

機関番号：14401

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360299

研究課題名 (和文) 液相ナノ結晶工学の基盤構築と高輝度量子ドット蛍光体創製への応用

研究課題名 (英文) Establishment of basics of nanocrystals growth science and its application to achieve bright quantum dot phosphors

研究代表者

小俣 孝久 (OMATA TAKAHISA)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80267640

研究成果の概要 (和文)：

オレイルアミンおよびオレイン酸をそれぞれ配位子として酢酸亜鉛を原料とし、ホットソープ法により ZnSe 量子ドットを合成し、配位子に依存して生成する ZnSe 相の変化の機構を研究した。核生成時の過飽和度が大きい場合は安定相である閃亜鉛鉱型が、小さい場合には準安定相であるウルツ鉱型が核生成し、以後はその相を保ったまま成長するという機構であり、生成する相は核生成段階の過飽和度で決定され、配位子は過飽和度を律していることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

ZnSe quantum dots were synthesized by a hot-soap method, and the mechanism of the ligand-dependent phase determination was studied by using the oleic acid and oleylamine as complex ligands for zinc acetate. In the case of high supersaturation during the nucleation, the stable zincblende type ZnSe appears, while the metastable wurtzite type ZnSe appears in the case of low supersaturation during the nucleation. During the crystal growth period, no phase transformation depending on the supersaturation level occurs. Thus, it was shown that the phase appeared was determined during the nucleation period, and the complex ligand controls the supersaturation level.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ナノ材料、量子ドット、結晶成長、カルコゲナイド、カルコパイライト

## 1. 研究開始当初の背景

1993 年に Murray, Bawendi(MIT)らにより開発された、ホットソープ法と呼ばれるナノ結晶の液相合成法により、CdSe や ZnSe などの二元系化合物半導体の良質なナノ結晶 (量子ドット) の合成が可能となった。それを契機に、量子サイズ効果による結晶サイズに応

じて波長の変化する蛍光を発光素子へと展開する研究が活発化した。

ホットソープ法は、溶液中で錯形成剤有機分子と半導体の構成元素とが作る錯体が熱解離し、核あるいは結晶表面に吸着した界面活性剤有機分子が熱平衡的に脱離すると同時に反応・析出し結晶が成長する多段階のブ

ロセスである。ガス凝縮や水溶液での沈殿法などに比べ、ナノ結晶の生成経路は複雑である。現在のところ、使用される錯形成剤、界面活性剤、溶媒など各種有機分子の作用の詳細や結晶成長機構は系統化されておらず、良質な量子ドットはノウハウや絨毯爆撃的な成分探索により作製されている。

研究代表者らは、CuInS<sub>2</sub>量子ドットの合成過程で、添加する有機分子を変えると、閃亜鉛型とウルツ鉱型の CuInS<sub>2</sub> 相が作り分けられるという現象に遭遇した。その後 ZnS や ZnSe の合成過程においても、ウルツ鉱型と閃亜鉛型が作り分けられる現象に遭遇し、界面活性剤や錯形成剤が結晶構造を律するという現象が一般的であるとの認識に達した。半導体相の結晶構造は、その物性を左右する重要なものであり、それらを制御あるいは設計可能とするためには、ホットゾープ法における各種有機分子の作用の詳細や化学反応機構と結晶成長の体系化が、非常に重要となるが、そのような体系化は行われていなかった。

## 2. 研究の目的

本課題では前記の研究背景のもと、以下の研究を実施し、ホットゾープ法によるコロイダル量子ドットの合成において観測される、各種有機化合物成分に依存した生成結晶相の変化の原因を究明し、所望の結晶相を高品質に合成する技術のベースとなる学理の構築を目指す。

(1)各種配位子を用いた ZnSe 量子ドットの合成を例に、生成する量子ドットの総量、粒径、数を解析し、量子ドット生成の速度論を解析し、それに及ぼす錯形成剤、界面活性剤、溶媒の効果を明らかにする。

(2)前記(1)の成果を踏まえ化学量論組成で高輝度な蛍光を発する CuInS<sub>2</sub> 量子ドットの合成方法を探究する。

## 3. 研究の方法

(1) ZnSe ナノ結晶の合成における相決定因子の解明

Zn および Se 原料溶液を準備し、各種配位子を用いて ZnSe 量子ドットを合成し、閃亜鉛(ZB)型相およびウルツ鉱(WZ)型相が生成する配位子を検討した。検討結果を踏まえ、配位子に ZB 型相が生成するオレイルアミン WZ 型相が生成するオレイン酸とを用い、反応温度 280°C の際の各種反応時間における量子ドットの生成量、粒径から成長速度を解析し、生成相を決定する因子を解明する。原料溶液は以下のものを使用した。

○Zn 原料溶液:0.1mmol の酢酸亜鉛を 1.0mmol の各種配位子を加えた 3.5mL のオクタデセンに溶解した。

○Se 原料溶液: 0.8mmol の Se 粉末を 2mL の

トリオクチルホスフィン(TOP)に溶解した。

(2) 化学量論組成の CuInS<sub>2</sub> 量子ドットの合成

Cu、In および S の各原料溶液を準備し、200~280°C の各温度で 60、120、300s の各種反応時間により合成した。原料溶液は以下のものを使用した。

○Cu 原料溶液: CuI137.1mg(0.72mmol) を OLA710μL(2.15mmol)と ODE18.0mL に溶解。

○In 原料溶液: InBr<sub>3</sub>283.6mg(0.8mmol) を OLA560μL(1.698mmol)と ODE20.0mL に溶解。

○S 原料溶液: S 307.9mg(9.6mmol) を TPOP 20.0mL(76.8mmol)に溶解。

得られた量子ドットを回収し粉末 XRD により生成相を同定し、ICP 発光分析により組成を決定した。また、コロイド溶液の光吸収スペクトルと蛍光スペクトルから、量子ドットの光学的性質を評価した。

## 4. 研究成果

(1) ZnSe ナノ結晶の合成における相決定因子の解明

図 1 に配位子にオレイルアミンおよびオレイン酸を用いた場合の各種反応時間で得られた ZnSe 量子ドットの XRD を示す。オレイルアミンを用いた場合は ZB 型 ZnSe が、オレイン酸を用いた場合は WZ 型の ZnSe が生成したこと、反応時間の増大とともに量子ドットのサイズが大きくなったことがこの図より見て取れる。図 2 には生成した粒子の質量と粒径から算出した粒子数の変化を示す。ZB 型、WZ 型いずれが生成した場合も、粒子数は反応時間によらず一定であったため、ZnSe の生成反応が、初期に生成した核上に原料溶液から Zn 源、Se 源が供給され逐次成長する反応であるといえ、粒径の時間変化により量子ドットの成長速度を評価できることが示された。図 3 に量子ドットの成長速度の時間

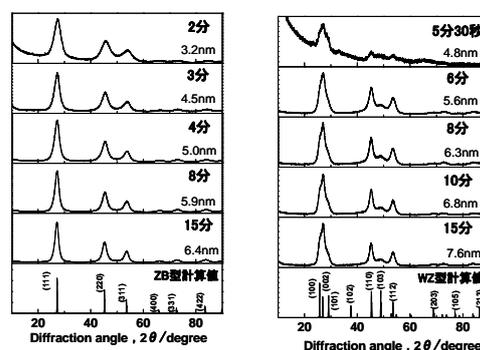


図 1. (左)オレイルアミンと(右)オレイン酸を酢酸亜鉛の配位子とした反応により得られた ZnSe 量子ドットの XRD パターン. オレイルアミンの場合は ZB 型が、オレイン酸の場合は WZ 型 ZnSe が生成している。

変化を示す。結晶が生成する初期段階においてはごくわずかに WZ 型が生成する場合 ZB 型に比べ成長速度は大きかったが、この僅かな差により生成相が決定しているとは考えにくい。そこで、より初期における量子ドットの生成および成長状態を ZnSe コロイド溶液の光吸収スペクトルにより観察し、その結果を図 4 に示す。ZnSe 量子ドットによる吸収（図中ではスペクトルの肩に相当）は、量子サイズ効果によりサイズが小さいほど短波長に現れる。ZB 型 ZnSe が生成する場合は、吸収スペクトルでその生成が認められたとき光吸収は 386nm に観測され、WZ 型 ZnSe が生成する場合はそれは 411nm に観測された。すなわち、結晶が生成したごく初期段階（核生成段階）において、WZ 型のほうがそのサイズは大きいことが示された。図 2 に示した粒子数との関係から、ZB 型相は小さな粒子が多数得られ、WZ 型相は大きな粒子が少数得られたといえる。このことは、核生成時の過飽和度が WZ 型の生成する場合は小さく、ZB 型が生成する場合は大きいことで理解できる。

核生成時の過飽和度により生成相が決定されるのであれば、配位子を変えずとも、原料の濃度により生成相を変えることができるはずである。図 5 に 5 倍の濃度の ZnSe 原料溶液から合成した ZnSe 量子ドットの XRD を示す。配位子にはオレイン酸を使用した。5 倍の高濃度溶液から合成した ZnSe では、図中に矢印で示した WZ 型構造に特徴的なピークが弱くなり、より ZB 型構造に近い構造となっていることが示された。すなわち、原料濃度を高くすることで過飽和度を増大させ

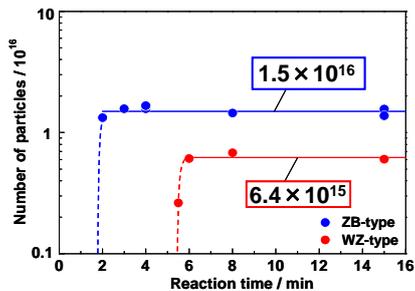


図 2. ZB 型および WZ 型 ZnSe の生成反応における量子ドットの粒子数の時間変化

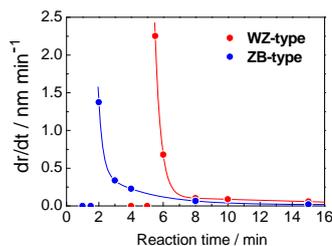


図 3. 量子ドットの成長速度の時間変化

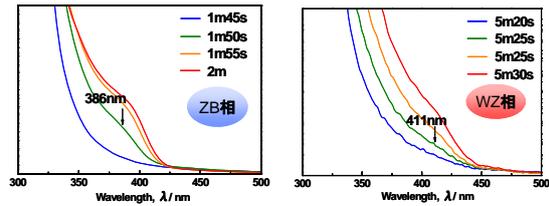


図 4. 生成初期における ZnSe 量子ドットの光吸収スペクトル

ると、WZ 型から ZB 型への生成相の移行が観察され、先の核生成時の過飽和度が小さい場合は WZ 型が、大きい場合は ZB 型が生成するという理解が正しいことが示された。すなわち、生成する結晶相は核生成段階で決定しており、結晶成長段階はその相が成長するだけであり相の決定とは無関係であるということになる。図 6 は原料溶液の配位子にオレイン酸を用い、出発溶液中に ZB 型および WZ 型の量子ドットを種結晶として分散し、240°C、8 時間の反応後に得られた量子ドットの XRD を示したものである。配位子はいずれの場合もオレイン酸であるにも関わらず、ZB 型種結晶を用いた場合は成長後も ZB 型相が、WZ 型種結晶を用いた場合は成長後も WZ 型相であることから、前述の相決定機構が正しいことが示された。

以上の研究により、以下の結論を得た。

- ① ホットソープ法において配位子を変えることで生成相が変化するという現象は、配位子の配位力の違いにより生じる、反応性の高い原料成分の濃度、すなわち過飽和度の差から生じる。
- ② 核生成時の過飽和度が高い場合は準安定相が生成し、低い場合は安定相が生成するという、通常の結晶成長での常識と矛盾のない原理により生成相が決定される。
- ③ 核生成段階で準安定相が生成すると、その後の成長段階の過飽和度が低くとも

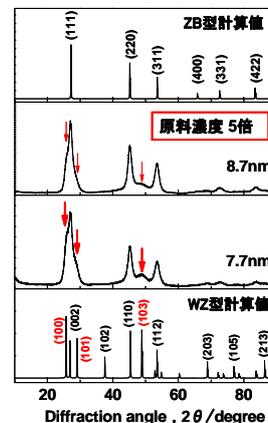


図 5. 異なる原料濃度(基準濃度およびその 5 倍濃度)の溶液から合成した ZnSe 量子ドットの XRD パターン

安定相に変化することはなく、準安定相がそのまま成長を続ける。

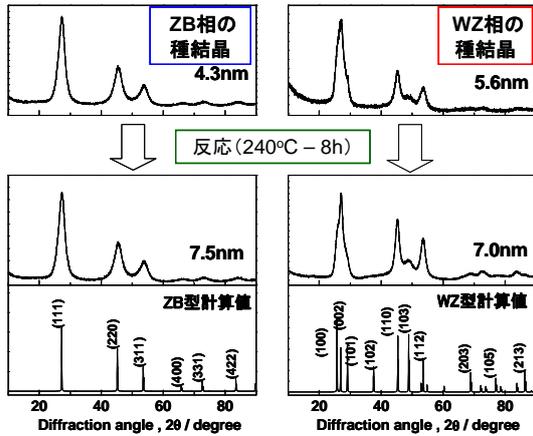


図 6. ZB 型および WZ 型 ZnSe 種結晶をそれぞれ成長させた後の量子ドットの XRD パターン

(2) 化学量論組成の CuInS<sub>2</sub> 量子ドットの合成

図 7 に 200°C、260°C、280°C での反応により得られた Cu-In-S 系量子ドットの XRD パターンを示す。図中には ICP 発光分析により決定した Cu と In の組成 ( $N_{Cu} : N_{In}$ ) もあわせて示す。200°C、60 秒の反応では、閃亜鉛鉱 (ZB) 型もしくはカルコパイライト (CP) 型 Cu-In-S 化合物が生成しているが、 $N_{Cu} : N_{In}$  は 0.46 : 1 と化学量論組成の CuInS<sub>2</sub> ( $N_{Cu} : N_{In} = 2 : 1$ ) に比べ、In は極端に少ない。反応時間が長くなるとともに、また、反応温度が高くなるとともに In 量は増加し、260°C の場合は 300 秒で、280°C の場合は 120 秒でほぼ化学量論組成の CuInS<sub>2</sub> が生成した。

図 8 に化学量論組成のコロイダル CuInS<sub>2</sub> 量子ドットの光吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。光学吸収端は 725nm および 735nm に、蛍光のピークは 855nm と 851nm にそれぞれ観測された。吸収と蛍光のエネルギー差 (ストークスシフト) はそれぞれ 260meV および 230meV であった。量子ドットのサイズが約 7nm であることを考慮すると、ストークスシフトはきわめて大きいので、発光を励起子の直接再結合であるとは考えられない。すなわち、得られた量子ドットは化学量論組成の CuInS<sub>2</sub> ではあるが、発光は不純物準位を介した欠陥由来の発光と結論される。励起子由来の発光の実現には、化学量論組成の達成に加え、より欠陥の少ない量子ドットを達成する必要がある。3-1 の検討により明らかとなったように、より高い過飽和度で CuInS<sub>2</sub> 組成の安定相であるカルコパイライト型構造の相を核生成させ、低い過飽和度の条件下でゆっくりと成長させること

で、より欠陥密度の低い良質な量子ドットが作製できると期待される。今後、更なる検討を加え、このような条件を実現する原料溶液を設計し、カドミウムを含まない実用量子ドット材料である CuInS<sub>2</sub> による高輝度な励起子発光を実現したい。

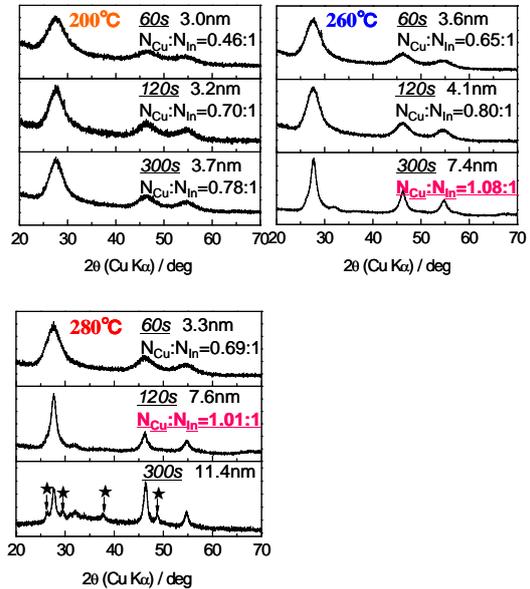


図 7. 各種反応温度で得られた Cu-In-S 系量子ドットの XRD パターン. 図中の  $N_{Cu} : N_{In}$  は ICP により決定した資料の組成を表す。

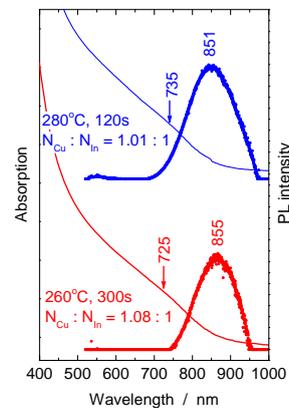


図 8. 化学量論組成のコロイダル CuInS<sub>2</sub> 量子ドットの光吸収および蛍光スペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件) (全て査読あり)

① T. Omata, K. Nose and S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Fabrication of Core-Shell-Type Copper Indium Selenide and Zinc Selenide Composite Quantum Dots and Their Optical Properties", J. Nanosci.

Nanotechnol. 11, 4815-4823(2011).

② T. Omata, K. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Maeda, K. Nose, S. Otsuka-Yao-Matsuo and K. Kanaori, "UV Luminescent Organic-Capped ZnO Quantum Dots Synthesized by Alkoxide Hydrolysis with Dilute Water", J. Colloid and Interface Science 355, 274-281(2011).

③ T. Omata, K. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Maeda, K. Nose and S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Synthesis of Organic Capped Colloidal Zinc Oxide Quantum Dots and Their UV Dominant Emission Property", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1207E, 1207-N10-49(2010).

④ K. Nose, Y. Soma, T. Omata and S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Synthesis of Ternary CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals; Phase Determination by Complex Ligand Species", Chem. Mater., 21, 2607-2613 (2009).(1)

⑤ T. Omata, K. Nose and S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Size Dependent Optical Band Gap of Ternary I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductor Nanocrystals", J. Appl. Phys. 105, 073106-1-5(2009).

⑥ K. Nose, N. Fujita, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, W. Kato, M. Uehara, H. Nakamura, H. Maeda, H. Kamioka, and H. Hosono, "Photoluminescence of CuInS<sub>2</sub>-based Semiconductor Quantum Dots; Its Origin and the Effect of ZnS Coating", J. Phys.: Conf. Ser. 165, 012028(2009).

⑦ K. Nose, T. Omata and S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Colloidal Synthesis of Ternary Copper Indium Diselenide Quantum Dots and Their Optical Properties", J. Phys. Chem. C 113, 3455-3460 (2009).

⑧ K. Nose, Y. Soma, T. Omata and S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Synthesis of CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals and Their Structural Transformation Triggered by the Ligand Exchange", Chinese Science Bulletin 54, 4008-4008(2009).

[学会発表] (計 26 件)

① 小俣孝久、量子ドット蛍光体とその素子化、電気化学会第78回大会、2011年3月31日、横浜国立大学(神奈川)

② T. Omata, Y. Tani, S. Kobayashi, "Quantum Dot Phosphors and Their Application to Inorganic Electroluminescence Device", 7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, 2011年3月16日、早稲田大学国際会議場(東京)

③ 上杉秀雄、小俣孝久、ホットソープ法により生成する ZnSe ナノ結晶の相決定に及ぼす過飽和度の効果、第6回 固体イオニクスセミナー、2010年9月21日、八王子セミナーハウス(東京)

④ 小俣孝久、上杉秀雄、"ホットソープ法による ZnSe ナノ結晶の合成；配位子に依存した

結晶構造の変化"、セラミックス協会 2010 年年会、2010.3.24、東京農工大・小金井

⑤ H. Uesugi, T. Omata, "Effect of complex ligand species on crystal size and structure in hot soap synthesis of ZnSe nanocrystals", The 7th Japan/Korea International Symposium on Resource Recycling and materials Science, 2009.12.16, Kyoto, Japan

⑥ T. Omata, "Synthesis of Organic Capped Colloidal Zinc Oxide Quantum Dots and Their UV Dominant Emission Property", 2009 MRS Fall Meeting, 2009.12.3, アメリカ合衆国・ボストン

⑦ 野瀬勝弘、小俣孝久、"ホットソープ法による CuInS<sub>2</sub> ナノ結晶の合成と配位子による結晶構造の変化"、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009.3.16、東京大学生産技術研究所

⑧ K. Nose, T. Omata, "Synthesis of CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals and Their Ligand Dependent Structural Transformation", 2008MRS International Materials Research Conference, 2008.6.11, Chongqing, China

[図書] (計 3 件)

① 小俣孝久、環境調和型新材料シリーズ『発光・照明材料』 (社)日本セラミックス協会編、日刊工業新聞社(分担執筆) (ISBN 978-4-526-06574-3) pp. 71-76 (2010)

② 小俣孝久、野瀬勝弘、松尾伸也、"化合物および金属ナノ結晶の非水溶液プロセスによる合成"、熔融塩および高温化学、52(2)、56-62(2009).

③ 小俣孝久、野瀬勝弘、"半導体ナノ結晶蛍光体 — 作製法と新材料の開発 —", マテリアルインテグレーション、21(12)、15-22(2008).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小俣 孝久 (OMATA TAKAHISA)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：80267640

### (2) 連携研究者

吉矢 真人 (YOSHIYA MASATO)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：00399601