

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：14401
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2011～2012
課題番号：23750161
研究課題名（和文） デバイス化を目指したI—III—VI族半導体量子ドットの粒径制御技術の開発
研究課題名（英文） Size tuning of I-III-VI semiconductor quantum dots aiming at nanoparticle device
研究代表者
上松 太郎（UEMATSU TARO）
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20598619

研究成果の概要（和文）：I-III-VI 族半導体ナノ粒子は、発光材料や光電変換デバイスへの利用が期待されているナノ粒子材料であり、均質な組成および粒径をもつナノ粒子の化学合成法の開発が求められている。本研究は、これらのナノ粒子の合成および粒径制御について研究を行い、出発物質や粒子表面を安定化する配位子が生成物に与える影響を調査した。また、光を利用した粒径制御「サイズ選択光エッチング」について、反応条件の検討を行った。

研究成果の概要（英文）：I-III-VI semiconductor nanoparticles are promising materials for fluorophores and optoelectronic devices, and the chemical synthetic methods that give uniform and monodispersed nanoparticles are required. In the present study, effects of starting materials (ligands and solvents) on nanoparticles size and shape were investigated. The size tuning technique by using light, size-selective photoetching, was also investigated to find the reaction condition that is suitable for I-III-VI semiconductor nanoparticles.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：コロイド・超微粒子

## 1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子（量子ドット）は、蛍光体としての利用が広がりつつある一方で、次世代の光電変換デバイスへの応用も期待されている。しかしながら、均一な粒子を得ることの困難さや、粒子間の電子移動をいかにして確保するかという問題があり、実デバイスとして成立しつつあるのはレーザーの一部である。それについても、高真空中で半導体材料を少しずつ析出させ、基板との格子定数のミスマッチを利用して2次元のナノ粒子アレイを生成する「自己組織化ナノ粒子」が使用されている。

量子ドットコロイドは、化学的手法で水や

有機溶媒を使用して合成されるナノ粒子材料の総称である。大量に合成できる利点をもつ反面、個々の材料について粒径分布や組成を均一にできる反応条件を探索する必要がある。本研究は、光を用いた粒子サイズ制御技術「光エッチング」を適用し、均一な粒径と光学特性をもつ量子ドットの調製を試みる。さらに、粒径を制御された量子ドット薄膜を作製し、得られる超格子構造を観察することで、粒径制御の効果を検証する。

## 2. 研究の目的

半導体ナノ粒子（量子ドット）は、直径が10ナノメートル前後の半導体材料であり、

電子と正孔が狭い領域に閉じ込められるため、バルク材料にはない光学特性や電子特性が発現する。これらサイズ由来の特性変化は「量子サイズ効果」と呼ばれ、粒子径の減少とともにバンドギャップが増大したり、バンドの連続したエネルギー準位が若干の離散化を受けたりする(Fig. 1a)。また、電子・ホール間の物理的距離が小さくなるため、発光性再結合の確率が増加し、直接遷移型の半導体を中心に、常温でも明るい蛍光発光が発生するようになる(Fig. 1b)。現在のところ、これらのナノ粒子の用途はバイオラベリング用蛍光色素の代替物質としての利用に限られており、その需要は大きくなく、また物理特性を十分に活用しているとは言えない。ところが最近、半導体ナノ粒子がもつ特殊な電子構造がLED、レーザー、太陽電池など光電変換デバイスの効率を飛躍的に向上するという理論予測が多く報告され、注目を集めている。

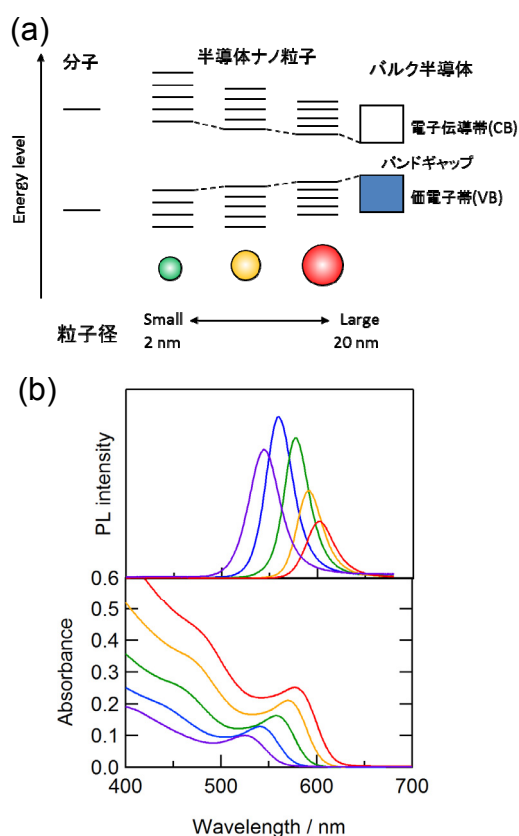


Fig. 1. (a) 量子サイズ効果の模式図、(b) サイズの異なる CdSe ナノ粒子の紫外可視吸収・蛍光スペクトル。

デバイス製作において特に重要なのは、サイズおよび組成の点で均一なナノ粒子を製造する技術と、それらを基板上にコーティングする技術である。本研究は、半導体ナノ粒子の粒径制御を実現する手法として、I-III-VI 族ナノ粒子の合成条件がナノ粒子形状や光特性、長期安定性に与える影響を調査した。また、合成後のナノ粒子を光酸化溶解させることによってサイズを制御する「光エッチング法」を試み、反応条件の考察や改善を行った。また、ナノ粒子を基板上に塗布する技術に関して研究を行い、スピンコーティングやインクジェットによって均一な薄膜を形成できる溶媒条件や、成膜後の形態に大きな影響を与える配位子の選択に関して、一部に従来のII-VI 族系ナノ粒子によるモデル実験も踏まえながら研究を行った。

3 元系ナノ粒子の合成は、そのほとんどが高沸点溶媒中で加熱した金属塩に硫黄やセレンの錯体を加える方法で行われる。2種類の金属塩のカルコゲンとの反応性を揃えることが重要で、本研究では 150°C程度というII-VI 族ナノ粒子の合成温度 (300°C) と比べてかなり低温の条件で、さまざまな粒径領域のものを合成した。光エッチングに関しては、水溶液中における硫化銅インジウムナノ粒子の光酸化溶解を起こすことに成功した。

### 3. 研究の方法

#### (1) I-III-VI ナノ粒子の合成

硫化銅インジウム ( $\text{CuInS}_2$ ) を中心に、既報をもとに反応条件に改良を加えて複数の方法でナノ粒子の合成を試み、得られたナノ粒子を比較した。基本的には、銅およびインジウムの無機または有機塩 (酢酸塩、ステアリン酸塩、アセチルアセトナートなど) とカルコゲン (硫黄、セレン) を、アミン、チオールなどの配位性の化合物を含む高沸点溶媒中で加熱攪拌することによって得ることができる。CdS, CdSe のような 2 元系半導体ナノ粒子と比較して原料の選択は難しく、金属塩の反応性と、配位子の各金属への配位力の強さが大きく異なる場合、硫化銅や硫化インジウムが生成してしまう。金属源となる化合物の配位子を変化させることと、カルコゲンとの反応を遅くするため、CdSe などの合成法 (200–300°C) と比較して低温で合成することにより、これらの問題をクリアすることを目指した。

## (2) 光エッチング条件の検討

サイズ選択光エッチングとは、光を利用した粒径制御法である。ナノ粒子溶液に光を照射することによって生成した励起子のうち、電子のみを外部に取り出すと、残ったホールによってナノ粒子自身が酸化溶解され、粒径が減少する (Fig. 2a)。

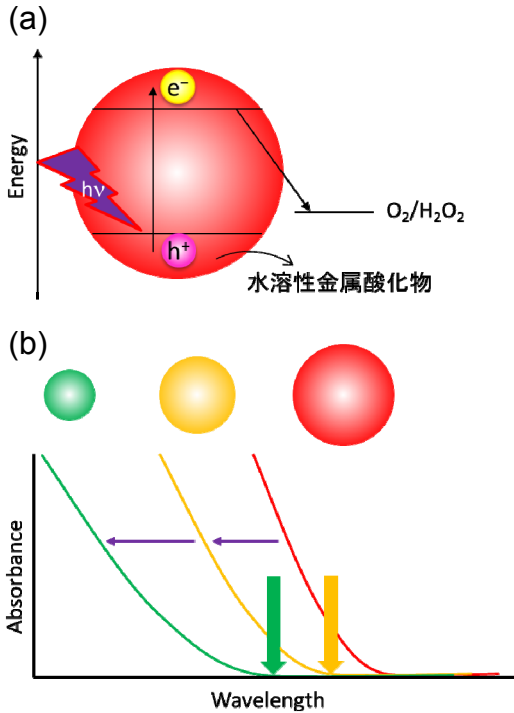


Fig. 2. (a) 光酸化溶解の反応機構、(b) 粒径減少による吸収スペクトル変化

量子サイズ効果により、粒径が減少すると吸収スペクトルが短波長シフトする (Fig. 2b)。単色光源を使用した場合、反応の進行とともにナノ粒子が照射光を吸収しなくなり、やがて反応は停止する。この原理により、ナノ粒子の粒径を照射光波長によってチューニングすることが可能となる。我々のグループは CdS および CdTe について、精密な粒径制御を実現している。この反応に必要なのは、光電子移動が効率的に行われることと、ホールの酸化力で生成したナノ粒子構成元素の酸化物が、スムーズに水溶液中に溶解することである。そこで、まず (1) の手法で合成した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の配位子を交換することで水溶液中に可溶な状態とし、これらの粒子が酸化溶解するのに適した条件を探索した。

## 4. 研究成果

### (1) I-III-VI ナノ粒子の合成

いくつかの実験の結果、金属源として酢酸銅、ステアリン酸インジウムを使用し、ドデカンチオール熱分解によって系中で硫黄

を発生させる方法により、5 nm 以下の小粒径なものを合成することに成功した (Fig. 3a)。また、チオールを使用しない方法としては、銅およびインジウムのアセチルアセトナート錯体を原料とし、オレイルアミンを含むジクロロベンゼン溶媒中、硫黄溶液を注入し反応させる方法が、10 nm 程度のナノ粒子を得る最適な方法であることがわかった (Fig. 3b, c)。

$\text{CuInSe}_2$  の合成については、セレンの反応性が硫黄よりも高いためか、しばしばナノ粒子がいくつか凝集したナノフラワー様の構造体を得た (Fig. 3d)。また、配位子は生成したナノ粒子の形状に大きな影響を与える。塩化インジウムを使用した場合、塩化物イオンの配位により成長方向が制限され、シート状の化合物が得られた (Fig. 3e)。

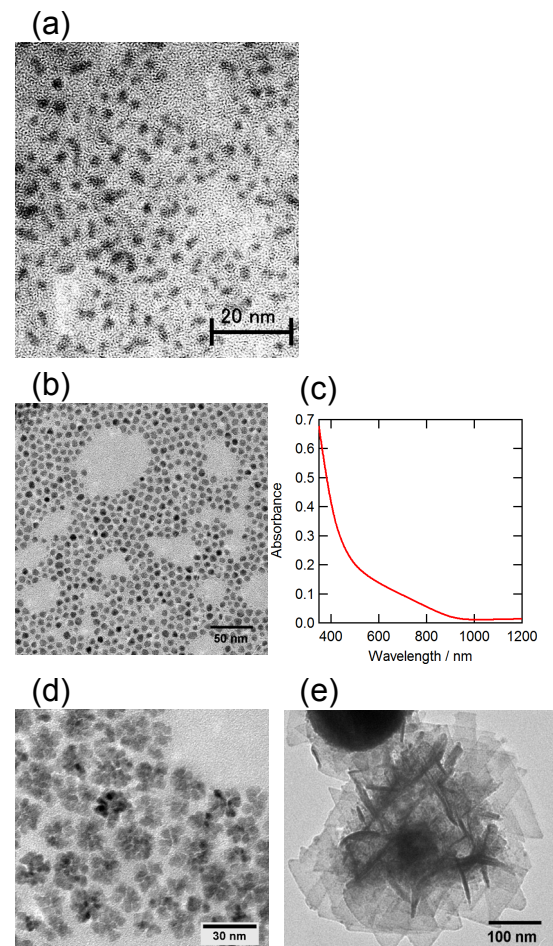


Fig. 3. 合成した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の TEM 像、(a) ドデカンチオール修飾、(b) オレイルアミン修飾、(c) (b) の吸収スペクトル、(d)(e)  $\text{CuInSe}_2$  ナノ粒子およびナノシートの TEM 像

## (2) 光エッチング条件の検討

### ① ナノ粒子のリガンド交換

合成した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子は長鎖アルキル基を有する配位子によって安定化されており、非水溶媒に対してのみ高い溶解度をもつ。そこで、水溶液に分散させるために極性部位をもつチオール(3-メルカプトプロピオン酸、MPA)への配位子交換を試みた。

ドデカンチオール(DDT)に被覆された  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子のクロロホルム溶液に、MPA およびチオールの脱プロトン化を促進する塩基として、2-アミノエタノールを加えた。これを  $60^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱すると、配位子が交換されるにしたがって赤褐色の部分(2-アミノエタノール相)に移動した (Fig. 4a)。配位子交換反応時の塩基としてしばしば使用される水酸化カリウムや水酸化ナトリウムを用いると、ナノ粒子が分解してしまったが、本研究で見出した条件は、反応の前後でコア自体の変化をほとんど起こさない。吸収端付近に若干のスペクトル変化がみられるものの、これは配位子の変化による量子閉じ込め効果の差であると考えられる (Fig. 4b)。

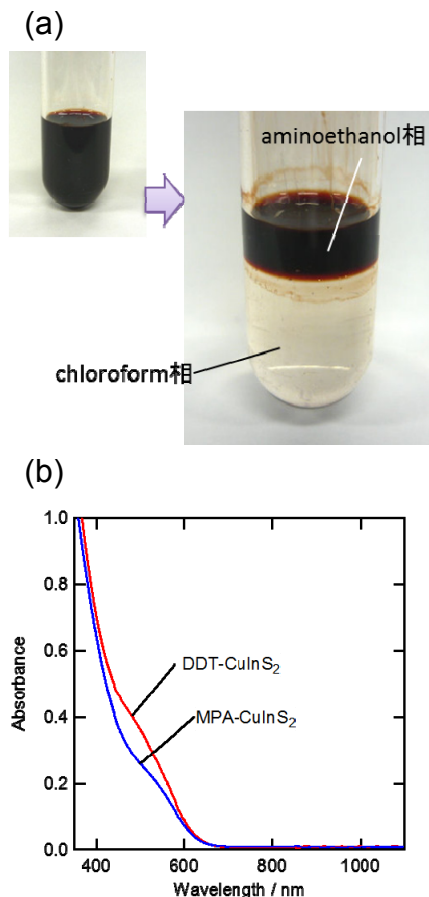


Fig. 4. (a) 配位子交換前後の  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子溶液の写真 (b) 配位子交換反応前後の吸収スペクトル変化

### ② エッチング条件の探索

生成した MPA 修飾  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子が、スムーズに溶解する条件を探索した。3 元系であることから、銅、インジウムおよび硫黄の酸化物が、すべて溶解する条件を整える必要がある。銅は中性～塩基性で不溶性の水酸化物を、インジウムは弱酸性～塩基性の広い pH 域で水酸化物や酸化物を生成するため、(CdS や CdTe では上手くいった pH の操作によるエッチング条件の探索は不可能である。そこで、それぞれの金属と水溶性の錯体を生成する別のイオンを添加する方法を採用した。いくつかの検討の結果、中性条件にて塩化アンモニウムを含む水溶液が、ナノ粒子の溶解に適していることが明らかになった。これは銅およびインジウムがそれぞれアンミン錯体およびクロロ錯体を形成して溶解するからである。また、エッチング時のナノ粒子の安定化を補助するため、メルカプト酢酸を添加した。以上の条件で、酸素飽和下にて単色光 (Xe ランプのモノクロ光) 照射を行い、吸収スペクトルの変化を測定した。

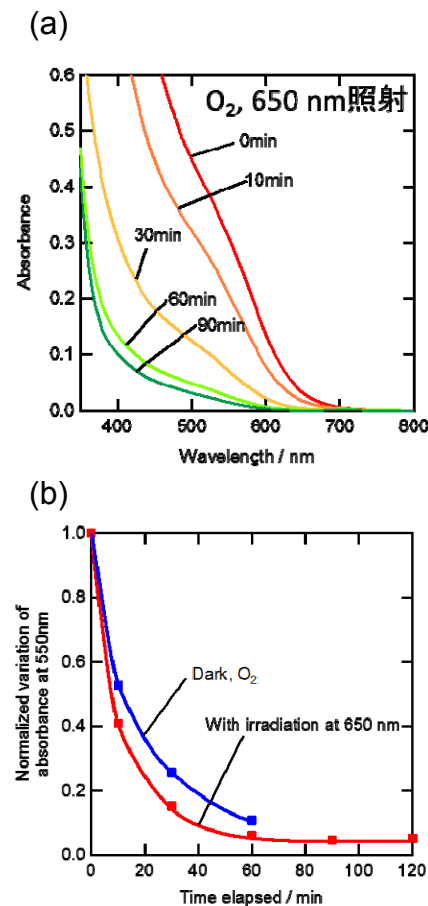


Fig. 5. (a) MPA- $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子溶液に、酸素飽和下で  $650\text{ nm}$  単色光 ( $5\text{ mW}$ ) を照射したときの吸収スペクトル変化 (b) 光照射の有無による吸収変化の比較

Fig. 5a より、酸素飽和条件で光照射を行うと、ナノ粒子の吸収のブルーシフトおよび全体的な吸光度の減少が顕著に見られたため、ナノ粒子が溶解し、凝集することなく徐々に粒径が小さくなっていく条件を見出すことには成功している。しかしながら、この反応は暗所でもある程度の速度で進行した(Fig. 5b)。吸収端が照射光の波長に応じて変化していることから、光反応の寄与も存在するが、暗所での結果から、酸素によるCuInS<sub>2</sub>の直接酸化がかなりの速度で発生し、波長による粒径コントロールを妨害する結果となってしまった。なお、この溶解反応は酸素飽和下でのみ発生し、空気飽和では全く進行しない。空気飽和と純酸素の間で酸素分圧を変化させることで、反応をコントロールできる可能性はあるが、まだ実験を進めている段階である。

#### 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2件)

① Dai, M., Uematsu, T., Kuwabata, S., Torimoto, T., Shape-controlled synthesis of ZnSCuInS<sub>2</sub>AgInS<sub>2</sub> solid solution nanoparticles and their photoluminescence properties, *Chemistry Letters*, 42, 171-173 (2013), DOI: 10.1246/cl.2013.171 査読有,

② Maeda, S. Uematsu, T., Doi, T., Tokuda, J., Fujita, T., Torimoto, T., Kuwabata, S., Long term optical properties of ZnS-AgInS<sub>2</sub> and AgInS<sub>2</sub>-AgGaS<sub>2</sub> solid-solution semiconductor nanoparticles dispersed in polymer matrices, *Electrochemistry*, 79, 813-816 (2011), DOI: 10.5796/electrochemistry.79.813 査読有

[学会発表] (計7件)

- ① 上松 太郎、量子ドットおよびインクジェットを利用した半導体薄膜の作製と太陽電池への応用、日本化学会第93春季年会 (B講演)、2013年3月22日、立命館大学
- ② Yusuke Kaji, Fabrication of Semiconductor Films Using Inkjet Printing for Solar Cells, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2012, 2012/12/6, Osaka University
- ③ Taro Uematsu, Synthesis of New Fluorescent Semiconductor

Nanoparticles and Their Optical Uses, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2011, 2011/11/21, National Cheng-Kung University (Taiwan)

- ④ 上松 太郎、蛍光発光性 ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体ナノ粒子とレドックス種間の電子移動反応、2012年光化学討論会、2012年9月12日、東京工業大学
- ⑤ 梶 勇輔、ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体ナノ粒子を用いた電極界面の濃度プロファイル観察、2011年電気化学会秋季大会、2011年9月9日、新潟コンベンションセンター
- ⑥ 道幸 明久、ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体ナノ粒子の蛍光消光を利用した電子移動に関する研究、2011年電気化学会秋季大会、2011年9月9日、新潟コンベンションセンター
- ⑦ 上松 太郎、蛍光発光性 ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体ナノ粒子の消光と物質センシングへの応用、2011年光化学討論会、2011年9月7日、宮崎観光ホテル

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

上松 太郎 (UEMATSU Taro)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：20598619