(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2015-174778
(P2015-174778A)
(43)公開日　平成27年10月5日(2015.10.5)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C01B 25/08	(2006.01)	C01B	25/08	ZNMZ
B82Y 20/00	(2011.01)	B82Y	20/00	
B82Y 30/00	(2011.01)	B82Y	30/00	
B82Y 40/00	(2011.01)	B82Y	40/00	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 7 頁）

(21)出願番号　特願2014-50277(P2014-50277)
(22)出願日　平成26年3月13日(2014.3.13)

(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(71)出願人　592032636
学校法人トヨタ学園
愛知県名古屋市天白区久方２丁目１２番地１
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100123593
弁理士　関根　宣夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＺｎＳｎＰ２ナノ粒子の液相合成方法

(57)【要約】
【課題】半導体ナノ粒子を液相中で合成する方法を提供する。
【解決手段】圧力反応容器内の非極性溶媒中でリン源、スズ源及び亜鉛源を反応させることによる$ZnSnP_2$ナノ粒子の液相合成方法において、合成温度よりも低い沸点を有するスズ源を、スズ源に含まれるスズ元素の物質量が亜鉛源に含まれる亜鉛元素の物質量よりも多くなるように添加することを特徴とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
圧力反応容器内の非極性溶媒中でリン源、スズ源及び亜鉛源を反応させることによるＺｎＳｎＰ$_2$ナノ粒子の液相合成方法であって、合成温度よりも低い沸点を有するスズ源を、スズ源に含まれるスズ元素の物質量が亜鉛源に含まれる亜鉛元素の物質量よりも多くなるように添加することを特徴とする方法。
【請求項２】
前記非極性溶媒として、前記スズ源よりも沸点の低い溶媒を、前記スズ源と等モル以上加えることを特徴とする、請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記圧力反応容器を不活性ガスにより加圧して反応を行うことを特徴とする、請求項１又は２記載の方法。
【請求項４】
前記スズ源として塩化スズ(IV)を用い、前記亜鉛源として塩化亜鉛(II)を用い、前記リン源としてトリス（ジメチルアミノ）ホスフィンを用い、塩化亜鉛１モルに対して１．１モルの塩化スズを用いる、請求項１記載の方法。
【請求項５】
前記非極性溶媒中に、ゲルマニウム源、チタン源、パラジウム源及び珪素源のうち少なくとも１種をさらに含む、請求項１記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ＺｎＳｎＰ$_2$ナノ粒子を液相中で合成する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
量子ドットへの応用が期待される半導体ナノ粒子として、これまでにII－VI族半導体ナノ粒子や、III－Ｖ族半導体ナノ粒子、II－IV－Ｖ$_2$族半導体ナノ粒子、Ｉ－III－VI$_2$族半導体ナノ粒子等が知られている。この半導体ナノ粒子の粒径は、数ナノメートルから十数ナノメートル程度である。このようなナノスケールの粒子は、いわゆる量子サイズ効果により、一般に粒径が小さくなるほどバンドギャップが大きくなり、紫外領域や近紫外領域等の短波長領域における発光を示す。このような半導体微粒子特有の光学特性を活かすべく、圧電素子、電子デバイス、発光素子、レーザー等、さまざまなデバイスへの応用が研究開発されている。
【０００３】
II－IV－Ｖ$_2$族半導体ナノ粒子の例として、ＺｎＳｎＰ$_2$半導体ナノ粒子が挙げられる。このＺｎＳｎＰ$_2$半導体ナノ粒子は蛍光を発するため、特許文献１には、発色構造体として用いることが提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００９－１２０６６８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
特許文献１には、このＺｎＳｎＰ$_2$等の半導体ナノ粒子の製造方法については記載されておらず、また従来、このＺｎＳｎＰ$_2$等の半導体ナノ粒子は気相成長法が用いられていた。しかしながら、気相成長法では低コスト化を望むことができず、また得られる粒子が大きく、粉砕しても粒径が１００ｎｍ程度の粒子を得ることが限界であった。そこで、液相法でＺｎＳｎＰ$_2$等の半導体ナノ粒子を合成しようとすると、リン源が水と反応してしまうため、無水環境で合成を行う必要があるが、スズ源としての塩化スズは気化しやすい

ため、合成が困難であった。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明によれば、圧力反応容器内の非極性溶媒中でリン源、スズ源及び亜鉛源を反応させることによる$ZnSnP_2$ナノ粒子の液相合成方法において、合成温度よりも低い沸点を有するスズ源を、スズ源に含まれるスズ元素の物質量が亜鉛源に含まれる亜鉛元素の物質量よりも多くなるように添加することを特徴とする。

【０００７】

本発明においては、前記非極性溶媒として、前記スズ源よりも沸点の低い溶媒を、前記スズ源と等モル以上加えることが好ましく、また前記圧力反応容器を不活性ガスにより加圧して反応を行うことが好ましい。

【０００８】

本発明においては、前記非極性溶媒中に、ゲルマニウム源、チタン源、パラジウム源及び珪素源のうち少なくとも１種をさらに含むことが好ましい。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、合成温度よりも低い沸点を有するスズ源を、スズ源に含まれるスズ元素の物質量が亜鉛源に含まれる亜鉛元素の物質量よりも多くなるように添加することにより、合成中のスズ源の蒸発による欠乏を防止し、液相中によって合成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】実施例１におけるＸ線回折像を示すグラフである。

【図２】実施例３におけるＸ線回折像の（１０１）面起因のピーク位置を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明の$ZnSnP_2$ナノ粒子の合成方法は、溶媒中で複数の金属を反応させる際に、圧力反応容器内の非極性溶媒に金属源を加えて反応させることを含み、合成温度よりも低い沸点を有するスズ源を、スズ源に含まれるスズ元素の物質量が亜鉛源に含まれる亜鉛元素の物質量よりも多くなるように添加することを特徴とする。

【００１２】

本発明においては、まず一般的な圧力容器内に、反応成分を撹拌できる程度の十分な量の非極性溶媒を入れる。非極性溶媒を用いるのは、$ZnSnP_2$ナノ粒子を構成する元素のうち、特にリン源は、通常は水や酸素と反応してしまうため、無水、無酸素環境を実現しやすいからである。非極性溶媒としては、トルエン、ヘキサン等を用いることができる。

【００１３】

次いでこの溶媒に、$ZnSnP_2$ナノ粒子を構成する元素の金属源である、亜鉛源、スズ源、及びリン源を入れる。

【００１４】

亜鉛源やスズ源等の金属源としては、これらの金属の塩化物、酢酸塩等が挙げられ、200℃以上の高温でナノ粒子を合成する場合、金属源としては、金属源の陰イオンが分解しない塩化物を用いることが好ましい。また、金属源は、反応性をそろえるために、塩化物同士や酢酸塩同士を用いることが好ましい。

【００１５】

リン源としては、例えば、リン原子にアミノ基が１つ～３つ結合したアミノホスフィン類及びリン原子にシリル基が３つ結合したトリシリルホスフィン類等が挙げられる。アミノホスフィン類としては、トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン（$P[N(CH_3)_2]_3$、沸点１６３℃）、トリス（ジエチルアミノ）ホスフィン（$P[N(C_2H_5)_2]_3$、沸点２４５℃）等が挙げられ、トリシリルホスフィン類としては、トリシリルホスフィン（P[Si(C

$H_3)_3]_3$、沸点：２４４℃）等が挙げられる。

【００１６】

液相反応においては、通常狙いとする化合物の組成比で各金属源を加え、反応させる。しかしながら、金属によって反応性が異なるため、低温で反応を行うと、反応性の高い金属がイオウ等の非金属と優先的に反応し、狙いとする化合物を合成することが困難となる。そこで、反応温度は反応性の低い金属も反応することができるように十分高くして行うことが好ましい。具体的には、１８０℃～２５０℃で行うことが好ましい。

【００１７】

ところでこのように合成温度を高温にすると、この合成温度よりも沸点の低い金属源、例えば塩化スズ（沸点１１４℃）は、反応する前に蒸発し、欠乏するという問題がある。そこで本発明においては、合成温度よりも低い沸点を有するスズ源、例えば塩化スズを、スズ源に含まれるスズ元素の物質量が亜鉛源に含まれる亜鉛元素の物質量よりも多くなるように添加する。具体的には、$ZnSnP_2$の合成においては、亜鉛とスズはモル比１：１で存在するが、金属源の塩化亜鉛１モルに対して塩化スズを１モルより多く、好ましくは１．１モル用いる。このように、合成温度よりも低い沸点を有する金属源を、スズ源に含まれるスズ元素の物質量が亜鉛源に含まれる亜鉛元素の物質量よりも多くなるように添加することにより、蒸発による金属の欠乏を防ぐことができる。

【００１８】

上記本発明の方法において、蒸発による金属の欠乏をさらに防ぐため、非極性溶媒に、前記スズ源よりも沸点の低い溶媒を、前記スズ源と等モル以上加えることが好ましい。具体的には非極性溶媒としてトルエン（沸点１１５℃）を用いる場合、ここにスズ源である塩化スズ（沸点１１４℃）よりも沸点の低い溶媒、例えばヘキサン（沸点６９℃）を、塩化スズと等モル以上加える。これにより溶媒の沸点が低下し、合成温度を下げることにより、塩化スズの蒸発を抑制することができる。

【００１９】

また本発明の方法において、圧力反応容器を不活性ガスにより加圧して反応を行うことが好ましい。加圧した反応を行うことにより、蒸発による金属の欠乏をさらに防ぐことができる。この圧力条件は、大気圧以上、好ましくは１ＭＰａ以下とする。

【００２０】

本発明の方法において、合成工程に費やすべき時間は、目的とする半導体ナノ粒子の粒径の大きさに合わせて適宜調節できる。一般的に、半導体ナノ粒子の粒径は、合成工程の時間が長くなるにつれて単調増加する。この合成工程の時間は、２０時間以下であることが好ましい。合成工程の時間が１０時間未満であるとすると、半導体ナノ粒子が十分成長しないおそれがある。また、合成工程の時間が３０時間を超えるとすると、原料であるイオン源が使いつくされ、既に反応溶液中に残っていない可能性があり、時間的コストが無駄に費やされるおそれがある。合成工程の時間は１５～２５時間であることがより好ましい。

【００２１】

本発明の方法において、得られる半導体ナノ粒子を構成する化合物の結晶格子を小さくするため、又はバンドギャップを広げるため、前記非極性溶媒中に、ゲルマニウム源、チタン源、パラジウム源及び珪素源のうち少なくとも１種をさらに加えることにより、構成金属イオンの１つ、例えばZn^{2+}イオンよりもイオン半径の小さな二価の陽イオンであるMg^{2+}、Ti^{4+}、Ge^{4+}等を添加し、この陽イオンでZn^{2+}の一部を置換することが好ましい。この陽イオン源は、亜鉛イオン源と同じ、塩化物であることが好ましい。

【実施例】

【００２２】

実施例１

不活性雰囲気中で、下記の試薬を圧力反応容器（最大容量５０ｍＬ、内管テフロン（登録商標））に入れた。

トルエン（グレード：脱水、脱酸素）：２０ｍＬ

ドデシルアミン：１５ｇ
トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン：１ｇ（６ｍｍｏｌ）
塩化亜鉛（無水物）：０．２７３ｇ（２ｍｍｏｌ）
塩化スズ（無水物）：０．５７３ｇ（０．５２１（２ｍｍｏｌ）×１．１）
（Ｚｎ：Ｓｎ：Ｐ＝１：１．１：３）

【００２３】

容器内の空間を不活性雰囲気し、加圧（３気圧）した後、２時間昇温度させ、１８０℃において２０時間反応させた。その後、メタノール（グレード：無水）を加えて洗浄し、遠心分離後、沈殿物にトルエンを加えて再分散させた。

【００２４】

以上の結果、オレンジ色のナノ粒子が得られた。この粒子のＸ線回折像を図１に示す。この図より、立方晶である$ZnSnP_2$単相であることがわかる。なお、ピークの半値幅が大きいのは、結晶子（この場合には、粒径と一致）がナノオーダであることを示している。

【００２５】

実施例２

溶媒として、トルエン１７ｍＬ＋ヘキサン３ｍＬの混合物を用いることを除き、実施例と同様にして反応を行った。実施例１と同様のＸ線回折像を示す、オレンジ色のナノ粒子が得られた。

【００２６】

実施例３

不活性雰囲気中で、下記の試薬を圧力反応容器（最大容量５０ｍＬ、内管テフロン（登録商標））に入れた。

（条件１～３共通）
トルエン（グレード：脱水、脱酸素）：２５ｍＬ
オレイルアミン：４ｇ
トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン：１．２ｇ（７．４ｍｍｏｌ）
塩化スズ（無水物）：０．６５１ｇ（２．５ｍｍｏｌ）
（条件１：Zn^{2+}：Mg^{2+}＝１：０）
塩化亜鉛（無水物）：０．３４１ｇ（２．５ｍｍｏｌ）＋塩化マグネシウム（無水物）：０ｇ
（条件２：Zn^{2+}：Mg^{2+}＝０．９：０．１）
塩化亜鉛（無水物）：０．３０７ｇ（２．２５ｍｍｏｌ）＋塩化マグネシウム（無水物）：０．０２４ｇ（０．２５ｍｍｏｌ）
（条件３：Zn^{2+}：Mg^{2+}＝０．８：０．２）
塩化亜鉛（無水物）：０．２７３ｇ（２．００ｍｍｏｌ）＋塩化マグネシウム（無水物）：０．０４８ｇ（０．５ｍｍｏｌ）

【００２７】

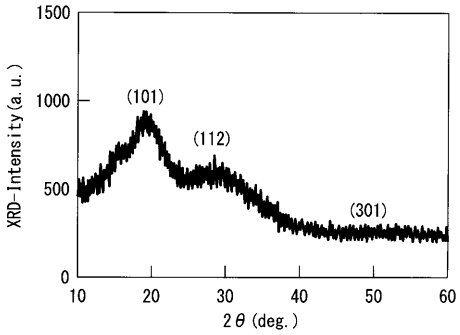
容器内の空間を不活性雰囲気し、加圧（３気圧）した後、２時間昇温度させ、１８０℃において２０時間反応させた。その後、メタノール（グレード：無水）を加えて洗浄し、遠心分離後、沈殿物にトルエンを加えて再分散させた。

【００２８】

以上の結果、各々においてオレンジ色のナノ粒子が得られた。これらの粒子のＸ線回折像の（１０１）面起因のピーク位置を図２に示す。この図より、条件２（１０％置換）程度までは、広角側にシフトしていることがわかる。これは、格子定数が短くなっていることを示しており、Mg^{2+}によるZn^{2+}の置換の効果である。

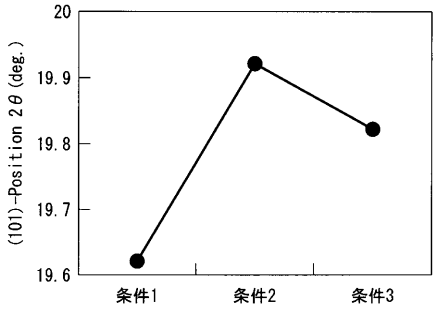
【図１】

図1


1500
1000
500
0
XRD-Intensity(a.u.)
(101)
(112)
(301)
10
20
30
40
50
60
2θ (deg.)

【図２】

図2


20
19.9
19.8
19.7
19.6
(101)-Position 2θ (deg.)
条件1
条件2
条件3

フロントページの続き

(74)代理人　100144417
弁理士　堂垣　泰雄
(72)発明者　須藤　裕之
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　神谷　格
愛知県名古屋市天白区久方２丁目１２番地１　豊田工業大学内