

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：李 春亮 印 / 署名
2. 養成カリキュラム名： 高輝度発光する半導体超微粒子分散ガラスの作製

3. 養成カリキュラムの達成状況

本研究・研修は新しいタイプの蛍光体作製をめざして、半導体超微粒子をゾル-ゲル法でガラス中に安定に保持することを目的としている。具体的には半導体超微粒子の作製技術と半導体超微粒子分散ガラスの作製技術の確立のため、カリキュラムの実施要項に従い、今年度では(1)溶液法による発光する半導体超微粒子の作製、(2)半導体超微粒子分散したガラスの作製、(3)超微粒子のガラス中での分散状態の評価に関する研究業務を行った。その結果、明るく輝く超微粒子分散ガラスが作製できた。発光効率は40%を超え、我々の知る限りでは固体の超微粒子分散材料として世界最高の値である。

4. 成果 (A4版3枚程度)

蛍光体は照明やディスプレイに用いられ、日常生活にとって不可欠のものである。近年の、ディスプレイや照明光源の高輝度、省エネルギー化の流れの中で、より明るい蛍光体の出現が望まれている。一方で、最近のコロイド化学の進歩により、高い発光効率の半導体超微粒子の作製が可能になった。

半導体をバルクからどんどん小さくしていくと、バンドギャップが広がり、今まで赤外領域でしか発光しなかったものでも可視領域での発光が可能になる。これは、量子サイズ効果と呼ばれ、その様子を図1に模式的に示す。超微粒子と呼ばれるのはこのうちで直径2-10ナノメートル、クラスターよりも大きくて構成原子数にして 10^2-10^4 個ぐらいの粒子である。半導体超微粒子の蛍光波長は、超微粒子のバンドギャップによって決まるので、量子サイズ効果を利用すれば、同一組成の超微粒子であっても、サイズによって発光波長を制御することができる。II-VI族半導体はイオン性が強く、光学的には直接遷移でバンドギャップが広い。また、構成元素が軽くなるにつれバンドギャップが広くなるという法則がある。

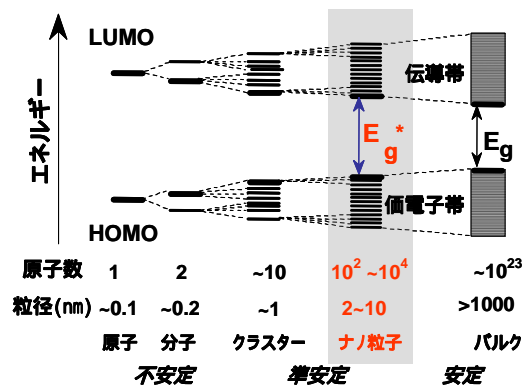


図1. 半導体粒子の大きさとバンドギャップの関係

しかし、一般に粒径が小さくなると、それに反比例して体積あたりの表面積が増えてゆく。超微粒子は表面積の割合が大きく、表面の化学状態が発光特性に大きな影響を与える。通常では超微粒子の表面には多くの欠

陥が存在しており、励起された電子の無輻射失活を招き、蛍光の発光効率が下がったり、より幅の広い発光が長波長側に現れたりする。また超微粒子は表面エネルギーも高いため、容易に凝集して大きな粒径のものになる。そのため、硫黄やリンの化合物など特定の化合物を界面活性剤として用いることで、超微粒子の表面欠陥を取り除いて不活性すると、超微粒子はバンドギャップのエネルギーに相当する波長の蛍光を発光することができる。このように表面を不活性化した超微粒子は発光寿命が 10 ナノ秒と、従来の蛍光体よりも 5 桁短く、発光効率も場合によっては数十%と大きく、このため非常に明るい発光を示す。このため、超微粒子は粒子 1 個 1 個からの発光を別々に取り出して分光できる。また、励起波長に依らずにほぼ一定の発光効率を示し、粒径を変えることで細かく発光色調が制御できるなど、今までの蛍光体にはない特徴がある。

我々は応用上の目的から、水溶液法を用いた半導体超微粒子の合成に着目した。水溶液法は、II 族の金属イオンの水溶液に、硫黄やリンを含む界面活性剤を加えて、不活性雰囲気中で VI 族元素と反応させるものである。半導体の超微粒子は反応後の溶液を還流することで成長させ、還流時間の長さによって粒径を制御する。テルル化カドミウム (CdTe) はこの方法で作られる代表的な超微粒子であり、その作製方法を図 2 に示す。還流中のテルル化カドミウム超微粒子のスペクトルと超微粒子の模式図は図 3 に示す。蛍光スペクトルを取りながら所望の粒径の超微粒子の発光波長が得られた段階で溶液を取り出すと、粒径の揃った超微粒子分散溶液が得られる。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、界面活性剤チオグリコール酸 (TGA) のカルボキシル基が水溶液側に向けて安定化しているということが確かめられた。我々は作製過程を改善し続けており、現在では有機金属法と同等の 40% 以上の高い発光効率を発光する超微粒子が作製できるようになった。

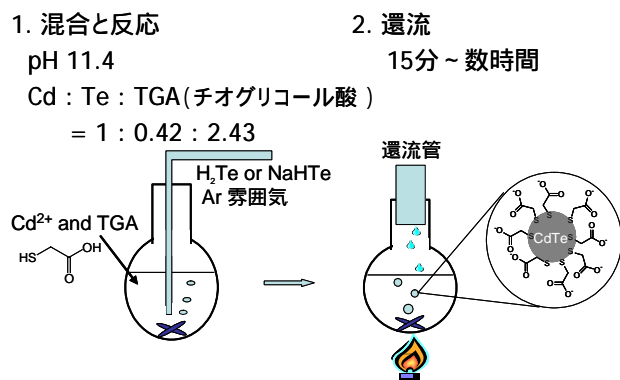


図 2 水分散性半導体超微粒子の作製方法

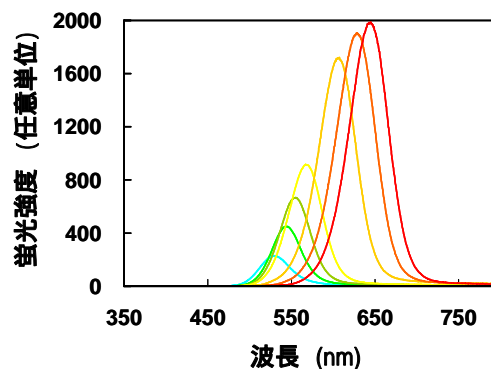


図 3 . テルル化カドミウム超微粒子の蛍光スペクトル

しかし、テルル化カドミウムはバルクでのバンドギャップが狭いため、青色領域の発光を得るためには、粒径を 2 ナノメートル程度まで小さくしなければならず、表面欠陥の影響で発光効率は著しく低下してしまう。そこで、同様の作製方法を用いて、バンドギャップが広いセレン化亜鉛 (ZnSe) の超微粒子が作製した。図 4 には実際に合成した超微粒子溶液の外観と発光の様子を示す。

このように水溶液法で合成した II-VI 族超微粒子は今までの蛍光体にはない特性を持つが、分散液のままでは発光材料として工学的に応用するのは難しい。なぜなら、水溶液中で作製した超微粒子は不安定で、ブラウン運動により超微粒子同士で凝集が起こるからである。超微粒子は空気中では通常 2 週間程度で沈殿して光らなくなる。

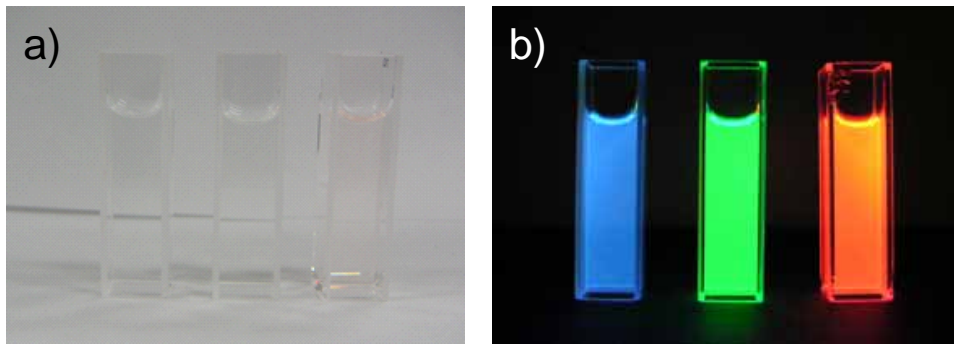


図4 . 水溶液中で作製した半導体超微粒子。(a)可視光照射下における外観。(b) 紫外線 365 ナノメートルを照射した場合の発光。左からセレン化亜鉛による青色、テルル化カドミウムによる緑色と赤色の発光

実用化のために、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して、超微粒子を安定なマトリックスに保持する研究を進めている。この研究では、これまでアメリカの MIT の Bawendi のグループが有機溶媒中に作製したセレン化カドミウム超微粒子をポリマーに安定化することに成功した。また、Mulvany のグループは同じセレン化カドミウムの超微粒子をガラスに閉じこめたと報告しているが、ゲル状のものしか得られていない。ガラス材料は、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り、超微粒子を安定化するためには最も適切なマトリックスと考えられる。

そこで我々は、水溶液中で作製したテルル化カドミウム超微粒子を使い、ゾル - ゲル法によってガラス中に分散し、高い発光効率を持つガラス蛍光体を作製した。これは、まずアルコキシドを加水分解させ、さらにテルル化カドミウム超微粒子の分散水溶液を添加してゾル - ゲル反応を行うことで、超微粒子分散したガラスを作製する方法である。超微粒子の凝集と表面劣化を防ぐために、超微粒子の表面についている界面活性剤と親和性のよいものを利用することが重要なポイントである。また、ゾル - ゲルの作製過程を最適化することによって、できたガラスは水溶液中の超微粒子と近い蛍光特性を示した。得られたガラス中の超微粒子の濃度は 1×10^{-5} モル/リットル、発光効率は約 40% 前後の高い値を示す。作製したガラス蛍光体のスペクトルと写真を図 4 , 5 に示す。ガラス中に閉じこめた超微粒子は水溶液中と比べ、高い安定性を示し、数ヶ月後もほとんど発光効率の劣化が見られない。また、常温において超微粒子を混合したガラス前駆体溶液を各種ガラス基板に流し込んで固めると、超微粒子分散ガラスはガラス基板と密着し、図 5 に示すように形状が自由なガラス蛍光体を作製することができる。さらに、粒径を細かく制御した他の超微粒子を使用すれば、色調を精密に調整した蛍光ガラスが作製できる。このため、新しいタイプの蛍光体として、より薄くて便利な照明やディスプレイへの応用につながるものと期待される。

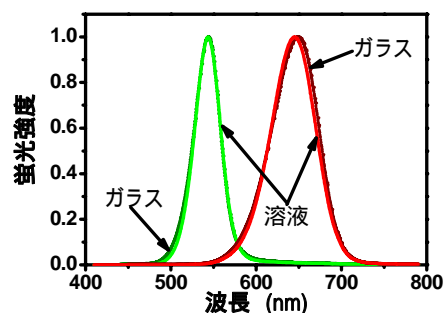


図4 . 水溶液中およびガラス中のテルル化カドミウム超微粒子の蛍光スペクトル



図5 . ソルゲル法で作製したテルル化カドミウム超微粒子分散ガラスの発光
〔下の模様はガラス基板に流しこみ固めて作製したものである〕

5 . 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。コピーを添付。)

1. C.L. Li, M. Ando and N. Murase, “Fabrication of Highly Luminescent Glass Incorporating with CdTe Nanocrystals by Using Silane Coupling Agents”, *Phys. Stat. Sol. C*, **0**, 1250 (2003)
2. 李 春亮、安藤 昌儀、村瀬 至生, “ソルゲル法によるナノ粒子分散蛍光ガラスの作製”, *マテリアルインテグレーション*, **16 (8)**, 1 (2003).
3. 安藤 昌儀、李 春亮、村瀬 至生, “半導体ナノ粒子の作製と蛍光ガラスへの応用”, *鉱山*, **56 (9)**, 12 (2003).
4. C.L. Li and N. Murase, “Synthesis of Highly Luminescent Glasses Incorporating CdTe Nanocrystals through Sol-Gel Processing”, *Langmuir*, **20**, 1 (2004).
5. S.T. Selvan, C.L. Li, M. Ando, and N. Murase, “Formation of Luminescent CdTe-Silica Nanoparticles through an Inverse Microemulsion Technique”, *Chem. Lett*, **33**, 434 (2004)

(2) 口頭発表 (発表済を対象。予稿集のコピーを添付。)

1. 李 春亮、安藤 昌儀、村瀬 至生, ナノガラス蛍光体の作製と評価, 平成 15 年度 支部連合学術講演会, Sep. 5, 2003
2. C.L. Li and N. Murase, “Stabilization of emitting CdTe nanocrystals in glass matrices without deterioration of the surface by the a novel sol-gel process”, *The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies Incorporating the 16th Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan*, Sep. 29-Oct. 2, 2003
3. C.L. Li, M.Ando and N. Murase, “Encapsulation of CdTe Semiconductor Nanocrystals in Glass Matrix by a Sol-Gel Process”, *Photonics West 2004*, Jan. 26-30, 2004

(3) 特許等

1 件