



Title	界面活性剤により相および形状が制御されたコロイダル半導体量子ドットの合成法に関する研究
Author(s)	上杉, 秀雄
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52168
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (上杉秀雄)	
論文題名	界面活性剤により相および形状が制御されたコロイダル半導体量子ドットの合成法に関する研究

論文内容の要旨

大きさ数ナノメートルから十数ナノメートルの半導体単結晶は量子ドットと呼ばれ、量子閉じ込め効果によりバルク半導体にはない種々の特異な性質を発現し、それらを次世代光電子素子へと応用する研究が、近年活発に行われている。量子ドットの作製法の中でもソルボサーマル法の一種であるホットソープ法は、高品質なコロイダル量子ドットを多量に合成できるという特徴を有する。本論文では、ホットソープ法により生成する量子ドットの結晶相や形状に及ぼす界面活性剤の効果を研究し、得られた知見をもとに、大気中での取り扱いが容易で毒性の比較的小さいトリフェニルアルシンを砒素原料としたInAs量子ドットの合成方法を研究した。

第1章では、量子ドットに特徴的な量子サイズ効果とマルチエキシトン生成、および高品質なコロイダル量子ドットの合成方法であるホットソープ法について概説した。ホットソープ法により生成する量子ドットの結晶相や形状に及ぼす界面活性剤の効果に関する本研究以前における知見と課題を整理するとともに、InAsなどIII-V族化合物半導体の量子ドットの合成におけるV族原料の取り扱い性や毒性などの課題を詳述し、本研究の目的を述べた。

第2章では、閃亜鉛鉱型およびウルツ鉱型のコロイダルZnSe量子ドットを異なる界面活性剤を用いることでそれぞれ合成した。得られた量子ドットの個数とサイズの変化を調べ、ZnSe量子ドットの生成過程における核生成と結晶成長を定量的に研究した。いずれの相が生成する場合も結晶成長速度には有意な差がないことを示し、この反応では結晶成長速度が相の決定に関わらないことを明らかにした。また、界面活性剤に依存して核生成段階の過飽和度に違いがあることを見出し、核生成段階の過飽和度により生成相が決定されるという新しい相の決定機構を提案し、その合理性を熱力学的な視点から考察した。核生成段階の過飽和度の違いを原料前駆錯体の反応性の違いにより考察し、ホットソープ法における界面活性剤のもつ原料錯体の配位子としての作用の重要性を明らかにした。

第3章では、大気中で取り扱い、毒性の比較的小さい砒素原料としてトリフェニルアルシンに注目し、コロイダルInAs量子ドットを生成するインジウムの原料前駆錯体の配位子、およびコロイド分散を達成できるキャッピング剤など界面活性剤を探索した。オクタデセンに溶解したトリフェニルアルシンを砒素原料錯体に、オレイルアミンの配位した臭化インジウムをインジウム原料前駆錯体にそれぞれ用い、トリオクチルホスフィンオキシドをキャッピング剤とするコロイダルInAsナノ結晶の合成法を新たに開発した。この方法では球状、ロッド状、ピラミッド状など種々の形状のInAsナノ結晶が生成し、そのサイズも5~30nmと幅広い分布となることを、原料前駆錯体の反応性が小さく核生成時の過飽和度が低いことにより説明した。

第4章では、第3章で見出したコロイダルInAsナノ結晶の合成反応過程を¹H-NMRスペクトルとFT-IRスペクトルから研究し、形が揃いサイズの分布が狭いコロイダルInAs量子ドットの合成方法に適した界面活性剤を検討した。InAsが生成開始するまでの期間にインジウム原料にはオレイルアミンだけでなくトリオクチルホスフィンオキシドが配位した前駆錯体を形成していることを明らかにし、形状が揃いサイズが均一なコロイダルInAs量子ドットの合成には、トリオクチルホスフィンが有効な界面活性剤となることをHSAB則に基づき提案した。

第5章では、トリオクチルホスフィンを界面活性剤としたコロイダルInAs量子ドットの合成方法を開発した。この合成法によって、球状でサイズが均一なコロイダルInAs量子ドットを合成でき、かつ、反応時間により平均サイズを3.3~5.5nmの間で制御できることを明らかにした。また、得られたInAs量子ドットは、発光エネルギーがサイズにより制御可能な蛍光発光を呈し、光学的性質の見地からも高品質な量子ドットを合成できることが示された。

第6章では、ホットソープ法によるコロイダル量子ドットの合成において、原料前駆錯体の配位子として、および量子ドットのキャッピング剤として働く界面活性剤の作用の積極的な活用により、形状や大きさの均一性が高く光学的性質の優れたコロイダル量子ドットの合成が可能であることを述べ、本研究を総括した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (上 杉 秀 雄)	
	(職) 氏 名
	主査 (准教授) 小俣 孝久
	副査 (教授) 山下 弘巳
	副査 (教授) 荒木 秀樹
	副査 (教授) 内藤 牧男

論文審査の結果の要旨

量子ドットにおいて発現する種々の特異な物性は、ディスプレイや太陽電池の性能を飛躍的に向上できることから次世代素子への応用が期待されており、それに適用可能な高品質の量子ドットの合成技術が強く求められている。本論文は、ホットソープ法により得られるコロイダル量子ドットの、結晶相や形状に及ぼす界面活性剤の効果とそれを積極的に活用した InAs 量子ドットの合成方法を研究したものであり、主な成果は以下のとおりである。

- (1) オレイルアミンおよびオレイン酸を界面活性剤に用い、閃亜鉛鉱型およびウルツ鉱型のコロイダル ZnSe 量子ドットをそれぞれ合成し、生成した量子ドットの個数とサイズの変化から、ZnSe 量子ドットの生成過程における核生成頻度と結晶成長速度を定量的に評価している。生成相は、結晶成長速度の違いにより速度論的に決定されたものではなく、界面活性剤を配位子とする原料前駆錯体の反応性が律する核生成段階の過飽和度が決定するという新しい相決定機構を提案している。
- (2) 大気中で安定、かつ、毒性が比較的低いトリフェニルアルシンを砒素原料とし、そのオクタデセン溶液を砒素原料錯体に、オレイルアミンの配位した臭化インジウムをインジウム原料錯体に、トリオクチルホスフィンオキシドをキャッピング剤にそれぞれ用いたコロイダル InAs ナノ結晶の新規合成方法を開発している。この方法では、ナノ結晶の形状とサイズの不均一性の改善が必要であることを示し、それが原料前駆錯体の反応性が小さく核生成時の過飽和度が低いことに起因すると提案している。反応過程でオレイルアミンだけでなくトリオクチルホスフィンオキシドも配位した反応性の低いインジウム原料錯体が生成することを明らかにし、形状が揃いサイズ分布が狭いコロイダル InAs 量子ドットの合成には、トリオクチルホスフィンが有効な界面活性剤となることを硬い酸塩基と軟らかい酸塩基(Hard and Soft Acids and Bases; HSAB)則に基づき提案している。
- (3) トリフェニルアルシンのオクタデセン溶液を砒素原料錯体に、オレイルアミンの配位した臭化インジウムを出発インジウム原料錯体に、トリオクチルホスフィンをキャッピング剤にそれぞれ用い、粒子径が平均 3.3~5.5nm の球形でサイズ分布の狭いコロイダル InAs 量子ドットの新規合成法を開発している。この方法で得られる InAs 量子ドットは、発光エネルギーがサイズにより制御可能な蛍光発光を呈することを示し、従来法のように反応性や毒性の高い砒素原料を用いない、高品質なコロイダル InAs 量子ドットの合成方法を世界に先駆けて開発している。

以上のように本論文は、ホットソープ法により得られるコロイダル量子ドットの結晶相や形状に及ぼす界面活性剤の効果とそれを積極的に活用した InAs 量子ドットの合成に関する重要な知見を提示しており、今後のコロイダル量子ドットの合成方法の開発に資するだけでなく、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。