

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-502526
(P2017-502526A)

(43) 公表日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/0352 (2006.01)	HO 1 L 31/04 3 4 2 A	5 F 1 5 1
HO 1 L 33/06 (2010.01)	HO 1 L 33/06	5 F 2 4 1
B 8 2 Y 20/00 (2011.01)	B 8 2 Y 20/00	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2016-546188 (P2016-546188)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月3日 (2014. 10. 3)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年6月3日 (2016. 6. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/003155
 (87) 国際公開番号 W02015/075564
 (87) 国際公開日 平成27年5月28日 (2015. 5. 28)
 (31) 優先権主張番号 62/024, 490
 (32) 優先日 平成26年7月15日 (2014. 7. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/886, 837
 (32) 優先日 平成25年10月4日 (2013. 10. 4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/890, 536
 (32) 優先日 平成25年10月14日 (2013. 10. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 514273675
 キング アブドゥラー ユニバーシティ
 オブ サイエンス アンド テクノロジー
 サウジアラビア王国 2 3 9 5 5 - 6 9 0
 0 サウオール ルーム 4 5 1 8 ビル
 ディング 1 6 キング アブドゥラー
 ユニバーシティ オブ サイエンス ア
 ンド テクノロジー 4 7 0 0
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 量子ドットを作製するためのシステム及び方法<関連出願からの優先権主張> 本願は、2013年10月4日に出願された、出願番号が61/886, 837であり「量子ドットを作製する

(57) 【要約】

本開示の実施形態は、連続的なフロープロセスを使用して(不動態化された又は不動態化されていない)量子ドット(QD)を作製する方法、連続的なフロープロセスを使用して量子ドットを作製するためのシステムなどを提供する。一又は複数の実施形態において、本開示の実施形態を使用して製造された量子ドットは、太陽光電池、バイオ画像化、IRエミッタ、又はLEDに使用してもよい。

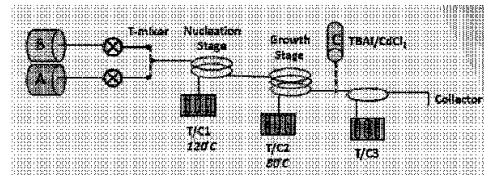


Figure 2.1. Schematic illustration

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

量子ドット (Q D) を形成する方法であって :

- a) 溶液 A を溶液 B と混合して、溶液 C を形成すること ;
 - b) 溶液 C を核形成コイル内に流して、第 1 温度で溶液 C を核形成することによって量子ドットシードを製造すること ; 及び、
 - c) 前記量子ドットシードを含む溶液 C を成長コイル内に流して、第 2 温度で量子ドットを成長させること、
- を含み、 b) 及び c) は独立して実行され、前記第 1 温度及び前記第 2 温度は異なる、方法。

10

【請求項 2】

- d) c) からの量子ドットを溶液に導入すること ; 及び、
 - e) 量子ドット及び工程 d) の溶液の混合物を、最終ループを通して流すこと、
- を更に含み、 b)、c)、d) 及び e) は独立して実行される、請求項 1 に記載の方法

【請求項 3】

前記第 1 温度は約 110 ~ 130 であり、前記第 2 温度は約 70 ~ 90 である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

- a) を、混合チップを使用して行う、請求項 1、請求項 2、又は請求項 3 に記載の方法

20

【請求項 5】

工程 d) の溶液は、CdCl₂、CO、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される成分を含む溶液である、請求項 2 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

溶液 A 及び溶液 B はフッ素化流体を含む、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記量子ドットは、CdCl₂、CO、又はテトラブチルアンモニウムヨードを用いて不動態化された PbS の量子ドットである、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記量子ドットは、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される成分を用いて不動態化された PbS の量子ドットである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記量子ドットは CuInS である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記量子ドットは、CuInS であり、CdCl₂、テトラブチルアンモニウムヨード、又は CO を用いて不動態化されている、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記量子ドットは CoS 又は Co₂S₃ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記量子ドットは、Co₂S₃ の CoS であり、CdCl₂、テトラブチルアンモニウムヨード、又は CO を用いて不動態化されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記工程を連続的なフロープロセスによって実行する、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 14】

量子ドット (Q D) を作製するためのシステムであって :

溶液 A 及び溶液 B を受容するための混合装置であって、溶液 A 及び溶液 B を混合して溶液 C を形成するように構成されている混合装置 ;

前記混合装置と流体連通している第 1 コイルであって、核形成によって溶液 C から量子ドットシードを形成するように構成されている第 1 コイル ; 及び、

前記第 1 コイルと直列に連通して配置されている第 2 コイルであって、前記第 1 コイルと流体連通しており、前記量子ドットシードから前記量子ドットを成長させるように構成されている第 2 コイル、

を含み、前記第 1 コイル及び前記第 2 コイルは互いに独立している、システム。

10

【請求項 15】

前記量子ドットに溶液を導入するために、前記第 2 コイルの後に配置されている導入ポート ; 及び、

前記第 2 コイルと直列に連通して配置されている第 3 コイル、

を更に含み、前記第 1 コイル、前記第 2 コイル、及び前記第 3 コイルは互いに独立している、請求項 14 に記載のシステム。

【請求項 16】

前記混合装置は混合チップである、請求項 14 又は請求項 15 に記載のシステム。

【請求項 17】

前記第 1 コイルを第 1 温度で操作し、前記第 2 コイルを第 2 温度で操作し、前記第 1 温度及び前記第 2 温度は異なっている、請求項 14、請求項 15、又は請求項 16 に記載のシステム。

20

【請求項 18】

前記第 1 温度は約 110 ~ 130 であり、前記第 2 温度は約 70 ~ 90 である、請求項 17 に記載のシステム。

【請求項 19】

前記システムは連続的なフロープロセスシステムである、請求項 14 ~ 請求項 18 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 20】

前記量子ドットに導入される前記溶液は、CdCl₂、テトラブチルアンモニウムヨウダイド、CO、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、又はそれらの組み合わせを含む、請求項 14 ~ 請求項 19 のいずれか一項に記載のシステム。

30

【請求項 21】

請求項 1 に記載の方法を用いて製造された量子ドット、を含む装置。

【請求項 22】

太陽光電池、発光ダイオード (LED) ディスプレイ、赤外線検出器、及び紫外可視検出器からなる群より選択される、請求項 21 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

コロイド状量子ドット (C Q D) は、それらのプログラム可能な光電子的特性の観点から、多くの分野において興味を引く汎用性のある材料である。

【背景技術】

【0002】

P b S のコロイド状量子ドットは、太陽光発電用途において特に興味深いものであり、半導体のポーア励起子半径が大きいことによって、赤外領域を含む幅広い太陽スペクトルにわたる量子サイズ効果チューニングが可能となっている。最も性能の良いコロイド状量子ドット光起電力技術に係る過去の報告はすべて、マニュアルでのバッチ合成に依存してきた。従来のコロイド状量子ドットバッチ合成は、元素前駆体溶液、リガンドとして作用

50

するであろう有機界面活性剤、及び分散溶媒に依存している。標準的なホット注入法 (hot-injection method) では、前駆体を含む溶液が選択された温度に加熱され、この溶液中に第2前駆体が注入される。その結果、コロイド状量子ドットシードの核形成が突然起こる。続いて粒子成長が起こり、コロイド状量子ドットの単分散分散物が製造される。バッチ設備においてこのような合成を大規模化することは、大きな反応器内において短時間で反応を停止に関連する困難性により、制限される。従って、これらの欠点及び制限を克服する必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本開示の実施形態は、連続的なフロープロセスを使用して（不動態化された又は不動態化されていない）量子ドット (QD) を作製する方法、連続的なフロープロセスを使用して量子ドットを作製するためのシステム、これらの方法及びシステムを使用して形成された量子ドットを含む装置などを提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0004】

量子ドット (QD) を形成する方法のある実施形態は、とりわけ、a) 溶液 A を溶液 B と混合して溶液 C を形成すること； b) 溶液 C を核形成コイル中に流して、第1温度で溶液 C を核形成することによって量子ドットシードを製造すること；及び c) 量子ドットシードを含む溶液 C を成長コイル内に流して、第2温度で量子ドットを成長させること、を含み、ここで、b) 及び c) は独立して実行され、第1温度及び第2温度は異なる。ある実施形態では、前記方法は、d) c) からの量子ドットを溶液に導入すること；及び e) 最終ループを通じて、工程 d) の、量子ドット及び溶液の混合物を流すことを含んでもよく、b)、c)、d) 及び e) は独立して実行される。

20

【0005】

量子ドットを作製するためのシステムのある実施形態は、とりわけ、溶液 A 及び溶液 B を受容するための混合装置であって、溶液 A 及び溶液 B を混合して溶液 C を形成するように構成された混合装置；混合装置と流体連通している第1コイルであって、核形成により溶液 C から量子ドットシードを形成するように構成された第1コイル；及び第1コイルと直列に連通して配置された第2コイルであって、第1コイルと流体連通しており、量子ドットシードから量子ドットを成長させるように構成されている第2コイル、を含み、ここで、第1コイル及び第2コイルは互いに独立している。ある実施形態では、システムが、量子ドットに溶液を導入するために第2コイルの後に配置された導入ポート；及び第2コイルと直列に連通して配置された第3コイル、を含んでもよく、ここで、第1コイル、第2コイル、及び第3コイルは互いに独立している。

30

【0006】

さらに別の実施形態では、上記の方法を使用して製造した量子ドットを含む装置が提供される。装置は、例えば、太陽光電池、発光ダイオード (LED) ディスプレイ、赤外検出器、又は紫外可視検出器であってもよい。

【0007】

上記の実施形態のいずれか1つ又は複数の形態では、混合を、混合チップのような混合装置を使用して行ってもよい。第1コイル (核形成コイル) は約 110 ~ 130 の第1温度で操作してもよく、第2コイル (成長コイル) は約 70 ~ 90 の第2温度で操作してもよい。量子ドットは、連続的なフロープロセス又はシステムにより作製してもよい。溶液 A 及び溶液 B はフッ素化流体を含んでもよい。量子ドットに導入される溶液は、CdCl₂、TBAI、CO、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、又はそれらの任意の組み合わせを含んでもよい。

40

【0008】

本開示の他のシステム、方法、特徴、及び利点は、下記の図面及び詳細な説明を検討す

50

ることにより当業者にとって明らかになるであろう、又は明らかである。全てのこのような追加のシステム、方法、特徴、及び利点は、本明細書中に含まれ、本開示の範囲内であり、添付されている特許請求の範囲によって保護されることが意図されている。

【0009】

本開示の多くの形態は、下記の図面を参照することでより理解され得る。図面における構成要素は必ずしも縮尺通りではなく、本開示の原理を明確に示すように強調するものである。更に、図面において、同じ参照番号は各図を通じて対応する部分を指している。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1-1A】従来のバッチ合成設備の概略図である。

10

【図1-1B】前駆体A（オレイン酸鉛、ODE）、前駆体B（ODEにおけるTMS）を使用した2段階の連続的なフロー反応器設備の概略図である。

【図1-2】バッチ合成及び2段階のフロー設備と比較した、単段階のフロー手順を用いて合成されたPbSのコロイド状量子ドットの吸光度及びPLQEを示している。

【図1-3】臨界半径 $R_c(1)$ 、及び $\epsilon = 0.4 \text{ eV}$ 、 $\epsilon = 0.1 \text{ eV}$ 、 $a_0 = 0.2 \text{ nm}$ 、 $n_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ 、及び $\epsilon = 0.05$ に基づいて算出された成長速度(2)の、温度依存性を示している。縦の点線は、 T_N の可能な最適値を示している。

【図1-4】 $T_G = 80$ (1)及び $T_G = 120$ (2)での粒子半径の関数としての、粒子成長速度 $W(R, T)$ を示している。縦の点線は、粒子サイズの範囲、即ち成長段階の開始における成長速度をおおよそ示している。

20

【図1-5】A)核形成温度段階において温度を変化させ、B)成長温度段階において温度を変化させ、C)滞留時間を変化させながら、2段階を用いて合成されたPbSのコロイド状量子ドットの吸光度及びHWHM（半値半幅）を示している。

【図1-6A】精製後に比較可能なFWHMを示す、従来の合成による量子ドットの吸収スペクトル及びPLQEと、2段階フロー合成におけるものとの比較を示している。

【図1-6B】フロー反応器により合成されたPbSのコロイド状量子ドット(r_{max} は約950nm)のTEMイメージ、及びOAキャップフィルムの酸素(図1-6C)及び炭素(図1-6D)含有量のXPS比較を示している。

【図1-7】バッチ合成及びMPA処理を伴うフロー反応器の合成から得られたPbSのコロイド状量子ドットに基づいて作製された光起電装置について、A)JV-特性及びB)EQE応答性の比較を示している。

30

【図1-8】バッチ合成及び2段階のフロー反応器合成から作製されたPbSのコロイド状量子ドットと比較した、Pb及びSに係るXPSデータを示している。

【図2-1】本開示のある実施形態の概略図である。

【図2-2】3つの異なるサンプル：不動態化されていないドット；CdCl₂不動態化されたドット；及びTBAI不動態化されたドットの比較を示している。

【図3-1A】異なる温度において合成された異なるPbSのコロイド状量子ドットについて、吸光度を示しており、Pb及びS前駆体の比が一致しており、オクタデセンが溶媒として使用され、滞留時間が96秒であり、2mlの反応コイルが使用された。

【図3-1B】異なる温度において得られた異なるPbSのコロイド状量子ドットについて、吸収ピーク位置、及びピークの山と谷との比を示している。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

<議論>

【0012】

本開示がより詳細に説明される前に、本開示は、記載された特定の実施形態に制限されるものではなく、従って、当然変更されてもよいことを理解されたい。また、本開示の範囲は添付されている特許請求の範囲によってのみ制限されるため、本明細書で使用されている用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、制限することは意図されていないことを理解されたい。

50

【 0 0 1 3 】

値の範囲が記載される場合、その範囲の上限及び下限の間にある、(文脈上別の規定がされていることが明らかでない限り)下限の単位の10分の1の刻みの各中間値、及び当該記載された範囲にあるその他の明記された又は中間に位置する値は、いずれも本開示の範囲内に包含されることを理解されたい。記載された範囲における具体的に排除された限界値には従うものの、これらのより小さな範囲の上限及び下限は、より小さな範囲に独立に含まれてもよく、本開示に含まれる。記載された範囲が限界値の1つ又は両方を含む場合、これら含まれた限界値のいずれか又は両方を除外した範囲も本開示に含まれる。

【 0 0 1 4 】

特に定義されていない限り、本明細書で使用されるすべての技術的及び科学的用語は、本開示が属する技術の分野において通常の知識を有する者により通常理解されるものと同一意味を有する。本開示の実施又は試験において、本明細書に記載されているものと類似の又は等価ないかなる方法及び材料も使用してもよいが、好適な方法及び材料を以下に記載する。

10

【 0 0 1 5 】

本明細書で引用されるすべての出版物及び特許は、それぞれの個々の出版物又は特許が、参照によって取り込まれることが具体的及び個別的に示されている場合と同様に参照によって本明細書に取り込まれ、並びに、出版物がそれについて引用されている方法及び/又は材料を開示及び記載するように、参照によって本明細書に取り込まれる。いかなる出版物の引用も出願日の前におけるその開示についてのものであり、本開示が先行する開示によってこのような出版物に時間的に先行する権利がないことを認めたもの、と解釈されるべきではない。さらに、付与された出版日付は、実際の出版日付とは異なることがあり、個別に確認することが必要な場合がある。

20

【 0 0 1 6 】

本開示を読めば当業者に明らかであるように、本明細書において記載及び説明される個々の実施形態のそれぞれは、独立した構成要素群及び特徴群を有し、これらは本開示の範囲又は趣旨から逸脱しない範囲で、その他いくつかの実施形態のうち任意のものの特徴群と容易に分離したり組み合わせたりしてもよい。いかなる記載された方法も、記載された通りの事象の順序又は論理的に可能な他のいかなる順序で実行してもよい。

30

【 0 0 1 7 】

本開示の実施形態は、別段の定めがない限り、当該技術分野の範囲内の、化学、合成無機化学、分析化学などの技術を採用する。このような技術は、文献において十分に説明されている。

【 0 0 1 8 】

以下の実施例は、本明細書で開示及び請求された方法を実施する方法並びに組成物及び化合物を使用する方法についての、完全な開示及び説明を当業者に提供するために提示される。数値(例えば、量、温度)に関して正確性を確保するよう努めたが、ある程度の誤差及び偏差は考慮されるべきである。別段の定めがない限り、部は重量部であり、温度は(セ氏度)で表され、圧力はパールで表される。標準温度及び標準圧力は、0及び1パールとして定義される。

40

【 0 0 1 9 】

別段の定めがない限り、本開示は特定の材料、試薬、反応材料、製造工程、などに限定されることはなく、種々改変し得ることを理解されたい。本明細書で用いられる用語は、特定の実施形態を説明する目的でのみ用いられているものであり、限定することを意図したものではないということも理解されたい。論理的に可能であれば異なる順序でステップを実行し得ることも、本開示では可能である。

【 0 0 2 0 】

明細書及び添付の特許請求の範囲において使用されている、単数形の「a」、「an」、及び「the」は、文脈上明らかにそうでない場合を除き、複数形の対象物を包含することに留意しなければならない。従って、例えば、「ある支持体(a support)

50

」は、複数の支持体 (a plurality of supports) を含む。本明細書及びそれに続く特許請求の範囲において、これに反する意図が明らかでない限り、以下の意味を有すると定義されるいくつかの用語を使用する。

【 0 0 2 1 】

< 定義 >

【 0 0 2 2 】

用語「量子ドット」は発光性半導体量子ドットを含んでもよいが、これに制限されるものではない。一般的に、量子ドットは、コア及び所望によりキャップを含む。しかし、キャップされていない量子ドットも同様に使用してもよい。「コア」は、ナノメートルサイズの半導体である。I I A - V I A、I I I A - V A、又はI V A - V I A半導体のいかなるコアも本開示の文脈において使用してもよいが、コアは、キャップと組み合わせた際に、発光量子ドットが生じるようなものである。I I A - V I A半導体は、周期表のI I A族のうちの少なくとも1つの元素、及び周期表のV I A族のうちの少なくとも1つの元素、などを含有する化合物である。コアは、2又はそれ以上の元素を含んでもよい。ある実施形態では、コアは、直径が約1 nm ~ 約250 nm、約1 nm ~ 100 nm、約1 nm ~ 50 nm、又は約1 nm ~ 10 nmであってもよい、I I A - V I A又はI I I A - V A半導体である。別の実施形態において、コアは、I I A - V I A半導体であってもよく、直径が約2 nm ~ 約10 nmであってもよい。例えば、コアは、C d S、C d S e、C d T e、Z n S e、Z n S、P b S、P b S e、又は合金であってもよい。

10

【 0 0 2 3 】

「キャップ」は、コアの半導体とは異なり且つコアに結合している半導体であり、このことにより、コア上に表面層を形成する。キャップは、通常、コアより高いバンドギャップを有することにより、コアを不動態化する。ある実施形態では、キャップは、高バンドギャップのI I A - V I A半導体であってもよい。例えば、キャップは、Z n S又はC d Sであってもよい。コア及びキャップの組み合わせとしては、コアがC d S eの又はC d Sである場合にキャップがZ n Sであり、コアがC d S e又はP b Sである場合にキャップがC d Sであるが、これらに制限されるものではない。他の例示的な量子は、C d S、Z n S e、C d S e、C d T e、C d S e \times T e $_{1-x}$ 、I n A s、I n P、P b T e、P b S e、P b S、H g S、H g S e、H g T e、C d H g T e、C u I n S、C o S、C o $_2$ S $_3$ 、及びG a A sを含むが、これらに制限されるものではない。キャップのサイズは、直径が約0.1 ~ 10 nm、約0.1 ~ 5 nm、又は約0.1 ~ 2 nmであってもよい。

20

30

【 0 0 2 4 】

量子ドットによって発せられる光の波長 (例えば、色) は、ナノ結晶のサイズ及び材料などの、量子ドットの物理的特性に応じて選択され得る。量子ドットは、約300ナノメートル (nm) ~ 2000 nmの光 (例えば、紫外、近赤外、及び赤外) を発することが知られている。量子ドットの色は、赤、青、緑、及びこれらの組み合わせを含むが、これらに制限されるものではない。色又は蛍光発光波長は、連続的に調整することができる。量子ドットによって発せられる光の波長帯域は、コア及びキャップを構成する材料にもよる、コアのサイズ、又はコア及びキャップのサイズによって決まるものである。発光波長帯域は、量子ドットの組成及びサイズを変化させることによって、及び/又は同心を有するシェル形態においてコアの周りに1又は複数のキャップを付加することによって、調整してもよい。

40

【 0 0 2 5 】

< 一般的な考察 >

【 0 0 2 6 】

本開示の実施形態は、連続的なフロープロセスを使用して (不動態化された又は不動態化されていない) 量子ドット (Q D) を作製する方法、連続的なフロープロセスを使用して量子ドットを作製するためのシステムなどを提供する。1又は複数の実施形態において、本開示の実施形態を使用して製造された量子ドットは、太陽光電池、バイオ画像化、I

50

Rエミッタ、LED、赤外線検出器、又は紫外可視検出器に使用してもよい。

【0027】

本開示の実施形態は、核形成及び成長を別々の工程に分割することによって、量子ドット（例えば、PbSの量子ドットのような不動態化された又は不動態化されていない量子ドット、又は不動態化されたPbSの量子ドット）を製造してもよく、このことは、現在使用されている技術と比較して有利なものになり得る。例えば、本開示の実施形態は、自動化されてもよく、量子ドットが効率よく製造されるようにスケール調整可能である。また、量子ドットのサイズは制御することができ、その結果は再現可能である。更に、本開示の実施形態は単分散性及び高品質を達成することができ、これにより、製造された量子ドットはコロイド状量子ドット太陽電池のような装置に使用することが可能である。

10

【0028】

上記のように、システムの実施形態は、核形成工程及び成長工程を互いに連続するように分離することによって有利なものであり得る。連続した核形成工程及び成長工程を有するため、量子ドットを製造するために使用される連続的なフロープロセスが可能である。ある実施形態では、システムは、2又はそれ以上の試薬溶液を混合するための混合装置；核形成により混合物から量子ドットシードを形成するように構成された第1コイル；及び第1コイルと直列に配置された第2コイル、を含み、ここで、第2コイルは、量子ドットシードから量子ドットを成長させるように構成されている。所望により、システムのある実施形態は、CdCl₂又はヨウ化テトラブチルアンモニウム（TBAI）前駆体の溶液を導入するための導入ポートを含んでもよい。CdCl₂又はTBAI前駆体の代わり

20

【0029】

混合装置は第1コイルと流体連通しており、第1コイルは第2コイルと流体連通している。ある実施形態では、フローシステムは、混合装置を第1コイルに流体的に接続し、第1コイルを第2コイルに流体的に接続するために、使用されてもよい。ある実施形態では、溶液の流速を制御してもよく、溶液の流速をシステムの1又は複数の部分において調整してもよい。ある実施形態では、流速は一定であり、約0.5～2ml/分、又は約1～1.2ml/分であってもよい。しかしながら、流速は、管及びコイルの長さ、管及びコイルの直径、コイルの温度、試薬などに基づいて、調整されてもよい。

30

【0030】

1又は複数の実施形態において、混合装置は、溶液A及び溶液Bを受容してもよく、溶液A及び溶液Bを使用して最終的に量子ドット形成してもよい。ある実施形態では、混合装置は、溶液A及び溶液Bを混合して溶液Cを形成するように構成されている。ある実施形態では、混合装置は、混合チップ、加熱カラムなどを含んでもよい。ある実施形態では、混合チップは、マイクロ流体混合チップを含んでもよい。

【0031】

1又は複数の実施形態において、混合装置は、溶液A、溶液Bを含む1又は複数の容器と、1又は複数の他の試薬、溶媒などを含む1又は複数の他の容器とに、流体連通されていてもよい。溶液A、溶液Bなどを含む容器は、連続的に攪拌されてもよく、各容器内の温度は、独立に制御されてもよく、独立に維持されてもよい。ある実施形態では、フローシステムが、混合装置に導入される及び/又は混合装置から排出される溶液の体積比を制御するために、1又は複数の流量計を含んでもよい。

40

【0032】

1又は複数の実施形態において、混合装置内に導入される溶液（例えば、溶液A、溶液B）は、例えばC₁₅F₃₃N、C₁₈H₃₉N、又はそれらの組み合わせのようなフッ素化流体を含んでもよい。ある実施形態では、フッ素化流体は、例えば、FC-70、FC-71、及びFC-770のようなフロリナート（登録商標）電子液体を含んでい

50

てもよい。ある実施形態では、溶液A及び溶液Bにおける混合物中のフッ素化流体の体積パーセントは、約20～60であってもよく、溶液Cの体積パーセント（混合溶液）は、約20～60であってもよい。ある実施形態では、フッ素化流体の特性のため、フッ素化流体の使用が有利であり、フッ素化流体の特性は、高密度、高い熱伝導、不活性反応媒体、熱的及び化学的な安定性、量子ドットを製造するために使用されるような不安定な材料との相溶性、などの1又は複数を含んでもよい。

【0033】

一旦、溶液Cが形成されると、溶液Cは、フローシステムを使用して第1コイルに流されてもよい。一旦、第1コイルに入ると、核形成により量子ドットシードが形成されてもよい。ある実施形態では、量子ドットシードの直径が約0.5～2nmであってもよい。ある実施形態では、第1コイルに存在する一定時間、溶液Cが約25～35℃、約110～130℃、又は約120℃の第1温度であるように、第1コイルを操作してもよい。第1コイルの温度は、加熱マントル、油浴、又は金属ヒーターを使用して制御してもよい。ある実施形態では、第1コイルは、テフロン、PFA、PTFE、FEP、PVDF、又はETFEで作製されてもよい。ある実施形態では、第1コイル管の長さは、約50mm～300mmであってもよい。ある実施形態では、第1コイル管の直径は、約0.2mm～1mmであってもよい。ある実施形態では、第1コイルのループの直径は、約0.2mm～1mmであってもよい。ある実施形態では、第1コイルの体積は、約0.2ml～1mlであってもよい。

10

【0034】

量子ドットシードを含む溶液Cは、フローシステムを使用して、第1コイルから第2コイルに流してもよい。第1コイル及び第2コイルは、互いに直列に配置され、第1コイル及び第2コイルが流体連通するように、及び/又は温度が独立して操作されてもよいように、第1コイル及び第2コイルの間に連結管を配置してもよい。一旦、第2コイルに入ると、量子ドットシードを量子ドットに成長させてもよく、量子ドットの寸法及び/又は表面は、制御、調節されてもよい。ある実施形態では、第1コイル及び第2コイルは、互いに独立して操作される。特に、第1コイルの温度及び第2コイルの温度は、核形成プロセス（第1コイル）及び成長プロセス（第2コイル）を最適化するために、互いに独立して操作される。1又は複数の実施形態では、溶液Cが約110～130℃の第1温度にあるように、第2コイルを操作してもよく、第2コイルでは、温度が一定時間の間、約70～90℃、又は約80℃であり、この時間は所望の生成物を形成するために適宜調節してもよい。

20

30

【0035】

1又は複数の実施形態では、第2コイルは、テフロン、PFA、PTFE、FEP、又はETFEで作製されていてもよい。ある実施形態では、第2コイル管の長さは、約300mm～1800mmであってもよい。ある実施形態では、第2コイル管の直径は、約0.2mm～1mmであってもよい。ある実施形態では、第2コイルのループの直径は、約0.2mm～1mmであってもよい。ある実施形態では、第2コイルの体積は、約2ml～50mlであってもよい。

【0036】

所望により、第2コイルの後で、導入ポートを使用して、CdCl₂、CO、TBAI、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、それらの組み合わせ、又は、それらの前駆体を含む溶液を、量子ドットを含む溶液に導入してもよい。導入ポートは、機械的又は電子的に制御される流量弁などであってもよい。

40

【0037】

所望により、第2コイル及び導入ポートの後に、第3コイルがシステムに組み込まれていてもよい。第2コイル及び第3コイルは、互いに直列に配置され、第2コイル及び第3コイルが流体連通するように、及び/又はこれらの温度が独立して操作可能となるように、連結管（例えば、連結管と流体接続するための導入ポートを有する）を第2コイル及び

50

第3コイルの間に配置してもよい。第3コイルでは、量子ドットが、CdCl₂、CO、TBAl、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、それらの組み合わせ、又はそれらの前駆体によって不動態化されてもよく、不動態化は制御、調節されてもよい。ある実施形態では、第1コイル、第2コイル、及び第3コイルは、互いに独立して操作される。特に、核形成プロセス(第1コイル)、成長プロセス(第2コイル)及び不動態化プロセスを最適化するために、第1コイルの温度、第2コイルの温度、及び第3コイルの温度を互いに独立して操作してもよい。1又は複数の実施形態では、第3コイル内の溶液が、所望の不動態化を達成するための一定時間の間、約70~30の第3温度となるように、第3コイルが操作されてもよい。

10

【0038】

ある実施形態では、第3コイルは、テフロン、PFA、PTFE、FEP、又はETFEで作製されていてもよい。ある実施形態では、第3コイル管の長さが、約10mm~100mmであってもよい。ある実施形態では、第3コイル管の直径が、約0.2mm~1mmであってもよい。ある実施形態では、第2コイルのループの直径が、約0.2mm~1mmであってもよい。ある実施形態では、第3コイルの体積が、約0.5ml~6mlであってもよい。

【0039】

1又は複数の実施形態では、第2コイル又は第3コイルは、収集装置と流体連通している。一旦、収集装置に入ると、量子ドットは、分離され、リンスされ、回収され、又は他の方法で処理されてもよい。ある実施形態では、収集された量子ドットの直径は、約2nm~10nmであってもよい。

20

【0040】

ある実施形態では、ポンプは、シリンジポンプ、HPLCポンプ、歯車ポンプ、蠕動ポンプ、コリオリ装置又は1~10バールの圧力を放出可能な任意のポンプであってもよい。

【0041】

ある実施形態では、ポンプは、注入ループを通じて流体を流してもよい。注入ループは、当技術分野で公知であり、一般に、液体クロマトグラフィーなどの用途に使用される。注入ループによって、正確な時機及び量で、反応物を反応器のフロー中へ注入することが可能となる。適当な注入ループは、テキサス州ヒューストンのValco Instruments株式会社を含む様々な製造業者から入手可能である。ある実施形態では、第1ポンプによって、第1注入ループを通じて第1流体を流してもよく、1又は複数の反応物が、第1流体の中に注入されてもよい。ある実施形態では、第2ポンプによって、第2注入ループを通じて第2流体を流してもよく、1又は複数の反応物が、第2流体の中に注入されてもよい。ある実施形態では、注入ループ内のローターシールが耐腐食性材料で作製され、それゆえ、アミン及び腐食性試薬に耐える。

30

【0042】

システムの実施形態を一般的に説明したが、以下では、方法の実施形態に焦点を当てることにする。ある実施形態では、量子ドットを形成する方法は、2又はそれ以上の溶液を混合すること、核形成コイル(「第1コイル」ともいう)内に混合物を流して量子ドットシードを製造すること、及び成長コイル(「第2コイル」ともいう)内に量子ドットシードを含む混合物を流して量子ドットを成長させること、を含む。所望により、量子ドットを、CdCl₂、CO、TBAl、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、それらの組み合わせ、又はそれらの前駆体を含む溶液に導入し、その後不動態化してもよい。一旦、量子ドットが製造されると、量子ドットを、本明細書に記載されるように、収集装置に流入してもよい。

40

【0043】

混合装置に関連して上記したように、溶液A及び溶液Bを混合して溶液Cを形成しても

50

よい。ある実施形態では、溶液 A 及び B は、本明細書に記載の混合装置を使用して混合してもよい。ある実施形態では、所望の量子ドットシード及び量子ドットがこの方法において形成されるように、溶液 A 及び溶液 B（及び所望により他の溶液）の体積比を制御してもよい。また、上記のように、溶液を、混合装置と流体連通している 1 又は複数の容器中に配置してもよい。さらに、この方法は、様々な工程を介して溶液の流れを制御するために使用してもよいフローシステムの使用を含む。

【0044】

一旦、溶液 C が形成されると、溶液 C を核形成コイル内に流して、上記のような第 1 温度で溶液 C を核形成することによって量子ドットシードを製造してもよい。（第 1 コイルとしての）核形成コイルは、システムを参照して上記に記載されている。第 1 温度を制御して、量子ドットシードの核形成を最適化してもよい。

10

【0045】

量子ドットシードを含む溶液 C を、続いて、成長コイルに流入させて量子ドットを成長させてもよい。（第 2 コイルとしての）成長コイルは、システムを参照して上記されている。本明細書に記載されているように、第 2 温度を制御して、量子ドットの成長を最適化してもよい。第 1 温度及び第 2 温度は異なっており、第 1 温度及び第 2 温度のそれぞれは、量子ドットシードの核形成又は量子ドットの成長それぞれのために選択される。

【0046】

所望により、第 3 コイル及び混合チップは、CdCl₂、CO、TBAI、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、それらの組み合わせ、又はそれらの前駆体を使用して、コア量子ドットを不動態化するために使用してもよく、特に、ハロゲン化物又はカドミウム処理を使用してもよい。また、コア量子ドット上でシェル（CdS 又は ZnS）を成長させることも可能であろう。

20

【0047】

量子ドットを作製する方法を一般的に説明したが、以下では、PbS の量子ドットを作製する具体的な実施形態について説明する。さらなる詳細は、実施例 1 又は実施例 2 において示されている。

【0048】

ある実施形態では、PbS の量子ドット（例えば、不動態化されていない又は不動態化された PbS の量子ドット）を製造するために、2 つの別々の前駆体溶液を使用してもよい。ある実施形態では、約 100 で、約 16 時間の間、約 0.9 グラムの酸化鉛（PbO）、約 3 ml の 1-オクタデセン（ODE）、及び約 6 ml のオレイン酸（OA）を混合することによって、鉛前駆体（例えば、オレイン酸鉛）を調製してもよい。ある実施形態では、ビス（トリメチルシリル）スルフィド（TMS）及び ODE を混合することによって、硫黄前駆体を調製してもよい。ある実施形態では、フッ素化流体（例えば、FC-70）を、一定時間の間（例えば、約 10 時間）、脱気してもよい。ある実施形態では、フロー脱気装置（flow degasser）をプロセス中（in-line）で使用してもよい。例えば、真空（vacuum）が適用されるガスマジュール、又はガスが透過可能なペルフルオロポリマー（perfluoropolymer）管を含む標準的な HPLC 脱気装置を使用してもよく、このことにより、この実施形態はバッチ脱気プロセスに依存することなく、真性のフロープロセスとなるだろう。2 つの前駆体を別々の容器に流入させた場合、それぞれは脱気されたフッ素化流体と激しく攪拌しながら、混合してもよい。両方の容器は、N₂ で満たされていてもよく、また、硫黄前駆体を含む容器は 60 に維持して固化を防止してもよい。この装置の概略図は、図 1-1A に提示されている。

30

40

【0049】

鉛前駆体 / フッ素化流体混合物は、溶液 A と呼ばれてもよく、硫黄前駆体 / フッ素化流体混合物は溶液 B と呼ばれてもよい。特に、溶液 A は、約 360 µl の TMS、約 20 ml の ODE、及び約 20 ml の FC-70 を含んでいてもよく、溶液 B は、約 9 ml のオ

50

レイン酸鉛前駆体、約30mlのODE、及び約20mlのFC-70を含んでいてもよい。溶液A及びBのそれぞれは、混合チップのような、混合装置に流入される。ある実施形態では、体積比A:Bが、約1:1.36であってもよい。ある実施形態では、流速が、約1.11ml/分であってもよい。混合物(溶液C)を、混合装置から第1コイル(約120の温度)に流して、量子ドットシードを形成してもよい。次に、量子ドットシードを含む混合物を、第2コイル(約80の温度)に流して、PbSの量子ドットを形成する。

【0050】

所望により、CdCl₂、CO、TBAl、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、無機ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ハロメタレートリガンド、それらの組み合わせ、又はそれらの前駆体を含む溶液は、導入ポートを使用して、第2コイルの後にPbSの量子ドットに導入される。続いて、混合物を、第3コイルに流入させて、PbSの量子ドットを不動態化させる。

10

【0051】

第2コイル又は第3コイルの後で、生成物は、種々の時間枠において回収されてもよい。各回収された生成物は、遠心分離され、トルエン及びアセトンを用いて(例えば、2回)洗浄され、トルエンに再溶解されてもよい。図1-6Aは、採取されたサンプルのTEMを示している。ある実施形態では、サンプルの谷に対するピークの比はおよそ2.9であり、報告されているデータよりも高い。ある実施形態では、約950nmの吸収ピークを有する量子ドットのサイズ分布を得ることができる。変数(例えば、流速、体積比、温度など)は、形成される所望の量子ドットに応じて変化させてもよいことに、留意すべきである。また、形成された量子ドットはPbSの量子ドットであるが、他の種類の量子ドットを本開示の実施形態を使用して作製することも考えられる。

20

【0052】

ある実施形態では、形成された量子ドットはCuInSであってもよく、所望により、CdCl₂、TBAl、又はCOを用いて不動態化されてもよい。ある実施形態では、形成された量子ドットは、CoS、Co₂S₃であってもよく、それぞれは、CdCl₂、TBAl、又はCOを用いて不動態化されてもよい。

【0053】

<実施例>

30

【0054】

本開示の種々の実施形態について一般的に説明したが、実施例では、いくつかの追加の実施形態を説明する。本開示の実施形態は、実施例並びに対応する記載及び図面に関連して説明されているが、これらの記載に開示の実施形態を制限する意図はない。むしろ、本開示の実施形態の精神及び範囲内に含まれる全ての代替物、改変物、及び等価物を包含することが意図されている。

【0055】

<実施例1>

【0056】

<簡単な導入部:>

40

【0057】

PbSコロイド状量子ドット(CQD)の2段階のフロー反応器による合成は、本明細書に記載され、このシステムを用いて調製されたPbSコロイド状量子ドット及び従来のバッチ合成を用いて調製されたPbSコロイド状量子ドットを比較する。理論シミュレーションを適合させ、核形成及び成長プロセスを制御した。高い光ルミネッセンス量子収率(50%)及び狭い半値全幅は、フロー合成されたコロイド状量子ドットが良好な品質であることを実証する。フロー合成されたPbSのコロイド状量子ドットより製造された太陽電池は、4.8%の電力変換効率において、バッチ合成されたコロイド状量子ドットと同等な性能を有する。

【0058】

50

< 導入部 : >

【 0 0 5 9 】

コロイド状量子ドット (C Q D) は、プログラム可能な光電子特性の観点から、多くの分野において興味を引く、多用途の材料である^{1, 2}。P b S のコロイド状量子ドットは、太陽光発電用途において特に興味を引くものであり、半導体におけるボーア励起子半径が大きいことによって、赤外領域を含む幅広い太陽スペクトルにわたって、量子サイズ効果チューニングを可能にする²。C I G S^{3, 4} 及び C Z T S^{5, 6} のような、他の第 3 世代の太陽光発電材料と比較すると、コロイド状量子ドットは、サイズ効果によりバンドギャップを調節可能なことにより、単一材料からなる直列且つ複数接合の太陽電池への道を拓くものである。溶液相からのこれらの処理は、ロールツーロール (r o l l - t o - r o l l) 処理を容易にしつつ、原理的には、高速で大規模に製造すること及び柔軟な基質と容易に融合させることを可能なものとするべきである。

10

【 0 0 6 0 】

ここで、我々は、コロイド状量子ドットが素晴らしい性能を実現することを現在妨げている 1 つの主な要因を特定し、そして対処する。最も性能のよいコロイド状量子ドット光起電力技術^{7 - 9}の全ての過去の報告は、マニュアルでのバッチ合成に依存するものであった。本研究では、我々は、自動化された、拡張可能な、プロセス (i n - l i n e) 合成法を開発する。我々は、本発明の 2 段階の反応器システムを組み込むことによってのみ、以前に報告された最良のコロイド状量子ドット光起電力性能に到達するのに必要とされる単分散性及び表面品質を我々が達成できることを、示している。

20

【 0 0 6 1 】

従来のコロイド状量子ドットのバッチ合成は、元素前駆体溶液と、リガンドとして作用する有機界面活性剤と、分散溶媒とに依存している^{10, 11}。標準的なホット注入法では、ある前駆体を含む溶液 (図 1 - 1 a における前駆体 A) を選択された温度に加熱し、この溶液に、第 2 前駆体 (前駆体 B) を注入する。コロイド状量子ドットシードの核形成が突然生じ、続いて粒子成長が起こり、コロイド状量子ドットの単分散分散物が製造される¹²。バッチ装置においてこのような合成を大規模に行うことは、大きな反応器内で短い時間で反応を停止させることに伴う困難性により、制約を受けるものである¹³。

【 0 0 6 2 】

過去 1 0 年間において、連続的なフロー合成は、大規模な製造を可能にする有力な技術になってきており、熱及び質量移動の制御の改善、正確な冷却速度、及び再現性を含むいくつかの利点を提供する^{14 - 16}。加えて、フロー法により、パラメータの迅速なスクリーニング、自動化、及び最適化中における試薬消費の低減が可能となる¹⁶。フロー合成において、流路の直径を狭くすることにより、溶液の速度のばらつきが減少し、より高い精度の単分散が潜在的に可能になる。2002 年におけるナノ結晶の最初のフロー合成以来、広範囲の金属^{20 - 24}、金属酸化物^{25 - 30}、及び金属 / 金属酸化物コアシェルナノ粒子³¹を含む様々なナノ材料が、フロー反応器を使用して合成されてきた^{17 - 19}。フロー反応器合成により、C d S^{32, 33}、C d S e^{13 - 16, 32, 34 - 36}、I n P³⁷、及び S n T e³⁸ のようなコロイド状量子ドット (C Q D) の合成は、益々一般的なものになっているにもかかわらず、高品質の製品を得るには依然として課題がある。これまで、従来の層状フロー^{14, 26, 33, 34}の代わりに、セグメント化されたフローにより、粒子サイズ分布を狭めようとしてきた。不混和性の不活性液体 (即ち、液体 - 液体セグメント化) を用いて反応相の流れを分けることによって、試薬分散物は、流路の全長さに沿って分散するというより、単独の液滴の体積に閉じ込められるようになる^{16, 39}。したがって、液滴が流れることによって混合効率が高くなり、このことは粒子サイズ制御において不可欠である。毛細管マイクロ反応器内で温度が分散している領域は、以前の研究に適用され、サイズ分布がより狭い C d S e のコロイド状量子ドットが合成されてきた¹³。これに触発されて、我々は、2 段階の反応器システムを使用して、核形成及び成長プロセスを制御することによって高品質の P b S 量子ドットを実現したが、このことは理論シミュレーションと一致するものであった。

30

40

50

【0063】

< 結果及び考察 >

【0064】

本研究のため作製され且つ本研究において配置されたフロー反応器システムは、図1-1Bに概略的に示されている。前駆体溶液は、バッチ合成における場合と同様に調製されるが、反応流路を清潔に保ち、反応体積及び流速を一定に保つのに有用な、不活性な不混和性流体（フロリナート FC-70）を追加する点のみは異なる。前駆体Aは、酸化鉛、オレイン酸（OA）及びオクタデセン（ODE）を含有する。前駆体Bは、トリメチルピヘキシルスルフィド及びODEを含有する。2つの前駆体は、N₂ 超過圧力下で、マイクロポンプを用いて異なる箇所へ注入され、混合段階に移る。この段階の温度は、化合物の時期尚早な反応を防止するために、十分に低く設定されている。混合された反応物は共に核形成段階に移り、係る段階では熱電対1により温度が制御されている。温度を上昇させることによって、前駆体を反応させて核形成シードを形成させる。精製手順は、確立されたバッチ合成に類似するものであり、アセトンを使用したコロイド状量子ドットの沈殿、及び続くトルエンにおける再分散を含む。

10

【0065】

我々は、この単一温度段階手法を使用して製造したコロイド状量子ドットの吸光度及び光ルミネセンス挙動を調べた。75 の反応温度において、この手法によって、従来のバッチ合成対応物よりも低品質のコロイド状量子ドットが得られたが、このことは、悪化した励起子の特徴規定に見られる（特に、山と谷との比が小さい、図1-2）。さらに、我々は、表1に集約されるように、ナノ粒子が、光ルミネセンス信号の半値全幅（FWHM）が広いだけでなく、光ルミネセンス量子効率（PLQE）が低いことを、見出した。

20

【0066】

< 表1 > バッチ合成、単段階のフロー合成、及び2段階のフロー合成によって製造された、PbSのコロイド状量子ドットの反応条件及び光学的品質評価：バッチ合成における及びフロー反応器の核形成段階における核形成を開始させるための注入温度であるT_N；成長を開始させる温度であるT_G；並びに、コロイド状量子ドット品質を確認するための、ストークスシフト、光ルミネセンス量子効率、及び光ルミネセンス信号の半値全幅。

30

【0067】

【表1】

合成タイプ	T _N /°C	T _G /°C	吸収位置 /nm	光ルミネセンス 位置/nm	光ルミネセンス 量子効率/%	半値全幅 /eV
バッチ合成	90	低速冷却	968	1071	48.8	0.114
単段階のフロー合成	—	75	951	1052	28.2	0.131
2段階のフロー合成	120	85	970	1065	50.6	0.110

【0068】

我々は、高品質のコロイド状量子ドットを製造するためには、フローチャンバ内における時間/空間に対する温度を意のままに制御することが必要であろう、と仮定した。具体的には、我々は、核形成プロセス及び成長プロセスを分離することによって、必要性が高い増加した制御性を付与し得る、と仮定した。このことは、核形成の温度よりも低い温度で成長させることを可能にし、サイズの焦点を合わせることを可能にして、コロイド状量子ドット集合内においてサイズ分布をより狭くするのである。

40

【0069】

表1は、バッチ合成、単段階のフロー合成、及び2段階のフロー合成の3つの場合における、~1.3 eVのバンドギャップを有するコロイド状量子ドットに係る合成条件及び主要な品質指標を示している。2段階のフロー合成を使用して作製されたコロイド状量子

50

ドットは、単段階のフロー合成の場合と比較して、ストークスシフトが小さく、PLQEが高く、且つ光ルミネッセンスのFWHMが狭い点で、優れている。

【0070】

2段階反応器における原理を説明するために、1成分溶液からの粒子の核形成及び成長の単純なモデルについて検討する。このモデルにおいて、我々は、粒子の核形成が T_N によって制御されて第1段階でのみ起こる一方、成長プロセスが、第2段階において T_G によってのみ制御され、核形成段階とは独立している、と仮定している。我々はまた、全ての粒子が球形の形状を有しており、溶液中の材料濃度 n_0 が一定であると仮定されてもよい程度にそれらの累積体積が小さい、と仮定している。

【0071】

粒子の核形成及び成長は、双方とも、2つのパラメータ：臨界半径 R_c 及びギブストムソン濃度 $n_{GT}(R)$ [40]によって、主に特徴付けられる。前者は、核形成段階において製造されるものとして可能な、最小の粒子半径を決定する。後者は、両方の段階における粒子の成長速度を決定する。ここで、これらのパラメータの両方に係る表現を、これらが、与えられた粒子と周囲の溶液との間における熱平衡の特徴であるということを使用して示すことが、有益である。熱平衡条件によれば、我々は、溶液及び半径 R の粒子における原子/分子の化学ポテンシャルを同一視してもよい。

【0072】

【数1】

$$k_B T \cdot \ln(n) - \varepsilon_L = -\varepsilon_S + \frac{2a_0\gamma}{R} \quad (1)$$

【0073】

k_B はボルツマン定数であり、 T は絶対温度であり、 $\varepsilon_L, \varepsilon_S > 0$ ($\varepsilon_S > \varepsilon_L$)は、溶液及び固体状態における原子あたりの材料エネルギーの絶対値であり、それぞれ、 a_0 は粒子の平均原子間距離であり、 γ は表面原子当たりの粒子の表面エネルギーである。臨界半径は、式(1)において n を n_0 に固定することによって得られる、

【0074】

【数2】

$$R_c = \frac{2a_0\gamma}{k_B T_N \cdot \ln(n) + \Delta} \quad (\Delta = \varepsilon_S - \varepsilon_L)$$

【0075】

であり、ギブズ-トムソン濃度は、

【0076】

【数3】

$$n_{GT}(R) = \exp \left[-\frac{\Delta}{k_B T} + \frac{2a_0\gamma}{Rk_B T} \right]$$

【0077】

として固定された R の条件の下で導かれる。

【0078】

反応器内の成長プロセスは、表面での反応が制御されたものであると仮定すると、我々は、粒子サイズの成長速度 $W(R, T)$ に係る主要な等式を記載してもよい。

【0079】

【数4】

$$\frac{dR}{dt} = W(R, T) = K \cdot (n_0 - n_{GR}(R, T)) \quad (2)$$

【0080】

Kは、表面反応速度である。

【0081】

さらなる考察のために、 $R_c(T)$ 及び $W((1 + \quad) \cdot R_c, T)$ のプロットを使用することが便利であり、 $\quad < 1$ は、

10

【0082】

【数5】

$$(W(R_c, T) \equiv 0 \text{として}) R_c$$

【0083】

における、核形成された粒子の成長における小さな変動を反映する定数である。他のモデルのパラメータは、いくつかの、仮想的であるが典型的な材料についての合理的な値である。図1-3に示されるプロットは、反応器の核形成段階を特徴付けるものである。

【0084】

20

ちょうど核形成した粒子は、半径がおおよそ R_c であり、溶液と不安定な平衡状態にある。それら粒子は、半径が変動して増加又は減少するかに応じて、成長又は崩壊するだろう。粒子サイズ分布の幅は、核形成段階の最初に核形成した粒子のサイズと、その最後に核形成した粒子のサイズと、によっておおよそ決定される。核形成段階を経る前者の粒子は、図1-3に示されるように、 T_N に依存した速度で成長する。最後に核形成した粒子は、半径がおおよそ R_c である。図1-3によれば、成長速度は T_N の関数として減少し、したがって、 T_N を高くすることによってサイズ分布が狭くなる。同時に、 T_N が高いほど、臨界半径、即ち核障壁はより高いものとなるため、核形成された粒子はずっと数が少なくなる。したがって、反応器の最適な性能のために、 T_N の最適値を選択しなければならない。

30

【0085】

次に、粒子は、図1-4における縦の点線によっておおよそ示されているサイズ分布を伴って成長段階に移る。曲線1及び2によって示される成長速度を比較すると、成長温度が低くなるにつれて、 R の関数としての $W(R, T)$ の変動がより小さくことに起因して、最終的なサイズ分布が狭くなることは、明らかである。上記の考察に基づいて、我々は、2段階の反応器の最適性能が、大量製造及びサイズ不均一性に係る要求に応じて選択される、 T_N のいくつかの最適値を必要とすること、及び、 T_G を T_N より低く選択して、核形成段階において製造される粒子のサイズ分布が極めて幅広くなることを避けなければならない、と結論付けることができる。

【0086】

40

これまでのところ、我々は、臨界且つ超臨界粒子

【0087】

【数6】

$$(R \geq R_c)$$

【0088】

50

のみを考慮した。実際には、 $R < R^C$ である多くの亜臨界粒子が存在し、核形成域の入口ですぐに形成し始める。これらのいくつかが臨界又は超臨界になるまで、しばらく時間がかかる。核形成域を通過する時間が比較的短いならば、亜臨界粒子の割合は非常に高くなり得る。これらの粒子を、粒子が超臨界になる冷却域に移すことによって冷却させるならば、粒子サイズの分布がかなり幅広くなる。したがって、超臨界粒子についてサイズ分布が過剰に幅広くなることを避けると同時に、一方では亜臨界粒子の割合を低く維持することを可能とする、総滞留時間 t_R 値を使用することが、重要である。

【0089】

上記の定性的な論拠に基づいて、我々は、核形成温度 T_N (図1-5A)、成長温度 T_G (図1-5B) 及び総滞留時間 t_R (図1-5C) を、経験的に別々に変化させることによって、2段階手法の詳細な最適化を図った。最適化品質の指標として使用される主なパラメータは、各PbSのコロイド状量子ドットサンプルについての半値全幅 (FWHM) 及び励起子吸収ピーク (PEAP) の位置である (図1-5)。 t_R を約3分に固定するように維持しながら、我々は、一定の $T_G = 80$ において、 T_N (図1-5A) がPEAP及びFWHMに与える影響並びに定数 $T_N = 120$ における T_G の影響を調査した。核形成温度を増加させることによって、コロイド状量子ドット励起子ピークは波長が大きくなり、粒子がより大きいことを示す。FWHMから、我々は、最適な T_N が約120であることを見出す。サイズ分布が狭い粒子と組み合わせた、バンドギャップが ~ 1.3 eVである最適な単接合太陽電池を実現するために、我々は、その後の実験において核形成温度を120に固定した。成長温度 T_G の効果を研究する際 (図1-5B)、我々は、 T_N を120で一定に維持し、 t_R を3分に維持した。80より低い成長温度について、吸収ピーク波長の適度な増加及びFWHMにおける比例した増加が観察される。80より高いと、この増加はずっと急峻であり、FWHMは急激に減少する。この挙動は、我々の定性分析において、粒子成長速度の分布がより幅広いことによって説明される。最後に、我々は、一定の T_N (120) 及び T_G (80) での滞留時間を最適化し (図1-5C)、 ~ 950 nmの励起子ピーク波長についての最小FWHMが、 ~ 3 分で達成されることを見出した。

【0090】

さて、我々は、報告されている最良のバッチ合成と比較した、最適化した2段階のフロー合成コロイド状量子ドットの詳細な分光分析及び組成分析を示す (図1-6A)。FWHMは、この最適化を伴い、バッチ合成されたドットと比較可能である。沈殿及び再分散による精製に続いて、フロー反応器のコロイド状量子ドットは高度に単分散されたままであるが、このことは、励起子ピークの狭いFWHM及びTEM画像における高品質なナノ結晶において見られる (図1-6B)。光ルミネッセンスの振幅は比較可能であり、さらに、コロイド状量子ドットの品質を裏付ける。2つの合成方法における元素組成は、X線光電子分光法 (XPS) を使用して比較した：フロー反応器合成されたPbSのコロイド状量子ドットの炭素 (図1-6D) 及び酸素 (図1-6C) 含有量は、バッチ合成されたコロイド状量子ドットのXPSにおいて見られる信号とよく呼応する。同様な呼応は、鉛及び硫黄の結合エネルギー信号について観察される (図1-8)。

【0091】

2段階のフロー反応器の手法で合成されたPbSのコロイド状量子ドット材料の品質について検証してきたが、我々は、 TiO_2 膜がn型半導体として機能する、ヘテロ接合構造が欠乏した光起電力装置を作製することを進めた^[41]。我々は、不活性窒素環境中、 100 mW cm^{-2} 未満で、AM1.5G照明からシミュレートされた場合の電流-電圧特性 (図1-7A) と、従来の反応器方法又はフロー反応器方法により作製したPbSのコロイド状量子ドット装置の対応する定性的な外部量子効率 (EQE) スペクトル (図1-7B) と、を測定した。フロー反応器より得られた装置は太陽エネルギー変換効率 (PCE) が4.8%であり、開回路電圧が0.51Vであり、短絡回路電流密度が 18.35 mA cm^{-2} であり、フィルファクタが50%であり、バッチ装置と同程度である。2つの装置のEQEスペクトルは、よく呼応し、フロー反応器より得られたドットが良好

10

20

30

40

50

な量子効率を有することが立証されている。図1-8は、バッチ合成及び2段階のフロー反応器合成より作製されたPbSのコロイド状量子ドットを比較する、Pb及びSに係るXPSデータを示す。

【0092】

<結論>

【0093】

要約すると、我々は、光ルミネセンス量子収率が高く(50%)、半値全幅値が狭い、高品質のPbSコロイド状量子ドット(CQD)を得た。フロー反応器内において2段階を適用することは、高品質ドットの合成を合成するために不可欠であり、制御可能である。フロー合成されたPbSのコロイド状量子ドットより作製した太陽電池は、電力変換効率が4.8%である、バッチ合成されたコロイド状量子ドットと同程度の性能を達成する。さらに、研究により、ハロゲン化物不動態化プロセスの利益を有する、最近の、公開された最良の性能⁷を上回ることを目的として、混合不動態化のような、PbSのコロイド状量子ドット表面に対する改善された不動態化手法を、より複雑で自動化された合成に適用させ得る。本明細書で報告されている結果を考慮すると、多用途性及び複数のパラメータの迅速なスクリーニングを伴い、効率的な材料活用と組み合わせられたフロー反応器手法が、光起電力技術、及びより幅広いアクティブ光電子工学において、コロイド状量子ドットの自動化された合成のための魅力的な道筋を提供することは、明らかである。

10

【0094】

<方法及び材料>

20

【0095】

化学物質。鉛(II)酸化物粉末(PbO, 99%)、オレイン酸(OA, テクニカルグレード90%)、及びビス(トリメチルシリル)スルフィド(TMS, 純度95%)を、それぞれ、J. T. Baker, Alpha Aesar, 及びAcros Organicsから購入した。1-オクタデセン(ODE, テクニカルグレード90%)、アセトン(ACS試薬, 99.5%)、トルエン(無水, 99.8%)、及びオクタン(無水, 99%)を、Sigma-Aldrichから購入した。フロリナート液体(FC-70型)を、Fisher Scientificから購入した。ODEを、使用前に、終夜、100でポンプ送りにより脱気したが、受容したその他の化学物質は、さらに精製することなく使用した。

30

【0096】

PbSのコロイド状量子ドット調製。オレイン酸でキャップされたPbSのコロイド状量子ドットの従来のバッチ合成は、前駆体としてのオレイン酸鉛及びビス(トリメチルシリル)スルフィドTMSを使用する、Hines及びScholtesが説明している手順に基づくものであった¹¹。この手順を、市販の連続的なフロー反応器、Flow Syn Multi-X system(Uniqsis社、ケンブリッジ 英国)を使用する、連続的なフロー合成方法に採用した。6mLの1-オクタデセン(ODE)に酸化鉛(PbO, 0.9g)及びオレイン酸(OA, 3mL)を溶解させ、100で16時間の間、溶液をポンプで送ることによって、オレイン酸鉛前駆体を調製した。その後、30mLのODE及び20mLのフロリナートFC-70⁴²を、鉛前駆体溶液に追加した。混合物は、ボトルAに移され、60に維持して前駆体の固化を防止した。グローブボックスにおいて、360µLのTMSを、20mLのODE及び20mLのFC-70と混合することによって、硫黄前駆体の貯蔵溶液(ボトルB)を調製した。両方のボトルは、反応を通じて、(異なる液相の均一な混合を維持するために)連続的に激しく攪拌し、窒素置換した状態に維持した。流量を、典型的には、1~3mL/分の範囲内に設定した。核形成温度を80~150の範囲で変化させ、成長温度を50~100に設定した。混合段階及び熱段階を通じた後、生成物は、アセトンを含むバイアル中に集められて、反応を停止させた。コロイド状量子ドットを、アセトンを使用した析出、及びトルエン中での再分散によって、数回洗浄した。最後に、コロイド状量子ドットを、オクタン内中に再分散させた。

40

50

【0097】

特性評価。線形光吸収スペクトルを、Cary UV-可視-NIR分光計 (Varian) を使用してとった。光路長が1mmであるガラスキュベットを使用した。測定のために、コロイド状量子ドット溶液の濃度を0.4 mg/mlに調製した。PLQE測定を、空气中で室温において行った。強度が約10 W cm⁻²である、640 nmのダイオードレーザを、励起光源として使用した。InGaAsアレイ検出器を伴うNIR分光計 (Ocean Optics NIR-512; 既知の光源としてタングステンハロゲンランプを使用して校正した) が、光ファイバを介して、積分球に接続されており、ここで、サンプルが配置されている。レーザ光は、積分球の2つのポートのうち1つに入るように配向させる。第2ポートは、光ファイバに接続され、同様なNIR分光計を使用して直接的及び間接的な励起モードスペクトルを収集した。これらの測定では、発光した光ルミネッセンス信号のサンプルによる低い再吸収を確実にするために、低いPbSのコロイド状量子ドット濃度を使用した。PLQEは、直接ポンプレーザ光子信号及び間接ポンプレーザ光子信号の間における積分差で割った、直接励起光ルミネッセンス光子信号及び間接励起光ルミネッセンス光子信号の間における積分差、をとることによって、算出する。XPSを、Thermo Scientific K-Alpha分光計を用いて測定して、リガンド交換の前後における材料組成を確認した。調査測定がまず行われ、続いて、50 eVの通過エネルギーで、Pb-4f、S-2p、O-1s、及びC-1sの内殻準位のスペクトルを記録した。結合エネルギーは、285.0 eVにおける、炭化水素線 (hydrocarbon line) のC1sに対するものであった。曲線は、ガウス関数を使用して適合した。PbSのコロイド状量子ドットから作製されたサンプルを、断面TEM画像化のために処理した。Zeiss NVision 40の集束イオンビーム (FIB) ミルを使用して、TEM画像化のためのサンプルを調製した。薄膜 (約100 nm) はGa+ビームを用いて調製し、続いてアルゴンイオンナノミリングを行った。画像化には、FEI Titan 80-300 Cubed STEMを使用した。

10

20

【0098】

装置作製及び特性評価。PbSのコロイド状量子ドット膜を、スピンキャストリングにより、層ごとに形成させた。オクタン中のPbSのコロイド状量子ドット (50 mg/ml) を基板上に付与し、各層について10秒の間、2500 rpmでスピンキャストリングした。次に、1% v/vの3-メルカプトプロピオン酸 (MPA) のメタノール溶液を、基板全体を覆うように付与し、3秒後に、5秒の間、同じ速度で回転させた。各層をメタノールで2回洗浄した。7.5 nmのMoO₃、50 nmのAu、及び120 nmのAgを含む上部電極を、1 × 10⁻⁶ Torr未満の圧力において、熱 (MoO₃ 及びAg) 及び電子ビーム (Au) 蒸発によって、形成させた。シャドウマスクによって決定されたコンタクトサイズは、0.06 cm²であった。光吸収測定は、積分球を使用して、Cary 500 UV-可視-IR分光光度計において行われた。

30

【0099】

J-V特性評価。AM1.5性能測定は、クラスA (スペクトルのミスマッチが25%未満) の太陽シミュレータ (Science Tech) を使用して、行った。バイアスは、Keithley 2400 デジタルマルチメータを使用して排除した (sweep)。光源強度は、0.049 cm² の円形開口部を通るMelles-Griot広帯域パワーメータを使用して測定し、100 mW cm² に設定した。我々は、上部電極よりもわずかに小さな開口を使用して、光電流を過大に見積もることを避けたが、ここで、開口を通過する光子の総流量は、Jsc及びEQEの全ての分析についての装置への入射として計数された⁴³。システムにおけるスペクトルのミスマッチは、校正された参照用太陽電池 (Newport) を使用して特性評価された。総AM1.5スペクトルのミスマッチは、試験セル、参照用セル、及び広帯域パワーメータの、シミュレータスペクトル及びスペクトル応答性を考慮して、定期的に再測定され、~11%であることがわかった。この乗算係数、M = 0.89は、J-V曲線の電流密度値に適用され、真のAM1.5性能に最も類似していた⁴⁴。試験セルは、温度フィードバックを伴う熱電冷却ホルダ内に取り

40

50

付けられた。試験温度は、ISO規格に従って、熱電対を用いて測定され、 25.0 ± 0.1 に安定させた。AM1.5の電力変換効率の測定結果の合計精度は、 $\pm 7\%$ であると推定された。

【0100】

外部量子効率 (EQE)。EQEの測定結果は、400W Xe (Horiba Jobin-Yvon) ランプによって生じた。モノクロメータ (Horiba Jobin-Yvon FL-1039)、フィルタ (Newport)、及びStanford Research Systemsのロックイン増幅器の入力端子に接続された100Hzで作動する光チョッパに、光を通過させた。平行光線の出力は、較正されたNewport 818-UVパワーメータ及びNewport 818-IRパワーメータを用いて、 0.049 cm^2 の開口部を通じて測定した。光により発生した電流は、ロックイン増幅器を用いて測定した。測定工程は20nmであり、強度は、Xeランプのスペクトルを用いて変化させた。

10

【0101】

<参考文献>

【0102】

1. Talapin, D. V.; Lee, J. S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* 2010, 110, 389-458.

【0103】

2. Sargent, E. H. Colloidal quantum dot solar cells. *Nat. Photonics* 2012, 6, 133 - 135.

20

【0104】

3. Mitzi, D. B.; Yuana, M.; Liua, W.; Kellock, A. J.; Cheya, S. J.; Gignac, L.; Schrott, A. G. Hydrazine-based deposition route for device-quality CIGS films. *Thin Solid Films*, 2009, 517, 2158-2162.

【0105】

4. Guo, Q.; Ford G. M.; Agrawal, R.; Hillhouse, H. W. Ink formulation and low-temperature incorporation of sodium to yield 12% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells from sulfide nanocrystal inks. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013, 21, 64-71

30

【0106】

5. Guo, Q.; Ford G. M.; Yang, W.C.; Walker, B. C.; Stach, E. A.; Hillhouse, H. W.; Agrawal, R. Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 49, 17384-17386.

【0107】

6. Ford, G. M.; Guo, Q.; Agrawal, R.; Hillhouse, H. W. Earth Abundant Element Cu₂Zn(Sn_{1-x}Gex)S₄ Nanocrystals for Tunable Band Gap Solar Cells: 6.8% Efficient Device Fabrication. *Chem. Mater.* 2011, 23, 10, 2626-2629.

【0108】

7. Ip, A. H.; Thon, S. M.; Hoogland, S.; Voznyy, O.; Zhitomirsky, D.; Debnath, R.; Levina, L.; Rollny, L. R.; Carey, G. H.; Fischer, A.; Kemp, K. W.; Kramer, I. J.; Ning, Z.; Labelle, A. J.; Chou, K. W.; Amassian, A.; Sargent, E. H. Hybrid Passivated Colloidal Quantum Dot Solids. *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7, 577-582.

40

【0109】

8. Lan, X.; Bai, J.; Masala, S.; Thon, S. M.; Ren, Y.; Kramer, I. J.; Hoogland, S.; Simchi, A.; Koleilat, G. I.; Paz-Soldan, D.; Ning, Z.; Labelle, A. J.; Kim, J. Y.; Jabbour, G.; Sargent, E. H. Self-Assembled, Nanowire Network Electrodes for Depleted Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* 2013, 25, 1769-1773.

【0110】

50

9. Ning, Z.; Zhitomirsky, D.; Adinolfi, V.; Sutherland, B.; Xu, J.; Voznyy, O.; Maraghechi, P.; Lan, X.; Hoogland, S.; Ren, Y.; Sargent, E. H. Graded Doping for Enhanced Colloidal Quantum Dot Photovoltaics. *Adv. Mater.* 2013, 25, 1719-1723.

【 0 1 1 1 】

10. Moreels, I.; Justo, Y.; De, G. B.; Haestraete, K.; Martins, J. C.; Hens, Z. Size-Tunable, Bright, and Stable PbS Quantum Dots: A Surface Chemistry Study. *ACS Nano* 2011, 5, 2004-2012.

【 0 1 1 2 】

11. Hines, M. A.; Scholes, G. D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: Observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1844-1849.

10

【 0 1 1 3 】

12. Debnath, R.; Bakr, O.; Sargent, E. H. Solution-processed colloidal quantum dot photovoltaics: A perspective. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 4870-4881.

【 0 1 1 4 】

13. Yang, H.; Luan, W.; Tu, S.T.; Wang, Z. M. Synthesis of nanocrystals via microreaction with temperature gradient: towards separation of nucleation and growth. *Lab Chip* 2008, 8, 451-455.

【 0 1 1 5 】

14. Yen, B. K. H.; Gunther, A.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. A microfabricated gas-liquid segmented flow reactor for high-temperature synthesis: The case of CdSe quantum dots. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 5447-5451

20

【 0 1 1 6 】

15. Yen, B. K. H.; Stott, N. E.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. A continuous-flow microcapillary reactor for the preparation of a size series of CdSe nanocrystals. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1858-1862

【 0 1 1 7 】

16. Marre, S.; Jensen, K. F. Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1183-1202

30

【 0 1 1 8 】

17. Nightingale, A. M.; deMello, J. C., Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis. *Adv Mater* 2012, 25, 1813-1821.

【 0 1 1 9 】

18. Edel, J. B.; Fortt, R.; de Mello, J. C.; de Mello, A. J. Microfluidic routes to the controlled production of nanoparticles. *Chem. Commun.* 2002, 1136-1137.

【 0 1 2 0 】

19. Jahn, A.; Reiner, J. E.; Vreeland, W. N.; DeVoe, D. L.; Locascio, L. E.; Gaitan, M. Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics. *J. Nanopart. Res.* 2008, 10, 925-934.

40

【 0 1 2 1 】

20. Boleininger, J.; Kurz, A.; Reuss, V.; Soennichsen, C. Microfluidic continuous flow synthesis of rod-shaped gold and silver nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 3824-3827.

【 0 1 2 2 】

21. Wagner, J.; Koehler, J. M. Continuous Synthesis of Gold Nanoparticles in a Microreactor. *Nano Lett.* 2005, 5, 685-691.

【 0 1 2 3 】

22. Song, Y.; Modrow, H.; Henry, L. L.; Saw, C. K.; Doomes, E. E.; Palshin, V.; Hormes, J.; Kumar, C. S. S. R. Microfluidic Synthesis of Cobalt Nanoparticles. *C*

50

hem. Mater. 2006, 18, 2817-2827.

【 0 1 2 4 】

23. Song, Y.; Kumar, C. S. S. R.; Hormes, J. Synthesis of palladium nanoparticles using a continuous flow polymeric microreactor. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2004, 4, 788-793.

【 0 1 2 5 】

24. Song, Y.; Doomes, E. E.; Prindle, J.; Tittsworth, R.; Hormes, J.; Kumar, C. S. S. R. Investigations into Sulfobetaine-Stabilized Cu Nanoparticle Formation: Toward Development of a Microfluidic Synthesis. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 9330-9338.

10

【 0 1 2 6 】

25. Wacker, J. B.; Lignos, I.; Parashar, V. K.; Gijs, M. A. M. Controlled synthesis of fluorescent silica nanoparticles inside microfluidic droplets. *Lab Chip* 2012, 12, 3111-3116

【 0 1 2 7 】

26. Khan, S. A.; Guenther, A.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F. Microfluidic Synthesis of Colloidal Silica. *Langmuir* 2004, 20, 8604-8611.

【 0 1 2 8 】

27. Cottam, B. F.; Krishnadasan, S.; de Mello A. J.; de Mello, J. C.; Shaffer, M. S. P. Accelerated synthesis of titanium oxide nanostructures using microfluidic chips. *Lab Chip* 2007, 7, 167-169.

20

【 0 1 2 9 】

28. Abou-Hassan, A.; Sandre, O.; Neveu, S.; Cabuil, V. Synthesis of goethite by separation of the nucleation and growth processes of ferrihydrite nanoparticles using microfluidics. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48, 2342-2345

【 0 1 3 0 】

29. Lee, W.-B.; Weng, C.-H.; Cheng, F.-Y.; Yeh, C.-S.; Lei, H.-Y.; Lee, G.-B. Biomedical microdevices synthesis of iron oxide nanoparticles using a microfluidic system. *Biomed. Microdevices* 2009, 11, 161-171.

【 0 1 3 1 】

30. Abou-Hassan, A.; Neveu, S.; Dupuis, V.; Cabuil, V. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles in continuous-flow microreactors. *RSC Adv.* 2012, 2, 11263-11266

30

【 0 1 3 2 】

31. Hassan, N.; Cabuil, V.; Abou-Hassan, A. Continuous Multistep Microfluidic Assisted Assembly of Fluorescent, Plasmonic, and Magnetic Nanostructures. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52, 1841.

【 0 1 3 3 】

32. Abdelhady, A. L.; Afzaal, M.; Malik, M. A.; O'Brien, P. Flow reactor synthesis of CdSe, CdS, CdSe/CdS and CdSeS nanoparticles from single molecular precursor(s). *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 18768-18775.

40

【 0 1 3 4 】

33. Shestopalov, I.; Tice, J. D.; Ismagilov, R. F. Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system. *Lab Chip* 2004, 4, 316-321.

【 0 1 3 5 】

34. Chan, E. M.; Alivisatos, A. P.; Mathies, R. A. High-Temperature Microfluidic Synthesis of CdSe Nanocrystals in Nanoliter Droplets. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13854-13861.

【 0 1 3 6 】

50

35. Krishnadasan, S.; Tovilla, J.; Vilar, R.; deMello, A. J.; deMello, J. C. On-line analysis of CdSe nanoparticle formation in a continuous flow chip-based microreactor. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 2655-2660.

【 0 1 3 7 】

36. Chan, E. M.; Mathies, R. A.; Alivisatos, A. P. Size-controlled growth of CdSe nanocrystals in microfluidic reactors. *Nano Lett.* 2003, 3, 199-201.

【 0 1 3 8 】

37. Nightingale, A. M.; de Mello, J. C. Controlled Synthesis of III-V Quantum Dots in Microfluidic Reactors. *ChemPhysChem* 2009, 10, 2612-2614.

【 0 1 3 9 】

38. Jin, H.-D.; Chang, C.-H. Continuous synthesis of SnTe nanorods. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 12218-12220.

【 0 1 4 0 】

39. Nightingale, A. M.; de Mello, J. C. Microscale synthesis of quantum dots. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 8454-8463.

【 0 1 4 1 】

40. Burlakov V. M.; Kantorovich, L. Ostwald ripening of binary alloy particles. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 024521.

【 0 1 4 2 】

41. Pattantyus-Abraham, A. G.; Kramer, I. J.; Barkhouse, A. R.; Wang, X. H.; Konstantatos, G.; Debnath, R.; Levina, L.; Raabe, I.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; et al. Depleted-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *ACS Nano* 2010, 4, 3374-3380.

【 0 1 4 3 】

42. 3M Manufacturing and Industry: Fluoroinert FC-70 product information.

【 0 1 4 4 】

43. Snaith, H. J. The perils of solar cell efficiency measurements. *Nat. Photon.* 2012, 6, 337- 340.

【 0 1 4 5 】

44. Kroon, J. M.; Wienk, M. M.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C. Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells. *Thin Solid Films*, 2002, 223, 403-404.

【 0 1 4 6 】

< 実施例 2 >

【 0 1 4 7 】

実施例 2 では、インライン表面の不動態化を実現するために、複数段階を有する連続的なフロー反応器の使用について説明する。まず、我々は、分布が狭い PbS の量子ドットを得るためのセグメントを作製するために、ポリフッ素化液体（例えば、フロリナートブランドの電子液体）の使用を導入するが、フッ素化液体そのものに係る、特異な性能の組み合わせとして、高密度、高い熱伝導性、不活性反応媒体、熱的及び化学的な安定性、及び不安定材料との相溶性が挙げられる。更に、我々は、2つの異なるコイルを使用することによって、核形成及び成長プロセスを分割し、それにより、我々は、量子ドットのサイズを容易に制御可能である。次に、第3段階を追加することによって、我々は、形成された量子ドットライン中に、調製された CdCl₂ 前駆体又は TBAI 前駆体をポンプで送る。温度及び流速が制御され、我々は、サイズ分布がより狭い CdCl₂ 又は TBAI 不動態化された量子ドットを得ることができる。

【 0 1 4 8 】

バッチ方法と同様に、2つの別々の前駆体が必要であった。0.9 g の酸化鉛 (PbO)、3 ml の 1 - オクタデセン (ODE) 及び 6 ml のオレイン酸 (OA) の混合物を、100 で 16 時間、真空下に置くことによって、鉛前駆体 (オレイン酸鉛) を調製した

10

20

30

40

50

。グローブボックス中で、ビス(トリメチルシリル)スルフィド(TMS₂S)及びODEを混合することによって、硫黄前駆体を得た。一方、FC-70を10時間脱気した。2つの前駆体はボトルに移され、強力な攪拌の下で、脱気したFC-70と混合した。両方のボトルをN₂で満たし、ボトルBを60℃に保ち凝固を防いだ。CdCl₂前駆体は、フラスコに2mmol(0.256g)のCdCl₂、0.1gのテトラデシルホスホン酸及び10mlのOAを追加して、30分間、真空下で、100℃で加熱することによって、調製した。TBAI前駆体が調製された。6mmol(2.21g)のTBAIを、シュレンクラインにおいてN₂の下で、2時間、200℃で加熱し、その後、100℃で2時間の間、真空下に置くことによって、オレイルアミンに溶解させた。

【0149】

実験の模式図を図2-1に示す。吸収ピークが950nmの付近である、サイズ分布が狭い、表面が不動態化されたドットを調製するために、ボトルAを、360μlのTMS、20mlのODE及び20mlのFC-70で満たし、ボトルBを、9mlのオレイン酸鉛前駆体、30mlのODE及び20mlのFC-70で満たした。試薬は、まず混合チップにポンプ送りされ、その後、反応コイルに通じて、収集バイアルに送ったが、反応コイルは、テフロン管又はPFA管(直径1mm)で巻いたものであった。第1コイルは0.5ml以上であり、温度は120℃に設定され、一方、第2コイル(2ml)は80℃に設定した。流速を最適化して1.11ml/分にした。体積比A:Bは、1:1.36に設定した。1つのサブ反応のために、試薬の総体積は4mlであり、前収集及び後収集は、定常状態のフラクションを選択的に収集するために、マイナス2ml及びマイナス1mlを選択した。第2コイルの後に、CdCl₂前駆体又はTBAI前駆体を、ライン流路にポンプ送りして、形成した量子ドットと混合した。混合物が小さなコイル(0.2ml)を通過した後、フラクション収集器において10mlのアセトンで満たしたバイアル内に生成物を収集した。サンプルを遠心分離にかけ、トルエン及びアセトンを用いて2回洗浄し、トルエン内に再溶解させた。図2-2は、3つの異なるサンプル、即ち、不動態化されていないドット、CdCl₂不動態化されたドット及びTBAI不動態化されたドットの比較を示している。不動態化されたドットは、赤色の吸収(absorption)ピークで示しており、このことは、元のドット表面が良好に不動態化されたことを意味する。また、3つのサンプルにおける、谷に対するピークの比はほぼ同じであり、このことは、サイズ分布が類似していることを意味する。

【0150】

<実施例3>

【0151】

異なるサイズを有するコロイド状量子ドットは、反応温度を変化させることによって、実現してもよい。オレイン酸鉛前駆体を、オレイン酸鉛(9mL)及びオクタデセン(10mL)を混合することによって、調製した。硫黄前駆体を、630μlのビス(トリメチルシリル)スルフィド及び24mLのオクタデセンを混合することによって、調製した。Pb前駆体及びS前駆体の比は、一貫して1:1.5である。合計2mlの前駆体を各反応に使用したが、滞留時間は同じである(96秒)。オクタデセン(ODE)を、ポンプ送り用の溶媒(pumping solvent)として使用した。反応温度として、4つの異なる温度:80℃、100℃、120℃及び140℃を採用した。精製後、最終生成物を紫外可視分光光度計によって特性評価し、吸収ピークは991nm~1390nmにわたった。

【0152】

比率、濃度、量、及びその他の数値データは、本明細書では範囲形式で表現してもよいことに留意されたい。このような範囲形式は利便性及び簡潔性を目的として使用され、従って、範囲の限界値として明示的に記載された数値のみを含むのではなく、その範囲内に包含されるすべての個々の数値又は部分範囲をあたかも各数値及び部分範囲が明示的に記載されているかのように含むように、柔軟に解釈されるべきであることを理解されたい。例えば、「約0.1%~約5%」の濃度範囲は、明示的に記載された濃度の約0.1wt

10

20

30

40

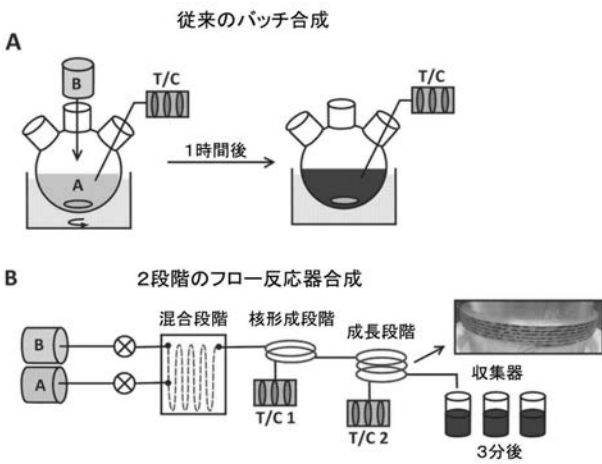
50

% ~ 約 5 w t % のみを含むのではなく、記載された範囲内に包含される個々の濃度（例えば、1 %、2 %、3 %、及び 4 %）及び部分範囲（例えば、0 . 5 %、1 . 1 %、2 . 2 %、3 . 3 %、及び 4 . 4 %）をも含むと解釈されるべきである。ある実施形態では、用語「約」は、数値の有効桁に従って通常の丸めを含んでもよい。さらに、語句「約 x ~ y」は、「約 x ~ 約 y」を含む。

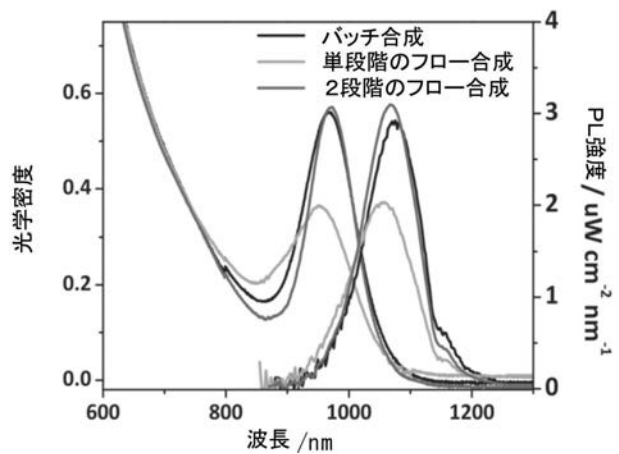
【 0 1 5 3 】

上記の本開示の実施形態は、可能な実施の例に過ぎず、本開示の原理の明確な理解を目的としてのみ説明されていることは強調されるべきである。本開示の趣旨及び原理から実質的に逸脱しない範囲で、上記の本開示の実施形態について多くの変更及び改変を行ってもよい。すべてのこのような改変及び変更は、本開示の範囲内に含まれることが意図されている。

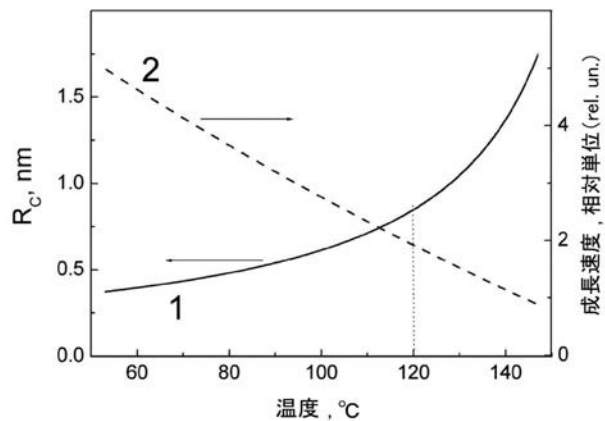
【 図 1 - 1 】



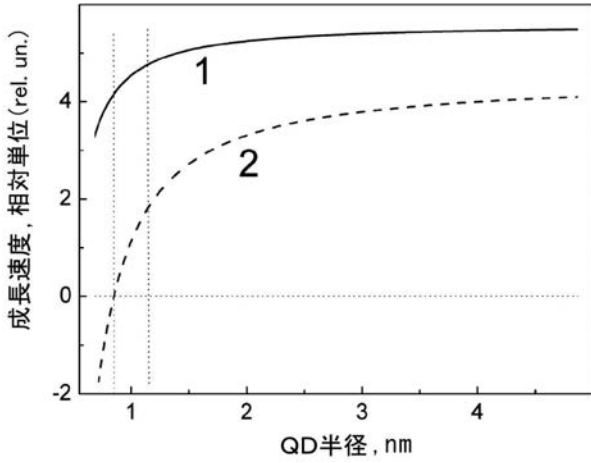
【 図 1 - 2 】



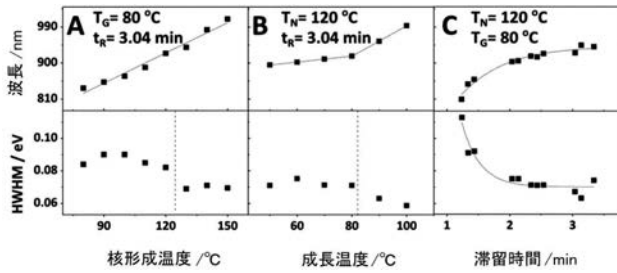
【 図 1 - 3 】



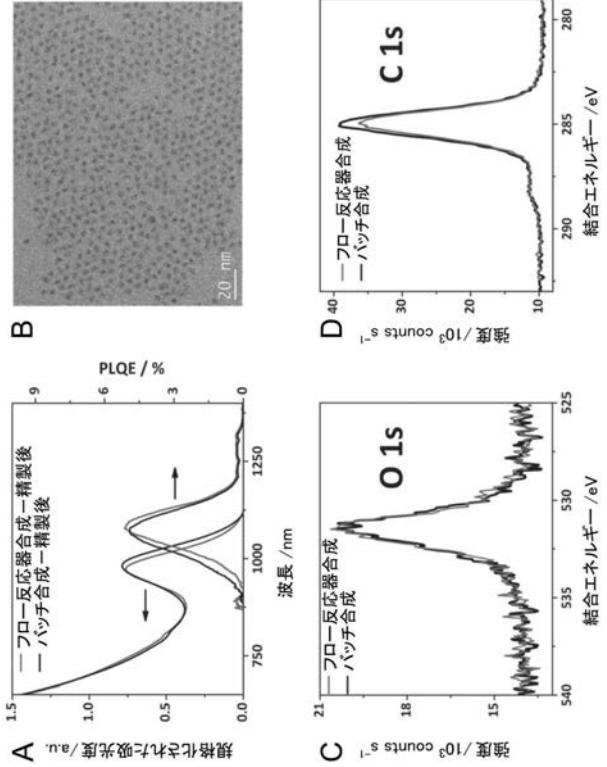
【図 1 - 4】



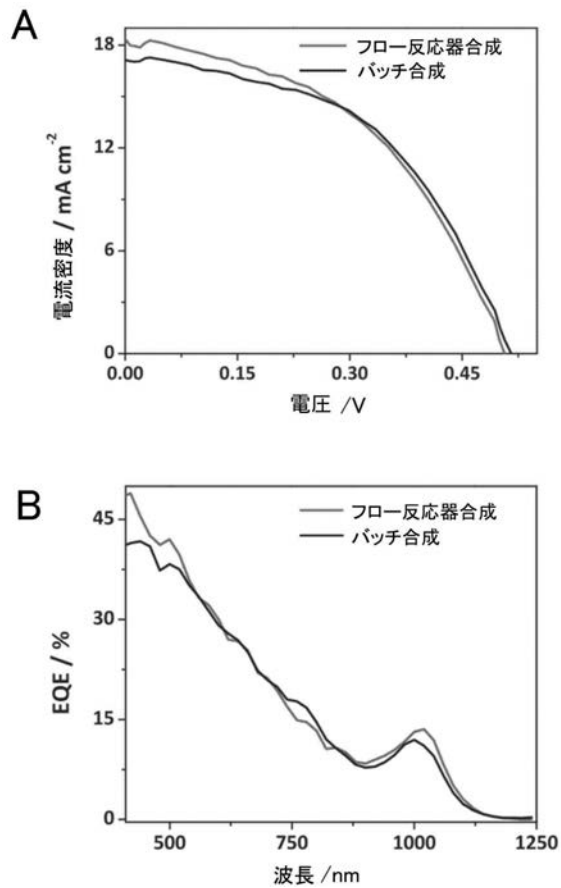
【図 1 - 5】



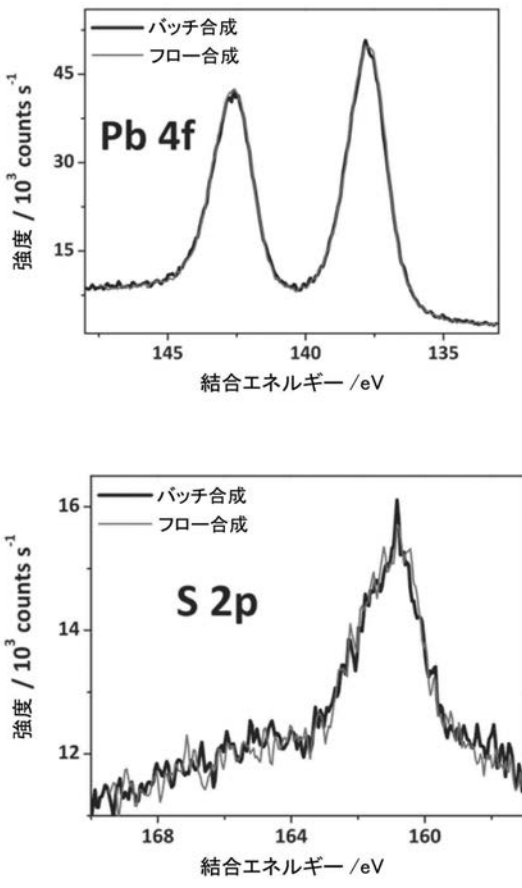
【図 1 - 6】



【図 1 - 7】

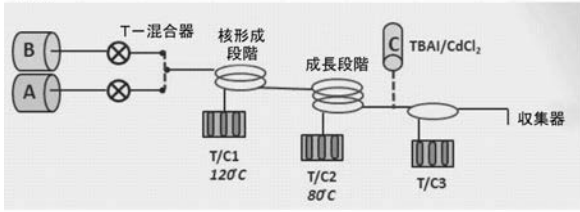


【図 1 - 8】



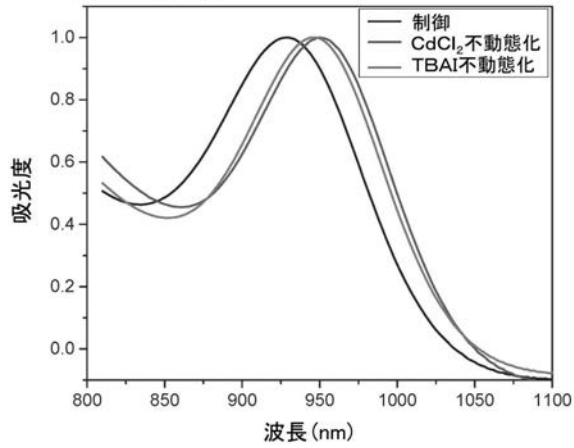
【 図 2 - 1 】

略図

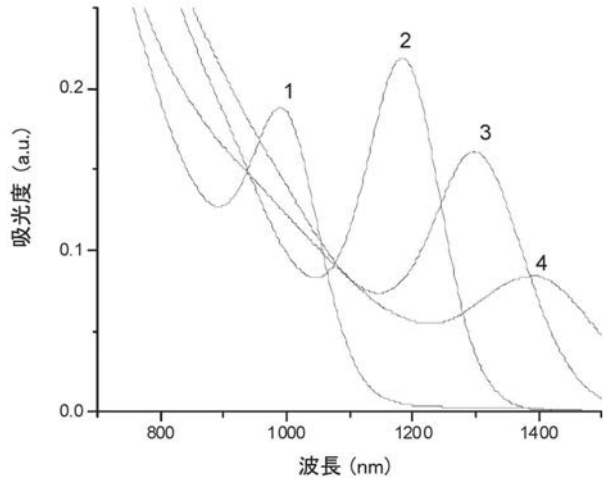


【 図 2 - 2 】

UV-可視吸光度比較



【 図 3 - 1 A 】



【 図 3 - 1 B 】

No.	温度	ピーク位置	ピーク/谷
1	80	991	1.48
2	100	1182	2.65
3	120	1296	2.39
4	140	1390	1.54

Vol A = 0.8 ml, Vol B = 1.2 ml

VA: VB= 1: 1.5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IB2014/003155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L21/368 B01J19/24 B82Y30/00 C09K11/08 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L B01J				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	GB 2 457 314 A (CT ANGEWANDTE NANOTECH CAN [DE]) 12 August 2009 (2009-08-12) paragraphs [0025] - [0034] -----	1-22		
A	US 2002/083888 A1 (ZEHNDER DONALD A [US] ET AL) 4 July 2002 (2002-07-04) paragraphs [0015] - [0024], [0031] - [0032], [0036]; claim 9 -----	1-22		
X	US 2007/020400 A1 (CHANG CHIH-HUNG [US]) 25 January 2007 (2007-01-25) claims 11-12 -----	21,22		
A		1-20		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
2 June 2015		11/06/2015		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wolff, Gerhard		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2014/003155

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2457314	A	12-08-2009	CA 2715074 A1 20-08-2009
			CN 101939093 A 05-01-2011
			EP 2254695 A1 01-12-2010
			GB 2457314 A 12-08-2009
			JP 5149972 B2 20-02-2013
			JP 2011514242 A 06-05-2011
			KR 20100118572 A 05-11-2010
			US 2011042611 A1 24-02-2011
			WO 2009101091 A1 20-08-2009

US 2002083888	A1	04-07-2002	US 2002083888 A1 04-07-2002
			US 2002144644 A1 10-10-2002
			US 2004247517 A1 09-12-2004
			WO 02053810 A1 11-07-2002

US 2007020400	A1	25-01-2007	US 2007020400 A1 25-01-2007
			US 2011120371 A1 26-05-2011

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

- (72) 発明者 バクル、 オスマン、 エム .
 サウジアラビア王国 23955-6900 サウォール キング アブドゥラー ユニバーシ
 ティ オブ サイエンス アンド テクノロジー 4700
- (72) 発明者 バン、 ジュン
 サウジアラビア王国 23955-6900 サウォール キング アブドゥラー ユニバーシ
 ティ オブ サイエンス アンド テクノロジー 4700
- (72) 発明者 エルバローリ、 アラー
 サウジアラビア王国 23955-6900 サウォール キング アブドゥラー ユニバーシ
 ティ オブ サイエンス アンド テクノロジー 4700
- (72) 発明者 クヌーセン、 クリスティアン、 ラーベク
 サウジアラビア王国 23955-6900 サウォール キング アブドゥラー ユニバーシ
 ティ オブ サイエンス アンド テクノロジー 4700
- (72) 発明者 アブデルハディ、 アーメッド、 エル .
 サウジアラビア王国 23955-6900 サウォール キング アブドゥラー ユニバーシ
 ティ オブ サイエンス アンド テクノロジー 4700

Fターム(参考) 5F151 AA07 AA10 CB29
 5F241 AA31 CA05 CA32 CA62

- (54) 【発明の名称】量子ドットを作製するためのシステム及び方法<関連出願からの優先権主張> 本願は、2013年10月4日出願された、出願番号が61/886,837であり「量子ドットを作製するためのシステム及び方法」と題する同時係属中の米国仮出願からの優先権を主張するものであり、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。本願は、2013年10月14日出願された、出願番号が61/890,536であり「量子ドットを作製するためのシステム及び方法」と題する同時係属中の米国仮出願からの優先権を主張するものであり、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。本願は、2014年7月15日出願された、出願番号が62/024,490であり「量子ドットを作製するためのシステム及び方法」と題する同時係属中の米国仮出願からの優先権を主張するものであり、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。