mn イオン自体が新たな発光中心として機能しているのではなく、シェルの電子構造をより適切にすることで、InP コアの発光効率を向上させる役割を果たしていると考えられる。特に、適切なドーピング濃度の選択が、長寿命かつ高効率な発光を実現する上で極めて重要であることが示された。これらの知見は、高性能 InP QD の設計指針として重要であり、今後のデバイス応用に向けた材料開発に大きく寄与すると期待される。

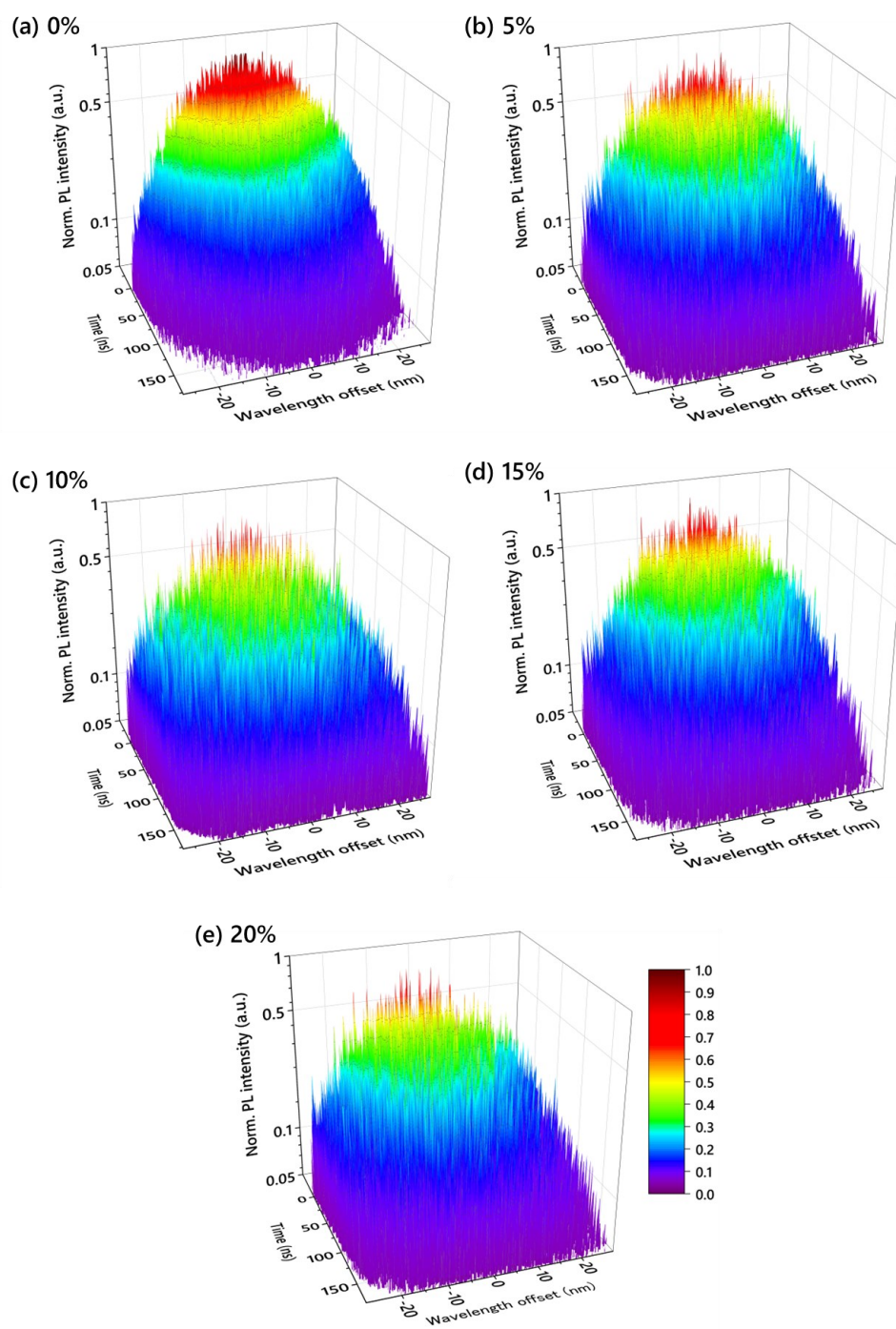


Figure 3-12. Mn 供給比 (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%の  
InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の 3 次元時間分解 PL スペクトル。

### 3.4.5. InP/ZnSe 界面における Mn ドーピングの効果の調査

Mn ドーピングがコア/シェル界面に与える影響をより直接的に理解するため、最外殻の ZnS シェルを形成せず、InP/ZnSe QD における Mn ドーピングの効果进行调查した。その結果、Mn ドーピングにより、PLQY が 29%から 52%に大幅に向上し、発光ピーク波長が 3 nm 青方シフトすることが確認された (Figure 3-13)。

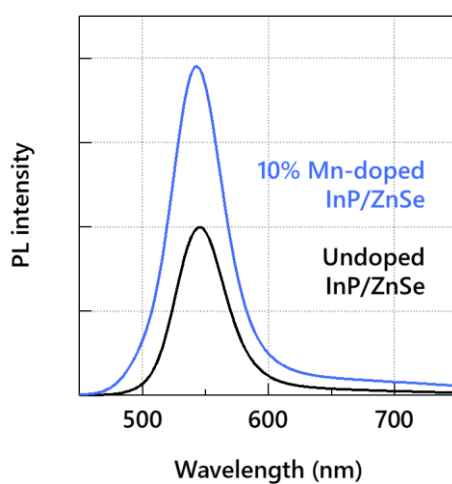


Figure 3-13. ZnSe シェルに Mn をドーピングした場合としない場合の InP/ZnSe QD の PL スペクトル。

この結果は、ZnS シェルがない場合でも、Mn ドーピングが QD の光学特性に与える影響を示しており、Mn ドーピングが主に InP/ZnSe 界面の改善に寄与していることを示す。ZnS シェルがない状態でもこのような改善が見られたことは、本研究のコア/シェル/シェル構造 QD における光学特性向上の主要因が、InP コアと Mn ドープ ZnSe シェル間の格子整合性の改善によるものであることを強く示唆している。

具体的には、Mn ドープにより ZnSe シェルの格子定数が InP コアにより近づくことで、界面での格子不整合が緩和され、結果として界面欠陥密度が効果的に低減されると推測される。また、発光ピーク波長の青方シフトは、Mn ドーピングによるシェルのバンドギャップ拡大と、それに伴う量子閉じ込め効果の増強を示唆している。

Mn ドーピングによる界面改善効果が、追加の ZnS シェル形成後も維持され、さらに増強されることで、最終的な QD 構造の優れた特性につながっていると考えられる。

### 3.5. Mn ドーピングによる光学特性向上のメカニズム

#### 3.5.1. 格子歪みの緩和効果と界面欠陥の低減効果

InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD における Mn ドーピングの主要な役割の一つは、コアとシェル間の格子不整合を緩和し、同時に界面欠陥を低減することである。InP と ZnS の格子定数はそれぞれ  $5.87 \text{ \AA}$  および  $5.42 \text{ \AA}$  であり、約 7.7% の大きな格子不整合が存在する。一方、ZnSe の格子定数は  $5.67 \text{ \AA}$  であり、InP との格子不整合は約 3.4%、ZnS との格子不整合は約 4.4% である。さらに、MnSe と MnS の格子定数はそれぞれ  $5.90 \text{ \AA}$  と  $5.59 \text{ \AA}$  であり、InP の格子定数により近い値を示す。したがって、ZnSe および ZnS シェルへの Mn ドーピングにより、InP コアとシェル間の急激な格子定数の変化を緩和することが可能となる。XRD 測定結果は、この格子歪みの緩和効果を明確に示している。XRD パターンにおいて、Mn ドーピング濃度が増加するにつれて、回折ピークが徐々に低角度側にシフトする傾向が観察された。これは、QD 全体の平均格子定数が InP の値に近づいていくことを示している。具体的には、 $\text{Mn}^{2+}$  イオン (イオン半径  $0.83 \text{ \AA}$ ) が  $\text{Zn}^{2+}$  イオン (イオン半径  $0.74 \text{ \AA}$ ) サイトに置換されることで、シェルの格子定数が増大したものと推測される。特に注目すべきは、XRD ピークの FWHM が Mn 供給比 10-15% で最小となったことである。この結果は、適度な Mn ドーピングが QD の結晶性を向上させることを示唆しており、コア/シェル界面の格子不整合緩和に寄与していると考えられる。格子歪みの緩和は、界面欠陥の低減にも直接的に寄与する。InP コアと ZnS シェル界面に大きな格子歪みが残存する場合、これが界面欠陥の形成を促進する。一方、適切な濃度の Mn ドーピング (供給比 10%) では、格子歪みが効果的に緩和され、界面欠陥の形成が抑制される。この効果の概念図を Figure 3-14 に示す。

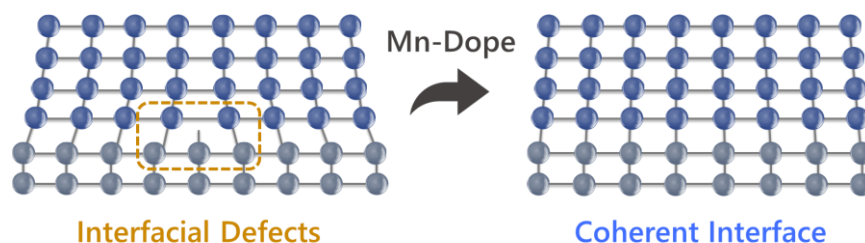


Figure 3-14. Mn ドーピングによって改善されたコア/シェル界面格子整合の模式図。

(灰色の球：コアの原子、青色の球：シェルの原子)

これらの効果は、光学特性の評価結果からも裏付けられている。PLQY の測定結果から、Mn 供給比 10%のサンプルで最高値 83%が得られ、これは未ドーピングサンプル (74%) と比較して顕著な向上である。同様に、時間分解 PL 測定では、Mn 供給比 10%のサンプルが最長の蛍光寿命 (138 ns) を示した。これらの結果は、格子歪みの緩和と界面欠陥の低減が非放射再結合過程の抑制に大きく寄与していることを示唆している。しかしながら、Mn ドーピング濃度が過剰になる (供給比 20%) と、新たな問題が生じる。過剰な Mn の導入により、シェル内部に局所的な歪みや不均一性が生じ、これが新たな欠陥中心となる可能性がある。実際、Mn 供給比 20%のサンプルでは PLQY の低下 (59%) と蛍光寿命の短縮 (47 ns) が観察された。

以上の結果から、格子歪みの緩和と界面欠陥の低減には、適切な Mn ドーピング濃度があることがわかった。Mn ドーピング濃度が低い場合、格子歪みは主にシェル層内で吸収され、InP コアへの影響は最小限に抑えられる。一方、ドーピング濃度が臨界値を超えると、シェル層内に転位が形成され始め、これが新たな非放射再結合中心となる可能性がある。本研究の Mn ドーピング戦略では、格子歪みの緩和と界面欠陥の低減を達成することで、発光効率、色純度、光安定性の向上を実現している。

### 3.5.2. 量子閉じ込め効果の増強

Mn ドーピングによる InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の性能向上において、量子閉じ込め効果の増強は格子歪みの緩和の次に期待される要因である。本節では、Mn ドーピングが量子閉じ込め効果に与える影響について論じる。

量子閉じ込め効果の増強は、主に吸収スペクトルの変化から観察された。Mn 供給比の増加に伴い、吸収スペクトルの形状にわずかな変化が観察された。特に着目すべきは、P/V 比と吸収ピークの HWHM の変化である。P/V 比は、Mn 供給比の増加に伴って増大する傾向を示した。具体的には、Mn 供給比 0%のサンプルで P/V 比が 1.20 であったのに対し、Mn 供給比 5%以上のサンプルでは 1.29~1.30 の値を示した。P/V 比の増加は、QD 内での電子-正孔対の閉じ込めがより効果的になっていることを示唆している。同様に、UV-Vis 吸収 HWHM は Mn 供給比の増加に伴って減少する傾向が観察された。Mn 供給比 0%のサンプルで HWHM が 30 nm であったのに対し、Mn 供給比 20%のサンプルでは 26 nm まで減少した。HWHM の減少は、QD のサイズ分布の均一性向上や、量子閉じ込め効果の増強と関連していると考えられる。

これらの変化は、Mn ドーピングによって量子閉じ込め効果が改善されている可能性があることを示唆している。その理由として、以下のメカニズムが考えられる。MnSe および MnS

は、それぞれ 3.4 eV および 3.8 eV という、ZnSe (2.7 eV) や ZnS (3.7 eV) よりも広いバンドギャップを有している。Mn ドーピングにより、シェル層のバンドギャップがわずかに拡大し、InP コアとシェル間のバンドオフセットが増大する。これにより、励起キャリアのコア内での閉じ込めが強化され、波動関数の漏れ出しが抑制されると推測される。特に、緑色発光領域 (500-550 nm) では、InP コアと ZnSe 中間層の伝導帯の下端のエネルギー準位が近接しているため、Mn ドーピングによるシェルのバンドギャップ拡大が電子の閉じ込めに影響を与えると考えられる。この効果の概念図を Figure 3-15 に示す。量子閉じ込め効果の改善は、発光特性の向上にも寄与している。PLQY の向上 (Mn 供給比 10%で 83%) や蛍光寿命の延長 (Mn 供給比 10%で 78 ns) は、励起キャリアの非放射再結合が抑制され、放射再結合が促進されていることを示している。一方で、Mn の含有量が数~10 数%であることや、PL スペクトルのピーク波長や形状が変化していないことから、この効果は光学特性向上の主要因ではないと推測される。

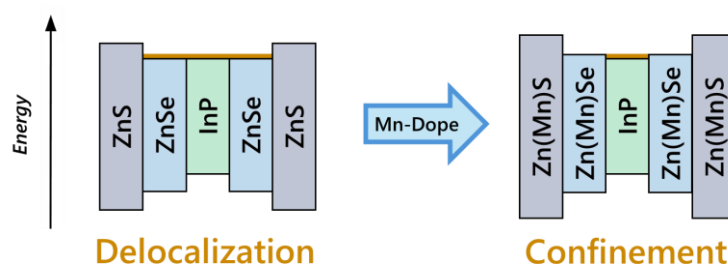


Figure 3-15. Mn ドーピングによりシェルへの電子の非局在化が改善される様子を表した模式図。

以上の考察から、Mn ドーピングによる量子閉じ込め効果の増強も、InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の高性能化において関連がある可能性がある。この効果は、格子歪みの緩和効果と相まって、高効率かつ安定な緑色発光 InP QD の実現に寄与するものであり、今後さらなる高性能化に向けて、Mn ドーピング濃度やシェル構造の改善を進めることで、CdSe やペロブスカイト系 QD に匹敵する、より優れた光学特性を持つ QD の開発が期待される。

### 3.6. Mn ドープ QD の長期安定性評価

#### 3.6.1. 薄膜化した際の特性変化

InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の実用化を見据え、デバイス応用に近い状態での特性評価として、QD を薄膜化した際の光学特性の変化を調査した。本実験では、Mn 供給比 0% (ドーピングなし) と 10% (適切なドーピング) の 2 種類のサンプルを用い、Mn 無しと Mn 有りの QD を、それぞれトルエンと酢酸ブチルに分散させた 4 種類のサンプルを評価した。Mn 有りのサンプルは、薄膜化後も PLQY 30-32%、PL ピーク強度 1.26-1.32 を示し、Mn 無しのサンプル (PLQY 13-15%、PL ピーク強度 0.42-0.50) と比較して顕著に高い値を維持した。発光スペクトルの形状に関しては、両サンプルとも薄膜化による顕著な変化は観察されなかった。ただし、Mn ドーピングによりピーク波長が長波長側にシフトする傾向が見られた (Mn 無し : 529-534 nm、Mn 有り : 547-549 nm)。薄膜化による発光効率低下の主要因として、QD 間の相互作用の増大や、樹脂マトリックスとの界面での欠陥形成が考えられる。Mn ドーピングによる抑制効果のメカニズムとしては、以下の可能性が挙げられる。まず、Mn ドーピングによるシェルのバンドギャップ拡大が、励起キャリアの閉じ込めを強化し、QD 間のエネルギー移動を抑制している可能性がある。また、Mn ドーピングによる界面欠陥の低減効果が、樹脂マトリックスとの新たな界面形成時にも有効に作用し、欠陥生成を抑制していると考えられる。これらの結果は、Mn ドーピングが QD の薄膜化に伴う特性変化を効果的に制御し、デバイス応用に適した特性を維持した可能性を示唆している。特に、高い PLQY の維持は、ディスプレイや照明デバイスの高効率化に直接寄与する重要な特性である。

#### 3.6.2. 光照射下での発光特性の経時変化

InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD の実用化に向けて、光照射下での長期安定性は極めて重要な特性である。光安定性が低下する要因には、光照射による材料表面の酸化、界面欠陥による非放射再結合の増加、または光誘起による化学変化が含まれると考えられる。本研究では、Mn ドーピングの有無が QD の光安定性に与える影響を評価するため、長時間の光照射実験を行った。実験では、Mn 供給比 0% (ドーピングなし) と 10% (ドーピングあり) の 2 種類のサンプルを用いた。QD を UV 硬化樹脂に分散させ、薄膜を作製した。この薄膜に対し、加速条件として 80°C の温度条件下で、ピーク波長 450 nm、光強度 300 mW/cm<sup>2</sup> の青色 LED を光源として 1000 時間の連続光照射を行い、PLQY の経時変化を定期的に測定することで光



安定性を評価した。また、光照射の影響を明確にするため、同じ組成のサンプルを室温・暗所で 1000 時間保存し、対照実験として評価を行った。

Mn ドープサンプル (トルエン分散) は、1000 時間の光照射後、PLQY が 32%から 35%に増加した。同様に、Mn ドープサンプル (酢酸ブチル分散) も PLQY が 31%から 34%に増加した。一方、Mn ドープなしサンプル (トルエン分散) も、PLQY が 15%から 17%に微増した。Mn ドープなしサンプル (酢酸ブチル分散) も同様に、PLQY が 13%から 16%に微増した (Figure 3-16, 3-17)。

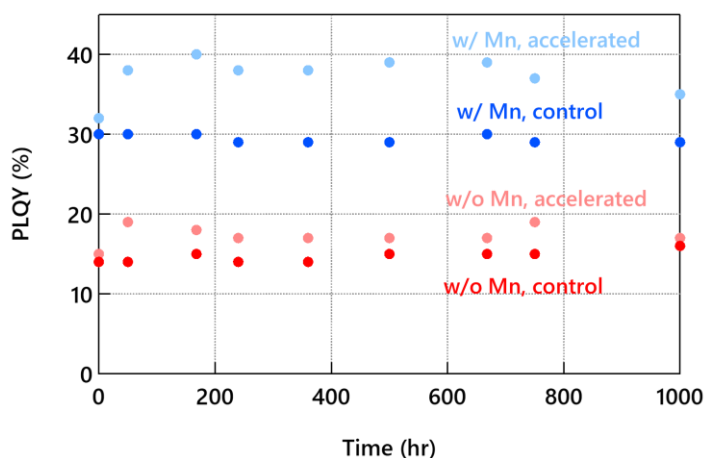


Figure 3-16. トルエン中に分散させたアンドープ (Mn0%) および Mn ドープ (Mn10%) InP/ZnSe/ZnS QD を含む UV 硬化樹脂の長期光安定性。

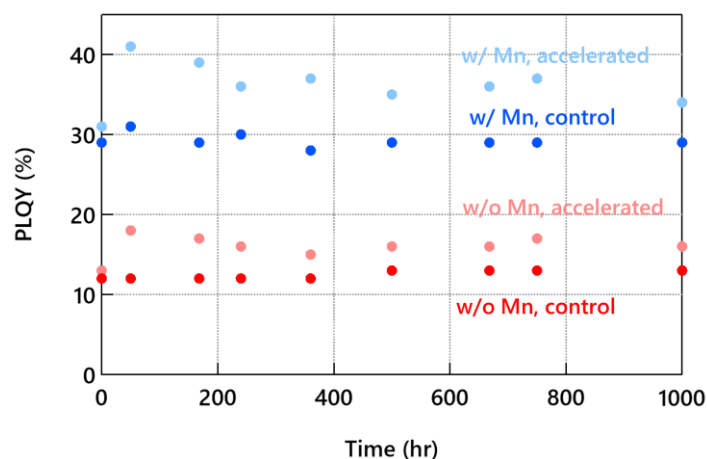


Figure 3-17. 酢酸ブチル中に分散させたアンドープ (Mn0%) および Mn ドープ (Mn10%) InP/ZnSe/ZnS QD を含む UV 硬化樹脂の長期光安定性。

これらの結果は、Mn ドーピングの有無にかかわらず、顕著な光安定性の向上が達成されたことを示している。特筆すべきは、全てのサンプルで 1000 時間の光照射後も PLQY が維持または増加したことである。Mn ドーピングの効果については、初期 PLQY と発光強度の向上に寄与していることは明らかなが、光安定性に関しては決定的な差異は観察されなかった。むしろ、Mn ドープの有無にかかわらず、全てのサンプルで優れた光安定性が示されたことが注目に値する。この優れた光安定性は、実用化に向けて極めて重要な特性である。特に、ディスプレイや照明などの長時間動作が要求される応用において、大きな利点となる。また、高温条件下でも安定性が維持されたことは、デバイスの動作温度範囲の拡大につながる可能性がある。今後の研究では、この顕著な光安定性の向上をもたらした具体的な要因を特定し、さらなる改善を図ることが重要である。また、Mn ドーピングが初期特性の向上にどのように寄与しているかを詳細に調査することも、材料設計の観点から有益であると考ええる。

### 3.7. 本章のまとめと今後の展望

本章では、InP/ZnSe/ZnS QD における Mn ドーピングの効果について、詳細な実験と分析を通じて明らかにした結果を展開した。本研究において新規に挙げたドーピング戦略は、InP 系 QD の光学特性と構造特性を大幅に改善し、低環境負荷な発光材料としての可能性を示すものである。

まず、Mn ドーピングがシェル層の結晶構造に与える影響を、X 線回折 (XRD) 測定を用いて評価した。その結果、Mn 供給比の増加に伴い、回折ピークが低角度側にシフトすることが確認された。これは、Mn イオン (イオン半径  $0.83 \text{ \AA}$ ) が Zn イオン (イオン半径  $0.74 \text{ \AA}$ ) サイトに置換されることで、シェルの格子定数が増大したことを示している。特筆すべきは、Mn 供給比 10-15%において回折ピークの FWHM が最小となったことである。この結果は、適度な Mn ドーピングが QD の結晶性を向上させることを示唆しており、コア/シェル界面の格子不整合緩和に寄与していると考えられる。

次に、光学特性の評価では、Mn ドーピングが発光効率と色純度の向上をもたらすことが明らかとなった。PLQY の測定結果から、Mn 供給比 10%のサンプルで最高値 83%が得られ、これは未ドープサンプル (74%) と比較して顕著な向上である。また、発光スペクトルの FWHM も、Mn ドーピングにより減少する傾向が観察された。これらの結果は、Mn ドーピングがシェル層のバンドギャップを拡大し、キャリアの閉じ込めを強化したことを示している。

さらに、本研究では光安定性の評価も行った。1000 時間の連続光照射試験において、Mn

ドーパサンプル (供給比 10%) の PLQY は初期値を維持または若干上昇した。この優れた光安定性は、Mn ドーピングによる結晶構造の安定化と関連していると考えられ、実用化に向けた重要な特性である。

本研究で採用したシェル層への Mn ドーピング戦略は、InP QD 特有の課題解決に適したアプローチである。InP コアの高い反応性と表面欠陥の形成しやすさを考慮すると、コアへの直接ドーピングは困難である。シェルへのドーピングは、これらの問題を回避しつつ、界面品質を向上させる効果的な手段となっている。しかしながら、本研究で明らかになった課題もある。Mn 供給比が 15%を超えると、PLQY の低下や結晶性の悪化が観察された。これは、過剰な Mn ドーピングが新たな欠陥を導入する可能性を示唆している。また、Mn ドーピングのメカニズム、特にドーパントの分布や電子状態への影響については、さらなる詳細な研究が必要である。

今後の展望として、以下の研究方向が考えられる。まず、Mn ドーピングのメカニズムのさらなる解明が重要である。高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡による観察や、第一原理計算などを用いて、Mn イオンのシェル内での分布や電子構造への影響を詳細に調査することが望まれる。次に、ドーピング技術の改善が挙げられる。本研究では、Mn 供給比 10%程度が適切であることが示されたが、ドーピングプロセスの精密制御や、他の元素とのコドーピングなど、さらなる改善の余地がある。また、本研究で開発された Mn ドープ InP QD の応用展開も重要である。ディスプレイ応用では三原色すべてにおける高性能化が必要であり、バイオイメージングや太陽電池など、他分野への展開も検討すべきである。さらに、大規模生産に向けて、シェルドーピングの均一性やバッチ間での特性のばらつきの低減が求められる。

本研究で開発した Mn ドープ InP/Zn(Mn)Se/Zn(Mn)S QD は、高い発光効率と光安定性を有する低環境負荷な発光材料である。今後は、Mn ドーピングメカニズムの詳細な解明や、ドーピング条件の検討を進めることで、さらなる性能向上が期待される。また、実用化に向けた大規模合成技術の確立や、他の応用分野への展開も重要な課題である。

## 第4章 マイクロフローリアクターを用いた

### 緑色発光 InP 量子ドットの合成

#### 4.1. 緒言

##### 4.1.1. マイクロフローリアクターの基本構造と動作原理

MFR は、微小な流路を持つ反応装置であり、化学合成や材料製造において精密な反応制御を可能にする技術である。MFR の基本構造は、薄いチューブや微細な溝が刻まれた基板から構成される。典型的な MFR では、内径が 1 mm 以下のチューブや、数百  $\mu\text{m}$  幅の微細流路が用いられる。これらの微小流路により、反応物の混合や熱・物質移動が極めて効率的に行われる。MFR の動作原理は、連続的な層流を利用した反応制御にある。反応物はポンプなどによって一定の流速で流路に送り込まれ、流路内で混合・反応が進行する。微小空間での層流により、反応物の混合は主に分子拡散によって行われ、高度に制御された均一な反応場が形成される。また、流路の表面積体積比が大きいため、熱交換効率が極めて高く、急速な加熱・冷却が可能となる。

本研究で用いた MFR は、内径 1.0 mm、長さ 1.0 m のステンレス鋼チューブを鉄芯に巻きつけた構造を採用している。この設計により、反応中の温度変化を抑制するための熱容量が増大し、より安定した反応条件を維持することができる。反応物はシリンジポンプによって一定流量で送液され、加熱炉内の MFR に導入される。この構造により、反応温度への昇温や室温への降温が極めて短時間で行われ、従来のヒートアップ (HU) 法などのバッチ式では困難であった精密な反応時間制御が可能となる。MFR のこれらの特性は、InP QD の合成において核生成時間の短縮と後述するオストワルド熟成の抑制を同時に実現し、粒径分布の狭い高品質な QD の合成を可能にする。MFR 法および HU 法の概略図を Figure 4-1 に示す。

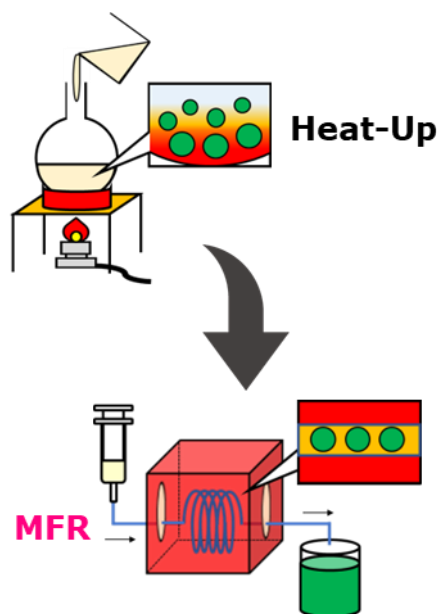


Figure 4-1 MFR 法と HU 法の概略図。

#### 4.1.2. 急速加熱・冷却による核形成の制御

MFR の最大の利点の一つは、急速な加熱・冷却能力である。この特性は、InP QD の合成において核形成過程を精密に制御する上で極めて重要な役割を果たす。従来のバッチ式合成法では、反応温度に到達するまでに 10 分以上を要し、室温まで冷却するのも数分を必要とする。これに対し、MFR では反応物が室温の細管から反応温度の細管へと瞬時に移動するため、昇温にかかる時間は無視できるほど短い。同様に、反応後の冷却も瞬時に行われる。このような急速な温度変化は、核形成過程に大きな影響を与える。LaMer モデルによれば、ナノ粒子の形成は過飽和状態の達成、核形成、成長の 3 段階で進行する (Figure 4-2) [76]。LaMer プロットは、モノマーの濃度を反応時間の関数としてあらわしたものである。モノマー蓄積段階 (ステージ I) では、[A]と[B]前駆体が化学結合の切断と再結合によって A-B モノマーに変化する。A-B モノマーの濃度が飽和限界 ( $C_{\text{Saturation}}$ ) を超えると、モノマーの自己組織化により核生成が始まる (ステージ II)。その後、A-B モノマーが急速に消費され、モノマーの濃度が  $C_{\text{Saturation}}$  以下になることで核生成プロセスは速やかに終了する。その後、残留した A-B モノマーは、あらかじめ形成された AB 核上に析出する。これが結晶成長段階 (ステージ III) に対応する。A-B モノマー濃度が平衡濃度 ( $C_{\text{Equilibrium}}$ ) に達すると、比較的小さな AB ナノ結晶の溶解と、大きな結晶の表面への再結合からなるオストワルド熟成が熱力

学的に駆動され、粒子間反応を支配する（ステージ IV）。オストワルド熟成は一般的にサイズ分布の拡大をもたらすため、これを避けるために、QD の合成は一定の時間内に停止する必要がある。

MFR における急速な加熱の開始は、反応物を瞬時に過飽和状態へと導き、均一な核形成を促進する。これにより、核形成期間が極めて短時間に制限され、生成する核のサイズ分布が狭くなる。一方、従来のバッチ法では、緩やかな温度上昇により核形成が長時間進行するため、初期に形成された核と後期に形成された核で成長度合いに差が生じ、結果として広い粒径分布をもたらす。MFR を用いることで、この問題を解決し、より均一なサイズの核を得ることができる。さらに、MFR における急速冷却が、オストワルド熟成の抑制に効果的であるメカニズムについては、以下のように考えられる。オストワルド熟成は、小さな粒子が溶解し、そのモノマーが大きな粒子の成長に寄与することで、粒径分布が広がる現象である。この現象は、粒子のサイズに依存した溶解度の差に起因している。小さな粒子ほど表面エネルギーが高いため、溶解度が高くなる。MFR では、核形成後の粒子成長を瞬時に停止させることで、小さな粒子の溶解を抑制し、モノマーの供給を断つことができる。その結果、大きな粒子への選択的成長が起こりにくくなり、オストワルド熟成による粒径分布の拡大を防止できると考えられる。さらに、MFR では混合が効率的に行われるため、局所的な濃度勾配が生じにくく、粒子間の溶解度差が小さくなることも、オストワルド熟成の抑制に寄与していると推測される。MFR を用いた本アプローチは、このオストワルド熟成を防ぐことで、複雑な添加物や多段階注入技術を用いずに、オストワルドを単純な系で粒径分布の狭い InP QD を合成することを可能にする。

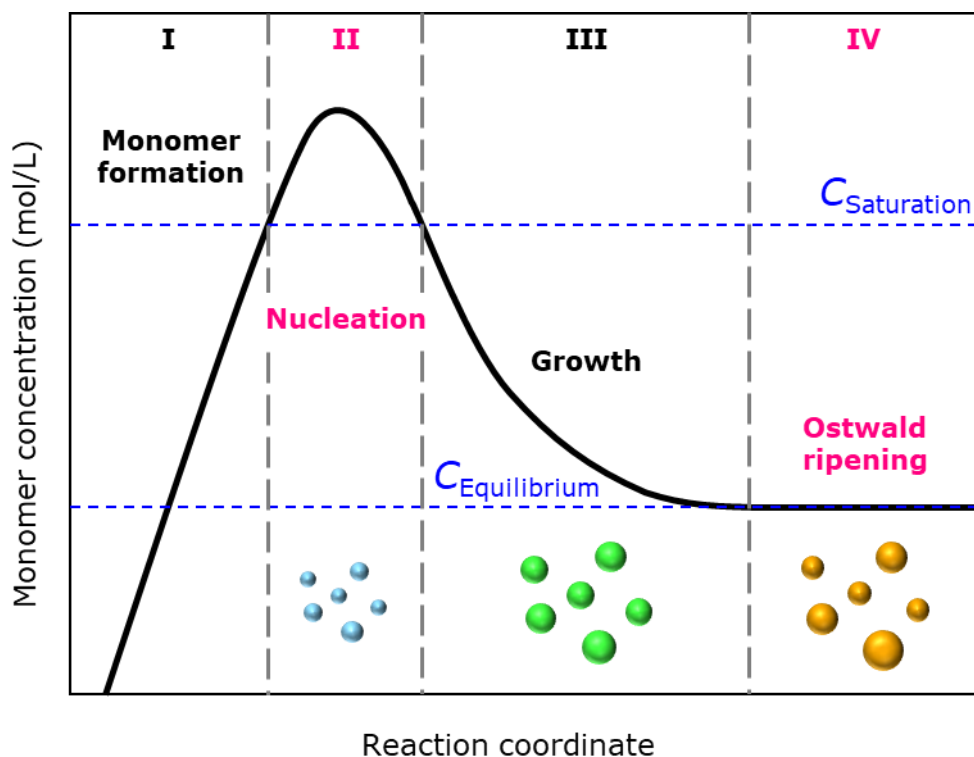


Figure 4-2. ナノ結晶の化学合成における反応の模式図と対応する LaMer プロット。

#### 4.1.3. オストワルド熟成の抑制メカニズム

オストワルド熟成は、ナノ粒子合成において粒径分布を広げる主要な要因の一つである[76]。この現象は、小さな粒子が溶解し、そのモノマーがより大きな粒子の表面に再付着することで進行する。このプロセスは、系全体の表面エネルギーを最小化する方向に進むため、熱力学的に有利である。MFR を用いた InP QD の合成では、オストワルド熟成を効果的に抑制することが可能となる。この抑制メカニズムは主に以下の要因に基づいている。

第一に、MFR における急速な冷却効果が挙げられる[77]。反応後、生成物は瞬時に室温まで冷却されるため、オストワルド熟成が進行するための時間が極めて限られる。従来のバッチ法では、冷却に数分を要するため、この間にオストワルド熟成が進行してしまう。第二に、MFR での反応時間の精密制御がある[78]。反応開始から反応完了までの時間を精密に制御することで、オストワルド熟成が顕著に進行する前に反応を停止させることができる。第三に、MFR での均一な反応場の形成が挙げられる[79]。微小流路内では反応物の混合が効率的に行われ、局所的な濃度勾配が最小限に抑えられる。これにより、粒子間の成長速度の差が小さくなり、結果としてオストワルド熟成が抑制される。オストワルド熟成の抑制は、高品

質な InP QD の合成において極めて重要である。特に、緑色発光領域の InP QD では、粒径分布の制御が発光特性に直接影響するため、本研究で示された MFR の有効性は注目に値する。

#### 4.1.4. 従来のバッチ法との比較

MFR を用いた InP QD の合成は、従来のバッチ法と比較して多くの利点を有する。最も顕著な違いは、反応温度の制御性にある。バッチ法では、反応温度に到達するまでと冷却に比較的長い時間を要する。一方、MFR では反応物が室温から反応温度へ、そして再び室温へと瞬時に移動するため、温度変化が極めて急速である。

この温度制御の違いは、核形成過程とオストワルド熟成の制御に大きく影響する。バッチ法では、緩やかな温度上昇により核形成が長時間にわたって進行し、粒径分布が広がりやすい。また、冷却過程でのオストワルド熟成も避けられない。MFR では、これらの問題を解決し、より均一なサイズの QD を得ることが理論上可能である。反応の均一性も両者で大きく異なる。バッチ法では、反応容器内で温度や濃度の勾配が生じやすいのに対し、MFR では微小流路内の層流により高度に均一な反応場が形成される。これにより、より再現性の高い合成が可能となる。さらに、MFR は連続生産が可能であり、スケールアップも理論的には容易である。複数の MFR を並列に配置するだけで生産量を増やすことができる。これに対し、バッチ法では大量生産時に反応の均一性を維持することが難しく、スケールアップに課題がある。また、MFR は少量の試薬で実験が可能であり、新しい合成条件の探索や検討に適している。バッチ法では、一回の実験に比較的多量の試薬を必要とするため、希少で高価な材料を用いる QD 合成では、この点も MFR の大きな利点となる。

これらの比較から、MFR が InP QD の高品質かつ効率的な合成に理論的に適していることが示唆される。特に、粒径分布の制御が重要な緑色発光領域の InP QD 合成において、MFR の潜在的な優位性は注目に値する。

## 4.2. 量子ドットの合成方法

### 4.2.1. 前駆体溶液の調製

InP QD の合成には、高純度かつ適切な反応性を持つ前駆体の調製が不可欠である。本研究では、In、P、Zn の 3 種類の前駆体を用いた。これらの前駆体は、QD の核形成と成長過程を制御する上で重要な役割を果たす。



In 前駆体として、パルミチン酸 In を用いた。その調製には、酢酸 In、パルミチン酸を原料として使用した。具体的には、酢酸 In 1.0 g (3.4 mmol) 、パルミチン酸 2.8 g (11 mmol) を 100 mL の二つ口丸底フラスコに入れ、温度プローブを取り付けた。このフラスコを真空下で 120°C に加熱し、6 時間保持した。室温まで冷却後、反応生成物をアセトンで洗浄した。洗浄後の生成物をシンチレーションバイアルに移し、再び真空下で 6 時間乾燥させた。最後に、脱気済みの ODE を窒素グローブボックス内で加え、0.1 M のパルミチン酸 In 溶液を調製した。

P 前駆体には、TMSP を使用した。TMSP の調製は、アルゴングローブボックス内で行った。TMSP 0.25 g (1.0 mmol) と ODE 10 mL をシンチレーションバイアルに入れ、溶解させることで 0.1 M TMSP 溶液を得た。

これらの前駆体の調製における留意点は、2.3.2 節で述べたものと同様である。

#### 4.2.2. マイクロフローリアクターのセットアップ

MFR のセットアップは、InP QD の高品質な合成を実現する上で極めて重要である。本研究で使用した MFR システムは、反応チューブ、送液システム、加熱システムから構成される。反応チューブには、内径 1.0 mm、長さ 1.0 m のステンレス鋼チューブを用いた。このチューブは鉄芯に巻きつけられており、これにより反応中の温度変化を抑制するための熱容量が増大する。チューブの総体積は約 785  $\mu\text{L}$  となる。チューブの材質にステンレス鋼を選んだのは、その高い熱伝導性と化学的安定性のためである。送液システムには、高精度なシリンジポンプを使用した。このポンプは、前駆体溶液を一定の流速で MFR に送り込む役割を果たす。流速の精密な制御は、反応時間の厳密な管理を可能にし、これが均一な粒子サイズの実現に寄与する。本研究では、100 から 800  $\mu\text{L}/\text{min}$  の範囲で流速を変化させ、適切な条件の探索を行った。加熱システムには、温度制御可能な電気炉を使用した。この炉は、反応チューブを巻きつけた鉄芯全体を均一に加熱する。温度制御の精度は $\pm 5^{\circ}\text{C}$  以内に維持され、250°C から 305°C の範囲で反応温度の検討を行った。急速な加熱は、核形成過程の制御に重要な役割を果たす。MFR システム全体は、不活性ガス雰囲気下で操作される。これは、空気や水分による前駆体の分解や副反応を防ぐためである。具体的には、窒素ガスを用いてシステム全体をパージし、反応中も微量の窒素ガスを流し続けることで、系内を不活性雰囲気に保った。さらに、反応チューブの出口には、生成物を収集するための受器を設置した。この受器も不活性ガス雰囲気下に置かれ、生成した InP QD の酸化を防いでいる。

MFR のセットアップにおいて特に注意を要するのは、システム全体の気密性の確保である。わずかな漏れでも、不活性雰囲気が損なわれ、生成物の品質に影響を与える可能性がある。

る。そのため、全ての接続部分はテフロンテープや専用のフィッティングを用いて慎重に密閉した。また、システムの洗浄と前処理も重要である。使用前には、反応チューブ内を適切な溶媒で十分に洗浄し、その後、不活性ガスで完全に置換した。これにより、前の実験からの残留物や不純物の影響を最小限に抑えることができる。このような MFR のセットアップにより、従来のバッチ法では困難であった精密な反応制御が可能となり、高品質な InP QD の合成が実現される。特に、急速な加熱と冷却、厳密な反応時間の制御、そして不活性雰囲気気の維持が、均一な粒子サイズと狭い発光スペクトル幅を持つ InP QD の合成に寄与している。

#### 4.2.3. マイクロフローリアクター法による InP 量子ドットの合成

InP QD の MFR を用いた合成は、以下の手順で実施した。まず、窒素グローブボックス内で、0.1 M パルミチン酸 In 溶液 1.0 mL、0.1 M TMSP 溶液 0.60 mL、ODE 3.0 mL、および TOP 0.46 mL をシリンジに取り、十分に混合した。この混合溶液は、In:P:ODE:TOP のモル比が 1:0.6:23.5:10.3 となるように調製されている。次に、このシリンジを MFR システムに接続されたシリンジポンプにセットした。シリンジポンプの流速は、100  $\mu\text{L}/\text{min}$  から 800  $\mu\text{L}/\text{min}$  の範囲で変化させ、適切な条件の探索を行った。MFR の反応チューブは、あらかじめ設定温度まで加熱しておく。反応温度は 250°C から 305°C の範囲で変化させ、適切な条件を探索した。結果として、300°C が適切な反応温度であることが判明した。

シリンジポンプを作動させ、前駆体溶液を MFR に送液する。溶液が反応チューブを通過する時間は、チューブの体積と流速から計算できる。本研究で使用した MFR では、400  $\mu\text{L}/\text{min}$  の流速で約 2 分の反応時間となる。反応チューブを出た直後、生成物は急速に室温まで冷却される。冷却された生成物は、不活性ガス雰囲気下の受器に収集される。

合成された InP QD は、アセトンを用いて精製する。具体的には、合成溶液 2.5 mL に対して 5 倍量のアセトンを加え、遠心分離 (6000 rpm、5 分間) を行う。上澄み液を除去し、この洗浄操作を 2 回繰り返す。最後に、精製された InP QD を適量のシクロヘキサンに分散させ、窒素グローブボックス内で保存する。この方法の重要なポイントは、反応温度と流速の検討である。これらのパラメータは、核形成と粒子成長のバランスを決定し、最終的な QD の粒径分布に大きく影響する。また、急速な冷却過程も重要で、これによりオストワルド熟成が効果的に抑制される。さらに、全ての操作を不活性ガス雰囲気下で行うことが、高品質な InP QD の合成に不可欠である。空気や水分との接触は、QD の表面酸化や欠陥形成を引き起こし、光学特性を著しく劣化させる可能性がある。この方法により、従来のバッチ法と比較して、より均一なサイズ分布を持つ InP QD の合成が可能となった。特に、緑色発光領

域 (500-550 nm) の InP QD 合成において、この MFR を用いた合成方法の有効性が示された。

#### 4.2.4. ヒートアップ法による InP 量子ドットの合成

ヒートアップ (HU) 法による InP QD の合成は、MFR 法との比較対象として行った。HU 法では、昇温速度を精密に制御するためにマイクロ波合成装置 (Anton Paar 社製 MONOWAVE 400) を利用した。

合成手順は以下の通りである。MFR 法と同様の組成 (0.1 M パルミチン酸 In 1.0 mL、0.1 M TMSP 0.60 mL、ODE 3.0 mL、TOP 0.46 mL) をマイクロ波加熱用試験管に採取し、装置にセットして加熱した。反応温度までの昇温速度は 10 分間とし、300°C で 2 分間保持した後、3 分間かけて室温まで冷却した。これらの温度条件は、MFR 法での適切な条件と同等になるよう設定した。

HU 法の特徴として、反応物全体が均一に加熱される点が挙げられる。しかし、MFR 法と比較して昇温・降温速度が遅いため、核生成と粒子成長の過程が明確に分離されにくい。この違いが、生成する InP QD の特性に影響を与えることが予想される。

合成後の精製プロセスは、MFR 法で合成した QD と同様の手順で行った。具体的には、反応溶液に対して 5 倍量のアセトンを加えて遠心分離 (6000 rpm、5 分間) を 2 回行い、得られた沈殿物をシクロヘキサンに再分散させた。

このようにして合成された HU 法による InP QD は、後述する各種評価方法によって MFR 法で合成したものと比較され、両手法の特徴や優位性を明らかにするために用いられた。

#### 4.2.5. InP/ZnSe/ZnS コア/シェル量子ドットの合成

InP QD の光学特性をさらに評価させるため、Core/Shell 構造を持つ InP/ZnSe/ZnS QD の合成を行った。この合成プロセスは、適切な条件の MFR 法または HU 法で合成した InP コア QD に対して実施した。

合成手順は以下の通りである。まず、InP コア QD 溶液 2.5 mL を取り、5 倍量のアセトンを加えて 2 回遠心分離 (6000 rpm、5 分間) を行い洗浄した。洗浄後の InP コア QD を 1 mL のトリオクチルアミン (TOA) に再分散させた。ZnSe シェルの形成では、0.4 M オレイン酸 Zn/TOA 溶液 1.5 mL と 1 M Se/TOP 溶液 0.040 mL を加え、300°C で 90 分間加熱した。その後、さらに 1 M Se/TOP 溶液 0.040 mL を加え、300°C で 30 分間加熱した。このプロセスをもう 1 回繰り返し、ZnSe シェルを形成した。続いて ZnS シェルの形成を行った。1 M S/TOP

溶液 0.12 mL を加え、300°C で 30 分間加熱した後、さらに 1 M S/TOP 溶液 0.24 mL を追加し、300°C で 30 分間加熱した。室温まで冷却後、15 mL のアセトンを加えて QD を沈殿させ、6000 rpm で 5 分間遠心分離して回収した。この洗浄プロセスを 2 回繰り返し、最終的に得られた QD をシクロヘキサンに分散させ、窒素雰囲気下で保存した。この Core/Shell 構造の形成により、InP QD の表面欠陥が効果的にパッシベーションされ、PLQY の向上や発光スペクトルの狭帯域化が期待される。また、ZnSe と ZnS の 2 層のシェル構造を採用することで、InP コアと ZnS シェル間の格子不整合を緩和し、より高品質な QD の形成を目指した。なお、Core/Shell 構造の形成プロセスは、MFR 法と HU 法で合成した InP コア QD の両方に対して同一の条件で実施した。

#### 4.2.6. 特性評価方法

合成した InP QD の特性を総合的に評価するため、TEM 観察、XRD 測定、UV-Vis 分光法、PL 分光法といった、複数の分析手法を用いた。それぞれの使用機材や測定方法は、第 2 章と同様である。これらの評価方法を組み合わせることで、合成した InP QD の粒径分布、結晶構造、光学特性、量子効率など、多角的な特性評価を行った。

### 4.3. 合成条件の検討

#### 4.3.1. 反応温度による影響の調査

MFR を用いた InP QD の合成において、反応温度は生成物の特性を決定する最も重要なパラメータの一つである。本研究では、反応温度を 250°C から 305°C の範囲で変化させ、各温度条件で合成された InP QD の光学特性を評価した。反応温度の影響を調査するため、流量を 400  $\mu\text{L}/\text{min}$  に固定し、250, 270, 280, 290, 300, 305°C の 6 つの温度条件で実験を実施した。各温度条件で合成された QD の UV-Vis 吸収スペクトルを測定し、比較分析を行った結果を Figure 4-3 に示す。

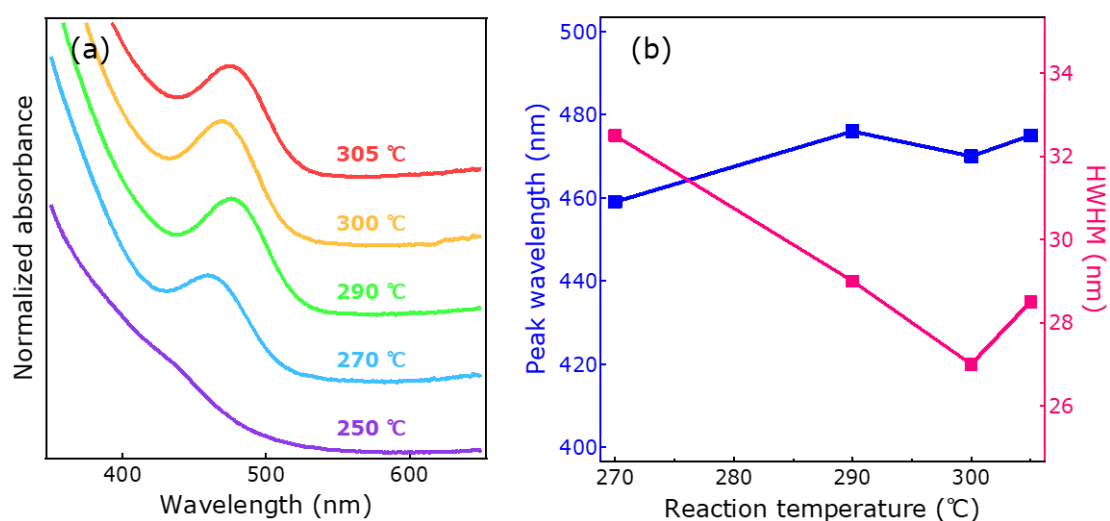


Figure 4-3. 合成温度を変えて MFR 法で合成した InP QD の  
(a) 紫外可視スペクトル、(b) ピーク波長と HWHM、

合成温度が 250°C の場合、UV-Vis 吸収スペクトルに明確なピークが観察されなかった。これは、この温度では InP QD の形成が十分に進行していないことを示唆している。270°C 以上の温度では、QD 形成に対応する吸収ピークが現れ始めた。温度の上昇に伴い、吸収ピークはより明確になり、シャープさを増した。特に 300°C で合成した QD が最もシャープな吸収ピークを示し、HWHM は 27 nm であった。この値は、既報の従来法で合成された InP QD と比較して、より狭いものとなっている。一方、305°C では吸収ピークがやや広がる傾向が見られた。これは、高温によって反応速度が過度に速くなり、P 前駆体の急速な消費とそれに続くオストワルド熟成が起こったためと推測される。

これらの結果から、InP QD の形成は約 250~270°C で開始され、300°C 付近で適切な成長条件が達成されることが明らかとなった。300°C という温度は、核生成と粒子成長のバランスが最も良好で、サイズ分布の均一性が最も高くなる条件であると推測される。本研究で得られた適切な温度条件は、既報の InP QD 合成条件と類似しているが、得られた QD の光学特性、特に吸収スペクトルのシャープさはバッチ法を上回るものであった。この結果は、MFR 法の急速な加熱・冷却能力が、より均一なサイズ分布を持つ InP QD の合成に有効であることを示唆している。

#### 4.3.2. 反応時間による影響の調査

MFR を用いた InP QD の合成において、流速は反応時間を直接制御する重要なパラメータである。本研究では、反応温度を 300°C に固定し、流量が QD の形成と光学特性に与える影響を詳細に調査した。流量は 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  から 800  $\mu\text{L}/\text{min}$  の範囲で変化させ、具体的には 100、200、400、600、800  $\mu\text{L}/\text{min}$  の 5 つの条件で実験を実施した。使用した MFR の全容積は 785  $\mu\text{L}$  であるため、これらの流量はそれぞれ約 8 分、4 分、2 分、1.3 分、1 分の反応時間に相当する。各流量条件で合成された InP QD の UV-Vis 吸収スペクトルを測定し、比較分析を行った結果を Figure 4-4 に示す。

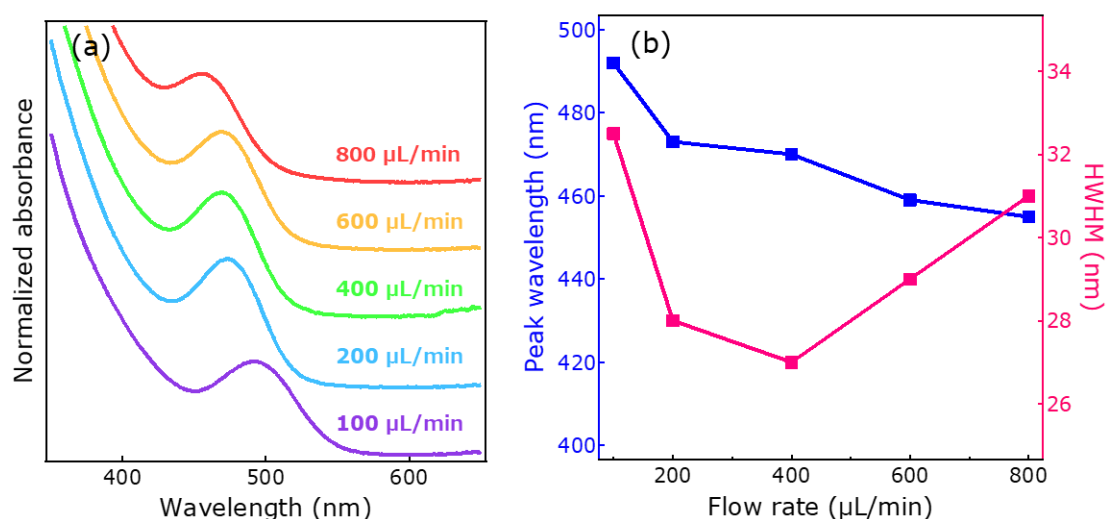


Figure 4-4. 流速を変えて MFR 法で合成した InP QD の  
(a) 紫外可視スペクトル、(b) ピーク波長と FWHM

流量が 400  $\mu\text{L}/\text{min}$  の場合に、最もシャープな吸収ピークが得られることが明らかとなった。流量が 400  $\mu\text{L}/\text{min}$  未満 (反応時間が 2 分以上) の場合、吸収ピークがやや広がる傾向が観察された。これは、長い反応時間によってオストワルド熟成が進行し、粒径分布が広がったためと推測される。一方、流量が 400  $\mu\text{L}/\text{min}$  を超える (反応時間が 2 分未満) 条件では、吸収ピークが不明瞭になり、強度も低下した。これは、反応時間が短すぎるため、InP QD の形成が不完全であることを示唆している。

400  $\mu\text{L}/\text{min}$  という適切な流量条件は、核生成、粒子成長、そしてオストワルド熟成のバランスが最も良好な点であると推測される。この条件下では、十分な数の核が生成され、適度な成長期間を経て、オストワルド熟成が顕著に進行する前に反応を停止できると考えられ

る。得られた吸収スペクトルの HWHM は 27 nm であり、これは既報のホットインジェクション法やヒートアップ法で合成された InP QD と比較して、より狭い値となっている。この結果は、MFR 法による精密な反応時間制御が、均一なサイズ分布を持つ InP QD の合成に有効であることを示している。特筆すべきは、本研究で用いた MFR 法では、カルボン酸 Zn などの添加物を使用せずに狭い粒径分布が達成されたことである。これは、MFR 法の急速な加熱・冷却能力と精密な反応時間制御が、添加物に頼ることなく高品質な InP QD の合成を可能にしたことを示唆している。

#### 4.3.3. 合成条件の決定

反応温度と流量を検討した結果を総合的に分析し、MFR 法による InP QD の適切な合成条件を決定した。この過程では、QD の光学特性、特に UV-Vis 吸収スペクトルの HWHM と吸収ピーク位置を主要な評価基準として用いた。

反応温度と流量の各条件における吸収スペクトルの HWHM とピーク波長を 3 次元グラフにプロットし、包括的な分析を行った。Figure 4-5 に示す 3D グラフでは、x 軸に反応温度、y 軸に流量、z 軸に HWHM またはピーク波長をプロットしている。このグラフから、反応温度 300°C、流量 400  $\mu\text{L}/\text{min}$  の条件が適切であることが視覚的に明確となった。HWHM の 3D プロットでは、この条件下で最も低い値 (27 nm) を示しており、サイズ分布の均一性が最も高いことを示唆している。

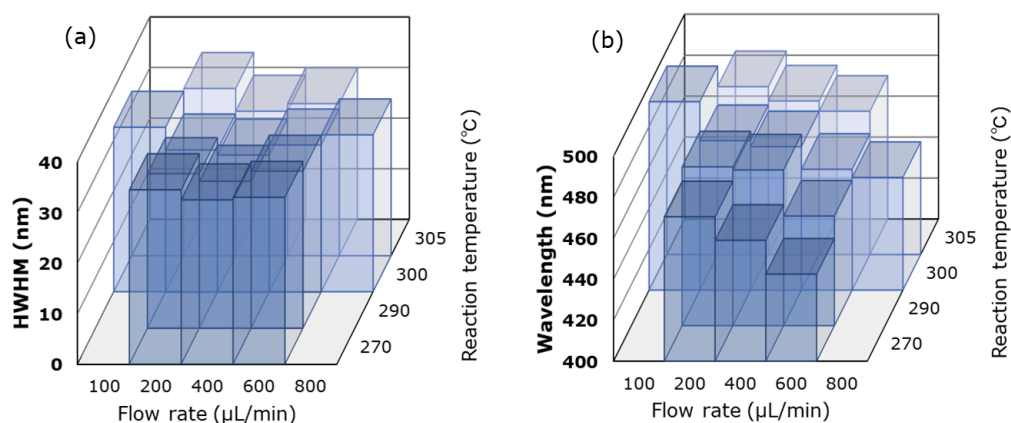


Figure 4-5. 各条件における (a) HWHM と (b) ピーク波長の 3D グラフによる比較。

この条件は、InP QD の核生成と粒子成長のバランスが最も良好な点であるといえる。反応温度 300°C では、250~270°C で開始される核生成プロセスが完了し、適切な成長条件が達

成される。一方、流量 400  $\mu\text{L}/\text{min}$  (反応時間約 2 分) では、核生成、粒子成長、オストワルド熟成のプロセスがバランスする。十分な数の核が生成され、適度な成長期間を経て、オストワルド熟成が顕著に進行する前に反応が終了する。

以上の結果から、MFR 法による 300°C、400  $\mu\text{L}/\text{min}$  という合成条件は、均一なサイズ分布を持つ高品質 InP QD の製造に適切であると結論付けられた。この条件は、核生成と粒子成長のプロセスを精密に制御し、オストワルド熟成を最小限に抑えることで、従来法を上回る光学特性を持つ InP QD の合成を可能にしている。3D グラフによる視覚的な分析は、この条件の決定に重要な役割を果たし、合成パラメータの微妙な相互作用を理解する上で有用なツールとなった。

## 4.4. MFR 合成による InP QD の特性評価

### 4.4.1. 透過型電子顕微鏡による構造解析

検討した条件における MFR 法と HU 法で合成した InP QD の粒子サイズと分布を評価するため、TEM 観察を行った。両方法で合成された QD について、詳細な構造解析と統計的な粒径分布分析を実施した。MFR 法で合成した InP QD の TEM 画像を Figure 4-6a に示す。画像から、QD が粒状の形態を有していることが確認された。一方、HU 法で合成した QD の TEM 画像を Figure 4-6b に示す。HU 法で合成された QD も粒状の形態を示したが、MFR 法と比較してサイズのばらつきが大きいことが視覚的に観察された。粒径分布の定量的な評価のため、各合成法について粒子のサイズを測定し、統計解析を行った。MFR 法で合成した QD の粒径分布を Figure 4-7a に、HU 法で合成した QD の粒径分布を Figure 4-7b に示す。MFR 法で合成した QD の平均粒径は 5.7 nm であり、標準偏差は 1.4 nm であった。これに対し、HU 法で合成した QD の平均粒径は 6.9 nm で、標準偏差は 2.1 nm であった。これらの結果から、MFR 法で合成した QD の方が HU 法で合成したものよりも狭い粒径分布を持つことが明らかとなった。特に、MFR 法による QD の標準偏差が HU 法よりも小さいことは注目に値する。粒径分布のヒストグラムを詳細に分析すると、MFR 法で合成した QD の分布が HU 法と比較して狭いことが確認された。MFR 法で合成した QD の粒径の最小値は 4.3 nm、最大値は 7.0 nm であったのに対し、HU 法では最小値が 4.9 nm、最大値が 9.0 nm であった。さらに、粒径分布の統計的指標として、多分散性指数 (PDI) を計算した。MFR 法で合成した QD の PDI は 1.3% であり、HU 法で合成した QD の PDI 3.0% と比較して大幅に小さい値を示した。これは、MFR 法で合成した QD の粒径分布がより均一であることを定量的に示している。



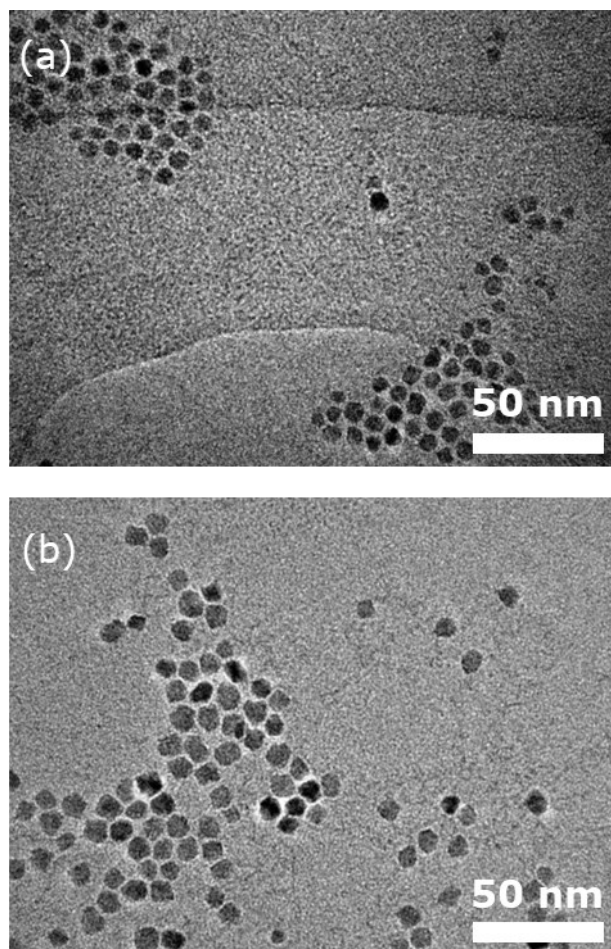


Figure 4-6. (a) MFR 法と (b) HU 法で合成した InP QD の TEM 画像。

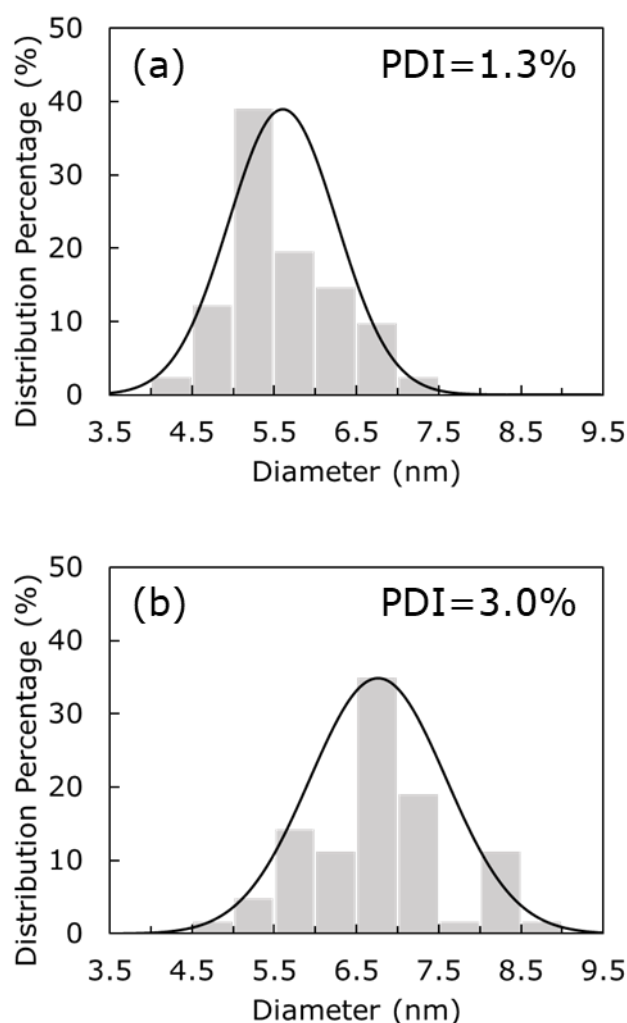


Figure 4-7. (a) MFR 法と (b) HU 法で合成した InP QD の粒径分布。

これらの TEM 観察結果は、MFR 法が HU 法と比較して、より均一なサイズを持つ InP QD の合成に適していることを示唆している。MFR 法における急速な加熱と冷却、および均一な反応環境が、粒径分布の狭小化に寄与していると推測される。MFR 法による粒径分布の改善は、QD の光学特性に直接的な影響を与える重要な要素である。粒径分布が狭いことは、より均一な発光波長と高い色純度を実現する上で極めて重要である。特に、緑色発光領域 (500-550 nm) の InP QD 合成において、この粒径制御の精度向上は大きな意義を持つ。本研究で得られた MFR 法による InP QD の粒径分布の改善は、従来の HU 法やホットインジェクション法では達成が困難であった成果である。

#### 4.4.2. X線回折測定による結晶構造評価

検討した条件における MFR 法と HU 法で合成した InP QD の結晶構造を評価するため、XRD 測定を実施した。両方法で合成された QD について、結晶構造解析を行った。

MFR 法と HU 法で合成した InP コア QD の XRD パターンを Figure 4-8 に示す。両方法で合成された QD の XRD パターンは、ほぼ同一のスペクトルを示した。観察された主要な回折ピークは、 $26.2^\circ$ ,  $43.6^\circ$ ,  $51.7^\circ$  に位置しており、これらはそれぞれ閃亜鉛鉱構造 InP の (111), (220), (311) 面からの回折に対応している。この結果は、MFR 法と HU 法の両方で合成された QD が同じ結晶構造を持つ InP であることを確認するものである。また、観察された XRD パターンは、過去に報告されている InP QD の XRD パターンと一致している[80]。XRD パターンには、InP 以外の結晶相に帰属されるピークは観察されなかった。これは、合成された QD が InP 結晶であることを示している。MFR 法と HU 法で合成した QD の XRD パターンの比較から、結晶構造に大きな差異は見られなかった。これは、両方法とも InP QD の合成に適していることを示している。

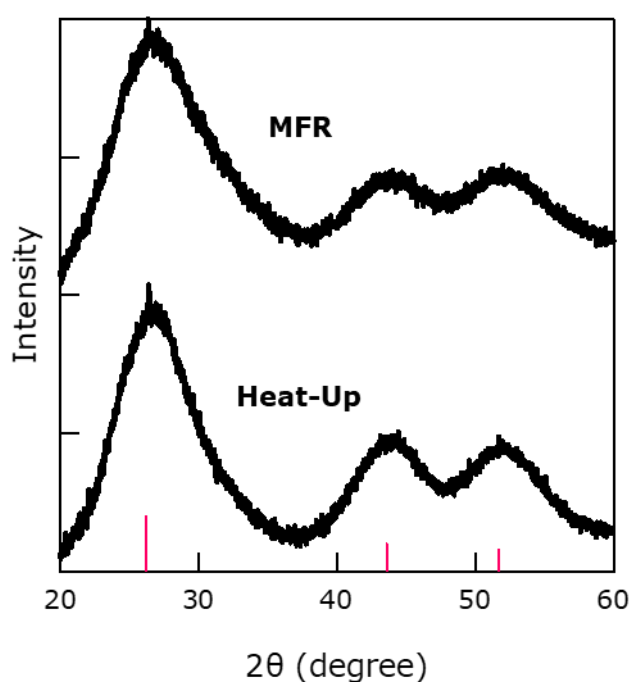


Figure 4-8. MFR 法と HU 法で合成した InP QD の XRD スペクトル。

赤線は InP の (111), (220), (311) の回折を示す。

これらの XRD 測定結果は、MFR 法が HU 法と同等の結晶構造を持つ InP QD を合成可能であることを示している。特に、MFR 法による合成が結晶構造を維持しつつ、TEM 観察で示されたようにより均一なサイズ分布を実現できることは、高品質な QD 合成における本手法の有効性を裏付けるものである。本研究で得られた XRD 測定結果は、TEM 観察による粒径分布分析結果と合わせて、MFR 法が InP QD の高品質化に寄与することを示唆している。

#### 4.4.3. 吸収スペクトルの変化

検討した条件における MFR 法と HU 法で合成した InP QD の光学特性を評価するため、UV-Vis 吸収スペクトル測定を行った。両合成法で得られた QD の吸収特性を比較し、分析を行った。

MFR 法と HU 法で合成した InP コア QD の UV-Vis 吸収スペクトルを Figure 4-9 に示す。両方法で合成された QD とともに、量子閉じ込め効果に起因する明確な励起子吸収ピークが観察された。MFR 法で合成した QD の吸収ピークは、HU 法で合成したものと比較してより鋭い形状を示した。具体的には、MFR 法で合成した QD の吸収ピークの HWHM は 27 nm であったのに対し、HU 法で合成した QD の HWHM は 30 nm であった。この結果は、MFR 法で合成した QD の方がより狭いサイズ分布を持つことを示唆しており、TEM 観察から得られた粒径分布の結果と一致している。

吸収ピークの位置に関しては、MFR 法で合成した QD では 468 nm 付近に、HU 法で合成した QD では 471 nm 付近に観察された。この僅かな差異は、両合成法で得られた QD の平均サイズに若干の違いがあることを示している。これらの吸収スペクトル測定結果は、MFR 法が HU 法と比較して、より均一なサイズ分布を持つ InP QD の合成に適していることを示している。特に、HWHM の減少と P/V 比の増加は、MFR 法による合成が InP QD の光学特性向上に寄与することを示唆している。本研究で得られた吸収スペクトル測定結果は、TEM 観察や XRD 測定の結果と合わせて、MFR 法が InP QD の高品質化に効果的であることを示している。

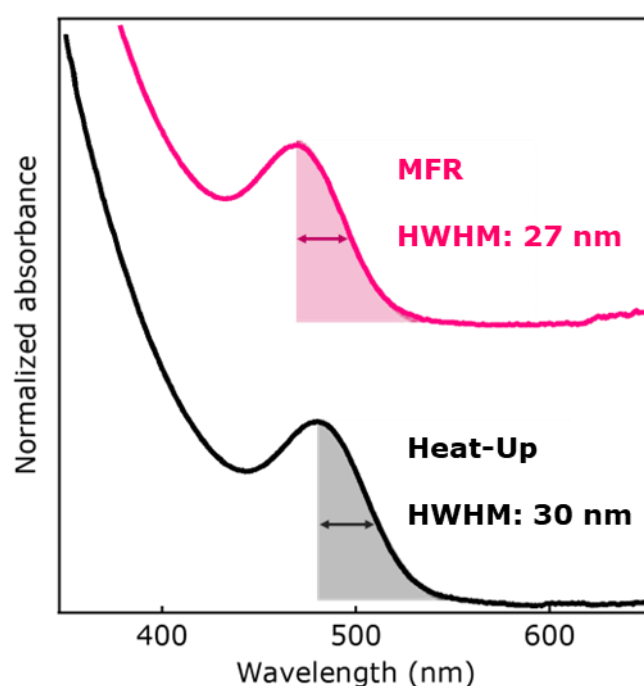


Figure 4-9. MFR 法と HU 法で合成した InP QD の紫外-可視スペクトルの比較。

#### 4.4.4. 発光スペクトルの半値全幅と量子収率

InP/ZnSe/ZnS コア/シェル QD の発光特性を確認するため、PL 測定を用いて評価を行った。MFR 法と HU 法で合成した InP コア QD の PL スペクトルを Figure 4-10 に示す。発光スペクトルの FWHM に関しては、MFR 法で合成した InP コアを用いた InP/ZnSe/ZnS QD の FWHM は 39 nm であった。これは、従来の HU 法で合成した InP コアを用いた場合の FWHM 46 nm と比較して、明らかに狭い値を示している。

さらに、PLQY の測定を行った結果、InP/ZnSe/ZnS QD の PLQY は約 60%程度であり、MFR 法と HU 法で合成した InP コアを用いた InP/ZnSe/ZnS QD の PLQY は同程度であった。これは、シェル形成プロセスが同一であるため、最終的な PLQY がシェルの性質に大きく依存することを示している。

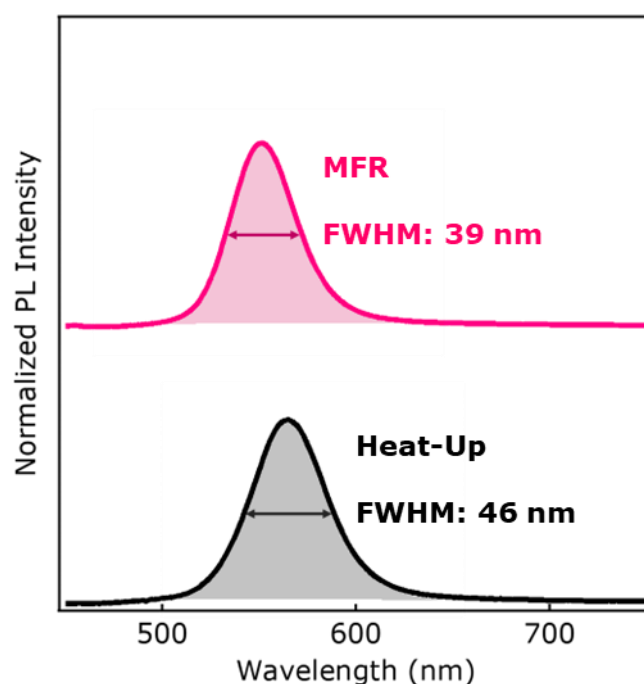


Figure 4-10. MFR 法と HU 法で合成した InP QD の PL スペクトルの比較。

これらの光学測定の結果から、MFR 法で合成した InP コア QD に対して、ZnSe および ZnS シェルが形成されていることが確認された。特に、発光スペクトルの FWHM の狭さは、MFR 法で合成した InP コアの均一性が、シェル形成後も維持されていることを示唆している。得られた InP/ZnSe/ZnS コア/シェル QD は、Figure 50 に示すコア単体と比較して優れた光学特性を示しており、高性能な発光材料としての潜在的な可能性を有していることが示された。

## 4.5. マイクロフロー合成法の利点と課題

### 4.5.1. 粒径分布制御のメカニズム考察

MFR 法による InP QD の合成において、従来のヒートアップ (HU) 法と比較して粒径分布が狭くなるメカニズムについて考察する。

MFR 法の最大の特徴は、急速な加熱と冷却が可能な点である。本研究で使用した MFR システムでは、反応物が室温の細管から反応温度の細管へと瞬時に移動するため、昇温にかかる時間は無視できるほど短い。同様に、反応後の冷却も瞬時に行われる。この急速な温度変化は、核形成過程に大きな影響を与える。LaMer モデルによれば、ナノ粒子の形成は過飽和

状態の達成、核形成、成長の3段階で進行する[76]。MFRにおける急速加熱は、反応物を瞬時に過飽和状態へと導き、均一な核形成を促進する。これにより、核形成期間が極めて短時間に制限され、生成する核のサイズ分布が狭くなる。一方、従来のHU法では緩やかな温度上昇により核形成が長時間にわたって進行し、初期に形成された核と後期に形成された核の間で成長度合いに差が生じ、結果として広い粒径分布をもたらす。本研究のHU法では、反応温度に到達するまでに10分以上を要することが確認されており、この間に不均一な核形成が進行したと考えられる。MFRにおける急速冷却は、核形成後の粒子成長を瞬時に停止させる効果がある。これにより、オストワルド熟成による粒径分布の拡大を防ぐことができる (Figure 4-11)。オストワルド熟成は、小さな粒子が溶解し、そのモノマーがより大きな粒子の成長に寄与する現象であり、粒径分布を広げる主要因の一つである。

本研究では、MFRの流速を400  $\mu\text{L}/\text{min}$ 、反応温度を300 $^{\circ}\text{C}$ に設定することで、最も狭い吸収ピーク半値幅を持つInP QDの合成に成功した。これは、この条件下で核形成とその後の成長が適切に制御されたことを示している。

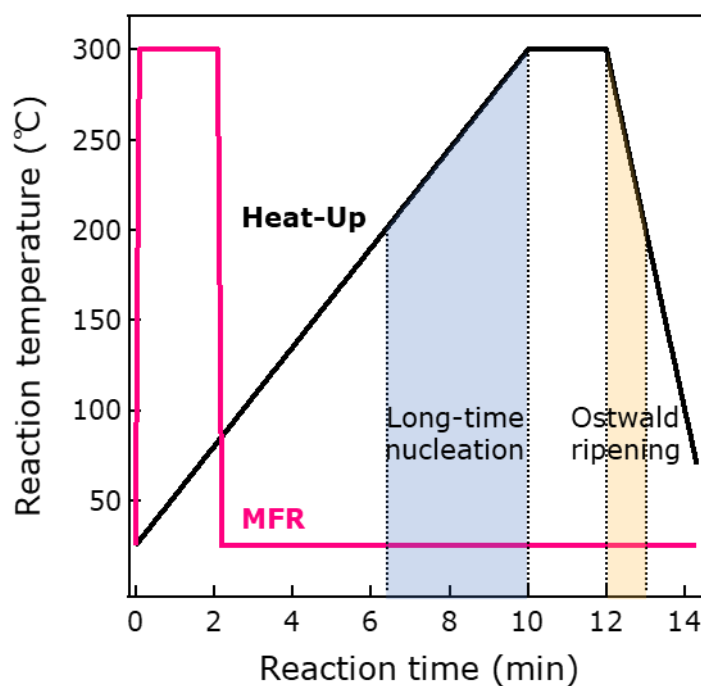


Figure 4-11. MFR 法と HU 法の概略図と温度の経時変化。

さらに、MFR システムの特徴である均一な反応環境も、粒径分布の制御に寄与していると推測される。微小流路内では層流が支配的であり、反応物の混合が効率的に行われる。これにより、局所的な濃度勾配が最小限に抑えられ、粒子間の成長速度の差が小さくなる。これらのメカニズムにより、MFR 法は HU 法と比較して狭い粒径分布を持つ InP QD の合成を可能にしている。本研究で得られた MFR 法による InP QD の粒径分布 (標準偏差 1.4 nm) は、HU 法 (標準偏差 2.1 nm) と比較して明らかに狭く、これらのメカニズムの有効性を裏付けている。このような粒径分布の制御は、QD の光学特性に直接的な影響を与える。特に、緑色発光領域 (500-550 nm) の InP QD 合成において、この粒径制御の精度向上は大きな意義を持つ。実際に、本研究で合成された InP/ZnSe/ZnS QD は、発光スペクトルの FWHM が 39 nm と、従来報告されている値よりも狭いものとなった。

#### 4.5.2. スケールアップの可能性と課題

MFR 法による InP QD の合成には、スケールアップの観点からいくつかの利点と課題が存在する。MFR 法の大きな利点の一つは、並列化による生産性の向上が容易な点である。本研究で使用した MFR システムは単一の反応チューブで構成されているが、複数の反応チューブを並列に配置することで、理論上は生産量を線形に増加させることが可能である。これは、従来のバッチ法でスケールアップを行う際に直面する、反応器サイズの増大に伴う熱・物質移動の不均一性という問題を回避できる利点がある。

また、MFR 法は連続生産プロセスとして設計できるため、長時間の安定した運転が可能である。これにより、バッチ法で必要となる反応器のクリーニングや準備時間を大幅に削減でき、生産効率の向上が期待できる。

しかし、MFR 法のスケールアップには幾つかの課題も存在する。まず、反応チューブの閉塞リスクが挙げられる。長時間の連続運転中に、チューブ内壁への QD の付着や凝集体の形成が起これ、これが流路の閉塞につながる可能性がある。この問題に対しては、適切な表面処理や流路設計、さらには定期的なクリーニング手順の確立が必要となる。

また、並列化に伴う流量制御の精密さの維持も課題となる。本研究では、流量が QD の品質に大きく影響することが示されており、多数の反応チューブ全てで均一な流量を維持することが重要となる。これには、高精度な流量制御システムの開発が必要となる。

原料の大量供給も課題の一つである。特に、空気や水分に敏感な P 前駆体の大量調製と安定供給には、特別な設備と取り扱い技術が必要となる。さらに、スケールアップに伴う品質管理の問題も考慮する必要がある。生産量の増加に応じて、迅速かつ正確な品質評価システムの構築が求められる。



一方で、MFR 法は従来のバッチ法と比較して、反応条件の精密な制御が可能であり、これは大規模生産時の品質の一貫性維持に有利に働く可能性がある。これらの課題を克服することで、MFR 法による InP QD の大規模生産が実現可能となり、高品質な QD の安定供給につながると期待される。これは、QD ディスプレイなどの実用化を加速する重要な要素となるだろう。

## 4.6. 本章のまとめと今後の展望

本章では、MFR を用いた InP QD の合成に関する研究成果を詳細に報告した。この研究の主な目的は、低環境負荷な高性能 QD 材料の開発であり、特に緑色発光領域 (500-550 nm) での性能向上を目指した。

MFR 法の最大の特徴である急速な加熱と冷却能力を活かし、InP QD の粒径分布を従来のヒートアップ (HU) 法と比較して大幅に改善することに成功した。具体的には、MFR 法で合成した InP QD の平均粒径は  $5.7 \pm 1.4$  nm であり、HU 法の  $6.9 \pm 2.1$  nm と比較して明らかに狭い分布を示した。この結果は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって確認された。

X 線回折 (XRD) 測定により、MFR 法で合成した InP QD が閃亜鉛鉱型構造を持つことが確認された。また、MFR 法と HU 法で合成した QD の結晶構造に大きな差異は見られなかった。これは、MFR 法が InP QD の基本的な結晶構造を維持しつつ、サイズ分布の均一性を向上させる手法であることを示している。

光学特性の評価では、UV-Vis 吸収スペクトル測定により、MFR 法で合成した QD の吸収ピークの HWHM が 27 nm であることが確認された。これは、HU 法で合成した QD の HWHM 30 nm と比較して狭く、MFR 法による粒径分布の改善を裏付けるものとなった。さらに、シェル形成後の QD は、発光スペクトルの FWHM が 39 nm と、従来報告されている値よりも狭い値を示した。また、PLQY は約 60% に達し、高い発光効率を実現した。これらの結果は、MFR 法が InP QD の高品質化に効果的であることを示している。特に、カルボン酸 Zn などの添加物を使用せずに粒径分布の狭小化を達成したことは、本研究の大きな成果である。

MFR 法による粒径分布制御のメカニズムについては、急速な加熱による均一な核形成と、急速な冷却によるオストワルド熟成の抑制が主要因であると考察された。さらに、MFR 内の均一な反応環境も、粒径分布の制御に寄与していると推測される。本研究の成果は、高性能な QD ディスプレイ材料の開発において重要な意義を持つ。特に、低環境負荷な材料である InP QD の性能向上は、次世代ディスプレイ技術の発展に大きく貢献すると期待される。

今後の展望として、まずスケールアップ技術の開発が挙げられる。本研究では小規模な

MFR システムを用いたが、実用化に向けては大規模生産技術の確立が必要である。並列化や連続運転などの技術開発が求められる。また、さらなる光学特性の向上を目指し、シェル構造や組成の検討を進める必要がある。発光スペクトルの FWHM や PLQY のさらなる改善が期待される。緑色発光領域での成功を踏まえ、より小さなサイズの青色発光 InP QD の合成に MFR 法を適用する研究も重要である。青色発光 InP QD の実現は、フルカラーディスプレイ応用に向けた大きな一歩となるだろう。本研究で得られた知見を他の III-V 族や II-VI 族半導体 QD、さらにはペロブスカイト QD などの合成に応用することで、様々な高性能ナノ材料の開発が期待される。MFR 法の特徴である精密な反応制御は、多様な材料系での応用可能性を秘めている。MFR 内での QD 形成過程をリアルタイムで観察する In-situ 観察技術の開発も重要な課題である。この技術により、形成メカニズムのさらなる理解と制御が可能になると考えられる。これらの課題に取り組むことで、MFR 法による InP QD 合成技術はさらに発展し、低環境負荷な高性能ナノ材料の実用化が加速されると期待される。

## 第5章 結論

本研究は、環境負荷の低い発光材料として期待される InP 量子ドットの高性能化を目指し、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおけるコア/シェル界面の制御と粒径分布の精密な制御という観点から研究を行った。特に、(1) ZnSe 中間層の最適化、(2) シェル層への Mn ドーピング、(3) マイクロフローリアクター法による合成、という3つの独自のアプローチを採用し、InP 量子ドットの発光効率と色純度の向上を試みた。

第1章では、半導体量子ドットの基礎（量子閉じ込め効果、サイズ依存性、発光効率）から、応用分野（ディスプレイ、照明、バイオイメージング等）までを概説した。さらに、Cd や Pb を含む従来の量子ドットの環境負荷や規制動向を踏まえ、InP 量子ドットの重要性和課題を明らかにした。特に、発光効率の向上、色純度の改善という技術的課題に対して、コア/シェル界面の制御および粒径分布の制御に関する3つの主要なアプローチを設定し、本研究の方向性を定めた。

第2章では、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおいて ZnSe 中間層の厚さを約 0.5~2 nm（原子2~7層相当）で変化させた量子ドットを合成し、その光学特性を評価した。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発光スペクトルの半値全幅を 38 nm まで狭め、高い色純度を実現した。このことは、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え、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同時に、短波長領域への応用可能性も示した。

第3章では、緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドットにおいて ZnSe および ZnS シェルへの Mn ドーピングを行い、シェルの格子定数とエネルギー構造を制御することで、さらなる界面品質の向上を達成した。Mn 供給比 10%において最高のフォトルミネッセンス量子収率 83%を達成し、またフィルム化した状態で 1000 時間の連続光照射後も初期 PL 強度を維持するなど、高い光安定性も確認された。これらの結果は、ドーピング戦略による 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同時に、さらなる波長領域への展開も可能であることを示した。

第4章では、従来のヒートアップ法と比較して反応条件を精密に制御でき、かつ連続的な合成が可能となるマイクロフローリアクター法を用いて InP 量子ドットの合成を行うことで、粒径分布の均一性改善にともなう発光特性の改善が達成された。また、この手法は、製造プロセスの再現性・安定性の向上と、大規模生産への展開可能性が期待できることも示した。

これらの成果は、InP 量子ドットの設計と合成に関する重要な指針を提供するものである。

特に、コア/シェル界面の精密な制御と粒径分布の制御が、発光特性の向上に極めて重要であることを明確に示した。多層シェル構造の最適化やドーピングによる界面制御は、他の半導体量子ドットの開発にも応用可能な知見である。また、マイクロフローリアクター法による合成は、均一な粒子サイズの実現と大量生産への展開可能性を示すものであり、実用化に向けた重要な成果といえる。

今後は、さらなる発光効率の向上と安定性の改善、青色発光 InP 量子ドットの開発、大規模生産技術の確立など、残された課題に取り組む必要がある。本研究で確立した材料設計の指針と合成技術は、これらの課題解決に向けた重要な基盤となるものである。低環境負荷で高性能な発光材料の実現は、持続可能な社会の構築に不可欠であり、本研究がその一助となることを期待する。

## 謝辞

本研究を遂行し、学位論文としてまとめるにあたり、多くの方々からご指導とご支援を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、終始ご指導を賜りましたアルバック未来技術協働研究所の戸田晋太郎様に心より感謝申し上げます。研究の方向性から実験手法、論文執筆に至るまで、懇切なご指導をいただき、また研究に対する真摯な姿勢から、研究者としての在り方を学ばせていただきました。

本論文の主査を務めていただきました倉敷哲生教授には、本研究の機会を与えていただくとともに、論文の細部にわたり、材料工学の観点から貴重なご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

また、副査として本論文をご精読いただきました中川貴教授、梶井博武准教授、清野智史准教授に心より感謝申し上げます。中川教授にはマイクロフローリアクターを用いた合成研究について貴重なご助言を賜りました。梶井准教授には量子ドットのデバイス応用に関する研究において多大なるご支援とご指導を賜りました。また、黄毛蔚さんとの共同研究を通じて、本研究を実用化の観点からより深化させることができました。清野准教授には電子顕微鏡観察や組成分析において専門的な見地から多大なるご支援とご指導を賜りました。先生方からのご指導により、本論文の内容をより深化させることができました。

株式会社アルバックならびにアルバック未来技術協働研究所の西橋勉様、佐藤誠一様、野末竜弘様、平川正明様、川合健太郎様、石川諒様、竹内将人様、國吉望月様をはじめとする皆様には、日々の実験や議論を通じて多くの示唆に富むご意見とともに、研究生活を支えていただきました。心より感謝申し上げます。

研究室の此尾友花さん、鎌田隆希さん、大崎淳也さん、辻畑拓己さん、河原林雄大さん、森健太さんをはじめとする皆様には、実験や議論を通じて様々な助言をいただくとともに、日々の研究生活を楽しく過ごすことができました。皆様のおかげで充実した研究活動を行うことができ、心より感謝いたします。

実験装置の維持管理にご尽力いただいた先生方や職員の皆様、事務手続きでお世話になった職員の皆様にも、心より感謝申し上げます。また、本研究を進めるにあたり、学内外の多くの先生方や研究者の方々から貴重なご指導とご助言を賜り、研究の幅を広げることができました。ここに深く感謝の意を表します。

最後に、博士課程での研究生活を温かく見守り、常に支援してくれた母親をはじめとする家族に心からの感謝を捧げます。

## 参考文献

- [1] J. M. Luttinger, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1955, 97, 869.
- [2] T. Takagahara, K. Takeda, *Phys. Rev. B*, 1992, 46, 15578.
- [3] J. Kim, J. Roh, M. Park, C. Lee, *Adv. Mater.*, 2024, 36, 2212220.
- [4] S. Tamang, C. Lincheneau, Y. Hermans, S. Jeong, P. Reiss, *Chem. Mater.*, 2016, 28, 2491.
- [5] S. Emin, S. P. Singh, L. Han, N. Satoh, A. Islam, *Sol. Energy*, 2011, 85, 1264.
- [6] Z. Ni, L. Ma, S. Du, Y. Xu, M. Yuan, H. Fang, Z. Wang, M. Xu, D. Li, J. Yang, *ACS Nano*, 2017, 11, 9854.
- [7] S. Kreinberg, W. W. Chow, J. Wolters, C. Schneider, C. Gies, F. Jahnke, S. Höfling, M. Kamp, S. Reitzenstein, *Light Sci. Appl.*, 2017, 6, e17030.
- [8] E. A. Weiss, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 1005.
- [9] T. Bruns, T. S. Bischof, D. K. Harris, D. Franke, Y. Shi, L. Riedemann, A. Bartelt, F. B. Jaworski, J. A. Carr, C. J. Rowlands, *Nat. Biomed. Eng.*, 2017, 1, 0056.
- [10] S. Abe, J. J. Joos, L. I. Martin, Z. Hens, P. F. Smet, *Light Sci. Appl.*, 2017, 6, e16271.
- [11] P. Ramasamy, K.-J. Ko, J.-W. Kang, J.-S. Lee, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 3643.
- [12] W.-S. Song, H.-S. Lee, J. C. Lee, D. S. Jang, Y. Choi, M. Choi, H. Yang, *J. Nanoparticle Res.*, 2013, 15, 1750.
- [13] M. D. Tessier, D. Dupont, K. de Nolf, J. de Roo, Z. Hens, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 4893.
- [14] K. Kim, Y.-H. Suh, D. Kim, Y. Choi, E. Bang, B. H. Kim, J. Park, *Chem. Mater.*, 2020, 32, 2795.
- [15] B. Achorn, D. Franke, M. G. Bawendi, *Chem. Mater.*, 2020, 32, 6532.
- [16] H. van Avermaet, P. Schiettecatte, S. Hinz, L. Giordano, F. Ferrari, C. Nayral, F. Delpech, J. Maultzsch, H. Lange, Z. Hens, *ACS Nano*, 2022, 16, 9701.
- [17] K. Nemoto, J. Watanabe, H.-T. Sun, N. Shirahata, *Nanoscale*, 2022, 14, 9900.
- [18] Y. Li, X. Hou, X. Dai, Z. Yao, L. Lv, Y. Jin, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 6448.
- [19] S. Adam, D. V. Talapin, H. Borchert, A. Lobo, C. McGinley, A. R. B. de Castro, M. Haase, H. Weller, T. Möller, *J. Chem. Phys.*, 2005, 123, 084706.
- [20] B. Chen, D. Li, F. Wang, *Small*, 2020, 16, 2002454.
- [21] Y. Lee, D.-Y. Jo, T. Kim, J.-H. Jo, J. Park, H. Yang, D. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14, 12479.
- [22] Brodu, M. V. Ballottin, J. Buhot, E. J. van Harten, D. Dupont, A. L. Porta, P. T. Prins, M. D. Tessier, M. A. M. Versteegh, V. Zwiller, S. Bals, Z. Hens, F. T. Rabouw, P. C. M. Christianen, C. de M. Donega, D. Vanmaekelbergh, *ACS Photonics*, 2018, 5, 3353.
- [23] T. Kim, Y.-H. Won, E. Jang, D. Kim, *Nano Lett.*, 2021, 21, 2111.
- [24] Y.-H. Won, O. Cho, T. Kim, D.-Y. Chung, T. Kim, H. Chung, H. Jang, J. Lee, D. Kim, E. Jang, *Nature*, 2019, 575, 634.
- [25] W. Yang, Y. Yang, A. L. Kaledin, S. He, T. Jin, J. R. McBride, T. Lian, *Chem. Sci.*, 2020, 11, 5779.

- [26] Z. Zhang, D. Liu, D. Li, K. Huang, Y. Zhang, Z. Shi, R. Xie, M.-Y. Han, Y. Wang, W. Yang, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 1405.
- [27] L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, P. H. Holloway, *Nat. Photonics*, 2011, 5, 543.
- [28] X. Yang, E. Mutlugun, C. Dang, K. Dev, Y. Gao, S. T. Tan, X. W. Sun, H. V. Demir, *ACS Nano*, 2014, 8, 8224.
- [29] S. M. Click, S. J. Rosenthal, *Chem. Mater.*, 2023, 35, 822.
- [30] M. Gao, H. Yang, H. Shen, Z. Zeng, F. Fan, B. Tang, J. Min, Y. Zhang, Q. Hua, L. S. Li, B. Ji, Z. Du, *Nano Lett.*, 2021, 21, 7252.
- [31] K. P. Acharya, A. Titov, J. Hyvonen, C. Wang, J. Tokarz, P. H. Holloway, *Nanoscale*, 2017, 9, 14451.
- [32] E. Bang, Y. Choi, J. Cho, Y.-H. Suh, H. W. Ban, J. S. Son, J. Park, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 4236.
- [33] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 8688.
- [34] J. Ziegler, S. Xu, E. Kucur, F. Meister, M. Batentschuk, F. Gindele, T. Nann, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4068.
- [35] S. Kim, T. Kim, M. Kang, S. K. Kwak, T. W. Yoo, L. S. Park, I. Yang, S. Hwang, J. E. Lee, S. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 3804.
- [36] K. Kim, S. Jeong, J. Y. Woo, C.-S. Han, *Nanotechnology*, 2012, 23, 065602.
- [37] M. Saeboe, A. Y. Nikiforov, R. Toufania, J. C. Kays, M. Chern, J. P. Casas, K. Han, A. Piryatinski, D. Jones, A. M. Dennis, *Nano Lett.*, 2021, 21, 3271.
- [38] R. G. Aswathy, Y. Yoshida, T. Maekawa, D. S. Kumar, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 397, 1417.
- [39] C. B. Mahler, T. Pons, B. Dubertret, *Nat. Protoc.*, 2007, 2, 2383.
- [40] A. M. Saeboe, J. C. Kays, A. M. Dennis, *Methods Mol. Biol.*, 2020, 2135, 95.
- [41] Zaban, O. I. Mićić, B. A. Gregg, A. J. Nozik, *Langmuir*, 1998, 14, 3153.
- [42] N. Li, P. Mahalingavelar, J. H. Vella, D.-S. Leem, J. D. Azoulay, T. N. Ng, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.*, 2021, 146, 100643.
- [43] S. Gao, C. Zhang, Y. Liu, H. Su, L. Wei, T. Huang, N. Dellas, S. Shang, S. E. Mohny, J. Wang, J. Xu, *Opt. Express*, 2011, 19, 5528.
- [44] S. Yu, X. B. Fan, X. Wang, *Nat. Commun.*, 2018, 9, 4009.
- [45] Z. Xu, Y. Wang, J. Zhang, C. Shi, X. Yang, *Foods*, 2021, 10, 2777.
- [46] G. W. Baek, Y. J. Kim, J. Kim, J. H. Chang, U. Kim, S. An, J. Park, S. Yu, W. K. Bae, J. Lim, S.-Y. Lee, J. Kwak, *Nano Lett.*, 2024, 24, 5855.
- [47] M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, *Nano Lett.*, 2004, 4, 11.
- [48] J. P. Park, J.-J. Lee, S.-W. Kim, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 30094.
- [49] M. S. Giroux, Z. Zahra, O. A. Salawu, R. M. Burgess, K. T. Ho, A. S. Adeleye, *Environ. Sci. Nano*, 2022, 9, 867.
- [50] H. Sun, L. Wu, W. Wei, X. Qu, *Mater. Today*, 2013, 16, 433.
- [51] Y. Kim, J. H. Chang, H. Choi, Y.-H. Kim, W. K. Bae, S. Jeong, *Chem. Sci.*, 2020, 11, 913.

- [52] S.-W. Kim, J. P. Zimmer, S. Ohnishi, J. B. Tracy, J. V. Frangioni, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 10526.
- [53] D. Stone, S. Koley, S. Remennik, L. Asor, Y. E. Panfil, T. Naor, U. Banin, *Nano Lett.*, 2021, 21, 10032.
- [54] J. Lim, W. K. Bae, D. Lee, M. K. Nam, J. Jung, C. Lee, K. Char, S. Lee, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 4459.
- [55] Y. Lee, D.-Y. Jo, T. Kim, J.-H. Jo, J. Park, H. Yang, D. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14, 12479.
- [56] R. Toufanian, M. Chern, V. H. Kong, A. M. Dennis, *Chem. Mater.*, 2021, 33, 1964.
- [57] J. Park, Y. Won, Y. Han, H. Kim, E. Jang, D. Kim, *Small*, 2022, 18, 2105492.
- [58] J. Cui, A. P. Beyler, L. F. Marshall, O. Chen, D. K. Harris, D. D. Wanger, X. Brokmann, M. G. Bawendi, *Nat. Chem.*, 2013, 5, 602.
- [59] Y. Shen, A. Roberge, R. Tan, M. Y. Gee, D. C. Gary, Y. Huang, D. A. Blom, B. C. Benicewicz, B. M. Cossairt, A. B. Greytak, *Chem. Sci.*, 2016, 7, 5671.
- [60] Roberge, J. L. Stein, Y. Shen, B. M. Cossairt, A. B. Greytak, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8, 4055.
- [61] F. Cao, S. Wang, F. Wang, Q. Wu, D. Zhao, X. Yang, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 8002.
- [62] D. Shin, H. J. Lee, D. Jung, J. A. Chae, J. W. Park, J. Lim, S. Im, S. Min, E. Hwang, D. C. Lee, Y.-S. Park, J. H. Chang, K. Park, J. Kim, J.-S. Park, W. K. Bae, *Adv. Mater.*, 2024, 2312250.
- [63] E. Jang, Y. Kim, Y. H. Won, H. Jang, S. M. Choi, *ACS Energy Lett.*, 2020, 5, 1316.
- [64] Y. Kim, S. Ham, H. Jang, J. H. Min, H. Chung, J. Lee, D. Kim, E. Jang, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2, 1496.
- [65] J. W. Mathews, A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27, 118
- [66] R. W. Robinson, Y. Han, H. Zhang, T. Ablekim, I. Khan, K. A. Persson, A. Zakutayev, *Chem. Rev.*, 2020, 120, 4007.
- [67] R. L. Gunshor, N. Otsuka, M. Yamanishi, L. A. Kolodziejski, T. C. Bonsett, R. B. Bylsma, S. Datta, W. M. Becker, J. K. Furdyna, *J. Cryst. Growth*, 1985, 72, 294.
- [68] P. K. Ghosh, S. F. Ahmed, S. Jana, K. K. Chattopadhyay, *Opt. Mater.*, 2007, 29, 1584.
- [69] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72, 416.
- [70] F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 2532.
- [71] H. Nishimura, Y. X. Lin, M. Hizume, T. Taniguchi, N. Shigekawa, T. Takagi, S. Sobue, S. Kawai, E. Okuno, D. Kim, *AIP Adv.*, 2019, 9, 025223.
- [72] W. Zhang, W. Zhuang, R. Liu, X. Xing, X. Qu, H. Liu, B. Xu, K. Wang, X. W. Sun, *ACS Omega*, 2019, 4, 18961.
- [73] S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, A. A. Al-Zahrani, H. Driss, *Mater. Res. Express*, 2019, 6, 0850d4.
- [74] S. K. Saha, A. Bera, A. J. Pal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 8886.
- [75] K. Xu, C. C. Lin, X. Xie, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 4265.



- [76] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4847.
- [77] M. Nightingale, J. C. de Mello, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 8454.
- [78] E. M. Chan, R. A. Mathies, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.*, 2003, 3, 199.
- [79] J. B. Edel, R. Fortt, J. C. de Mello, A. J. de Mello, *Chem. Commun.*, 2002, 1136.
- [80] O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 7754.

## 本研究に関する業績

### 学術論文

#### 原著論文（査読有り）

1. A. Okamoto, S. Toda, M. Hirakawa, H. Bai, M. Tanaka, S. Seino, T. Nakagawa, H. Murakami, “Narrowing of the Particle Size Distribution of InP Quantum Dots for Green Light Emission by Synthesis in Micro-Flow Reactor”, *ChemistrySelect* 2022, 7, e20210421.
2. A. Okamoto, H. Bai, S. Toda, M. Huang, H. Kajii, K. Kawai, H. Murakami, “Controlling Thickness of ZnSe Intermediate Shell Narrows FWHM of Green-Emitting Spectra of InP/ZnSe/ZnS Multi-Shell Quantum Dots”, *ChemNanoMat* 2023, 9, e202200534.
3. A. Okamoto, S. Toda, T. Tsujihata, T. Kamada, M. Huang, Y. Hashimoto, S. Isojima, H. Kajii, S. Seino, T. Kurashiki, “Enhanced Optical Properties of Green-Emitting InP Quantum Dots with Matched Junctions of the Core and Mn-Doped Novel Shells”, *Adv. Mater. Interfaces*, 2024, e202400708.

#### 国際会議録

1. S. Yamada, H. Kajii, M. Huang, A. Okamoto, H. Bai, S. Toda, M. Kondow, “Improved NiOx surface using phosphonic acid-based self-assembled monolayer treatment toward printed light-emitting diodes”, *2023 30th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)* 2023, 173-175.
2. H. Kajii, M. Huang, S. Yamada, A. Okamoto, Y. Ashida, S. Toda, M. Kuniyoshi, M. Kondow, “Interfacial engineering toward improved characteristics of printed light-emitting diodes based on green emissive InP/ZnSe/ZnS quantum dots”, *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL DISPLAY WORKSHOPS* 2023, 30, 592-594.
3. H. Kajii, M. Huang, S. Yamada, A. Okamoto, T. Kamada, S. Toda, M. Kondow, “Fabrication and Optical Characteristics of InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Color Filters Utilizing Electrophoretic Process”, *2024 31st International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)* 2024, 201-202.

## 学会発表

### 国際会議

1. Maowei Huang, Hirotake Kajii, Akihito Okamoto, Masaaki Hirakawa, Shintaro Toda, Masato Morifuji, Masahiko Kondow, “Optical Properties of Green Emissive InP-based Quantum Dots and their Application to Hybrid Organic Light-Emitting diodes,” The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2021), 2Rm201-05-04, Sep. 2021, Niigata (online).
2. Maowei Huang, Hirotake Kajii, Shinsei Yamada, Akihito Okamoto, Haruki Bai, Shintaro Toda, Masahiko Kondow, Optical Properties of Green Emissive InP-based Quantum Dots with Different Intermediate Shell Thicknesses and Their Application to Hybrid Light-Emitting Diodes, 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2022), P-63, Dec. 2022, Tokyo.
3. Shinsei Yamada, Hirotake Kajii, Maowei Huang, Akihito Okamoto, Haruki Bai, Shintaro Toda, Masahiko Kondow, "Improved NiOx surface using phosphonic acid-based self-assembled monolayer treatment toward printed light-emitting diodes", 2023 30th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD'23), P-25, July 2023, Kyoto.
4. Hirotake Kajii, Maowei Huang, Shinsei Yamada, Akihito Okamoto, Yugo Ashida, Shintaro Toda, Mizuki Kuniyoshi, Masahiko Kondow, "Interfacial engineering toward improved characteristics of printed light-emitting diodes based on green emissive InP/ZnSe/ZnS quantum dots", The 30th International Display Workshops (IDW'23), OLED6/PH4-1, Dec. 2023, Niigata. [Invited Talk]
5. Maowei Huang, Shinsei Yamada, Hirotake Kajii, Akihito Okamoto, Takaki Kamada, Shintaro Toda, Masahiko Kondow, “Formation of InP-based Quantum Dot Thin Film Utilizing Electrophoretic Deposition Method Toward Light-Emitting Diodes”, 11th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE11), CP2-11, June 2024, Shimane.
6. Hirotake Kajii, Maowei Huang, Shinsei Yamada, Akihito Okamoto, Takaki Kamada, Shintaro Toda, Masahiko Kondow, “Fabrication and Optical Characteristics of InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Color Filters Utilizing Electrophoretic Process” 2024 31st International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD'24), L-2, July 2024, Kyoto.
7. Akihito Okamoto, Shintaro Toda, Takumi Tsujihata, Takaki Kamada, Maowei Huang, Hirotake Kajii, Satoshi Seino, Tetsusei Kurashiki, “Enhanced Optical Properties of Green-Emitting InP Quantum Dots with Novel Mn-Doped Shells”, 2024 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting & Exhibit, EL01-08-35, Dec. 2024, Boston.

8. Akihito Okamoto, Shintaro Toda, Takaki Kamada, Maowei Huang, Hirotake Kajii, Satoshi Seino, Tetsusei Kurashiki, “Interface Engineering and Size Distribution Control for Green Emitting InP Colloidal Semiconductor Nanoparticles”, The 25th Workshop on Fine Particle Plasmas (WFPP), Jan. 2025, Gifu. [Invited Talk]

## 国内会議

1. 岡本彬仁、新宅秀矢、平川正明、「マイクロフローリアクターによる狭発光半値幅 InP 量子ドットの合成」、第 68 回応用物理学会春季学術講演会、16a-Z18-1、2021 年 3 月（オンライン）
2. 梶井博武、黄毛蔚、平川正明、岡本彬仁、森藤正人、近藤正彦、「発光層に緑色発光カドミウムフリー量子ドットと黄緑発光フルオレン系高分子を用いた逆構造型発光ダイオードの特性比較」第 68 回応用物理学会春季学術講演会、16a-Z18-2、2021 年 3 月（オンライン）
3. 西村優葉、岡本彬仁、山本伸一、番貴彦、「ZnSe/ZnS と AgInS<sub>2</sub>/ZnS 量子ドットにおける発光特性評価」第 68 回応用物理学会春季学術講演会、18p-P04-3、2021 年 3 月（オンライン）
4. 大窪春輝、岡本彬仁、番貴彦、山本伸一、「カドミウムフリー量子ドットの発光特性評価」第 68 回応用物理学会春季学術講演会、18p-P04-4、2021 年 3 月（オンライン）
5. 黄毛蔚、梶井博武、平川正明、戸田晋太郎、岡本彬仁、森藤正人、近藤正彦、「発光層に緑色発光 InP/ZnSe/ZnS カドミウムフリー量子ドットを用いた逆構造型発光ダイオードの素子特性の検討」第 330 回電気材料技術懇談会、16a-Z18-2、2021 年 7 月（オンライン）
6. 原陸人、豊浦稜人、岡本彬仁、山本伸一、「ZnSe/ZnS 量子ドットを用いた青色発光特性」第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、22p-P06-8、2021 年 9 月（オンライン）
7. 豊浦稜人、原陸人、岡本彬仁、番貴彦、山本伸一、「加熱手法の違いによる CuInS<sub>2</sub>/ZnS 量子ドットの発光特性評価」第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、22p-P06-9、2021 年 9 月（オンライン）
8. 岡本彬仁、馬醫春希、平川正明、戸田晋太郎、田中満千代、「マイクロフローリアクターを用いた単色性量子ドット合成に関する研究」、化学工学会第 52 回秋季大会、LF221、2021 年 9 月、岡山（オンライン）
9. 馬醫春希、岡本彬仁、戸田晋太郎、平川正明、黄毛蔚、梶井博武、「MFR 法および SILAR 法による InP 量子ドットの発光波長制御」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、22a-E206-4、2022 年 3 月、東京

10. 黄毛蔚、梶井博武、山田真聖、岡本彬仁、馬醫春希、平川正明、戸田晋太郎、森藤正人、近藤正彦、「異なる配位子を持つ緑色発光 InP 系量子ドット薄膜の光学特性とハイブリッド発光デバイスへの応用」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、22a-E206-5、2022 年 3 月、東京
11. 豊浦稜人、深尾雄也、岡本彬仁、山本伸一「マイクロフローリアクターを用いた CuInS<sub>2</sub>/ZnS 量子ドットの発光特性評価」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、23p-P09-6、2022 年 3 月、東京
12. 深尾雄也、豊浦稜人、岡本彬仁、山本伸一、「MFR を用いた AgInS<sub>2</sub>/ZnS 量子ドットの発光特性評価」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、23p-P09-10、2022 年 3 月、東京
13. 黄毛蔚、梶井博武、山田真聖、岡本彬仁、馬醫春希、平川正明、戸田晋太郎、森藤正人、近藤正彦、「次世代発光デバイスに向けた黄緑色発光 InP 系量子ドットの配位子変換による発光特性への影響」、応用物理学会関西支部 2022 年度第 1 回講演会、P-18、2022 年 5 月、大阪
14. 山田真聖、梶井博武、黄毛蔚、岡本彬仁、馬醫春希、戸田晋太郎、平川正明、森藤正人、近藤正彦、「自己組織化単分子膜処理による NiOx 層の正孔注入改善と塗布型発光デバイスに向けた検討」、第 335 回電気材料技術懇談会、C-13、2022 年 9 月、大阪
15. 岡本彬仁、馬醫春希、梶井博武、黄毛蔚、山田真聖、戸田晋太郎、川合健太郎、「InP 系量子ドットへの MgSe シェル形成による色純度の向上」、日本化学会秋季事業第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022、P1-092、2022 年 10 月、東京
16. 馬醫春希、岡本彬仁、梶井博武、黄毛蔚、山田真聖、戸田晋太郎、川合健太郎、「日本化学会秋季事業第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022」、P1-098、2022 年 10 月
17. 岡本彬仁、馬醫春希、戸田晋太郎、黄毛蔚、山田真聖、梶井博武、川合健太郎、「緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドット光学特性に対する ZnSe 中間シェル膜厚の影響」、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、15a-E402-5、2023 年 3 月、東京
18. 黄毛蔚、梶井博武、山田真聖、岡本彬仁、馬醫春希、戸田晋太郎、川合健太郎、近藤正彦、「緑色発光カドミウムフリー InP/ZnSe/ZnS 量子ドット薄膜の光学特性への ZnSe 中間シェル層の影響とハイブリッド発光デバイスへの応用」、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、15a-E402-6、2023 年 3 月、東京
19. 山田真聖、梶井博武、黄毛蔚、岡本彬仁、戸田晋太郎、近藤正彦、「塗布型 NiOx 正孔注入層が及ぼす緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドット発光デバイス特性への影響」、応用物理学会関西支部 2023 年第 1 回講演会、P-15、2023 年 6 月、大阪
20. 梶井博武、黄毛蔚、山田真聖、岡本彬仁、芦田佑伍、戸田晋太郎、國吉望月、近藤正彦、「緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドット薄膜の光学物性が及ぼすハイブリッド発光デバイス特性への影響」、令和 5 年電気学会 基礎・材料・共通部門 (A 部門) 大会、8-D-a1-9、2023 年 9 月、愛知

21. 黄毛蔚、梶井博武、山田真聖、岡本彬仁、戸田晋太郎、國吉望月、近藤正彦、「異なる中間シェルの厚さを有する InP 系コアシェル型量子ドットの発光特性と発光ダイオードへの応用」、第 339 回電気材料技術懇談会、339-8、2023 年 9 月、大阪大学
22. 岡本彬仁、辻畑拓己、鎌田隆希、黄毛蔚、梶井博武、戸田晋太郎、國吉望月、西橋勉、「InP 系量子ドット上への  $Zn_xMn_{(1-x)}Se$  および  $Zn_xMn_{(1-x)}S$  シェル形成による光学特性向上」日本化学会秋季事業第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、P1-101、2023 年 10 月
23. 山田真聖、梶井博武、黄毛蔚、岡本彬仁、戸田晋太郎、國吉望月、近藤正彦、「ホスホン酸系自己組織化単分子膜を用いた NiOx の正孔注入改善と印刷プロセス発光デバイスへの応用」、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会（2023-11-OME）、OME2023-50、2023 年 11 月、兵庫
24. 梶井博武、黄毛蔚、山田真聖、芦田佑伍、岡本彬仁、戸田晋太郎、國吉望月、近藤正彦、「塗布型酸化半導体を輸送層に用いた緑色発光 InP/ZnSe/ZnS 量子ドット発光素子の特性改善」、令和 6 年電気学会全国大会、S2-5、2024 年 3 月、徳島
25. 森田希望、邢健輝、山本伸一、岡本彬仁、「MH 加熱法による  $CuInS_2/ZnS$  量子ドットの発光特性評価」、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、24p-P15-2、2024 年 3 月、東京
26. 深尾雄也、岡本彬仁、前島邦光、Kumar Vikrant、Durnan Oliver、Ioaniss Kymissis、山本伸一、「マイクロ LED を用いた量子ドットの発光特性評価」第 71 回応用物理学会春季学術講演会、24p-P15-3、2024 年 3 月、東京
27. 梶井博武、黄毛蔚、芦田佑伍、岡本彬仁、鎌田隆希、戸田晋太郎、近藤正彦、「QD-OLED への応用に向けた InP/ZnSe/ZnS 量子ドット発光層の形成と発光特性」、第 396 回蛍光体同学会講演会、4、2024 年 9 月、神奈川
28. 鎌田隆希、岡本彬仁、梶井博武、黄毛蔚、戸田晋太郎、「InP 量子ドットのカルボン酸フリー合成と Cu ドーピングによる近赤外発光準位の形成」、日本化学会秋季事業第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024、P6-110、2024 年 10 月、東京
29. 黄毛蔚、梶井博武、岡本彬仁、鎌田隆希、戸田晋太郎、近藤正彦、「電気泳動堆積法を用いた InP 系量子ドット薄膜の形成と発光ダイオードへの応用」、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会（2024-11-OME）、2024 年 11 月、大阪
30. 芦田佑伍、梶井博武、黄毛蔚、永長武留、岡本彬仁、鎌田隆希、戸田晋太郎、近藤正彦、「誘電体/金属/誘電体多層構造の半透明電極を用いた逆構造青色有機 EL の光取り出しと量子ドットを用いた色変換に関する検討」、第 34 回日本 MRS 年次大会、E2-O16-004、2024 年 12 月、大阪

## 受賞

1. WILEY Top Downloaded Article  
A. Okamoto, S. Toda, M. Hirakawa, H. Bai, M. Tanaka, S. Seino, T. Nakagawa, H. Murakami,  
“Narrowing of the Particle Size Distribution of InP Quantum Dots for Green Light Emission by  
Synthesis in Micro-Flow Reactor”, *ChemistrySelect* 2022, 7 e20210421.
2. 優秀ポスター発表賞  
岡本彬仁、辻畑拓己、鎌田隆希、黄毛蔚、梶井博武、戸田晋太郎、國吉望月、西橋勉、  
「InP 系量子ドット上への  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Se}$  および  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{S}$  シェル形成による光学特性向  
上」 日本化学会秋季事業第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023、P1-101、2023 年 10 月