

## 特集 ナノガラスプロジェクトの成果と展望

### ～産総研関西センターの成果と展望～

## ①半導体ナノ粒子を分散した明るく発光するガラス蛍光体

独立行政法人 産業技術総合研究所 関西センター 光技術研究部門

安藤昌儀, 李春亮, 村瀬至生

### Highly luminescent glass incorporating semiconductor nanoparticles

Masanori Ando, Chunliang Li and Norio Murase

Photonics Research Institute, Kansai Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)

#### 1. はじめに

最近、ディスプレイの高輝度・高精細化や照明の省エネ化等への要望が高まり、そのため、高性能の蛍光体が求められている。また、生体関連物質に結合させ、その位置や移動を調べるためのプローブとしても、微小で良く光る安定な蛍光体が必要とされている。

これまで、ディスプレイ等に用いる蛍光体は、希土類イオンや遷移金属イオンをセラミックスにドーブしたものが、長年、研究開発され、実用化されている。安定性に優れる反面、短波長の励起光を必要とし、また、発光波長を細かく制御することは容易でない。また、禁制遷移であり発光の減衰時間が約1msと長いため輝度飽和が起こりやすい。一方、生体関連物質用の蛍光プローブとしては、従来、有機蛍光色素が用いられてきた。しかし、安定性はあまり高くなく、また、励起波長と発光波長が近接しており、発光波長を変えるには、異なる色素

と種々の波長の励起光を用いる必要がある。

このような背景の下で、ZnSe, CdTe等のII-VI族半導体のナノ粒子が、新規な高性能蛍光体として関心を集めている<sup>1-3)</sup>。これらのナノ粒子は、近年、溶液法による合成技術が進み、粒径が揃い、明るい蛍光を発するものが得られるようになった。組成制御による発光波長制御のみならず、粒径を変えると、量子サイズ効果によって発光波長を変化させることができる。さらに、励起光波長の選択自由度が高く、単一の励起光を用いて、種々の波長の発光が得られる。吸光係数は有機色素と同程度である。また、ナノ粒子の遷移は直接遷移型であり、発光の減衰時間は約10nsと、希土類イオンや遷移金属イオンよりも約5桁短いので、輝度飽和が起こりにくい。しかしながら、半導体ナノ粒子は、溶液中ではあまり安定ではなく、室温・大気中では、徐々に凝集・沈殿して発光しなくなる。

このため、我々は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「ナノテクノロジープログラム(ナノマテリアル・プロセス技術)ナノガラス技術」の中で、半導体ナノ粒子をガラス中に分散固定し、長期にわたり安定に発光

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1丁目8-31

TEL 072-751-9647

FAX 072-751-9637

E-mail: m-ando@aist.go.jp

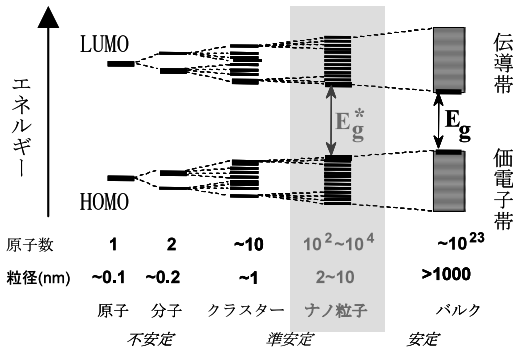


図1 半導体粒子の大きさとバンドギャップ (Eg) の関係

するガラス蛍光体の研究開発を行った<sup>1-3)</sup>。3色RGBを高輝度で発するナノ粒子を合成し、ゾル-ゲル法でガラス中に分散固定することによって、バルク、ビーズ、薄膜の各形態の蛍光体を作製したので、以下に紹介する。

## 2. 水溶液法による半導体ナノ粒子蛍光体の合成

II-VI族半導体のバンドギャップ (Eg) は、一般に、構成原子が重いほど狭くなるという一般則がある<sup>1-3)</sup>。粒径が2-10 nmのナノ粒子では、量子サイズ効果によりEgはバルクに比べて増大し、粒径の僅かな違いでEgが変化するので種々の蛍光色を示す (図1)<sup>1-3)</sup>。

半導体ナノ粒子の表面を、硫黄等を含む界面活性剤でコートすると、蛍光の発光効率が向上する。これは、コーティングにより、無輻射失活の原因となるナノ粒子表面の欠陥が減り、また、ナノ粒子の凝集が抑制され、ナノ粒子間の不完全な化学結合が少なくなるためと考えられている。ナノ粒子は有機溶液中<sup>4)</sup>あるいは水溶液中<sup>5)</sup>で合成する方法が知られているが、本研究では、温和な条件下で比較的簡便に、水分散性のナノ粒子を得られる水溶液法を用いた。II族元素のイオンと界面活性剤を溶解した水溶液中に、VI族元素のイオンを室温、不活性雰囲気下で反応させてII-VI族半導体のクラスターを生成した後、反応溶液を還流してナノ粒子を

得る。水分散性のナノ粒子は、ゾル-ゲル法によるガラス中への分散固定に適している。

### 2-1 青色発光を示す ZnSe ナノ粒子の合成

ZnSe ナノ粒子は、過塩素酸亜鉛、セレン化水素ガスと、界面活性剤としてチオグリコール酸 (TGA) またはチオグリセロール (TG) を用いて合成した。粒径 3 nm の ZnSe ナノ粒子の水溶液は、可視光照射下では無色透明に近く、紫外線照射下では青紫色の蛍光を発する<sup>6,7)</sup>。合成後の ZnSe ナノ粒子を、 $Zn^{2+}$ イオンと TGA を含む水溶液中に再分散して紫外線照射を行う後処理を行うと、水溶液の pH 等の最適化により発光効率は 35% 程度まで向上する<sup>8)</sup>。ZnSe ナノ粒子コアが ZnS シェルでコートされ、表面欠陥が減少して、発光効率が向上したと考えられる。発光ピーク波長は 410 nm 程度 (青紫色) であった。そこで、鮮明な青色に相当する波長 450 nm 以上へと、発光波長を長波長化するため、前述の一般則に基づき、ZnSe ナノ粒子に、重元素として Te または Cd を添加した。

ZnSe ナノ粒子の合成時に Te を加えると、発光ピークを、青色領域へ長波長化することができた。Se と等量程度の Te を加えて合成した、カドミウムを全く含まないナノ粒子は、後処理後、発光ピーク波長 450-460 nm、発光効率約 30% を示した。ZnSe に ZnTe が混入したナノ粒子コアが、ZnS シェルでコートされていると考えられる (図2)<sup>9)</sup>。また、ZnSe ナノ粒子の合成時、および/または、後処理に用いる水溶液中に Cd を添加する方法でも、30% 程度の発光効率を維持しながら、発光ピーク波長を、Cd を添加しない場合の 410 nm から、480 nm まで制御することができた<sup>9,10)</sup>。

### 2-2 緑色・赤色発光を示す CdTe ナノ粒子の合成

CdTe ナノ粒子は、過塩素酸カドミウム、テルル化水素ガス等と、界面活性剤として TGA

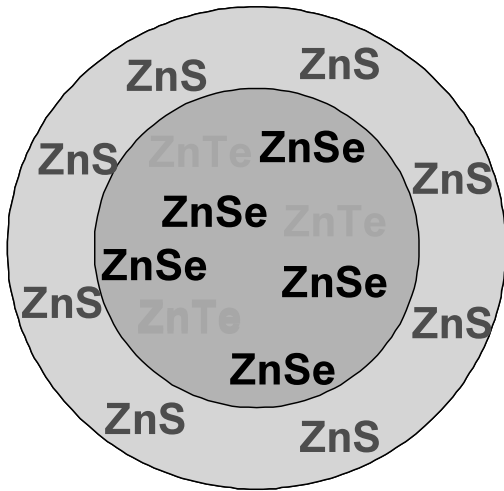


図2 ZnSe ナノ粒子の合成時に Te を添加し、後処理して得たカドミウムフリーの青色発光ナノ粒子の模式図

を用いて合成した。還流時間と共に粒径が増大し、蛍光が長波長シフトする。粒径が3-5 nm の CdTe ナノ粒子の水溶液は、可視光照射下では無色透明に近いが、紫外線照射下では、粒径の大小に応じて、赤色から緑色までの蛍光を発する。合成条件の最適化を進めた結果、TGA の量を従来よりも少なくすると、発光効率が大幅に向上することがわかった。その結果、赤色発光体で発光効率が65%を超える CdTe ナノ粒子が得られるようになった(図3)<sup>11,12)</sup>。

ナノ粒子の水分散液は、pH で蛍光強度が変わる<sup>13)</sup>。TGA でコートした CdTe ナノ粒子のゼータ電位測定から、酸性域では、TGA の酸解離定数 (pKa) を反映して TGA が電荷を失い、その結果、ナノ粒子が凝集しやすくなるために蛍光強度が低下することがわかった<sup>14)</sup>。

### 3. ゴルーゲル法による半導体ナノ粒子分散ガラス蛍光体の作製

#### 3-1 バルク状ガラス蛍光体の作製

本研究以前に、有機溶媒中で合成した CdSe ナノ粒子を、ゴルーゲル法でガラス中に分散固定する試みが報告されたが、水分散性でないナノ粒子が用いられていたため、ガラス中への分

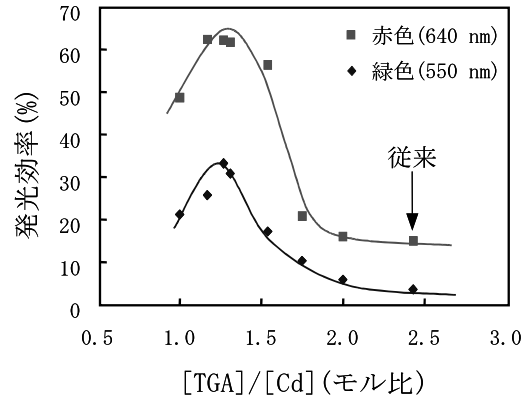


図3 CdTe ナノ粒子の発光効率と合成時に用いる界面活性剤の量の関係

散濃度を高めるには不利であり、また、生成物はゲル状であった<sup>15)</sup>。

我々は、半導体ナノ粒子を分散した水溶液を、有機アルコキシシランやアルコキシドの溶液に加えてゾルーゲル反応を進行させ、ナノ粒子を、高い分散濃度で固定したバルクガラスを得た<sup>11,16,17)</sup>。

青色発光ガラス蛍光体は、次のようにして作製した。ナノ粒子の凝集を抑えながらガラス中に分散固定するため、ナノ粒子をコートしている TGA に吸着しやすいアミノ基をもつ有機アルコキシシランである、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APS) を用いた。APS を、メタノールと水の混合溶媒に溶解し、加水分解を進めた後に、TGA を加えた青色発光ナノ粒子の水分散液を添加し、さらに加水分解を進行させてガラス化した。その結果、ナノ粒子のガラス中分散濃度を  $1 \times 10^{-4}$  mol/l まで高めたカドミウムフリーの青色発光ガラスが得られた。発光ピーク波長は 456 nm、発光効率は約 30% を維持した。また、ZnSe ナノ粒子の内部や外部にカドミウムを添加して発光波長を長波長化させたナノ粒子も、同様の分散濃度で、発光効率と発光波長を保ちつつ、ガラス中に分散できた。

緑色・赤色発光ガラス蛍光体は、TGA を加えた CdTe ナノ粒子の水分散液を、APS のメタノール・水混合溶液に添加し、ZnSe ナノ粒



図4 ナノ粒子分散ガラスを用いた多色発光表示

子分散ガラス作製時と同様の手順でゾルーゲル反応を進行させることにより得られた。ガラス中にはCdTe ナノ粒子を約  $1 \times 10^{-4}$  mol/l の濃度まで分散でき、発光波長はナノ粒子分散水溶液と同様であった。分散濃度が  $5 \times 10^{-5}$  mol/l 程度の場合、蛍光体ガラスの発光効率も赤色では41%、緑色で35%に達した<sup>11)</sup>。

これらバルク状のガラス蛍光体の発光効率は、例えば緑色や赤色発光ガラスの場合、作製6ヶ月後も30%以上を保ち、高い安定性を示した<sup>11,17)</sup>。また、溝を彫り込んだ基板に、ナノ粒子を加えたゾルーゲル反応溶液を流し込むと、常温・常圧の条件下で種々のパターンと色の蛍光を発するガラスが得られる(図4)。

### 3-2 ビーズ状ガラス蛍光体の作製

半導体ナノ粒子を分散したガラスビーズは、ガラスコートしない半導体ナノ粒子に比べて安定性が高いため、粉体状の蛍光体や、生体関連物質用プローブに用いる蛍光体として利点が多いと考えられる。ナノ粒子分散ガラスビーズは、いくつかの作製方法が知られている。

1個のZnSコートCdSeナノ粒子から出発し、粒子表面にガラス層を1層ずつ成長させ積層する方法<sup>18)</sup>が報告されているが、作製に手間がかかり、また、1個のガラスビーズは1個のナノ粒子しか含有できないので、ナノ粒子の分散濃度を高めるには適していない。発光効率は5-18%であった。また、ナノ粒子を含まないガラスビーズをコアとし、これを、ZnSコートCdSeナノ粒子とアルコキシドを含む溶液に

加えて、コアの表面にナノ粒子を分散したガラス層を形成させる方法<sup>19)</sup>も報告されている。ナノ粒子を含まないコアが大きな体積を占めるため、ガラスビーズ中のナノ粒子の分散濃度を高める上では不利である。発光効率は13%程度であった。

これらの方法に比べて、逆ミセル法を用いる方法は、比較的簡便に蛍光性ガラスビーズを得ることができ、ナノ粒子分散濃度を任意に制御し高濃度化する上で利点が多い。水分散性ナノ粒子を1個1個の逆ミセル中に取り込ませてから、ゾルーゲル法でガラス化するので、ナノ粒子同士の凝集を抑制しながらガラスビーズを作製できる。我々は、以下に示す作製方法を開発した。

第1の方法では、イオン性界面活性剤であるビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT)の逆ミセルを、疎水性有機溶媒イソオクタン中で生成させ、この溶液にナノ粒子分散水溶液を添加して、逆ミセルにナノ粒子を取り込ませる。その後、テトラエトキシシラン(TEOS)等のアルコキシドを加えて1-3日間攪拌し、ナノ粒子を分散したガラスビーズを得る<sup>20)</sup>。ガラスビーズの蛍光スペクトルは、ナノ粒子の水分散液と同様であった。しかし、ナノ粒子は粒径25nm程度のガラスビーズの表面付近に偏在していることが、電子顕微鏡観察で明らかになった。ガラスビーズの発光効率は5-10%程度であった。溶液を長時間攪拌してゾルーゲル反応を進行させる過程で、シリカの網目構造からナノ粒子が押し出されてガラスビーズの表面付近に固定され、また、ナノ粒子が劣化して発光効率があまり高くならなかったのではないかと考えられる。

このため、作製時間を短縮できる第2の方法を開発した。まず、部分的に加水分解したTEOSとナノ粒子を混合した水溶液を作る。この溶液を、疎水性有機溶媒シクロヘキサン中で生成させた、非イオン性界面活性剤Igepal CO-520の逆ミセル中に取り込ませる。TEOS

を追加し、さらに加水分解を進行させ、ガラスビーズを得る<sup>21)</sup>。逆ミセル中にナノ粒子を導入してから数時間でガラス化できるので、ナノ粒子を劣化させることなくガラスビーズ中に分散固定できる。その結果、CdTe ナノ粒子分散ガラスビーズでは、原料のナノ粒子水分散液と同様の蛍光スペクトルと高い発光効率（緑色で27%、赤色で65%）が得られた。ガラスビーズの粒径は、遠心分離やフィルタリングにより、 $20\text{ nm}^{-2}\mu\text{m}$  程度の範囲で分級・制御できる。CdTe ナノ粒子を分散したガラスビーズが溶液中で発光する様子、および、電子顕微鏡写真を図5に示す。粒径70-100 nmのガラスビーズの内部に、ナノ粒子（黒い点）が分散している。

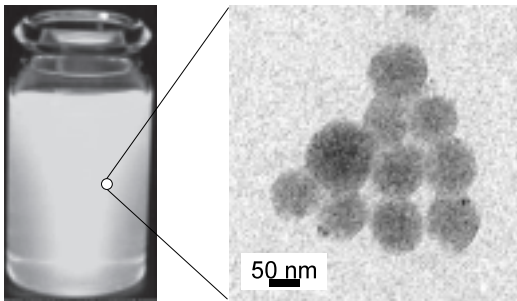


図5 緑色発光ナノ粒子分散ガラスビーズが溶液中で発光する様子（左）と電子顕微鏡写真（右）

### 3-3 薄膜状ガラス蛍光体の作製

ガラス蛍光体の均一な薄膜を作製する技術は、各種デバイスへの応用上、重要である。我々は、自己配置（Layer-by-layer (LbL)）法により、半導体ナノ粒子を高濃度で分散したガラス薄膜を作製した<sup>22)</sup>。APSまたは3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（MPS）をコートしたガラス基板を用いる。この基板を、ナノ粒子の水分散液、および、APSまたはMPSのトルエン溶液に交互に浸漬・乾燥することにより、ナノ粒子層とガラス層が交互に積層した薄膜蛍光体を得た（図6）<sup>22)</sup>。薄膜中のナノ粒子の分散濃度は、0.01 mol/l と非常に高い。これは、濃度消光が起こる直前の濃度に相当する。CdTe ナノ粒子を分散したガラス薄膜の発光効率は、赤色蛍光体で約24%であった。緑色発光CdTe ナノ粒子や青色発光ZnSe ナノ粒子を分散したガラス薄膜も作製することができた。また、平面状の基板だけでなく、曲面状の基板にもガラス薄膜を形成可能である。

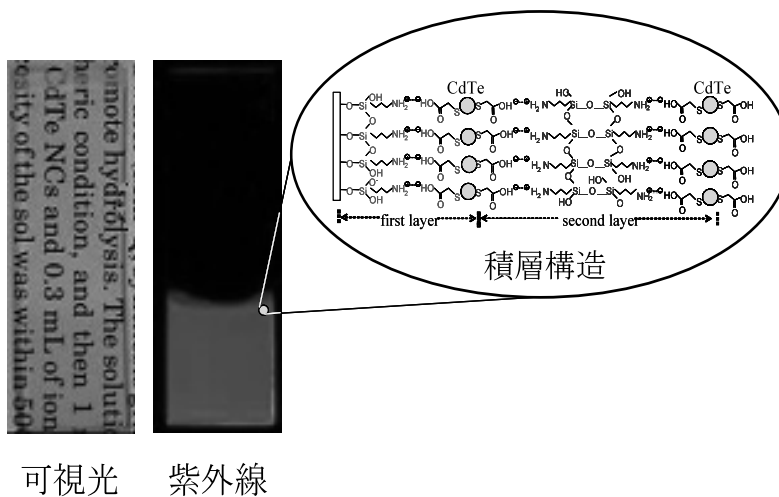


図6 LbL法で作製した、赤色発光ナノ粒子を高濃度で分散したガラス薄膜（厚さ50 nm）の発光と積層構造の模式図

## 4. おわりに

水溶液法により、高発光効率でRGBの蛍光を発するII-VI族半導体ナノ粒子を合成した。カドミウムフリーで青色発光を示すZnSeナノ粒子、および、緑色・赤色の発光を示すCdTeナノ粒子は、いずれもゾル-ゲル法でガラス中に分散固定でき、安定な蛍光体を作製することができた。バルクガラスおよびガラスビーズにおいて、高発光効率を得られた。さらに、高分散濃度のガラス薄膜の作製が可能であった。これらのナノ粒子分散ガラス蛍光体は、単一波長の励起光で種々の発光色が得られ、輝度飽和が起こりにくい等、多くの利点を有しているので、幅広い応用展開が期待される。

## 参考文献

- 1) 村瀬至生, NEW GLASS, 17(4), 36 (2002).
- 2) 安藤昌儀, 李春亮, 村瀬至生, 月刊ディスプレイ, 10(8), 67 (2004).
- 3) 村瀬至生, 平尾一之, 粉体工学会誌, 42(11), 790 (2005).
- 4) B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi et al., J. Phys. Chem. B, 101, 9463 (1997).
- 5) A. L. Rogach, H. Weller et al., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 100, 1772 (1996).
- 6) N. Murase, M. Y. Gao, N. Gaponik, T. Yazawa and J. Feldmann, Int. J. Mod. Phys. B, 15, 3881 (2001).
- 7) N. Murase and M. Y. Gao, Mater. Lett., 58, 3898 (2004).
- 8) 西川和宏, 李春亮, 榎本博行, 村瀬至生, 日本セラミックス協会 2005 年年会講演予稿集, p.98 (2E02) (2005).
- 9) 安藤昌儀, 李春亮, 村瀬至生, 西井準治, 産業技術総合研究所公式ホームページ ([http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr\\_2006/pr\\_20060220/pr\\_20060220.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr_2006/pr_20060220/pr_20060220.html)) (2006年2月20日プレスリリース).
- 10) 西川和宏, 李春亮, 安藤昌儀, 榎本博行, 村瀬至生, 日本セラミックス協会 2006 年年会講演予稿集, p.283 (3F21) (2006).
- 11) C. L. Li and N. Murase, Langmuir, 20, 1 (2004).
- 12) C. L. Li and N. Murase, Chem. Lett., 34, 92 (2005).
- 13) M. Y. Gao, H. Weller et al., J. Phys. Chem. B, 102, 8360 (1998).
- 14) M. Ando, C. L. Li and N. Murase, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 789, 123 (2004).
- 15) S. T. Selvan, P. Mulvaney et al., Adv. Mater., 13, 985 (2001).
- 16) C. L. Li, M. Ando and N. Murase, Phys. Status Solidi C, 0, 1250 (2003).
- 17) C. L. Li, M. Ando and N. Murase: J. Non-Cryst. Solids, 342, 32-38 (2004).
- 18) D. Gerion, A. P. Alivisatos et al., J. Phys. Chem. B, 105, 8861 (2001).
- 19) Y. Chan, M. G. Bawendi et al., Adv. Mater., 16, 2092 (2004).
- 20) S. T. Selvan, C. L. Li, M. Ando and N. Murase, Chem. Lett., 33, 434 (2004).
- 21) 楊萍, 安藤昌儀, 村瀬至生, 日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム講演予稿集, p.200 (1G05) (2005).
- 22) P. Yang, C. L. Li and N. Murase, Langmuir, 21, 8913 (2005).