

半導体超微粒子をドープした蛍光体ガラス

独立行政法人 産業技術総合研究所（産総研），
関西センター 光技術研究部門

のりお
村瀬 至生

Fluorescent glass incorporating with semiconductor super[^]ne particles

Norio Murase

Senior Researcher, Kansai Center, Photonics Research Institute,
National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST)

1. はじめに

ディスプレイや照明光源の高輝度化の流れの中で、現状よりはるかに明るい蛍光体の出現が待ち望まれている。一方で、近年、溶液中での合成法が発達し、粒径が揃って高い発光効率を示す超微粒子（Ⅱ-Ⅵ族の半導体超微粒子）が作られるようになった^{1,2)}。これらは非常に明るいので、例えば、粒子1個1個からの発光を別々に取り出して分光できる³⁾。しかし溶液中では不安定でそのままでは応用に向かないという難点がある。そこで、新しいタイプの蛍光体作製をめざして、この超微粒子をゾル-ゲル法でガラス中に保持するべく研究を進めている。これは、NEDOのナノガラスプロジェクトに属し、特に直径数ナノメートルの超微粒子とその周りの構造を制御することを目的としている。ガラスは、透明で化学的、機械的、熱的に強く、励起の紫外光にも強いという利点があ

る。このため、作製しているガラス蛍光体は、実用的な材料として期待される。

図1は、粒子の大きさとバンドギャップの関係を示したものである。このうち、超微粒子と呼ばれるのはおよそ直径2-10 nmの範囲である。Ⅱ-Ⅵ族半導体の多くはこの範囲でちょうど可視域の発光を示し、粒径が小さいほど発光色は青色側にシフトする。しかし、超微粒子は表面積の割合が大きく、工夫をしないと表面エネルギーを下げようとして簡単に凝集してし

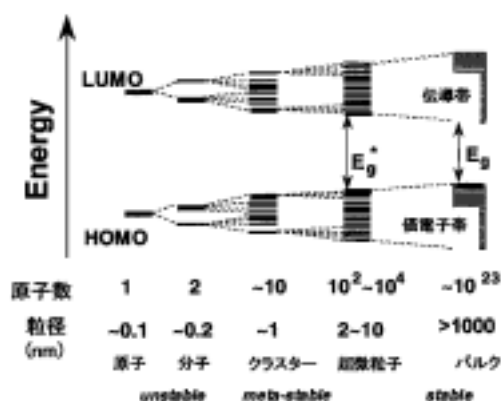


図1 粒子の大きさとバンドギャップの関係

まう。また、発光は表面の状態に敏感で、注意して作らないとすぐに発光効率下がったり、欠陥に由来する幅の広い発光が長波長側に現れたりする。本研究では、蛍光体への応用のために、超微粒子の表面状態を保って凝集を防止しながら、しかも高濃度で安定にガラス中に分散させることを目指している。

2. 水分散性 CdTe 超微粒子の作製と蛍光挙動

II-VI 族超微粒子のうち、CdTe を水に分散させた試料を作る方法²⁾を図 2 を模式的に示す。まず、カドミウムの水溶液に界面活性剤のチオグリコール酸 (SHCH_2COOH , TGA) を混ぜて pH を調整する。この状態で不活性雰囲気中、テルル化水素を通して CdTe を生じさせ、さらに還流して粒子を成長させる。還流時間と吸収、蛍光スペクトルの関係を図 3 に示

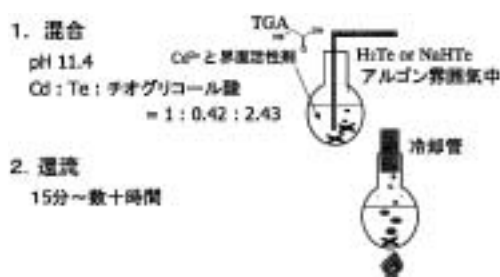


図2 水分散性 CdTe 超微粒子の作製法の模式図

す。出来上がった粒子について、ゼータ電位を測定してみるとおよそ -40 mV とマイナスに帯電していることがわかった。これは、界面活性剤 TGA のカルボキシル基が溶液側に向いて安定化しているためと考えられる。

3. 有機アルコキシシラン中への保持

最も一般的なアルコキシシランであるテトラエチルオルトシリケート (TEOS) およびテトラメチルオルソシリケート (TMOS) を用いて通常の方法でゾル-ゲル反応を起こさせると、脱水縮合の過程で超微粒子は容易に凝集し、光らなくなる。このため、脱水縮合のスピードを速めたり⁴⁾、小さなガラスカプセルの中に粒子を分配する⁵⁾などの方法を取る必要がある。この場合は、作製される蛍光体は粉体である。今回は、TEOS や TMOS の代わりに、有機官能基が 1 つだけついたもの (有機アルコキシシラン、またはシランカップリング剤) をマトリックスとして用いた場合について紹介する。この場合は、バルク体が作製される。

有機アルコキシシランとしてメルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPS, 図 4(a)) とアミノプロピルトリメトキシシラン (APS, 図 4(b)) の 2 種類を選んだ。これらをメタノールを共通溶媒として超微粒子分散水溶液と共に攪拌し、ゾル-ゲル反応を行わせる。超微粒子としては、CdTe で緑色発光を示すもの (粒径

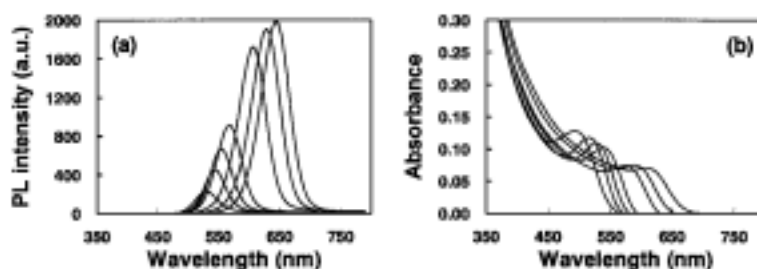


図3 CdTe 超微粒子の蛍光スペクトル (a) と吸収スペクトル (b)。還流するにつれて粒子が成長し吸収の立ち上がりや蛍光の位置が長波長側にシフトする。



図4 MPSとAPSの構造式

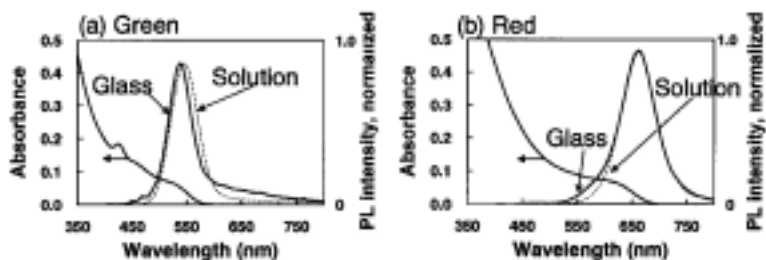


図5 MPSを用いたガラスマトリックスでの吸収と発光スペクトル

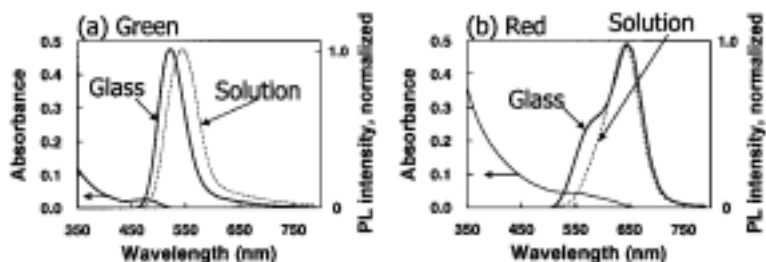


図6 APSを用いたガラスマトリックスでの吸収と発光スペクトル

およそ3 nmF)と赤色発光をするもの(5 nmF)2種類を用いた。

MPSを用いた場合の発光スペクトルの様子を緑と赤の場合について図5に示す。蛍光スペクトルは、緑、赤共に溶液中とほとんど同じである。この場合は、MPSが界面活性剤のTGAと同じチオール基を持っているために分子レベルでの分散が可能となり、超微粒子とは反応せずにマトリックスとしての役目のみを果たしていることがわかる。ただし、MPSの場合は、加水分解と脱水縮合のスピードが大変に遅く、室温では固化するまでに1ヶ月を要した。

一方、APS分散させる場合には、超微粒子

表面に取り付いている界面活性剤TGAのカルボキシル基がAPSのアミノ基と直ちに反応して最終的には超微粒子がガラス網目構造の中に取り込まれる。また、アミノ基は超微粒子の表面にも直接影響を与えるため⁶⁾、蛍光スペクトルは、図6に示したように溶液に比べて青色側にシフトしたり新たな成分が現れたりする。しかし、出来上がったガラスは透明で硬く、紫外線照射によって緑色、赤色とも鮮やかに発光した。また、アミノ基はゾル-ゲル反応を速める働きも持つ。このため、3日程度でガラスが作製できることもわかった。ガラス中での超微粒子の分散濃度はおよそ 1×10^{-5} mol/L、発光の量子収率として約5%が得られた。

4. ま と め

半導体超微粒子の表面状態を保ちつつ高い濃度でガラスマトリックス中に保持することで新しいタイプの蛍光体の作製を試みている。今回は、有機アルコキシシランを用いてバルク体のガラス蛍光体を作る場合について解説した。アミノ基を持つ場合は、超微粒子表面の界面活性剤と化学結合を作りながらガラス網目構造を生成するので超微粒子の凝集が防げる。さらにアミノ基はゾル-ゲル反応を促進する役目も果たし、短時間で質の良いガラスが作製できる。

謝 辞

この研究は、本文中にも述べたとおり NEDO のナノガラスプロジェクトの一環とし

て行われているものである。共同研究者の李春亮、安藤昌儀両博士に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M.G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463 (1997).
- 2) M. Y. Gao, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmuller and H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8369 (1998).
- 3) M. Nirmal, B. O. Dabousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Nature*, **383**, 802 (1996).
- 4) 村瀬ら, 特願 2001-007183.
- 5) 村瀬ら, 特願 2002-165155.
- 6) D. V. Talapin, A. L. Rogach, O. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Colloids and Surfaces A*, **202**, 145 (2002).