コア/シェル型 CulnS2/ZnS 量子ドットのリガンド交換とインクの調製

Ligand Exchange of Core/Shell CuInS₂/ZnS Quantum Dots and Preparation of Their Ink

慶大理工¹,東京応化工業² ○白石 萌々¹,磯 由樹¹,磯部 徹彦¹,

瀬下 武広², 廖 曰淳², 野田 国宏², 塩田 大²

Keio Univ.¹, TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.² °Momo Shiraishi¹, Yoshiki Iso¹, Tetsuhiko Isobe¹,

Takehiro Seshimo², Yueh Chun Liao², Kunihiro Noda², Dai Shiota²

E-mail: isobe@applc.keio.ac.jp

【目的】次世代ディスプレイ用色変換層への応用に、量子ドット (QD)が注目されている。インクジェット法による QD 色変換層の作 製のためには、インク中に QD を均一に分散させることが求められ る。そこで本研究では、コアシェル型 CuInS₂/ZnS QD をモデル材 料として選択し、表面リガンドの交換によりインク中の QD の分散 性の向上を目指した。

【実験方法】Ar ガスバブリングした 1-ドデカンチオール(DDT)に Cul と In(Ac)₃ を加え、100 °C で 30 min 真空引きを行った後、系内 に Ar ガスを導入した。その後 230 °C で 5 min 加熱した。そこに Zn(Ac)₂・2H₂O を DDT、1-オクタデセンおよびオレイン酸(OA)の混 合溶媒に 190 °C で溶解し Ar ガスバブリングして調製したシェル剤 を加え、250 °C で 50 min 熟成した。さらに同様の方法で作製した シェル剤を再び加え、250 °C で 60 min 熟成して QD 分散液を得た。 その後、加熱を続けながら 3-メルカプトプロピオン酸(MPA)または シクロヘキサンチオール(CHT)を添加して QD 表面の DDT や OA とのリガンド交換を試みた。これらをそれぞれ QD-MPA および QD-CHT と記す。その後、洗浄操作を経て得た QD 粉末試料を脂環式 エポキシ化合物に分散させてインクを作製した。

【結果および考察】FT-IR スペクトル(Fig. 1)の比較から、QD 表面 に吸着していた DDT や OA のリガンドの一部が MPA または CHT にそれぞれ交換されたことが推察される。それぞれ適切な分散媒を 用いて蛍光特性を評価した結果(Fig. 2)、リガンド交換を施していな い QD の蛍光強度が最も大きく、リガンド交換後の蛍光強度は QD に対して QD-MPA で 9%、QD-CHT で 65%に低下した。蛍光ピーク 波長はリガンド交換前の 563.7 nm に対して、QD-MPA で 574.3 nm にレッドシフト、QD-CHT で 555.0 nm にブルーシフトした。Fig. 3 に示すように、QD はインク中に分散せず沈降した。QD-MPA では 蛍光色は赤みのある黄色を示したが、少量の沈降物が確認された。 これに対し、QD-CHT では緑がかった黄色の蛍光色を示し、沈降物 はほぼ見られなかった。CHT とエポキシ化合物との分子構造の類 似性により、インク中に QD-CHT が良好に分散したと考えられる。



Fig. 1 FT-IR spectra of ligand molecules and QD powders. (a) DDT, (b) OA, (c) QD, (d) MPA, (e) QD-MPA, (f) CHT, and (g) QD-CHT.



Fig. 2 Photoluminescence spectra of QD dispersions. (a) QD in chloroform, (b) QD-MPA in tetramethylammonium hydroxide solution, and (c) QD-CHT in chloroform.



Fig. 3 Photographs of QD inks under (A) white light and (B) 365 nm near-UV light. (a) QD, (b) QD-MPA, and (c) QD-CHT.