



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Metal-Hydride-free Colloidal Synthesis of InP1-xSbx Quantum Dots Using Aminophosphine for Optoelectronic Applications
Author(s)	张, 聪
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第17021号
Issue Date	2026-06-30
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k17021
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/100074
Type	doctoral thesis
File Information	ZHANG_Cong_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 ジャン ツォン

審査担当者	主査	教授	松井 雅樹
	副査	客員教授	白幡 直人
	副査	教授	幅崎 浩樹
	副査	客員教授	吉尾 正史
	副査	客員教授	山浦 一成

学 位 論 文 題 名

Metal-Hydride-free Colloidal Synthesis of $\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$ Quantum Dots Using Aminophosphine for Optoelectronic Applications
(オプトエレクトロニクス素子創製へ向けた $\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$ 量子ドットのアミノホスフィンを用いた金属水素化物フリーコロイド合成)

近赤外～短波赤外領域で発光するコロイド量子ドットは、バンドギャップ制御や高い光学特性を有し、オプトエレクトロニクスやバイオ分野での応用が期待される。一方で、当該波長域では鉛・水銀カルコゲナイド系材料への依存が大きく、毒性および規制の観点から実用化に制約がある。アンチモン化インジウム (InSb) は、化合物半導体の中で最も小さなバンドギャップと大きな励起子ボーア半径を有する III-V 族半導体であり、ヒ素を含まないことから低毒性な赤外発光材料として有望である。しかし、前駆体設計および反応制御の自由度が低く、合成手法は未だ限定的である。本研究では、この課題に対し、合成化学的自由度の拡張による結晶成長制御の向上を目的とし、アミノホスフィンを還元剤とする新規合成系を構築した。ハロゲン系前駆体の配位子設計により反応性を制御し、当該還元剤による量子ドット合成を初めて実現した。さらに反応機構を解析するとともに、 InSb/InP コア-シェル量子ドットを作製し、発光ダイオードへの応用可能性を実証した。

第 1 章では、量子ドットの基礎物理として量子閉じ込め効果、光学特性、およびストークスシフトの起源について概説した。さらに化学的側面からは、コロイド量子ドット合成の主要手法であるホットインジェクション法およびヒートアップ法を整理し、それぞれの利点と限界を明らかにした。加えて、近赤外～短波赤外発光量子ドットの応用分野および材料系の研究動向を俯瞰し、本研究の動機として III-V 族材料の必要性と InSb 系量子ドットの潜在能力について論じた。

第 2 章では、 InSb 量子ドットの既存前駆体系および合成手法について整理した。 InSb の合成に用いられる前駆体は、インジウム前駆体、アンチモン前駆体、および還元剤の三要素から構成される。従来用いられてきた還元剤はすべて金属水素化物系の強還元剤であり、特に Super-Hydride が代表的である。これらはインジウムおよびアンチモンの還元電位差を克服し、同時還元により高品質な InSb 量子ドットの形成を可能にする。一方で、過度に高い反応性により核生成と結晶成長の時間的分離が困難となる。その結果、結晶成長の精密制御が制限され、合成条件の設計自由度が低いという本質的制約を有する。以上より、本章では強還元剤系合成法について、その反応特性と構造形成機構の観点から整理し、 InSb 量子ドット合成における化学的設計自由度の制約を明確化した。

第 3 章では、トリス (ジメチルアミノ) ホスフィン ($\text{P}(\text{NMe}_2)_3$) による還元反応を利用した InSb 量子ドットの合成手法について述べた。 InCl_3 および SbCl_3 を各々カルボキシラート錯体とオレイルアミン錯体へ変換し、オクタデセン (ODE) 中で還元反応を行うことで合成を試みた。従来、 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ は ODE 中で III-V 族量子ドット合成に有効に機能せず、その原因は 1 級アミンとのトランスアミノ化により生成する $\text{P}(\text{OINH})_3$ ($\text{OI} = \text{oleyl}$) が反応系に関与しにくい点にあると考えられる。本研究では OINH_2 と $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ の事前反応により $\text{P}(\text{OINH})_3$ を供給し、還元剤として利用した。 ^{31}P NMR 解析により $\text{P}(\text{OINH})_3$ の酸化生成物が確認され、反応への関与が示された。すなわち、 $\text{P}(+\text{III})$ から $\text{P}(+\text{V})$ への酸化に伴う還元当量により In および Sb が還元され、核生成が進行した。

第 4 章では、 SbCl_3 のオレイルアミン錯体に代えてトリオクチルホスフィン (TOP) 錯体を用い、 $\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金量子ドットの合成に初めて成功した。 ^{31}P NMR および EXAFS 解析により、

$\text{SbCl}-(\text{TOP})_3$ であらわされる立体障害の大きい四配位錯体として存在することが明らかとなった。この構造により還元が抑制され、過剰なアミノホスフィンが残存し、副反応を誘起することで InP 単位が形成される。これが InSb と融合し合金相を形成する。Sb/In 比により P と Sb の組成制御が可能であり、バンドギャップの精密制御が実現された。

第 5 章では、アミノホスフィンを InSb 形成のための還元剤と InP シェル形成のリン源として同時活用する手法を開発、InSb/InP コア-シェル量子ドットを合成した。これによりフォトルミネッセンスの蛍光量子収率が改善された。さらに本材料を用いて InSb ベース QLED デバイスを作製し、NIR-SWIR 領域での電界発光を初めて実証した。

これら基礎的な研究成果は、 $\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$ 量子ドットのコロイド合成と応用に向け貢献するところ大なるものがある。よって審査委員一同は、著者が北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。