

## 審査の結果の要旨

氏名 刘 利明

コロイド量子ドットとは、ナノサイズの半導体粒子であり、粒径に応じた波長にて吸光・発光する、量子効果ゆえのシャープな状態密度を持つ、固体膜として集合構造を制御することにより半導体特性を発現する、などのユニークな性質を持つ。そのため、低温・溶液プロセスで作製できる次世代半導体材料として脚光を浴びている。こうした量子ドット薄膜には、とりわけ、太陽電池・発光素子・トランジスタなどのデバイスとしての応用が期待されている。しかしながら、現行の量子ドット薄膜を実用化する上では、移動度が低い・キャリア密度の制御方法がない・集合構造の秩序性が低いなどの問題点がある。これらの解決には、量子ドット表面のリガンドの制御が重要である。合成直後のコロイド量子ドットの表面は、コロイド分散安定性を保つため、アルキル長鎖を持つリガンド（多くの場合はオレイン酸）で被覆されている。オレイン酸で被覆された量子ドットは絶縁性が強く、半導体層としての応用は不可能である。本論文は、量子ドット表面のオレイン酸を分子長の短いリガンドに置換すること、あるいは、オレイン酸を段階的に取り除いて量子ドット同士を接触させることで、量子ドットの集合構造ならびに電気特性を制御し、量子ドット薄膜の性能向上につなげることを目標としている。

第1章では、まず初めに量子ドット単体の構造・特性・表面物性・合成方法を述べている。次に、量子ドットが集合した薄膜の性能（主に電気伝導性）の向上を目指した過去の研究について、リガンドの分子長やリガンド交換方法が与える影響を概説するとともに、従来の手法の問題点について述べている。そして最後に、量子ドット電気特性の測定方法（ホール効果測定・トランジスタ測定・時間分解マイクロ波伝導度測定）ごとに分類・概説していると同時に、量子ドットを被覆するリガンドの種類および数の制御の重要性を示している。

第2章では、PbS 量子ドット薄膜として過去最大の正孔移動度を実現する新リガンド（チオフエン-2,5-ジカルボン酸）、ならびに、リガンド交換時に用いる溶

媒が量子ドット薄膜の性能に与える顕著な影響について述べている。これまでに開発されてきた量子ドット薄膜の中には十分に高い電子移動度を示す n 型量子ドット薄膜が存在する一方、p 型量子ドット薄膜については、高い正孔移動度を示すものがない。そこで、過去に知られている量子ドット薄膜の移動特性を精査し、カルボン酸で配位するリガンドには p-ドーピング効果がある、という経験則を得た。この経験則を元に、カルボン酸 2 つを持つ 9 種類のリガンド分子を用いて PbS 量子ドット薄膜を作成し、その移動度を測定した。中でもチオフエン-2,5-ジカルボン酸よりなる量子ドット薄膜は、過去最大の正孔移動度 ( $0.2 \pm 0.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) を示した。これに加え、リガンド交換時に用いる溶媒は量子ドット間の距離に大きな影響を与え、従来用いられてきたメタノールに比べ、ジメチルスルフォキシドは、移動度が顕著に向上した量子ドットフィルを与えるという重要な知見を見出した。

第 3 章では、PbS 量子ドット表面を被覆するオレイン酸を段階的に除去しながら集合化することにより、量子ドットの集合体構造制御及び電気特性向上を達成した成果について述べている。具体的には、ラングミュア・ブロッジェット (LB) 法における下層の溶媒を調節することにより、多面体形状を取る PbS 量子ドットから面選択的にオレイン酸を除去することで、量子ドットの単層膜を得た。この機構を証明すべく、熱重量分析 (TGA) 及びプロトン核磁気共鳴 ( $^1\text{H NMR}$ ) を用い、量子ドットに残存するリガンドを正確に定量することに成功した。残存するリガンドの量の違いにより、量子ドットの集合構造と量子ドット薄膜の電気特性が制御できることを実証した。とりわけ、正方格子で集合した量子ドット薄膜は、極めて高い電子移動度 ( $0.23 \pm 0.13 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) を示した。

第 4 章では、第 2 章のリガンド設計指針ならびに第 3 章の量子ドット集積指針に基づき、チオフエンの数を増やしたリガンドを用いて PbS 量子ドットを LB 法により集積させ、リガンドの分子長や共役性が量子ドット薄膜の集合構造や電気特性に与える影響を系統的に研究した結果について述べている。まず、量子ドット薄膜の集合構造については、分子長の長いリガンドを用いた場合の方が、分子長の短いリガンドを用いた場合に比べ、より秩序性の高い量子ドットの集合構造を形成できることが分かった。その原因を探るべく、溶液の紫外可視吸収測定によりリガンド交換率の時間変化を追跡したところ、リガンドの分子長が長いほど、オレイン酸とのリガンド交換が遅くなることが明らかとなった。リガンドが占める体積の現象に追従した量子ドットの再配列に十分な時間が得られるため、より秩序性の高い集合構造が得られ流と考えられる。また、量子ドット薄膜の電気伝導性については、リガンドの分子長が短いほど移動度

が高くなることが確認された。これに加え、分子長が同程度のリガンドを比較した場合、 $\pi$ 電子共役がつながったリガンドはそうでないものに比べ、移動度の高い量子ドットフィルムを与えることも分かった。

以上、本論文は、量子ドット研究において重要な要素でありながら、これまでブラックボックスとなっていた「リガンド交換」を取り扱った。すなわち、リガンドの種類・分子長・共役性・被覆量・リガンド交換方法が量子ドット薄膜の集合構造および電気特性に与える影響について、体系的・定量的な研究を行った。本研究を通じ、リガンド交換の機構理解に繋がる知見、ならびに、量子ドット薄膜の性能向上のための指針が得られた。量子ドット及びコロイド材料の今後の発展に大きく寄与することが見込まれる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。