

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2022-57385  
(P2022-57385A)

(43)公開日 令和4年4月11日(2022.4.11)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード ( 参考 )
C 0 1 B 21/06 (2006.01)	C 0 1 B 21/06	4 H 0 0 1
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 8 2 Y 30/00	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	
C 0 9 K 11/62 (2006.01)	C 0 9 K 11/62	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L ( 全22頁 )

(21)出願番号	特願2020-165614(P2020-165614)	(71)出願人	000002303
(22)出願日	令和2年9月30日(2020.9.30)		スタンレー電気株式会社
			東京都目黒区中目黒2丁目9番13号
		(74)代理人	110001025
			特許業務法人レクスト国際特許事務所
		(72)発明者	風間 拓也
			東京都目黒区中目黒2丁目9番13号
			スタンレー電気株式会社内
		(72)発明者	田村 渉
			東京都目黒区中目黒2丁目9番13号
			スタンレー電気株式会社内
		(72)発明者	三宅 康之
			東京都目黒区中目黒2丁目9番13号
			スタンレー電気株式会社内
		(72)発明者	大森 貴幸
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化物半導体ナノ粒子及びその製造方法

(57)【要約】 ( 修正有 )

【課題】高い収率で得られ、ガリウム組成の制御が容易であり、かつ高品質な窒化物半導体ナノ粒子、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】アルカリ金属及び窒素を含む原料である窒素原料、ハロゲン化金属並びに溶媒を含む溶液を、密閉容器内で窒化物半導体ナノ粒子の成長温度に所定時間保ちつつ、前記溶液中で窒化物半導体ナノ粒子を成長させる第1の工程と、前記第1の工程の後に前記溶液を冷却する第2の工程と、を含み、前記第1の工程を行っている間に、前記溶液中に前記窒素原料が活性状態で残留する。

【選択図】図1

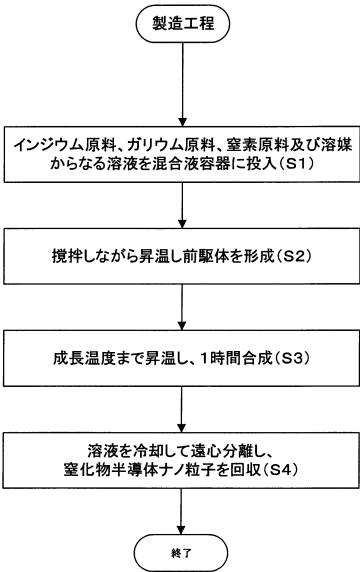


FIG.1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルカリ金属及び窒素を含む原料である窒素原料、ハロゲン化金属並びに溶媒を含む溶液を密閉容器内で窒化物半導体ナノ粒子の成長温度に所定時間保ちつつ前記溶液中で窒化物半導体ナノ粒子を成長させる第 1 の工程と、  
前記第 1 の工程の後に前記溶液を冷却する第 2 の工程と、を含み、  
前記第 1 の工程を行っている間に、前記溶液中に前記窒素原料が活性状態で残留していることを特徴とする窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 2】

前記成長温度は 300 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。 10

## 【請求項 3】

前記所定時間は一時間以上であることを特徴とする請求項 2 に記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 4】

前記第 1 の工程において、前記窒素原料が分解することで発生する気体の前記密閉容器内の分圧が、前記窒素原料の全量が分解して気体になった場合の前記密閉容器内の前記気体の分圧の 30% 以下に維持されることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 5】

前記第 1 の工程において、前記溶液内の前記窒素原料の分解によって発生した気体の前記密閉容器内での分圧が一定であることを特徴とする請求項請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 つに記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。 20

## 【請求項 6】

前記第 1 の工程において、前記密閉容器内の前記窒素原料の分解によって発生した気体の分圧が漸増することを特徴とする請求項 6 に記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 7】

前記窒化物半導体ナノ粒子は、III - V 族半導体であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 つに記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 8】

前記ハロゲン化金属は、塩化物、臭化物またはヨウ化物を含む III 族元素のハロゲン化物であり、  
前記窒素原料は、窒素とアルカリ金属の化合物であり、  
前記溶媒は、ジフェニルエーテル、トリオクチルホスフィンまたはテトラデシルベンゼンであることを特徴とする請求項 7 に記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。 30

## 【請求項 9】

前記ハロゲン化金属は、ヨウ化インジウム及びヨウ化ガリウムであり、前記窒素原料はリチウムアミドであることを特徴とする請求項 8 に記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 つに記載の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法によって製造された窒化物半導体ナノ粒子。 40

## 【請求項 11】

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  の窒化物半導体ナノ粒子であって、  
一次粒子サイズが 10 nm 以下であり、Ga 組成  $x$  が  $0.15 < x < 1$  であることを特徴とする窒化物半導体ナノ粒子。

## 【請求項 12】

$\text{InGaN}$  の窒化物半導体ナノ粒子であって、  
一次粒子サイズが 10 nm 以下であり、ウルツ鉱構造を有し、Cu の K 線を用いて測定した X 線回折パターンのうちの (102) のピーク位置が  $2\theta = 44$  度以上であることを 50

特徴とする窒化物半導体ナノ粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ粒子、特に、窒化物半導体ナノ粒子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、蛍光体、自発光素材、太陽電池等の用途への利用に関してナノ粒子が注目されるようになってきている。従来から、ナノ粒子は、ソルボサーマル(solvothermal)法、ホットインジェクション法または液相合成法等の化学合成法で生成されていた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2014-132086号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1には、液相合成法によって金属窒化物半導体ナノ粒子を生成する方法が開示されている。しかし、このような従来の化学合成法では、金属窒化物半導体ナノ粒子の収率が余り良くないことが問題の一例として挙げられる。

20

【0005】

また、従来の化学合成法では、例えばガリウムを含む金属窒化物半導体ナノ粒子を生成する場合、結果物である金属窒化物半導体ナノ粒子内のガリウム量を制御することが困難であることが問題の一例として挙げられる。特に、例えば、50%を超えるような高いガリウム含有率の金属窒化物半導体ナノ粒子を製造することが困難であることが問題の一例としてあげられる。

【0006】

本発明は、上述の点に鑑みてなされたものであり、高い収率で得られ、ガリウム組成の制御が容易であり、かつ高品質な窒化物半導体ナノ粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法は、アルカリ金属及び窒素を含む原料である窒素原料、ハロゲン化金属並びに溶媒を含む溶液を密閉容器内で窒化物半導体ナノ粒子の成長温度に所定時間保ちつつ前記溶液中で窒化物半導体ナノ粒子を成長させる第1の工程と、前記第1の工程の後に前記溶液を冷却する第2の工程と、を含み、前記第1の工程を行っている間に、前記溶液中に前記窒素原料が活性状態で残留していることを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の実施例1である窒化物半導体ナノ粒子の製造方法の工程を示すフロー図である。

40

【図2】本発明の実施例1である窒化物半導体ナノ粒子の製造方法に用いられる製造装置の一例を示す断面図である。

【図3】前駆体が形成されるまでの溶液の変化を表す図である。

【図4A】実施例1の製造方法における圧力容器内の気相の圧力変化を示すグラフである。

【図4B】実施例1の製造方法における圧力容器内の気相の圧力変化を示すグラフである。

【図5A】比較例の製造方法における圧力容器内の気相の圧力変化を示すグラフである。

【図5B】比較例の製造方法における圧力容器内の気相の圧力変化を示すグラフである。

50

【図 6】実施例 1 の製造方法によって生成された窒化インジウムガリウムのナノ粒子の XRD 解析結果を示す図である。

【図 7】実施例 1 及び比較例の製造方法で生成された窒化物半導体ナノ粒子の Ga 組成、Ga 仕込み量と共に示す図である。

【図 8】実施例 1 の製造方法によって生成された窒化インジウムガリウムのナノ粒子の TEM 画像を示す図である。

【図 9】実施例 1 の製造方法によって生成された窒化インジウムガリウムのナノ粒子の TEM 画像を示す図である。

【図 10 A】実施例 2 の製造方法における圧力容器内の気相の圧力変化を示すグラフである。

【図 10 B】実施例 2 の製造方法における圧力容器内の気相の圧力変化を示すグラフである。

【図 11 A】実施例 3 の製造方法における圧力容器内の気相の圧力変化を示すグラフである。

【図 11 B】実施例 3 の製造方法における圧力容器内の気相の圧力変化を示すグラフである。

【図 12】圧力容器内の圧力の上昇速度と生成された窒化インジウムガリウムのナノ粒子に対する In 金属の比率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に、本発明の実施例について、図面を参照しつつ詳細に説明する。以下の説明においては、インジウム (In) を含むハロゲン化金属の原料 (以下、インジウム原料とも称する)、ガリウム (Ga) を含むハロゲン化金属の原料 (以下、ガリウム原料とも称する) 窒素 (N) を含む原料 (以下、窒素原料とも称する) 及び溶媒からなる合成溶液を密封容器内で加熱して反応させ、III-V 族半導体のナノ粒子、具体的には、窒化インジウムガリウム (InGa<sub>N</sub>) の窒化物半導体ナノ粒子を得る場合について説明する。

【0010】

図 1 は、本発明の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法の工程を示すフロー図である。

【0011】

まず、最初に、窒化物半導体ナノ粒子の原料となる III 族材料すなわちインジウム原料及びガリウム原料、並びに V 族原料すなわち窒素原料を溶媒と混合し、溶液を生成する (工程 S1)。

【0012】

III 族材料のうちインジウム原料としては、ヨウ化インジウム、塩化インジウム、臭化インジウム等、ハロゲン化金属を用いることができる。V 族材料、すなわち窒素原料としては、リチウムアミド (LiNH<sub>2</sub>) を用いる。なお、ナトリウムアミド、セシウムアミド等の他のアルカリ金属系材料を用いることもできる。また、溶媒としては、トリオクチルホスフィン、ジフェニルエーテル、ジエチルエーテル、ベンゼンを用いることができる。

【0013】

次に、工程 S1 で得た溶液を容器に充填して、当該容器を密閉容器に収め、溶液を攪拌子等で攪拌しつつ、ヒータを用いて所定の温度まで加熱し、最終生成物である窒化インジウムガリウムの窒化物半導体ナノ粒子の前駆体を形成する (工程 S2)。工程 S2 において、溶液を 140 ~ 160 の温度で所定時間、例えば 5 分程度反応させ、固体の前駆体を析出させる。この工程においては、溶液を、最終生成物である窒化物半導体ナノ粒子である窒化インジウムガリウムのナノ粒子を成長させる温度よりも低い所定の温度範囲に一定時間維持する。

【0014】

この固体の前駆体は、後述の事情から、その構造や組成については調べることができず、詳細は不明である。恐らくは、前駆体が形成される温度より低い温度で溶解した III 族材料が V 族材料と共に固体の前駆体を形成したものであり、III 族元素、ハロゲン、アルカ

10

20

30

40

50

リ金属を含むアミド系錯体と考えられる。なお、この固体の前駆体は溶媒に対する溶解度が低いために析出してしまうので、攪拌などの操作によって合成溶液中の前駆体の分布を均一にすることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

前駆体が形成された後、最終生成物である窒化インジウムガリウムのナノ粒子を成長させる温度、例えば 300 以上まで溶液を加熱し所定時間、例えば 1 時間程度反応させる（工程 S 3）。工程 S 3 において、密封容器内の気相の全圧は、工程 S 2 及び S 3 を経る前の溶液内に含まれる窒素原料が全量分解して生成されたと仮定した際のアンモニアガスの分圧を大きく下回っており、例えば 30 % 以下となっている。すなわち、気相の全圧が圧力から窒素原料が分解しきっていないことが裏付けられるような値になっており、実際、工程 S 3 の終了後、溶液中には分解していない窒素原料が活性状態で残留している。

10

【 0 0 1 6 】

上記窒化インジウムガリウムのナノ粒子の成長工程の後、溶液を冷却して遠心分離し、窒化インジウムガリウムのナノ粒子を回収する（工程 S 4）。

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明の窒化物半導体ナノ粒子の製造方法は、アルカリ金属及び窒素を含む原料である窒素原料、ハロゲン化金属並びに溶媒を含む溶液を密閉容器内で窒化物半導体ナノ粒子の成長温度に所定時間保ちつつ当該溶液中で窒化物半導体ナノ粒子を成長させる第 1 の工程と、当該第 1 の工程の後に当該溶液を冷却する第 2 の工程と、を含んでいる。また、前記第 1 の工程を行っている間に、前記溶液中に前記窒素原料が活性状態で残留している。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の発明者達は、上述のように工程 S 2 及び工程 S 3 において、すなわち窒化物半導体ナノ粒子の成長工程において窒素原料が分解してアンモニアガスになることを抑制することで、ガリウム組成を低い組成から高い組成まで容易に制御しつつ InGa<sub>N</sub> ナノ粒子を得ることができることを見出した。

【 0 0 1 9 】

具体的には、工程 S 2 及び工程 S 3 において、密閉容器内の気相の全圧が、窒素原料の全量が分解してアンモニアガスとなった場合の当該密閉容器内の当該アンモニアガスの分圧よりも著しく低くなるように材料等条件を選択することで、例えば 50 % 以上の高ガリウム組成の InGa<sub>N</sub> 粒子を得ることができることを見出した。

30

【 0 0 2 0 】

特に、窒化物材料としてリチウムアミドを用いると、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の成長温度である 300 以上の温度で 1 時間以上かけてナノ粒子を成長させても、リチウムアミドが分解せずにかつインジウムやガリウムと反応しやすい活性状態で溶液内にナノ粒子の成長に十分な程度に残ることを見出した。

【 0 0 2 1 】

リチウムアミドを用いることで、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の成長時に、リチウムアミドが分解して気化せずに溶液中に活性状態で残留し、ナノ粒子の成長過程において安定して活性状態の窒素が供給されることがわかった。

40

【 0 0 2 2 】

また、本発明の発明者達は、III - V 族の窒化物半導体ナノ粒子の製造において、窒素原料としてリチウムアミド等のリチウムを含む材料を用いることで、容器と原料との反応や当該反応による容器の腐食に起因する混入物が少なく純度の高い高品質な窒化物半導体ナノ粒子を合成できることを見出した。

【 0 0 2 3 】

特に、窒化インジウムガリウムのナノ粒子を製造する場合は、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の成長温度が高温であるため、原料と容器の反応が起こりやすい条件であるが、容器の材料由来の混入物を少なくすることができた。これは、リチウムのイオン半径に起因してリチウムアミドが他のアルカリ金属アミドよりも、容器や攪拌子の材料との反応性

50

が低いことによるものであると思われる。

【 0 0 2 4 】

また、III - V 族の窒化物半導体ナノ粒子の製造において、窒素原料としてナトリウムアミド及びセシウムアミド等の他のアルカリ金属アミドを用いると、ナトリウムやセシウムといったアルカリ金属が最終生成物である窒化物半導体ナノ粒子に多量に混入してしまう場合が多い。

【 0 0 2 5 】

本発明の発明者達は、窒素原料としてリチウムアミド等の窒素及びリチウムを含む材料を用いた場合、金属であるリチウムは、最終生成物としての窒化物半導体ナノ粒子にほとんど混入しないことを見出した。これは、リチウムのイオン半径に起因したリチウムと他のアルカリ金属との性質の差異によるものであると思われる。

10

【 0 0 2 6 】

また、本発明の発明者達は、窒素原料としてリチウムアミドを含む材料を用いて金属窒化物半導体ナノ粒子を製造すると、他のアルカリ金属アミドを用いた場合よりも、最終生成物としての窒化物半導体ナノ粒子にIII 属金属由来の副生成物がほとんど混入しないことを見出した。すなわち、リチウムアミドを用いることで、高品質な金属窒化物ナノ粒子を合成できることを見出した。これも、リチウムのイオン半径に起因した、リチウムアミドと他のアルカリ金属アミドとの性質の差によるものであると思われる。

【 0 0 2 7 】

上記製造工程の説明においては、ガリウム原料、インジウム原料及び窒素原料を用いて、窒化インジウムガリウムのナノ粒子を製造する場合を例に説明した。窒化インジウムのナノ粒子を製造する場合には、ガリウム原料を使わず、インジウム原料及び窒素原料のみを用いて上記工程を行えばよい。

20

【 0 0 2 8 】

また、本発明の発明者らは、上記のように、III - V 族窒化物半導体ナノ粒子の製造において、1 4 0 ~ 1 6 0 の温度で固体の前駆体を形成した後に、最終生成物であり窒化物半導体ナノ粒子を成長させることで、高品質な窒化物ナノ粒子を単相で合成できることを見出した。

【 0 0 2 9 】

これは、最終的な窒化物半導体ナノ粒子を形成する前に窒素を取り込んだ安定な前駆体を形成することで、窒素原料が分解して溶液からアンモニアガスの形で窒素が放出されてしまうことを抑制できることが一因であると考えられる。最終的な窒化物半導体ナノ粒子を生成する例えば 3 0 0 以上の高温の条件下において、従来の手法よりも溶液中に窒素が残留した環境を形成することによって、溶液中において多くのインジウムまたはガリウムが窒素と反応し、インジウムが残留せず、高品質な窒化物ナノ粒子を収率良く得ることができると考えられる。

30

【 実施例 1 】

【 0 0 3 0 】

以下に、本発明の実施例 1 である窒化物半導体ナノ粒子の製造方法について図面を参照しつつ説明する。

40

【 0 0 3 1 】

[ 製造装置 ]

図 2 は、実施例 1 の製造方法において用いる合成装置 1 0 の断面図である。溶液容器 1 1 は、円筒状の容器部 1 1 A 及び円板状の蓋部 1 1 B からなる円筒状の容器である。溶液容器 1 1 は、白金製の円筒状の容器である。なお、溶液容器 1 1 は、白金以外にイリジウム等の他の白金族元素材料で形成されているものでもよい。実施例 1 においては、溶液容器 1 1 に、窒化物半導体ナノ粒子の原料を含む溶液 L Q を入れてこれを反応させることでナノ粒子を製造する。なお、本実施例において、溶液容器の内部は円筒状であり、内部サイズは半径 1 2 . 5 m m × 高さ 5 0 m m であった。

【 0 0 3 2 】

50

また、実施例 1 においては、溶液 L Q を攪拌するための攪拌子 S B が、溶液容器 1 1 内に投入されている。攪拌子 S B は、棒状の磁石をガラス、テフロン（登録商標）等で封止して形成されている。従って、攪拌子 S B は、溶液容器 1 1 の外からの磁力の作用によって、例えば回転等の動作が可能である。なお、本実施例においては、攪拌子 S B として、棒状の磁石をガラスで封止しているアイシス社製の C M 1 2 1 9 を用いた。

【 0 0 3 3 】

密閉容器としての圧力容器 1 3 は、円筒状の容器部 1 3 A、及び当該容器部 1 3 A とともに溶液容器 1 1 を収納可能な密閉空間 S S を形成可能な密閉蓋部 1 3 B を含んでいる。本実施例では圧力容器として、P a r r 社製の 4 7 4 0 番を用いた。

【 0 0 3 4 】

圧力容器 1 3 は、容器内部の高温または高圧に耐えられる容器であればよい。本実施例においては、圧力容器 1 3 は、例えば、5 0 0 程度の容器内部温度または 1 M P a 程度の容器内部圧力に耐えられればよい。なお、圧力容器 1 3 には、容器内部の圧力を測定するための圧力ゲージ（図示せず）を取り付けて、圧力容器 1 3 の内部の圧力をモニタリングできるようにした。

【 0 0 3 5 】

ヒータ 1 5 は、圧力容器 1 3 を収納可能な円筒状の容器形状を有している。ヒータ 1 5 は、内部に収納された圧力容器 1 3 を加熱可能な加熱装置であり、例えば、マントルヒータである。本実施例では、ヒータ 1 5 として、アズワン製の M S - E S B を用いた。

【 0 0 3 6 】

実施例 1 においては、ヒータ 1 5 には、底部に攪拌子 S T を回転させるための磁力を発生させるスターラー S T が内蔵されている。すなわち、スターラー S T が磁力を発生することで、攪拌子 S B が回転し、溶液 L Q が攪拌されることとなる。なお、スターラー S T は、ヒータ 1 5 と別体であってもよい。例えば、マントルヒータ等のヒータとは別体のスターラー上にヒータを配置するような構成であってもよい。

【 0 0 3 7 】

[ 製造手順 ]

以下、実施例 1 の製造方法の工程について、上記説明した図 1 を再度参照しつつ説明する。まず、最初に、III 族材料であるインジウム原料及びガリウム原料並びに V 族材料である窒素原料と溶媒とを混合し、溶液 L Q として溶液容器 1 1 に充填した（工程 S 1）。この際、溶液 L Q を攪拌するための攪拌子 S B も溶液容器 1 1 に投入した。溶液 L Q を溶液容器 1 1 に充填した後、溶液容器 1 1 を圧力容器 1 3 内に収納した。圧力容器 1 3 の密閉空間 S S には窒素を充填した。

【 0 0 3 8 】

実施例 1 において、インジウム原料としては、ヨウ化インジウム（Aldrich 製、純度 9 9 . 9 9 8 %）を用いた。ガリウム原料としては、ヨウ化ガリウム（Aldrich 製、純度 9 9 . 9 9 %）を用いた。窒素原料としては、リチウムアミド（Aldrich 製、hydrogen-storage grade）を用いた。また、溶媒としては、トリオクチルホスフィン（Aldrich 製、純度 9 7 %）を用いた。

【 0 0 3 9 】

本実施例では、各原料の仕込み量を、ヨウ化インジウム 2 9 . 7 m g（0 . 0 6 m m o l）、ヨウ化ガリウム 5 4 . 0 m g（0 . 1 2 m m o l）及びリチウムアミドアミド 8 2 . 7 m g（3 . 6 m m o l）とし、これらをトリオクチルホスフィン 6 m l（1 3 . 4 4 m m o l）と混合して溶液 L Q を調製した。なお、溶液 L Q の溶液容器 1 1 への充填は、酸素・水分濃度が 1 p p m 以下に管理された窒素雰囲気下のグローブボックス内で行った。

【 0 0 4 0 】

次に、圧力容器 1 3 をヒータ 1 5 内に収容し、溶液 L Q を攪拌しつつ、ヒータ 1 5 を用いて溶液 L Q を前駆体形成温度まで加熱し、最終生成物である窒化インジウムガリウムの窒化物半導体ナノ粒子の前駆体を形成した（工程 S 2）。本実施例においては、工程 S 2 において、溶液 L Q を 2 5 から 5 / m i n で昇温し、1 4 0 ~ 1 6 0 の間の温度で 5

10

20

30

40

50

分間維持して溶液を反応させた。また、本実施例においては、工程 S 2 における攪拌速度は 600 rpm とした。

【0041】

工程 S 2 において 140 - 160 に達するまでの溶液 L Q を観察すると、溶液 L Q の温度が 120 になるまでは、溶液に多少色が付くものの、溶液中に固体が析出する様子はない。しかし、溶液 L Q を 140 - 160 まで昇温して 5 分経過した後には、溶液 L Q 内に黒色の析出物が発生している。この黒色の析出物の反応性が高い故に、具体的には、空气中に晒すとすぐに燃焼する性質を有する故に、この黒色の析出物の成分を解析するのは困難である。

【0042】

工程 S 2 において溶液中で何が起きているかを考察するため、工程 S 2 を行いつつ溶液を 150、165、200、250 と昇温した際の各温度において採取されたサンプル溶液内のインジウム (In) 濃度を、蛍光 X 線測定の測定値に基づいて算出した。なお、前駆体の存在が目視で確認できている溶液のサンプルの採取は、前駆体が溶液容器の下部に沈殿するまで待ち、サンプルに前駆体が混じらないように採取した。

【0043】

各温度における溶液のインジウム濃度の算出結果から、溶液温度が 150 を超えると急激にインジウム濃度が減少し、165 以上でインジウムが検出できなくなることがわかった。このことから、150 前後の温度において、溶媒に溶け込んでいたヨウ化インジウムが前駆体を形成して固相化していることが予想される。なお、アルカリ金属であるリチウム (Li) 及びハロゲンであるヨウ素も同様の傾向を示した。また、この黒い析出物である前駆体は、III 族材料及び V 族材料を含むアミド系の錯体であると推測される。

【0044】

また、前駆体を形成する工程 S 2 において、攪拌しながら溶液 L Q を反応させたが、これは、形成される前駆体の構成組成を均一化させるためである。具体的に説明すると、V 族原料のアルカリ金属系材料は、溶媒への溶解度が低く、溶媒中での濃度が不均一になりやすい。溶媒中のアルカリ金属系材料の濃度が不均一になると、形成する前駆体の構成組成が不均一になり、III 族金属の窒化にばらつきが生じる。十分に窒化が進んでいない前駆体の生成は、窒化物ナノ粒子以外の副生成物の発生、特に III 族金属の発生の原因となる。

【0045】

また、前駆体の構成物質が不均一であると、窒素原料が未反応のまま残存する場合がある。その場合、粒子合成後の粒子洗浄、加工などのプロセスにおいて、残存した窒素原料が反応し、粒子の酸化や予期せぬ反応による窒化物ナノ粒子の劣化につながる。そのため、前駆体形成過程では、反応溶液の攪拌や反応容器を超音波で振動させるなど反応溶液中で材料を均一化し、十分に窒素を取り込みかつ均質な前駆体を形成することが好ましい。

【0046】

前駆体の生成の後、さらに温度を上昇させ、窒化物半導体ナノ粒子の成長温度において一時間反応させた (工程 S 3)。本実施例において、成長温度は、300 とした。なお、溶液容器 11 の内部温度、すなわち溶液 L Q の温度が 300 のとき、溶液容器外側の温度は 350 となっている。このことについて、溶液容器 11 を空にした状態で圧力容器 13 に入れ、溶液容器 11 外側の温度が 350 になった際に溶液容器 11 の内部の温度が 300 となっていることを確認した。

【0047】

上記工程 S 3 の後、圧力容器 13 をヒータ 15 から取り出し、圧力容器 13 を冷水を用いて冷却することで溶液を冷却した (工程 S 4)。冷水を用いて冷却したのは、溶液中の反応を速やかに停止させるためである。

【0048】

その後、圧力容器 13 から溶液容器 11 を取り出し、溶液容器 11 内の溶液 L Q を取り出し、溶液 L Q を遠心分離した (工程 S 4)。この遠心分離は、超遠心機によって行った。具体的には、まず、合成液にエタノールを加えて遠心分離を行い、遠心分離後の上澄みを

10

20

30

40

50



除去した後、再びエタノールを加え遠心分離を行った。

【 0 0 4 9 】

その後、さらに遠心分離後の上澄みを除去した後に、再びエタノールを加えて遠心分離を行った。この工程では、各遠心分離について回転数を 2 8 0 0 0 r p m として 3 0 分間分離を行った。その後、ヘキサンを加えさらに遠心分離をした。最後にエタノールを加えて遠心洗浄を行い、窒化インジウムガリウムのナノ粒子を回収した。回収された窒化インジウムガリウムのナノ粒子の I n と G a の組成比は、溶液 L Q 内のヨウ化ガリウムとヨウ化インジウムの仕込み量の比と同じほぼ 2 : 1 であった。

【 0 0 5 0 】

図 4 A 及び図 4 B は、上記実施例 1 の窒化インジウムガリウムのナノ粒子の製造における圧力容器 1 3 内の圧力の変化を調べるための実験における圧力プロファイルである。この実験は、溶液を成長温度の 3 0 0 に 1 時間以上維持している点で、実施例 1 と条件が異なっている。なお、図 4 A には、溶液 L Q の温度（実線）、圧力容器 1 3 内の気相の全圧の変化（破線）及び気化した溶媒成分の分圧（一点鎖線）を示している。

【 0 0 5 1 】

また、図 4 B には、溶液 L Q の温度（実線）、圧力容器内の気相の気化した溶媒成分以外の分圧（破線）を示している。なお、気相成分の解析により、圧力容器内の気相においては、溶媒成分以外はリチウムアミドが分解して生成されたアンモニアガスで占められている。従って、図 4 B には、溶液 L Q の温度と圧力容器内の気相のアンモニアガスの分圧が示されているといえる。

【 0 0 5 2 】

図 4 A の溶媒成分のみの分圧をみると、溶媒成分のみの分圧の上昇は、溶液 L Q の温度が成長温度である 3 0 0 まで上昇した後もほぼ一定になっている。このことから、温度上昇による溶媒の気化はほとんど生じていないと思われる。図 4 B をみると、溶媒成分以外の分圧、すなわちアンモニアガスの分圧も溶液 L Q の 3 0 0 までの昇温後の変化がほとんど生じていない。従って、窒素原料であるリチウムアミドの分解によるアンモニアガスの発生がほとんど生じていないと考えられる。

【 0 0 5 3 】

なお、圧力容器 1 3 内で溶液 L Q 内の窒素原料であるリチウムアミドが全て分解してアンモニアガスになったとすると、理論上の分圧は 0 . 6 M P a である。実施例 1 では、成長温度に達した後の成長期間の終了時（図中 2 点鎖線）も全圧が 0 . 2 M P a 以下と、リチウムアミドが全て分解した際のアンモニアガスの理論上の分圧よりも非常に小さい。従って、実施例 1 においては、成長温度に達した後の成長期間の終了時（図中 2 点鎖線）も窒素原料であるリチウムアミドの多くが分解されてアンモニアガスにならずに溶液 L Q 内に残っている。

【 0 0 5 4 】

このことは、本実施例においては、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の生成中の 3 0 0 以上の高温環境下であっても、V 属材料であるリチウムアミドの分解が生じず、溶液 L Q 中にリチウムアミドが活性な窒素源として存在していることを示している。リチウムアミドが分解してアンモニアガスにならずに溶液 L Q 中に窒素源として存在していることにより、すなわち溶液 L Q 中の窒素源が、成長温度にある期間に亘って枯渇しないため、G a や I n が効率的にほぼ理論収量通りに窒化されると考えられる。

【 0 0 5 5 】

[ 評価 ]

上記実施例の製造方法及び比較例の製造方法によって生成されて回収された窒化インジウムガリウムのナノ粒子を各々比較して評価した。また、上記実施例の製造方法及び比較例の製造方法による製造中の圧力容器 1 3 内部の状況を比較して評価した。

【 0 0 5 6 】

比較例の製造方法は、窒素原料として上記したリチウムアミドの代わりにナトリウムアミド（Aldrich 製 hydrogen-storage grade）を用いた点、溶媒としてトリオクチルホ

10

20

30

40

50

スフィンではなくジフェニルエーテルを用いた点、圧力容器 13 内の圧力変化の態様が異なる点において、上記実施例 1 の製造方法と異なる。

【0057】

具体的には、比較例の製造方法においては、窒素原料としてナトリウムアミド 140.4 mg (3.6 mmol) を用い、溶媒としてジフェニルエーテル 6 ml (38.07 mmol) を用いて溶液 LQ を調製した。

【0058】

なお、評価においては、上記実施例 1 に記載の方法で、溶液内の In 及び Ga の全量に対する Ga の比率（以下、Ga の仕込み量（％）とも称する）を変えてサンプル 1 - 6 を得た。また、上記比較例の方法で、溶液内の Ga の仕込み量を変えてサンプル 7 - 11 を得た。

10

【0059】

表 1 に示すように、サンプル 1 - 6 の生成においては、Ga の仕込み量を 0％、33％、50％、67％、80％、100％にして生成を行った。また、サンプル 7 - 11 の生成については、Ga の仕込み量を 0％、15％、22％、33％、50％にして生成を行った。

【0060】

【表 1】

	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル6
Ga組成(%)	0	33	50	67	80	100
InI <sub>3</sub>	267.6 mg (0.54 mmol)	178.4 mg (0.36 mmol)	133.8 mg (0.27 mmol)	89.2 mg (0.18 mmol)	53.5 mg (0.11 mmol)	—
GaI <sub>3</sub>	—	81.1 mg (0.18 mmol)	121.6 mg (0.27 mmol)	162.2 mg (0.36 mmol)	194.6 mg (0.43 mmol)	243.2 mg (0.54 mmol)
LiNH <sub>2</sub>	248.0 mg (10.8 mmol)	248.0 mg (10.8 mmol)	248.0 mg (10.8 mmol)	248.0 mg (10.8 mmol)	248.0 mg (10.8 mmol)	248.0 mg (10.8 mmol)

20

【0061】

まず、比較例の窒化インジウムガリウムのナノ粒子の製造における圧力変化の様子について説明する。

30

【0062】

図 5 A 及び図 5 B は、比較例の窒化インジウムガリウムのナノ粒子の製造における圧力容器 13 内の圧力の変化を調べるための実験における圧力プロファイルである。この実験においては、各材料の仕込み量をヨウ化インジウム 29.7 mg (0.06 mmol)、ヨウ化ガリウム 54.0 mg (0.12 mmol) 及びナトリウムアミド 140.4 mg (3.6 mmol) とし、これらをジフェニルエーテル 6 ml (38.07 mmol) と混合して溶液 LQ を調製した。また、この実験では、溶液を成長温度の 300 に 1 時間以上維持している。

【0063】

なお、図 5 A には、溶液 LQ の温度（実線）、圧力容器 13 内の気相の全圧の変化（破線）及び気化した溶媒成分の分圧（一点鎖線）を示している。また、図 5 B には、溶液 LQ の温度（実線）、圧力容器内の気相の気化した溶媒成分以外の分圧（破線）を示している。

40

【0064】

なお、気相成分の解析により、圧力容器内の気相においては、溶媒成分以外はナトリウムアミドが分解して生成されたアンモニアガスで占められている。従って、図 5 B には、溶液 LQ の温度と圧力容器内の気相のアンモニアガスの分圧が示されているといえる。

【0065】

図 5 A の溶媒成分のみの分圧をみると、溶媒成分のみの分圧の上昇は、溶液 LQ の温度が成長温度である 300 まで上昇した後もほぼ一定になっている。このことから、温度上

50

昇による溶媒の気化はほとんど生じていないと思われる。

【0066】

図5Bをみると、実施例1の場合と異なり、溶媒成分以外の分圧、すなわちアンモニアガスの分圧が成長温度に達した後に0.94 MPa/hという非常に大きな変化率で急激に上昇している。そして、成長温度に達して10～20分ほどで、0.35 MPaに達している。压力容器13内で溶液LQ内の比較例の窒素原料であるナトリウムアミドが全て分解してアンモニアガスになったとすると、理論上の分圧は0.6 MPaである。

【0067】

上述の通り、比較例では、成長温度に達した後、成長期間の終了（図中2点鎖線）の前にアンモニアガスの分圧が0.35 MPa以上になり、6割ほどのナトリウムアミドが分解してアンモニアガスになっている。従って、比較例においては、成長温度に達した後、すぐに窒素原料であるナトリウムアミドの多くが分解されてアンモニアガスになってしまい、窒化物半導体ナノ粒子の成長期間中に溶液中に窒素原料が枯渇してしまっていると思われる。

【0068】

このことは、比較例においては、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の生成中の300以上の高温環境下で、V属材料であるナトリウムアミドが分解してしまい、溶液LQ中にナトリウムアミドが窒素源として十分に存在していないことを示している。窒素源であるナトリウムアミドが分解して大部分がアンモニアガスになってしまい、溶液LQ中に窒素源として残存しないことにより、すなわち溶液LQ中の窒素源が、成長温度にある期間に枯渇してしまうため、GaやInが理論収量通りに窒化されないと考えられる。

【0069】

次に、実施例1の製造方法で生成された窒化インジウムガリウムのナノ粒子の組成について説明する。窒化インジウムガリウムのナノ粒子の組成の解析は、CuのK線を用いたXRD（X-ray diffraction）測定によってX線回折パターンをみることで行った。XRD測定の結果を、既知のウルツ鉱構造のバルク結晶状態の窒化インジウム（InN）及び窒化ガリウム（GaN）のXRDの測定結果の回折ピークと比較して、生成された窒化物半導体ナノ粒子の状態を解析した。

【0070】

図6に、既知のバルク結晶状態のInN及びGaNのXRDの測定結果の回折ピークと、各サンプルのXRD解析結果を示している。各サンプルの（102）のピークの部分を三角矢印（ ）で示している。

【0071】

図6に示されているように、Ga仕込み量0%のサンプル1は、（102）の回折ピークが上述の既知のInNの回折ピークと完全に一致していることがわかる。また、Ga仕込み量を増やしていくと、回折のピークは高角度側にシフトしていき、Ga仕込み量が50%で回折のピークが2θ = 44度以上となり、100%のサンプル6の回折パターンは上述の既知のGaNの回折パターンと一致している。

【0072】

このように実施例1の製造方法によれば、Gaの仕込み量を増やしていくことで、結果として得られる窒化物半導体ナノ粒子がウルツ鉱構造を有しており、InNからGaNへ結晶学的に変化していくことがわかった。

【0073】

実施例1の製造方法で生成された窒化インジウムガリウムのナノ粒子の品質を、ガリウム組成の観点から評価すべくガリウムの組成を測定した。この測定においては、実施例1の製造方法で生成された窒化インジウムガリウムのナノ粒子に含まれるガリウムの組成比率を、X線回折装置（XRD）の測定結果を用いて算出した。

【0074】

具体的には、上記した既知のバルク結晶状態の窒化インジウム（InN）及び窒化ガリウム（GaN）のXRDの測定結果の回折ピークをもとに、各サンプル1～6の回折ピーク

10

20

30

40

50

位置からベガード則で G a 組成を計算した。

【 0 0 7 5 】

図 7 は、実施例 1 の製造方法で生成されたサンプル 1 - 6 及び比較例の製造方法で生成されたサンプル 7 - 1 1 の窒化物半導体ナノ粒子の G a 組成を、G a 仕込み量と共に示した図である。サンプル 7 - 1 1 の G a 組成は、上記した X R D 測定を用いた解析方法で同様に導出した。

【 0 0 7 6 】

図 7 からわかるように、サンプル 1 - 6 では、G a 仕込み量と結果として得られた窒化物半導体ナノ粒子の G a 組成がほぼ同一になっている。すなわち、実施例 1 の製造方法によれば、G a 仕込み量の制御によって、結果として得られる窒化物半導体ナノ粒子の G a 組成を自在に制御できていることがわかる。また、G a 組成が 5 0 % を超えるような高ガリウム組成の窒化物半導体ナノ粒子を得ることが可能となっていることがわかる。

【 0 0 7 7 】

それに対して、サンプル 7 - 1 1 をみると、G a 組成はサンプル 8 の 1 5 % で頭打ちとなり、それ以上はサンプル 9 - 1 1 のようにいくら G a 仕込み量が増えても G a 組成は上がらなかった。すなわち、比較例の製造方法では、例えば G a 組成が 5 0 パーセント以上のような高ガリウム組成の窒化インジウムガリウムのナノ粒子を生成することができない。

【 0 0 7 8 】

図 8 は、実施例 1 の製造方法で生成されたサンプル 1 ( G a 組成 0 パーセント )、サンプル 2 ( G a 組成 3 3 パーセント )、サンプル 4 ( G a 組成 6 7 パーセント ) 及び 6 ( G a 組成 1 0 0 パーセント ) の粒子の T E M 画像である。

【 0 0 7 9 】

また、図 9 は、サンプル 1、サンプル 4 及びサンプル 6 について、図 8 の画像をさらに拡大したものである。

【 0 0 8 0 】

図 8 及び図 9 から分かるように、実施例 1 の製造方法によって生成された窒化インジウムガリウムのナノ粒子の T E M 画像においては、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の G a 組成が 0 % から 1 0 0 % まで変化しても、規則的な格子像が観察できる。また、混入物も確認できない。

【 0 0 8 1 】

なお、X R D 測定に基づいて各サンプル中のナノ粒子の平均粒径を算出したところ、いずれのサンプルでも平均粒径は 1 0 n m 以下となっていた。例えば、X R D 測定に基づくナノ粒子の粒径は、サンプル 1 では 9 . 1 n m、サンプル 2 では 3 . 9 n m、サンプル 4 では 2 . 3 n m となっていた。

【 0 0 8 2 】

なお、成長温度と G a 組成を複数の値に変化させた実験により、ナノ粒子の平均粒径は G a 組成が大きくなるほど小さくなる傾向があることがわかった。また、ナノ粒子の平均粒径は、成長時間が長くなるほど大きくなる傾向があることもわかった。すなわち、成長温度及び G a 組成を変更することでナノ粒子の平均粒径が制御可能であることがわかった。

【 0 0 8 3 】

これらのことから、実施例 1 の窒化インジウムガリウムのナノ粒子の製造方法によれば、G a 組成に関わらず、高い結晶性を有する窒化インジウムガリウム (  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  ) のナノ粒子が得られることがわかる。この高い結晶性は、例えば 3 0 0 以上の高温下で窒化インジウムガリウムのナノ粒子を成長させていることも一因であるといえる。

【 0 0 8 4 】

上述のように、溶液 L Q が窒化インジウムガリウムのナノ粒子の成長温度にある成長期間中に、溶液 L Q 中に窒素原料がナノ粒子の成長に十分な量だけ残っている状態となる実施例 1 の製造方法によれば、高い結晶性を有して高品質な窒化インジウムガリウムのナノ粒子を得ることが可能である。また、実施例 1 の製造方法によれば、5 0 % 以上の高いガリウム組成を有する窒化インジウムガリウムのナノ粒子を収率良く得ることが可能である。

## 【 0 0 8 5 】

なお、上述のように、成長期間中に、溶液 L Q 中に窒素原料が残っている状態であることは、圧力容器 1 3 内の気相の全圧が、窒素原料の全量が分解してアンモニアガスとなった場合の圧力容器内のアンモニアガスの分圧よりも低いことでもいえる。

## 【 0 0 8 6 】

上記実施例 1 においては、溶媒としてトリオクチルホスフィンを用いた。トリオクチルホスフィン、窒化物半導体ナノ粒子の表面修飾剤としての性質も持っている。そのため、実施例 1 において製造された窒化物半導体ナノ粒子によれば、その後の工程において、表面修飾を行う工程を省略することが可能である。

## 【 実施例 2 】

## 【 0 0 8 7 】

以下に、実施例 2 の製造方法について説明する。実施例 2 の製造方法は、溶液の調製において、溶媒としてトリオクチルホスフィンではなくジフェニルエーテルを用いる点でのみ実施例 1 の製造方法とは異なり、他の工程は全く同一である。よって、溶液の調製以外の点については、説明を省略する。

## 【 0 0 8 8 】

実施例 2 においては、インジウム原料としては、ヨウ化インジウム（Aldrich 製、純度 99.998%）を用いた。ガリウム原料としては、ヨウ化ガリウム（Aldrich 製、純度 99.99%）を用いた。窒素原料としては、リチウムアミド（Aldrich 製、hydrogen-storage grade）を用いた。また、溶媒としては、ジフェニルエーテル（Aldrich 製、純度 97%）を用いた。

## 【 0 0 8 9 】

実施例 2 の製造方法においては、ヨウ化インジウムを 29.7 mg（0.06 mmol）、ヨウ化ガリウム 54.0 mg（0.12 mmol）及びリチウムアミド 82.7 mg（3.6 mmol）を、ジフェニルエーテル 6 ml（38.07 mmol）を混合して、溶液 L Q を調製した。なお、溶液 L Q の溶液容器 1 1 への充填は、酸素・水分濃度が 1 ppm 以下に管理されたグローブボックス内で行った。

## 【 0 0 9 0 】

図 10 A 及び図 10 B は、上記実施例 2 の窒化インジウムガリウムのナノ粒子の製造における圧力容器 1 3 内の圧力の変化を調べるための実験における圧力プロファイルである。この実験は、溶液を成長温度の 300 に 1 時間以上維持している点で、実施例 2 と条件が異なっている。なお、図 10 A には、溶液 L Q の温度（実線）、圧力容器 1 3 内の気相の全圧の変化（破線）及び気化した溶媒成分の分圧（一点鎖線）を示している。

## 【 0 0 9 1 】

また、図 10 B には、溶液 L Q の温度（実線）、圧力容器内の気相の気化した溶媒成分以外の分圧（破線）を示している。なお、気相成分の解析により、圧力容器内の気相においては、溶媒成分以外はリチウムアミドが分解して生成されたアンモニアガスで占められている。従って、図 10 B には、溶液 L Q の温度と圧力容器内の気相のアンモニアガスの分圧が示されているといえる。

## 【 0 0 9 2 】

図 10 A の溶媒成分のみの分圧をみると、溶媒成分のみの分圧の上昇は、溶液 L Q の温度が成長温度である 300 まで上昇した後もほぼ一定になっている。このことから、温度上昇による溶媒の気化はほとんど生じていないと思われる。

## 【 0 0 9 3 】

図 10 B をみると、溶媒成分以外の分圧、すなわちアンモニアガスの分圧は、溶液 L Q の 300 までの昇温後の変化が 0.036 MPa/h と非常に緩やかである。また、成長温度の 300 に達してから 1 時間後、すなわち実施例 2 の製造方法の成長時間の終了時点（図中 2 点鎖線）でも、0.07 MPa 程度である。

## 【 0 0 9 4 】

上述のように、圧力容器 1 3 内で溶液 L Q 内の窒素原料であるリチウムアミドが全て分解

10

20

30

40

50

してアンモニアガスになったとすると、気相中の理論上の分圧は 0.6 MPa である。

【0095】

実施例 2 では、成長温度に達した後の成長期間の終了時（図中 2 点鎖線）も全圧が 0.07 MPa 程度と、リチウムアミドが全て分解した際のアンモニアガスの理論上の分圧よりも非常に小さく 30% 以下（12% 程度）になっている。すなわち、リチウムアミドのアンモニアガスへの分解量は溶液中の仕込み量の全量の 30% よりも少なくなっている。従って、実施例 2 においても実施例 1 と同様、成長温度に達した後の成長期間の終了時（図中 2 点鎖線）も窒素原料であるリチウムアミドの多くが分解されてアンモニアガスにならずに溶液 LQ 内に残っている。

【0096】

このことは、本実施例においても、実施例 1 と同様に、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の生成中の 300℃ 以上の高温環境下であっても、V 属材料であるリチウムアミドの分解が生じず、溶液 LQ 中にリチウムアミドが活性な窒素源として存在していることを示している。リチウムアミドが分解してアンモニアガスにならずに溶液 LQ 中に窒素源として存在していることにより、すなわち溶液 LQ 中の窒素源が、成長温度にある期間に亘って枯渇しないため、Ga や In が効率的にほぼ理論収量通りに窒化され则认为られる。

【0097】

実際、実施例 2 の条件で上記サンプル 1 - 6 と同様に、Ga の仕込み量を変えて InGa<sub>N</sub>、Ga<sub>N</sub> または InN ナノ粒子を製造したところ、同様に Ga 仕込み量の制御によって結果として得られたナノ粒子の Ga 組成を自在に制御できた。

【実施例 3】

【0098】

以下に、実施例 3 の製造方法について説明する。実施例 3 の製造方法は、溶液の調製において、溶媒としてトリオクチルホスフィンではなくテトラデシルベンゼンを用いる点のみ実施例 1 の製造方法とは異なり、他の工程は全く同一である。よって、溶液の調製以外の点については、説明を省略する。

【0099】

実施例 3 においては、インジウム原料としては、ヨウ化インジウム（Aldrich 製、純度 99.998%）を用いた。ガリウム原料としては、ヨウ化ガリウム（Aldrich 製、純度 99.99%）を用いた。窒素原料としては、リチウムアミド（Aldrich 製、hydrogen-storage grade）を用いた。また、溶媒としては、テトラデシルベンゼン（Aldrich 製、純度 97%）を用いた。

【0100】

実施例 3 の製造方法においては、ヨウ化インジウムを 29.7 mg（0.06 mmol）、ヨウ化ガリウム 54.0 mg（0.12 mmol）及びリチウムアミド 82.7 mg（3.6 mmol）を、テトラデシルベンゼン 6 ml（0.06 mmol）を混合して、溶液 LQ を調製した。なお、溶液 LQ の溶液容器 11 への充填は、酸素・水分濃度が 1 ppm 以下に管理されたグローブボックス内で行った。

【0101】

図 11A 及び図 11B は、上記実施例 3 の窒化インジウムガリウムのナノ粒子の製造における压力容器 13 内の圧力の変化を調べるための実験における圧力プロファイルである。この実験は、溶液を成長温度の 300℃ に 1 時間以上維持している点で、実施例 3 と条件が異なっている。なお、図 11A には、溶液 LQ の温度（実線）、压力容器 13 内の気相の全圧の変化（破線）及び気化した溶媒成分の分圧（一点鎖線）を示している。

【0102】

また、図 11B には、溶液 LQ の温度（実線）、压力容器内の気相の気化した溶媒成分以外の分圧（破線）を示している。なお、気相成分の解析により、压力容器内の気相においては、溶媒成分以外はリチウムアミドが分解して生成されたアンモニアガスで占められている。従って、図 11B には、溶液 LQ の温度と压力容器内の気相のアンモニアガスの分圧が示されているといえる。

10

20

30

40

50

## 【0103】

図11Aの溶媒成分のみの分圧をみると、溶媒成分のみの分圧の上昇は、溶液LQの温度が成長温度である300℃まで上昇した後もほぼ一定になっている。このことから、温度上昇による溶媒の気化はほとんど生じていないと思われる。

## 【0104】

図11Bをみると、溶媒成分以外の分圧、すなわちアンモニアガスの分圧は、溶液LQの300℃までの昇温後の変化が0.027MPa/hと非常に緩やかである。また、成長温度の300℃に達してから1時間後、すなわち実施例3の製造方法の成長時間の終了時点（図中2点鎖線）でも、0.12MPa程度である。

## 【0105】

上述のように、压力容器13内で溶液LQ内の窒素原料であるリチウムアミドが全て分解してアンモニアガスになったとすると、理論上の分圧は0.6MPaである。実施例3では、成長温度に達した後の成長期間の終了時（図中2点鎖線）も全圧が0.12MPa程度と、リチウムアミドが全て分解した際のアンモニアガスの理論上の分圧よりも非常に小さく30%以下（20%程度）になっている。

## 【0106】

すなわち、リチウムアミドのアンモニアガスへの分解量は溶液中の仕込み量の全量の30%よりも少なくなっている。従って、実施例3においても実施例1と同様、成長温度に達した後の成長期間の終了時（図中2点鎖線）も窒素原料であるリチウムアミドの多くが分解されてアンモニアガスにならずに溶液LQ内に残っている。

## 【0107】

このことは、本実施例においても、実施例1と同様に、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の生成中の300℃以上の高温環境下であっても、V属材料であるリチウムアミドの分解が生じず、溶液LQ中にリチウムアミドが活性な窒素源として存在していることを示している。リチウムアミドが分解してアンモニアガスにならずに溶液LQ中に窒素源として存在していることにより、すなわち溶液LQ中の窒素源が、成長温度にある期間に亘って枯渇しないため、GaやInが効率的にほぼ理論収量通りに窒化されることが考えられる。

## 【0108】

実際、実施例3の条件で上記サンプル1-6と同様に、Gaの仕込み量を変えてInGa<sub>2</sub>N、Ga<sub>2</sub>NまたはInNナノ粒子を製造したところ、同様にGa仕込み量の制御によって結果として得られたナノ粒子のGa組成を自在に制御できた。

## [不純物の発生とアンモニアガスの分圧の変化についての考察]

以下に、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の成長期間中のアンモニアガスの分圧の変化が互いに異なる実施例1乃至3について、結果として得られた窒化インジウムガリウムのナノ粒子中の不純物としてのIn金属の量と上記分圧の関係について考察する。

## 【0109】

図12は、実施例1乃至3によって得られた窒化インジウムガリウムのナノ粒子内の不純物であるIn金属の割合と窒素原料の分解によって生ずるアンモニアガスの分圧の上昇速度（MPa/h）の関係を示したものである。In金属の量はXRD測定から求まる回折ピークからシェラー式を用いて求めた。またアンモニアガスの分圧の上昇速度は、压力容器13内の全圧の変化から求めたものである。なお、アンモニアガスはV属材料であり窒素原料であるリチウムアミドの分解によって生ずる。よって、アンモニアガスの分圧の変化則は、V族材料の分解速度であるともいえる。

## 【0110】

図12から分かるように、In金属の発生量は、成長期間中のアンモニアガスの分圧の上昇速度、すなわちV族材料の分解速度が大きくなると減少することが分かった。特に、アンモニアガスの分圧の上昇速度が0.035MPa以上になれば、窒化インジウムガリウムのナノ粒子内の不純物としてのIn金属の生成量は、1%以下になることが示された。

## 【0111】

以上のことから、高Ga組成の窒化インジウムガリウムのナノ粒子を製造する場合、成長

10

20

30

40

50

期間中のⅤ族材料分解量を少なくとも仕込み量の60%以下、好ましくは30%に抑え、かつナノ粒子の成長期間中のアンモニアガスの分圧の上昇速度(Ⅴ族材料の分解速度)を0.035MPa以上となる条件で製造するのが好ましい。

【0112】

上述のように、本発明によれば、窒化物半導体ナノ粒子の製造において、密閉容器内でⅡⅠ族原料とⅤ族原料を反応させ、かつナノ粒子の成長期間中にⅤ族原料が分解して気相に放出されることを抑制することによって、高ガリウム濃度であり、ガリウム濃度が制御自在でありかつ高品質な窒化インジウムガリウムのナノ粒子を製造することが可能であることがわかった。

【0113】

具体的には、例えば、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の成長期間中に、溶液内に活性状態で窒素材料が残留するような条件で窒化インジウムガリウムのナノ粒子を製造することで、高ガリウム濃度であり、ガリウム濃度が制御自在であり、かつ高品質な窒化インジウムガリウムのナノ粒子を製造することが可能であることがわかった。

【0114】

特に、例えば、窒素原料としてリチウムアミドを用いることによって、溶液内に活性状態で窒素材料が残留するような条件で窒化インジウムガリウムのナノ粒子を製造することができる。

【0115】

上記実施例においては、工程2において、溶液を140～160の間で昇温させながら5分間反応させることで前駆体を形成するとした。しかし、前駆体の形成時間はこれに限られない。前駆体の形成が終わってから、すなわち前駆体の生成反応が飽和してから、工程S3の窒化物半導体ナノ粒子の成長を行うのが好ましい。よって、140～160程度の温度で、5分間以上維持し、前駆体の析出が収束した後に、窒化物半導体ナノ粒子の成長温度まで昇温して、窒化物半導体ナノ粒子を成長させるのが好ましい。

【0116】

上記実施例においては、工程S2において、5/分で溶液を昇温するとしたが、昇温速度はこれに限られない。例えば、毎分5以上または5以下の昇温速度で昇温を行ってもよい。

【0117】

また、上記実施例においては、Ⅲ族材料としてヨウ化物であるヨウ化インジウム及びヨウ化ガリウムを用いたが、ヨウ化物以外に、塩化物または臭化物を含むⅢ族元素のハロゲン化物も用いることが可能である。すなわち、ヨウ化インジウム及びヨウ化ガリウム以外のハロゲン化インジウム及びハロゲン化ガリウムを用いることも可能である。

【0118】

また、上記実施例においては、Ⅲ族原料としてIn及びGaを含む材料を用いてInGa<sub>1-x</sub>Nの窒化物半導体ナノ粒子を製造した。しかし、上記実施例の工程と同様の工程にて、Ga<sub>1-x</sub>N、Al<sub>1-x</sub>Nや、InGa<sub>1-x</sub>N、InAl<sub>1-x</sub>N、AlGa<sub>1-x</sub>N、AlInGa<sub>1-x</sub>Nなど混晶の窒化物半導体ナノ粒子を製造することも可能である。また、他のⅢ族元素のハロゲン化物を用いて窒化物半導体ナノ粒子を製造することも可能である。

【0119】

また、上記実施例では、窒素原料としてリチウムアミドを用いる例について説明したが、窒素原料として他の原料を用いても構わない。その場合でも、窒化インジウムガリウムのナノ粒子の成長期間中に、溶液内に窒素原料が活性状態で残留するような条件で製造を行えばよい。これにより、ナノ粒子の成長期間中の溶液LQ中の窒素原料の枯渇が防止され、高ガリウム濃度であり、ガリウム濃度が制御自在であり、かつ高品質な窒化インジウムガリウムのナノ粒子を製造することが可能である。

【0120】

上記実施例においては、溶液LQの攪拌を、攪拌子SBとスターラーSTによって行うこととしたが、圧力容器の外部から攪拌翼を有する軸を差し込んで当該軸及び攪拌翼をモーター

10

20

30

40

50



タ等で回転させることで溶液を攪拌することとしてもよい。また、超音波振動装置を用いて溶液LQを振動させることで、溶液LQを攪拌することとしてもよい。

【0121】

また、攪拌子及び攪拌翼の材料としては、ガラス以外にも、石英、テフロン、白金、金、イリジウム、ロジウム、サファイア等、溶液に溶解する等の影響を受けにくい材料であればよい。

【0122】

上述した実施例における種々の数値、寸法、材料等は、例示に過ぎず、用途及び製造される半導体ナノ粒子等に応じて、適宜選択することができる。

【符号の説明】

【0123】

- 10 合成装置
- 11 溶液容器
- 13 圧力容器
- 15 ヒータ

【図面】

【図1】

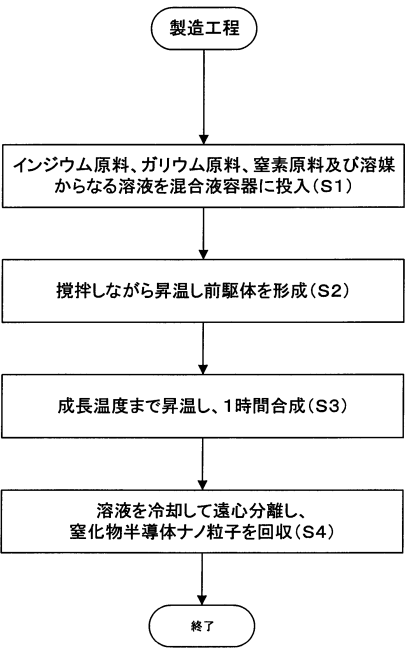


FIG.1

【図2】

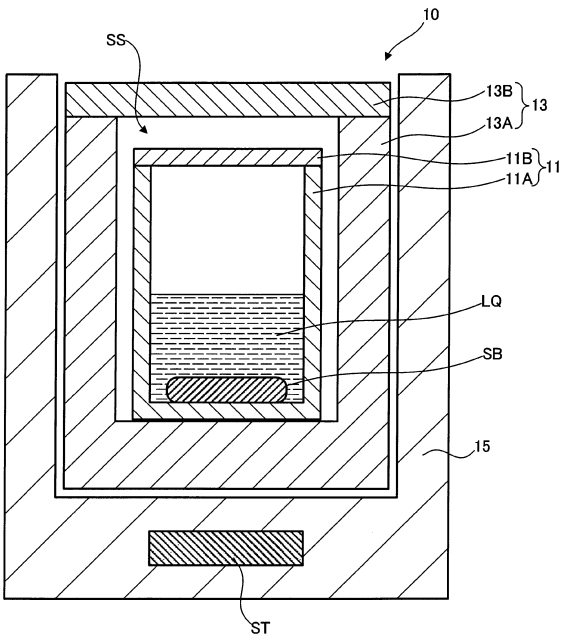
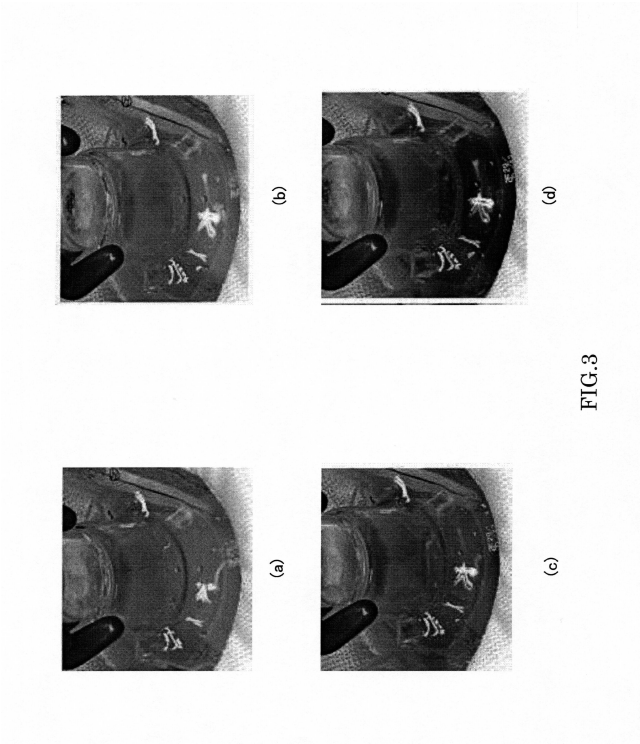
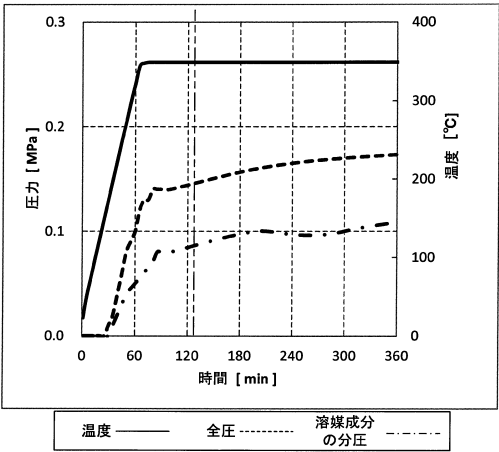


FIG.2

【 図 3 】



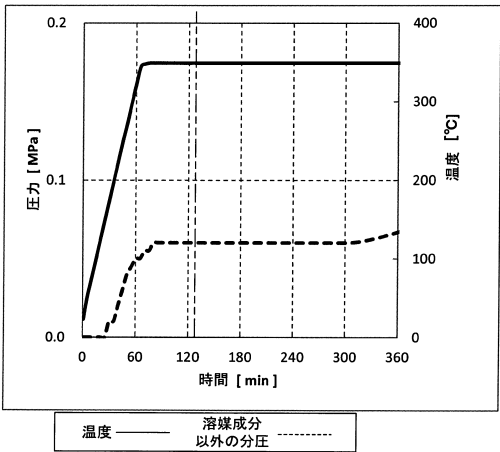
【 図 4 A 】



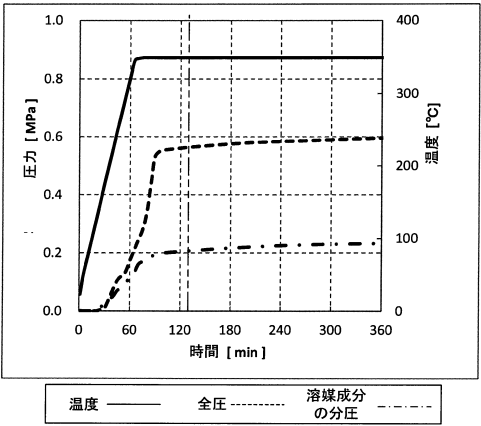
10

20

【 図 4 B 】



【 図 5 A 】



30

40

50

【 図 5 B 】

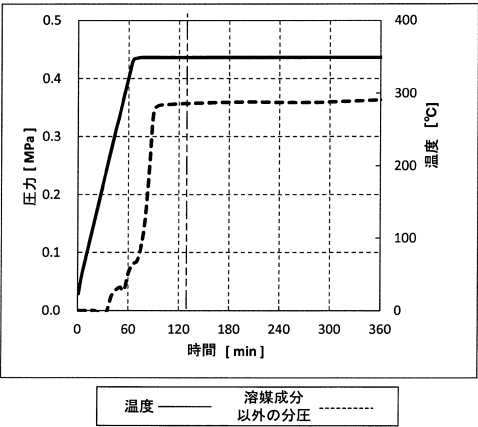


FIG.5B

【 図 6 】

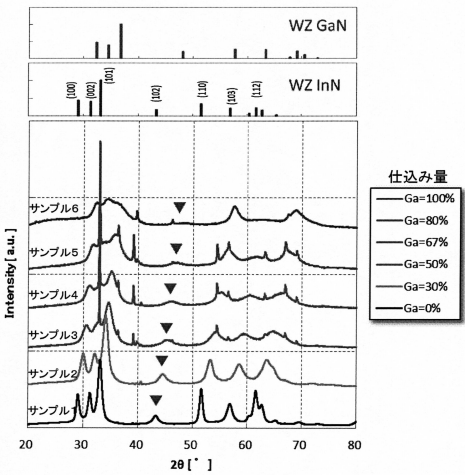


FIG.6

【 図 7 】

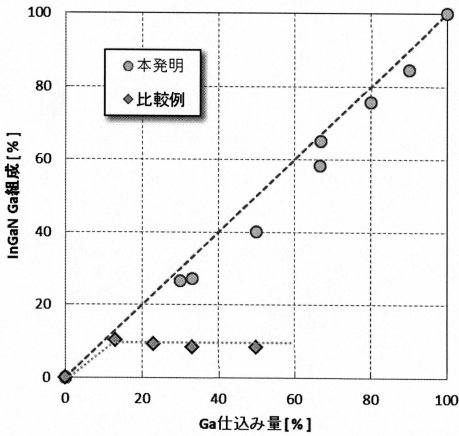


FIG.7

【 図 8 】

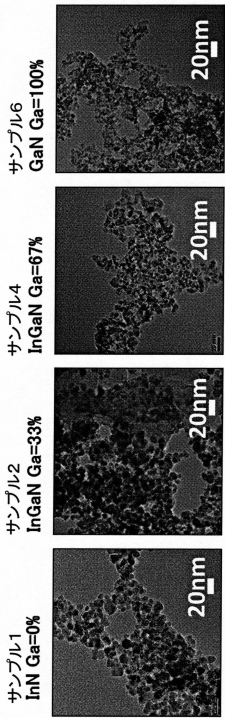


FIG.8

10

20

30

40

50

【 図 9 】

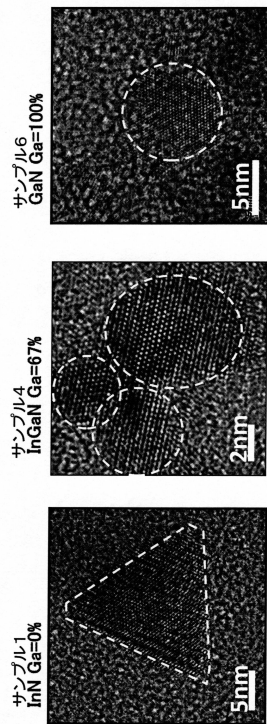


FIG. 9

【 図 1 0 A 】

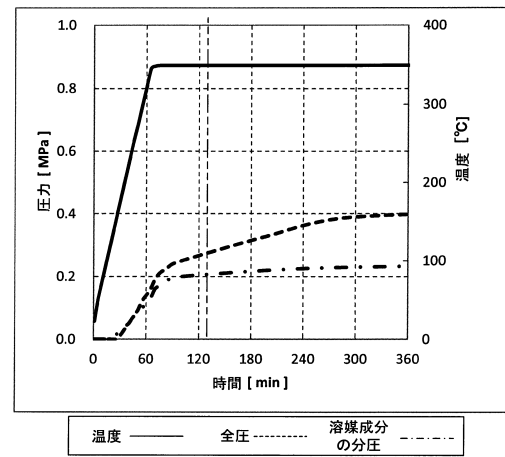


FIG.10A

10

20

【 図 1 0 B 】

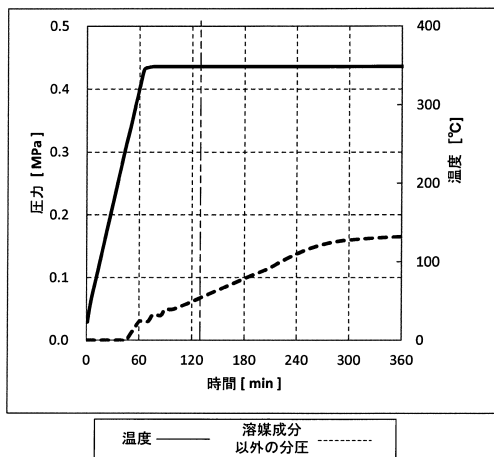


FIG.10B

【 図 1 1 A 】

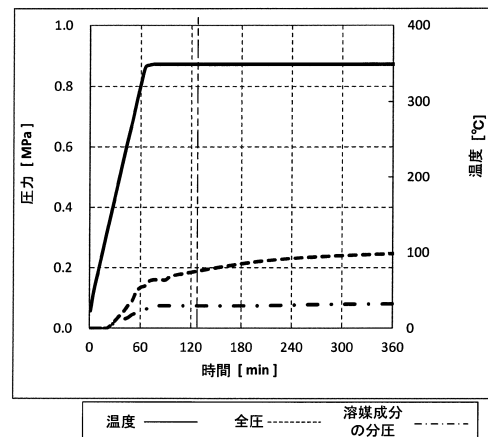


FIG.11A

30

40

【 図 1 1 B 】

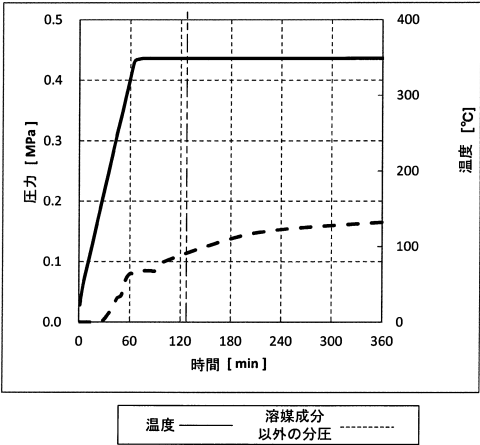


FIG.11B

【 図 1 2 】

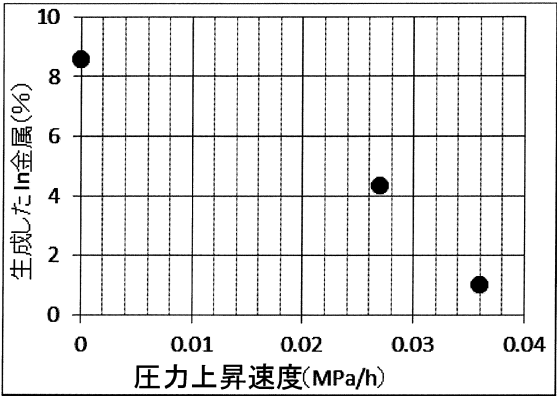


FIG.12

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

東京都目黒区中目黒 2 丁目 9 番 1 3 号 スタンレー電気株式会社内  
(72)発明者 村松 淳司  
宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内  
(72)発明者 蟹江 澄志  
宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内  
F ターム ( 参考 ) 4H001 CA01 XA07 XA31 XA49