

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04817

研究課題名（和文）大きさの揃ったナノ粒子の調製と規則配列堆積膜の作製

研究課題名（英文）Preparations of nearly monodispersed nanoparticles and their ordered deposition film

研究代表者

森 康維（Mori, Yasushige）

同志社大学・研究開発推進機構・嘱託研究員

研究者番号：60127149

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：直径10 nm以下の半導体ナノ粒子は量子ドット（QD）と呼ばれ特異な光学特性を持つ。しかしQDからなる高機能性材料を得るには、粒子径の揃った粒子を分散性の高いコロイド溶液とし、それを高密度に集積する技術の確立が必要である。本研究では、貧溶媒添加法（SSP）を利用して単分散のQDが得られることを実証し、同時に不純物除去も可能であることを示した。拡張DLVO理論を利用してSSPの分級機構を明らかにすると共に、粒子表面に吸着するイオンや分子の存在が粒子の凝集を遅くすることを実験的に示し、ナノ粒子の凝集速度定数の定式化に成功した。粒子の集積方法に電気泳動堆積法を採用し、規則配列膜の作製方法を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

医療分野だけでなく多くの産業分野で、直径10 nmより小さい半導体粒子である量子ドット（QD）を利用することを考えたとき、工業的にはQDの溶液分散系から集積デバイスを作製する方法が採用されることが考えられる。この工業的に有利な工程を実現するために、本研究では多様な粒子に適用できる分級・分離操作で粒子径分布の狭いQDを得る手法を提案し、QDをよく分散する溶媒の選定を論理的考えに基づいて提案している。更にQDが規則配列して集積する電気泳動堆積法を提案している。これらの成果に学術的意義や社会的意義が存在すると考えている。

研究成果の概要（英文）：Semiconductor nanoparticles (NPs) with less than 10 nm-diameter, called quantum dots (QDs), exhibit unique optical properties. However, to obtain high-performance materials consisting of QDs, it is necessary to establish technologies for creating monodispersed NPs in colloidal solution and for establishing high-density thin film with ordered NPs. This study demonstrated the successful production of monodispersed QDs and simultaneous remove of impurities using the size selective precipitation (SSP) method. The classification mechanism of SSP was elucidated using the extended DLVO theory. Additionally, it was experimentally demonstrated that the presence of ions and molecules adsorbed on the particle surface significantly delays particle coagulation, and a formulation for its rate constant of NPs was successfully developed. As a method for particle assembly, electrophoretic deposition was employed and the operating conditions for fabricating ordered array films was elucidated.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 ナノ材料 分離・分級 微粒子集積 表面・界面物性 貧溶媒添加法 薄膜作製プロセス 電気泳動堆積法

## 1. 研究開始当初の背景

直径 10 nm 以下の半導体ナノ粒子は、量子ドット (QD) と呼ばれ、特異な光学特性を持つことが知られている。その光学特性は粒子の大きさと密接に関係している。代表例としてしばしば取り上げられる QD に CdSe QD があり、粒子径を 2 nm から 8 nm に変えることで、発光波長を 470 nm (青色) から 640 nm (赤色) に調整することができる。この現象は、バンドギャップが粒子径によって変化する、いわゆる量子サイズ効果によるものである。当初はバイオマーカーとしての利用が進んでいたが、最近では QD ディスプレーへの応用が検討されている。更には、QD 太陽電池や QD コンピューターへの適用も期待されている。

しかしながら、このような機能性材料の実用化には、耐久性の向上の他に次のような課題を克服する必要がある。

1. Cd, As, Se, Te, Pb などは量子効率の高い QD の材料であるが有害元素であるため、これらの元素を使用せず、同等の量子効率が達成できる材料の開発。
2. 鮮やかな発光特性を得るために、粒子径の揃った QD を得る手法の開発。
3. 分散性の高いコロイド溶液の調整方法の開発。
4. 高密度粒子配列膜の作製方法の開発。

## 2. 研究の目的

本研究では、研究開始当初の背景で示した課題 2~4 について、単にブレイクスルーとなる技術開発に重点を置くのではなく、技術開発の指針を与える学理の確立を目指すことを考えた。すなわち、課題 2 に関しては、単分散粒子合成法の探索ではなく、化学工学的立場から QD の分級・分離操作手法の提案を目指す。この分級・分離操作では、併せて不純物除去 (精製) 操作が可能であることを示す。課題 3 ではコロイド分散系の安定性を、用いる溶媒や表面修飾分子の選定の観点から検討するほか、小角光散乱法装置を用いてナノ粒子の凝集速度を測定し、数 nm の大きさの粒子の取り扱いが、0.1  $\mu\text{m}$  径以上の粒子の分散・凝集機構との共通性、相違性を明らかにする。課題 4 に関しては、QD ディスプレーや QD 太陽電池を実現する上では、大面積の基板上に QD を高密度に均一に集積させ、時には規則的に配列させる必要がある。この操作には今までよく用いられているディップ法やスピンコート法が適切とは言えない。本研究では電場を利用した粒子電気泳動法による粒子集積を提案する。この電気泳動堆積法 (EPD) は車や家電鋼板の塗装操作で実施されている手法と同等であり、工業的規模に適用できることは明らかである。そこで、EPD によるナノ粒子の規則配列の可能性を探り、塗布法やスピンコート法などの薄膜作製法と比較し、操作論の立場から粒子配列機構を論じる。

## 3. 研究の方法

### (1) 課題 2 に関して

貧溶媒添加法 (SSP) を用いると、QD 試料を平均粒子径の異なる試料に分級でき、光学特性も向上することを、半導体ナノ粒子のである硫化亜鉛 (ZnS) QD, InP/ZnS コア・シェルナノ粒子 (InP/ZnS CS QD) や、銅・亜鉛・スズ・硫黄の 4 元素系半導体である CZTS QD を用いて実証する。さらに ZnS QD を用いて不純物 (副生成物や錯体) の除去に SSP が有効であることを示す。

### (2) 課題 3 に関して

粒子の凝集分散機構は、平衡論ではあるが DLVO 理論で説明できることは広く知られ、粒子表面に鎖状分子や水和イオンが吸着した場合でもそれらの影響を考慮した拡張 DLVO 理論が有効である。しかしナノ粒子に関する凝集分散機構の詳細は明らかではない。シリカ単分散ナノ粒子を用いて、その凝集速度を小角光散乱法装置で測定し、粒子表面状態の凝集分散への影響を明らかにする。鎖状分子 (高分子) が QD 表面にある場合、Flory - Huggins 理論の パラメータ、すなわち QD の溶解度パラメータを推算する必要がある。本研究ではチオール類で表面修飾された ZnS QD を種々の溶媒に分散させ、その分散状態の変化を Hansen Solubility/Dispersibility Parameter から検討する。

### (3) 課題 4 に関して

アルミナ粒子、チタニア粒子、シリカ粒子を用いて EPD による粒子集積実験を行い、EPD 操作条件と薄膜の空隙率や堆積量の推定を明らかにする。さらにシリカ粒子を用い、EPD 操作条件を変えて粒子配列膜の作製を試み、規則配列膜の作成条件を明らかにする。また、スピンコート法や塗布法で作成したシリカ粒子薄膜と比較し、EPD 法の有用性を示す。

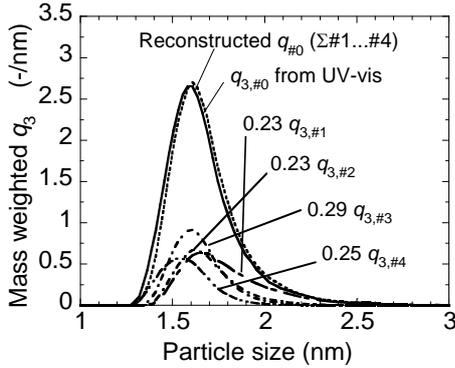
## 4. 研究成果

以下の(1)では課題 2 および課題 3 に関する、(2)では課題 4 に関する研究成果をまとめたもの

である。また Langmuir 誌に発表した論文[1]は、課題 3 に関する研究成果である。

(1) ZnS QD を用いた SSP 操作による分級と精製，および溶解度パラメータの推算  
SSP の分級精度

吸収スペクトルから推定した粒子径分布を Fig. 1 に示す[2]。なお，SSP 操作で分級された試料の粒子径分布はそれぞれの回収率で規格化した。この図から各試料の体積平均径 (MV) と変動係数 (CV 値) を Table 1 に示す。#1 から #4 へと分級回数が増加するに従い MV は減少した。これは SSP 操作では大粒子ほど不安定で凝集しやすいことが判る。また CV 値から，粒子径分布は SSP 操作前の試料と比較して #1 ではわずかに広がっているのに対し，#2 から #4 では SSP 操作前よりも粒子径分布の狭いものが得られた。



**Table 1:** Calculated mean volume sizes (MV) and coefficient of variation (CV) of as-prepared and SSP sample (#1~#4).

Sample	MV (nm)	CV (%)
as-prepared (#0)	1.65	11.4
#1	1.77	13.4
#2	1.68	9.5
#3	1.63	8.7
#4	1.57	8.8

**Fig. 1:** Mass weighted PSDs calculated from the absorbance spectra of the ZnS QD before and during classification as well as the sum of each classified fraction (dotted line) in comparison to the feed distribution (solid line).

粒子径分布計算アルゴリズムの解析精度を確認するために，それぞれの回収率で規格化された SSP 操作後の粒子径分布を足し合わせることで SSP 操作前の試料の粒子径分布を再構築した。Fig. 1 に示すように，再構築された粒子径分布は吸収スペクトルから計算した粒子径分布と非常に良い一致を示し，アルゴリズムの妥当性を確認できた。

SSP の分級機構

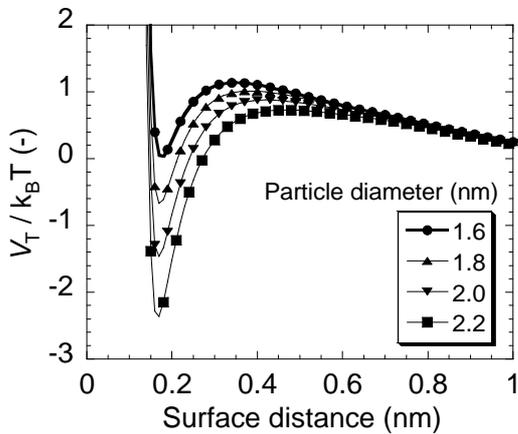
SSP における分級プロセスの制御・最適化には，未だに良く分かっていない分級機構の解明が不可欠となる。ここでは van der Waals 相互作用  $V_A$ ，静電相互作用  $V_R$ ，Born 反発  $V_B$  からなる古典 DLVO 理論に加え 表面配位子である 1-thioglycerol に起因する立体斥力である浸透圧効果  $V_{osm}$ ，容積制限効果  $V_{elas}$  を考慮したモデルで全粒子間相互作用ポテンシャル  $V_T$  を計算し，分級機構の解明を試みた。ZnS QD の分散・分級に影響を及ぼす因子を調査したところ，1-thioglycerol 分子の粒子表面修飾率および Flory-Huggins 相互溶解パラメータの影響が大きいことが分かった。そこで，実際の実験系と比較して妥当な値を得るため，1-thioglycerol の粒子表面修飾率を熱重量分析から求めた。また，Flory-Huggins パラメータ  $\chi$  は Hansen 溶解度パラメータから次式を用いて計算した[3]。

$$\chi = \alpha \frac{V_l}{RT} \left\{ (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \right\}$$

ここで  $\alpha$  はフィッティングパラメータ， $v_l$  は溶媒のモル体積， $\delta_d$ ， $\delta_p$ ， $\delta_h$  はそれぞれ分散，極性，水素結合に対する Hansen 溶解度パラメータである。なお，添え字 1 は溶媒，添え字 2 は表面修飾剤を示している。本研究では，良溶媒として水，貧溶媒としてエタノールを用い，粒子懸濁液が白濁を始めるエタノール濃度 60 wt% で粒子間ポテンシャルを粒子径 1.6 ~ 2.2 nm の範囲で計算した。結果を Fig. 2 に示す。大粒子ほど立体斥力に起因するポテンシャル障壁は低く，Born 反発に起因するポテンシャル谷が深いことから，大粒子ほど凝集しやすく，再分散しにくいことが示され，大粒子から順に凝集・沈殿するという SSP の現象を説明することが判った。

SSP における溶媒効果

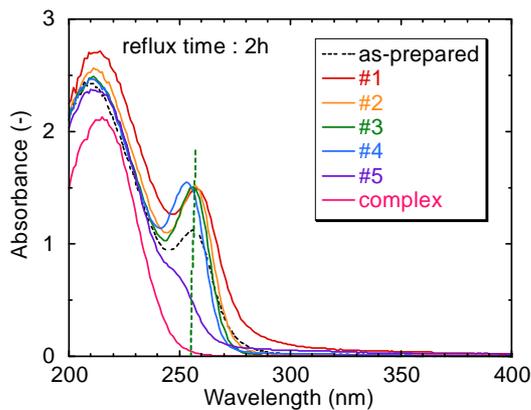
種々の貧溶媒と良溶媒の組み合わせで SSP を行い，Fig. 3 に，回収率と回収試料の平均粒子径の関係を示す。回収率は SSP 操作前の as-prepared 粒子 0.1 g に対する回収粒子の重量割合を表している。回収率が小さい程，平均径は大きくなる。つまり大粒子を選択的に凝集，沈殿できたと言える。また，いずれの良溶媒と貧溶媒の組合せでもほぼ一本の曲線で両者の関係が表現できた。この現象は他の溶媒の組み合わせでも見られ，また平均径だけではなく CV 値と分離径に関しても同様の結果が得られた。したがって，分離特性は溶媒の種類によらず回収率のみに依存すると言える。つまり回収率に対する依存因子が特定できれば，どの溶媒系においても粒子径分布を制御できると考えられる。



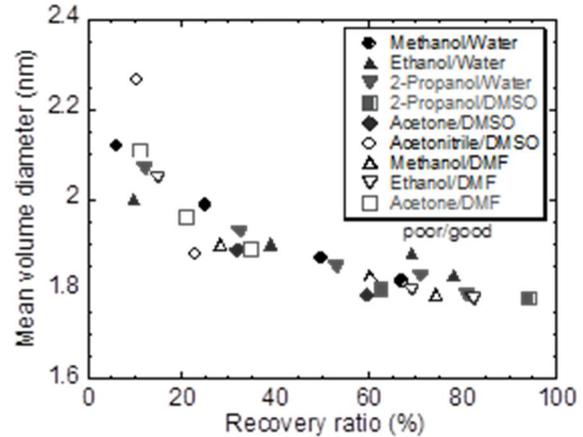
**Fig. 2:** Total particle interaction potential curves for the ZnS QD from 1.6 to 2.2 nm of diameter at 60 wt% of the ethanol concentration which corresponds to starting point of turbidity.

### 不純物の同定

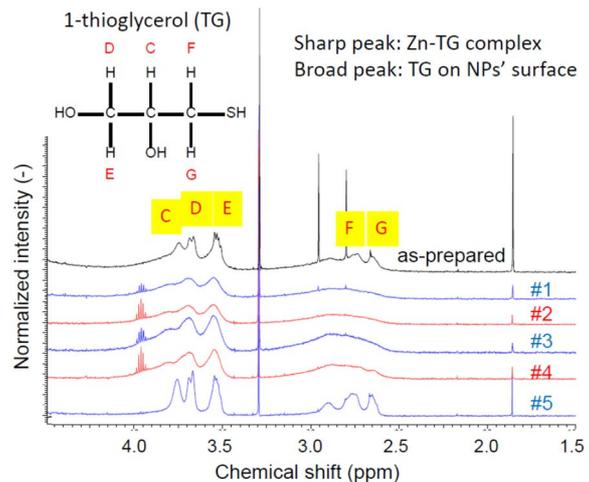
調製した ZnS QD を SSP 操作で分級した試料の 0.01 wt% 水分散溶液の吸光度を Fig. 4 に示す。図中の complex とは亜鉛イオンと 1-thioglycerol 分子との錯体を示す。この錯体は ZnS QD の吸光ピークである 255 nm 波長では吸光度を示さないことが判明した。SSP 操作前の as-prepared 試料は、1~4 回 SSP 操作を繰り返して得られた試料 (#1~#4) と比較して吸光度が低く、また 5 回 SSP 操作を繰り返して得られた試料 (#5) の吸光度は大幅に低い。吸光度の低いこれらの試料には complex が存在していることを確認するため、固体プロトン NMR スペクトルを測定した。結果を Fig. 5 に示す。鋭いピーク信号は complex の存在を表していることを確認しており、このピークは as-prepared と #5 の試料に見られ、#1~#4 試料にはほとんどないことが判明した。また、ケミカルシフトが 2.5~3.0 および 3.5~3.8 ppm の位置にある幅広いピークは、1-thioglycerol が ZnS QD 表面に修飾したことを示している。すなわち、SSP 操作によって complex を ZnS QD 試料から除去できたことを示している。SSP 操作は、ZnS QD を分級できるだけでなく、不純物である亜鉛イオンと 1-thioglycerol 分子との錯体を除去できることが判明した。



**Fig. 4:** Absorbance spectra of ZnS QD prepared by SSP and Zn-thioglycerol complex.



**Fig. 3:** Mean volume diameter for each mixture solvents combination system as a function of recovery ratio.



**Fig. 5:** Proton NMR of ZnS QD prepared by SSP and Zn-thioglycerol complex.

## (2) 電気泳動堆積 (EPD) 法による球形シリカ粒子の規則的構造膜の作製

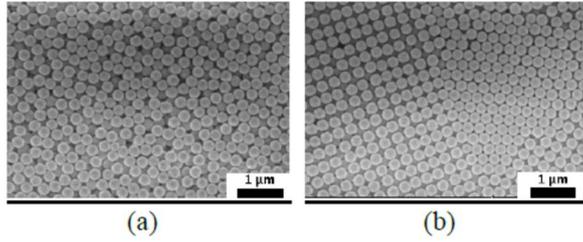
### 堆積時間の影響

Fig. 6 にシリカ粒子濃度 1.5 wt%、粒子径 244 nm、矩形電流周波数  $f = 0.5$  Hz で作製した粒子堆積薄膜表面の SEM 画像を示す。印加時間を大きくすると規則的な堆積構造の割合が増加した。Fig. 7 にこれらの粒子薄膜の断面 SEM 画像を示す。ITO 基板付近ではシリカ粒子が規則的に配列していないことが分かる。これは、シリカ粒子が ITO 基板に堆積する時、ITO 基板とシリカ粒子間で働く静電気力のため、シリカ粒子の横方向への移動が制限されるためと考えられる。ITO 基板から離れると静電気相互作用が弱まり、シリカ粒子が安定な位置に移動し、規則的に配列すると考えられる。

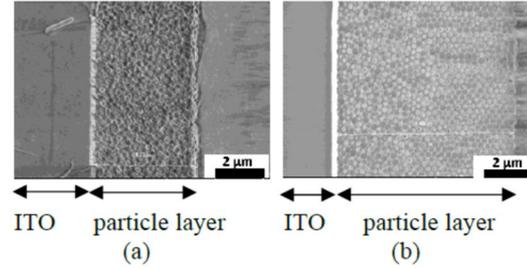
### 電場の種類の影響

Fig. 8 に直流電場で作製した粒子薄膜の SEM 画像 (a) と、矩形電流で周波数  $f = 0.5$  Hz で作製し

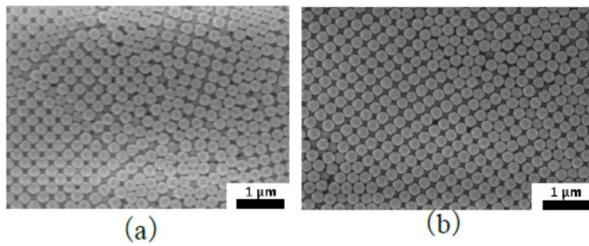
た薄膜の SEM 画像 (b) を示す。矩形電流のほうが直流電流に比べて、規則的に配列していることが分かる。直流電場中では一定の外力でシリカ粒子が堆積するが、矩形電流では電流の流れない時間に粒子のブラウン運動で周囲から等方的な力を受ける場所に移動することで、より規則的な堆積構造をされると考えられる。



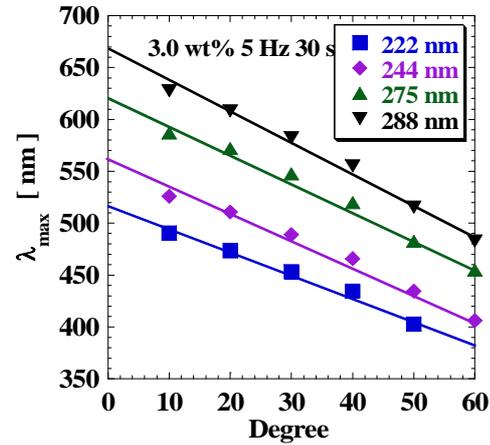
**Fig. 6:** SEM image of surface of thin film of deposited 244 nm-silica particles by EPD with 0.5 Hz pulse current for (a) 30 s or (b) 120 s.



**Fig. 7:** SEM image of cross-section of thin film of deposited 244 nm-silica particles by EPD with 0.5 Hz pulse current for (a) 30 s or (b) 120 s.



**Fig. 8:** SEM image of surface of thin film of deposited 244 nm-silica particles by EPD with (a) D.C. or (b) 0.5 Hz pulse current for 30 s.



**Fig. 9:** Relationship between  $\theta$  and  $\lambda_{\max}$ .

### ピーク波長の位置の影響

MCPD-6800 で測定した反射率が最も高くなる波長を  $\lambda_{\max}$  とし、基板に対して垂直な位置を基準にした入射角を  $\theta$  とし、 $\lambda_{\max}$  と  $\theta$  の関係を Fig. 9 に示す。 $\lambda_{\max}$  が Bragg 反射によるものとする、粒子薄膜の構造の繰り返し長さ (格子間隔面) を  $\ell$ 、粒子薄膜の屈折率を  $n_m$  とすると次式が成立する。

$$\lambda_{\max} = 2 \ell \sqrt{n_m^2 - \sin^2 \theta} \quad , \quad n_m^2 = n_p^2 \phi + n_{air}^2 (1 - \phi)$$

ここで  $n_p (= 1.43)$  はシリカ粒子の屈折率、 $n_{air} (= 1)$  は空気の屈折率、 $\phi$  は粒子の充填率である[4]。粒子薄膜が六方最密構造と考えると充填率は 0.74 である。Fig. 9 の実測値に対して最小 2 乗近似で  $\theta$  の値を求めた。また  $\ell$  は粒子径  $d$  の単分散粒子が最密充填したと仮定すると、軸率  $\alpha$  との関係は次式となる。

$$\ell = \alpha d / 2$$

最密充填では  $\alpha = 1.63$  なので  $\ell$  が求まる。実測値と計算値の比較を Table 2 に示す。両者の値はよく一致しているので、シリカ粒子は最密充填構造で堆積していると考えられる。

**Table 2:** Comparison of experimental and calculated lattice spacing  $\ell$

particle size [nm]	calculation [nm]	experiment [nm]
222	192	195
244	211	211
275	238	236
288	250	252

### 引用文献

- [1] K. Higashitani *et al.*, *Langmuir*, **39**, 5554-5560 (2023).
- [2] D. Segets *et al.*, *ACS Nano*, **3**, 1703-1710 (2009).
- [3] T. Lindvig *et al.*, *Fluid Pha. Equilib.*, **203**, 247-260 (2002).
- [4] M. Koike *et al.*, *J. Soc. Powder Technol., Jpn*, **56**, 339-346 (2019)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fukuoka Takao, Mori Yasushige, Yasunaga Toshiya, Namura Kyoko, Suzuki Motofumi, Yamaguchi Akinobu	4. 巻 12
2. 論文標題 Physically unclonable functions taggant for universal steganographic prints	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 985
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-04901-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Higashitani Ko, Mori Yasushige	4. 巻 39
2. 論文標題 Extraordinary Destabilization of Silica Nanocolloids by Filtration	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5554-5560
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.3c00346	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件/うち国際学会 10件）

1. 発表者名 Y. Mori, K. Miwa, K. Yamamoto, Y. Hitomi, K. Tsuchiya, D. Segets, W. Peukert
2. 発表標題 Improvement of Photoluminescence of Semiconductor Nanoparticles by Classification Using Size Selective Precipitation
3. 学会等名 33rd Conference of the European Colloid and Interface Society（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Mori, K. Tsuchiya, Y. Yagita
2. 発表標題 Porosity Control of Thin Film Prepared by Electrophoretic Deposition from Titania Nanoparticle Suspension
3. 学会等名 The 12th European Congress of Chemical Engineering（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Mori, T. Seki, Y. Sadakami, K. Tsuchiya
2. 発表標題 Structured Film of Monodispersed Spherical Silica Particles Prepared by Electrophoretic Deposition
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大野純平, 土屋活美, 森康維
2. 発表標題 固体表面間付着力に与える湿度及び接触時間の影響
3. 学会等名 化学工学会, 姫路大会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本真大, 土屋活美, 森康維
2. 発表標題 電気泳動堆積法によるシリカ粒子の規則的堆積
3. 学会等名 化学工学会, 姫路大会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasushige Mori, Yoshiro Sadakami, Ken Nishimura, Katsumi Tsuchiya
2. 発表標題 Structure of Spherical Silica Colloid Film Prepared by Electrophoretic Deposition in Pulsed Direct Current Electric Field
3. 学会等名 World Congress on Particle Technology 2018 (WCPT 8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasushige Mori, Koki Obata, Kenji. Miwa, Katsumi Tsuchiya
2. 発表標題 Effect of Thioglycerol Ligand on Dispersibility of Zinc Sulfide Nanoparticles
3. 学会等名 Conference of International Association of Colloid and Interface Scientists 2018 (IACIS 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasushige Mori, Kaori Ishihara, Kazuki Yoshimura, Katsumi Tsuchiya
2. 発表標題 Effect of particle concentration of alumina particles suspension on electrophoretic deposition
3. 学会等名 CHISA 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平村和志, 中村幸太, 山本真大, 土屋活美, 森康維, 東谷公
2. 発表標題 シリカナノ粒子の急速凝集に及ぼす溶存イオンの影響
3. 学会等名 化学工学会 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasushige Mori, Kyoko Yamamoto, Yutaka Hitomi, Katsumi Tsuchiya
2. 発表標題 Effect of Size Selective Precipitation on Photoluminescence of ZnS Quantum Dots
3. 学会等名 Kyoto International Forum for Environment and Energy 2018 (KEFEE 10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroki Okada, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori
2. 発表標題 Measurement of Interaction Forces between Solid Surfaces under Humid Atmosphere by AFM
3. 学会等名 13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yusuke Yagita, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori
2. 発表標題 Effect of Particle Size on Porosity of Film Prepared by Electrophoretic Deposition from Titania Particle Suspension
3. 学会等名 13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuki Yoshimura, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori
2. 発表標題 Fabrication of Thin Film of Almina Particles by Electrophoretic Deposition
3. 学会等名 13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塩井章久, 山本大吾, 彌田智一, 貞包浩一朗, 森康維, 吉川研一
2. 発表標題 非平衡状態を利用したバイオテンプレート粒子の機能化
3. 学会等名 同志社大学ハリス理化学研究所発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森 康維, 山本 真大
2. 発表標題 電気泳動堆積法による球形シリカ粒子の規則的構造膜の作製
3. 学会等名 粉体工学会秋期研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------