シリカ表面修飾によるドーブ型 ナノクリスタルの高発光効率化

Enhancement of Photoluminescent Efficiency of Doped Nanocrystals by Surface Modification of Silica

1963年生。1992年慶應義塾大学大学院理工学研究科応用化学専攻工学博士。1993年米国Vanderbilt大学訪問研究員。1999年フランスE.S.P.C.I. (パリ工業物理化学高等専門大学)訪問研究員。現在、慶應義塾大学助教授。

磯部 徹彦
Tetsuhiko Isobe

◀キーワード：ナノクリスタル，ナノ蛍光体，表面修飾，半導体， ZnS:Mn^{2+}

1. はじめに

ドーブ型半導体蛍光体の発光には、ドーブした発光イオンの電子のエネルギー準位間で直接励起して発光させる機構（直接遷移）と、価電子帯と伝導帯とのエネルギーバンド間で励起し、続いてドーブした発光イオンへエネルギー移動することによって発光させる機構（間接遷移）とがある。後者の機構において、II-VIB族ドーブ型半導体蛍光体の粒子半径をエキシトンボーア半径以下のナノサイズまで小さくすると、その発光効率が従来のバルク蛍光体よりも向上することが明らかにされている¹⁾²⁾。この主因として、ナノ蛍光体に適当な表面修飾を施すと、表面発光カラーが『キャッピング』されることと、励起によって生成したエキシトン（電子-正孔対）が狭いナノ空間に閉じ込められて安定化する『量子閉じ込め効果』が発現することがあげられる。これより、励起エネルギーを発光イオンに効率よく供給できるのである。さらに、筆者の研究室では特有の官能基を有する分子で表面修飾すると、『新しいエネルギー移動過程』が発現して発光効率が向上できることを見出した³⁾⁻⁹⁾。また、ナノ蛍光体では、粒子サイズに応じて価電子帯と伝導帯とのバンドギャップエネルギーが変化することを利用して、粒径制御により最適な励起波長を設計できる。さらに、このナノ蛍光体では温度消光が起りにくいことがわかっている¹⁰⁾。以上のような特性を有するナノ蛍光体を創製するには、表面修飾が必要不可欠である。このため、ナノ蛍光体は、従来の固相法やドライプロセスではなく、『コロイド化学的な手法を利用した液相法』によって合成することが望ましいと考えられる。

ナノ蛍光体はナノクリスタル、量子ドット、ナノクラスター、ナノ粒子と記述されている。とりわけ、単一粒子が単一の単結晶ドメインを有するときにはナノクリスタルと呼ぶケースが多い。これまでのII-VIB族ドーブ型ナノクリスタルに関する研究では ZnS 、 CdS 、 ZnSe などを母材として Mn^{2+} のような遷移金属イオンおよび Eu^{3+} や Tb^{3+} のような希土類イオンをドーブした系が研究対象とされている。 ZnS:Mn^{2+} に関しては、米国のBhargavaら¹⁾の研究発表が発端となり、最近ではオランダのMeijerinkら¹¹⁾⁻¹⁴⁾や米国のChenら¹⁵⁾⁻¹⁹⁾の海外の研究グループが一連の取り組みを進めている。また、中国²⁰⁾やインド²¹⁾でも同研究に関する積極的な取り組み

がある。

上述のようにナノクリスタルの発光特性を向上させるには表面修飾が必須である。筆者らの研究グループではカルボキシル基やリン酸基に着目して発光効率が向上するメカニズムに関して調べ、すでにその成果を紹介した³⁾⁻⁶⁾。これまでのほとんどの内外の研究報告では、表面修飾剤に有機物が使用されてきた。しかし、電子線による励起では有機物の表面修飾層が劣化して、ナノ蛍光体の特性を十分に発揮できない。このため、電子線に対して耐久性のある無機物による表面修飾が必要とされている。透明でエキシトンを閉じ込められる絶縁性無機物材料の候補のひとつとしてシリカがあげられる。 ZnS ナノクリスタル/ SiO_2 系²²⁾²³⁾や ZnS:Mn^{2+} ナノクリスタル/ SiO_2 系²⁴⁾²⁵⁾の研究はまだわずかである。例えば、内田らによって、シリカゾル溶液中で ZnS:Mn^{2+} ナノクリスタルを合成し、pHや保存時の発光強度変化を調べた程度に留まっている²⁴⁾。一方、ソニーの井原らによって、 ZnS:Re ($\text{Re}=\text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+})ナノクリスタルと SiO_2 ゾルとを混合して複合化し、バルク蛍光体よりもよく光る蛍光体を得たという報告がある²⁶⁾。本稿では、筆者らが進めている ZnS:Mn^{2+} ナノクリスタルに SiO_2 を制御して被覆する合成法の取り組みと発光特性に関して最新の結果を紹介する。

2. その場表面修飾共沈法

図1は、表面修飾剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPS)、および分散安定化剤としてクエン酸ナトリウムが共存する反応場を利用して、共沈法によって $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ ハイブリッドを合成する概念図である。同法ではナノクリスタル同士が直接接触せず、かつ、ナノクリスタル表面にシリケートガラスの核生成サイトを有する ZnS:Mn^{2+} ナノクリスタルを合成し、続いてクエン酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を添加して SiO_2 層を成長させる²⁷⁾²⁸⁾。筆者らはこの手法を『その場表面修飾共沈法』と呼んでいる。同法はMulvaneyやLiz-Marzanによって開発され、 Au/SiO_2 や CdS/SiO_2 が合成されている²⁹⁾⁻³¹⁾。筆者らは彼らの方法に多少修正を加えている。また、 ZnS の溶解度積は 2.00×10^{-25} であるのに対し、 MnS の溶解度積は 3.00×10^{-14} であることや、 Mn^{2+} は錯形成しやすいことにも注意を要する。

図2(d), (e)に示すように、MPSとクエン酸ナトリウム

図1 その場表面修飾共沈法による $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ の生成機構の概念図

図2 コロイド溶液の分散状態の様子

(a)無添加, (b)クエン酸ナトリウム添加, (c) MPS 添加, (d)クエン酸ナトリウム+MPS 添加, (e)クエン酸ナトリウム+MPS+クエン酸ナトリウム添加

が共存する反応場で合成した $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{MPS}$ および $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ のコロイド水溶液は、合成後数週間以上、安定な分散状態が保持された。一方、合成時に MPS のみを加えた試料は2日間以内 (図2(c)) に、クエン酸ナトリウムのみを加えた試料 (図2(b)) は合成直後に、添加剤を2種類とも加えなかった試料 (図2(a)) も合成直後に粒子が沈降した。

透過型電子顕微鏡で $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ の複合形態を観察したところ、シングルコア/シェル粒子 (図3(a)) が合一してマルチコア/シェル粒子 (図3(b)) が形成されたと考えられる様子が見られた。合成された ZnS:Mn^{2+} は単一粒子が単一の単結晶ドメインを有するウルツ鉱型ナノクリスタルであり、その直径は2~5 nm である。

図4 (実線) に示すように、 SiO_2 被覆 ZnS:Mn^{2+} ナノクリスタルでは、 ZnS のバンドギャップに相当する光で励起すると580nm に発光が観測された。その励起ピーク

(a) シングルコア/シェル

(b) マルチコア/シェル

図3 $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ の透過型電子顕微鏡写真

図4 ZnS:Mn²⁺/SiO₂コロイド溶液 (実線) および粉末 (破線) のフォトルミネッセンススペクトル

図5 ZnS:Mn²⁺の各コロイド溶液にUV照射した時の波長310nmのZnSバンド間吸収の時間変化
(a)クエン酸ナトリウム添加, (b) MPS 添加, (c)クエン酸ナトリウム+MPS 添加, (d)クエン酸ナトリウム+MPS+ケイ酸ナトリウム添加

波長は310nm付近であり、バルクの励起ピークに比較して約40nmも短い。また、コロイド溶液を粉末にしても同様のブルーシフトが保持された(図4(破線))。これより、SiO₂被覆によってナノクリスタル同士が直接接触せず、量子閉じ込め効果が維持されることが確認された。

ZnSではバンドギャップに相当する光吸収の結果、

図6 ZnS:Mn²⁺/MPSコロイド溶液を加熱熟成したときの発光強度増大の様子

$\text{ZnS} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{S} \downarrow + 2\text{e}^-$ という酸化反応によってSの析出とZn²⁺の溶出が起こったり、酸素と反応するとSO₄²⁻が生成したりする。このような光溶解(酸化)反応は比表面積が大きいナノ粒子では顕著になる。したがって、同反応を利用すると、SiO₂による被覆の程度を定量的に評価できる。図5はXeランプでUV光を照射して、ZnSのバンドギャップに相当する波長310nmの吸光度の変化を観測した結果である。これより、クエン酸ナトリウムまたはMPSを添加した試料では、ZnSが光溶解して吸光度が低下するのに対し、両者を添加した試料やケイ酸ナトリウムをさらに添加した試料ではZnSの吸光度の変化があまり見られず、MPSやSiO₂がZnS:Mn²⁺表面をほぼ完全に被覆したことがわかる。

その場表面修飾共沈法において、ZnS:Mn²⁺/MPSコロイド溶液にケイ酸ナトリウムを添加する前に加熱熟成すると発光強度が増大する現象を最近見出した³²⁾。図6にその一例を示す。発光強度が指数関数的に加熱熟成時間とともに増大した。この原因として、加熱熟成に伴ってMn²⁺のZnS中へ固溶が促進することがわかっているが、現在なお検討中である。

3. 逆ミセル法

親油性溶媒に少量の極性溶媒と適当な界面活性剤を添加すると、極性溶媒の液滴の周囲に界面活性剤が集合した『逆ミセル』という集合体が形成される。そのサイズはナノメートルスケールで制御でき、かつ、逆ミセル同士が会合・解離を繰り返す際に極性溶媒の液滴間で物質移動が起こる。このような逆ミセルをナノ反応場として利用すると、ドーピング型半導体ナノ蛍光体を合成できる³⁴⁾⁷⁾。

図7に示すように、逆ミセル法を応用するとZnS:Mn²⁺ナノクリスタルを合成し、続いてナノサイズのSiO₂被覆層を形成できる。実際に、ZnS:Mn²⁺ナノクリス

図7 逆ミセル法による $ZnS:Mn^{2+}/SiO_2$ コアシェルナノ蛍光体の生成機構の概念図

親油性溶媒としてn-ヘプタン，親水性溶媒として水，界面活性剤とビス（2-エチルヘキシル）スルホはく酸ナトリウム（AOT）を用いた例である

タルコロイド溶液にテトラエトキシシラン（TEOS）とアンモニア水を適量添加することにより，数平均粒径 $20.4 \pm 4.2 nm$ の単分散 $ZnS:Mn^{2+}/SiO_2$ コアシェル粒子が得られている³³⁾。 SiO_2 被覆によって波長580nmの Mn^{2+} によるフォトルミネッセンス（PL）強度も増加した（図8）。これは量子閉じ込め効果と表面欠陥のキャッピングに起因すると考えられる（図9）。

4. おわりに

ナノクリスタル蛍光体にはいくつかの応用が考えられる。ナノクリスタルは表示用ディスプレイ用蛍光体としてはまだ課題が多い。一方，LED と組み合わせた照明用蛍光体としての応用はこれまでの基礎研究の成果を活用できるように思われる。また，光で劣化しやすい有機色素を耐久性の高い無機ナノ蛍光体へ置き換えることは非常に大きなメリットがある。

本稿ではドーピング型ナノクリスタルに関して紹介したが，ドーピングをしないで母材のバンド間で発光させるナノクリスタルの研究も活発である³⁴⁾。MIT の Bawendi らは，赤色発光する CdSe ナノクリスタルと青色発光する GaN の LED との組み合わせによって白色発光デバイスを試作している³⁵⁾。バイオ分野では，Nie らがサイズの異なる CdSe ナノクリスタルで任意の波長での可視発光

(a) $ZnS:Mn^{2+}$ ナノクリスタル

(b) $ZnS:Mn^{2+}/SiO_2$ コアシェルナノ粒子

図8 逆ミセル法によって合成した透過型電子顕微鏡写真

図9 逆ミセル法によって合成した(a) $ZnS:Mn^{2+}$ ナノクリスタルおよび(b) $ZnS:Mn^{2+}/SiO_2$ コアシェルナノ粒子のコロイド溶液のフォトルミネッセンススペクトル

を実現し、オプティカルコードを利用した新しい蛍光プローブを開発した³⁶⁾。このように米国ではナノクリスタルに関する研究が日本よりも積極的に行われている。そして、2001年7月に Nature Biotechnology という雑誌で、また同年12月に MRS (Materials Research Society) 会誌でナノクリスタルの特集が組まれている。しかし、米国では上記のようにバンド間発光を用いた CdSe などが主な研究対象とされている。一方、筆者らは、1995年の研究開始当初から本稿で紹介した ZnS のような環境問題を引き起こさない材料系での研究を進めてきた。今後は産学連携での研究が日本のナノクリスタルに関する研究を加速し、世界をリードするために必要であると思われる。

本研究は慶應義塾大学大学院の高橋隼人君、服部靖君、同大学の澤田直樹君による共同の研究成果です。また、本研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)(No. 14550678)、旭硝子財団および双葉電子記念財団からの研究助成金による支援を受けております。心から感謝致します。

参考文献

- (1) Bhargava, R.N., Gallagher, D., Hong X. and Nurmikko, A.: "Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS", Phys. Rev. Lett., 72-3, pp.416-419 (1994).
- (2) Bhargava, R.N.: "Doped Nanocrystalline Materials-Physics and Applications", J. Lumin., 70, pp.85-94 (1996).
- (3) 磯部徹彦: 逆ミセル反応場を用いた ZnS: Mn²⁺ ナノクリスタルの合成と発光特性, 第290回蛍光体同学会講演予稿, pp.9-16 (2001).
- (4) 磯部徹彦: 蛍光体材料のナノサイズ化による発光の高量子効率化, 応用物理, 70-9, pp.1087-1091 (2001).
- (5) 磯部徹彦: 有機/無機複合型 ZnS: Mn ナノクリスタル蛍光体の発光機構と局所構造解析, 表面科学, 22-5, pp.315-322 (2001).
- (6) 磯部徹彦: ドープ型半導体ナノクリスタル蛍光体材料の開発と展望, 機能材料, 19-2, pp.17-25 (1999).
- (7) Kubo, T., Isobe, T. and Senna, M.: "Enhancement of Photoluminescence of ZnS:Mn Nanocrystals Modified by Surfactants with Phosphate or Carboxyl Groups via a Reverse Micelle Method", J. Lumin., 99, pp.39-45 (2002).
- (8) Konishi, M., Isobe, T. and Senna, M.: "Enhancement of photoluminescence of ZnS:Mn Nanocrystals by Hybridizing with Polymerized Acrylic Acid", J. Lumin., 93, pp.1-8 (2001).
- (9) Igarashi, T., Ihara, M., Kusunoki, T., Ohno, K., Isobe, T. and Senna, M.: "Characterization of Mn²⁺ Coordination States in ZnS Nanocrystal by EPR Spectroscopy and Related Photoluminescence Properties", J. Nanoparticle Res., 3, pp. 51-56 (2001).
- (10) Tanaka, M. and Masumoto, Y.: "Very Weak Temperature Quenching in Orange Luminescence of ZnS:Mn²⁺ Nanocrystals in Polymers", Chem. Phys. Lett., 324, pp.249-254 (2000).
- (11) Bol, A.A. and Meijerink, A.: "Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. 1. Surface Passivation and Mn²⁺ Concentration", J. Phys. Chem. B, 105, pp.10197-10202 (2001).
- (12) Bol, A.A. and Meijerink, A.: "Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. 2. Enhancement by UV Irradiation", J. Phys. Chem. B, 105, pp.10203-10209 (2001).
- (13) Bol, A.A. and Meijerink, A.: "Long-lived Mn²⁺ Emission in Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺", Phys. Rev. B, 58-24, pp. R15997-R16000 (1998).
- (14) Suyver, J.F., Meijerink, A. and Kelly, J.J.: "Application of ZnS:Mn²⁺ Nanocrystals", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 676, Y. 3.8.1-Y.3.8.6 (2001).
- (15) Chen, W., Su, F., Li, G., Malm, J.O. and Bovin, J.O.: "Temperature and Pressure Dependence of the Mn²⁺ and Donor-Acceptor Emission in ZnS:Mn²⁺ Nanoparticles", J. Appl. Phys., 92-4, pp. 1950-1955 (2002).
- (16) Chen, W., Joly, A.G. and Zhang, J.Z.: "Up-conversion Luminescence of Mn²⁺ in ZnS:Mn²⁺ Nanoparticles", Phys. Rev. B, 64, pp. 041202-1-041202-4 (2001).
- (17) Chen, W., Malm, J.O., Wallenberg, R., Bovin, J.O., Zwiller, V. and Kotov, N.A.: "Crystal Field, Phonon Coupling and Emission Shift of Mn²⁺ in ZnS:Mn Nanoparticles", J. Appl. Phys., 89-2, pp.1120-1129 (2001).
- (18) Chen, W., Samynaiken, R. and Huang, Y.: "Luminescence Enhancement of ZnS:Mn Nanoclusters in Zeolite", J. Appl. Phys., 88-9, pp. 5188-5193 (2000).
- (19) Chen, W., Li, G., Malm, J.O., Huang, Y., Wallenberg, R., Han, H., Wang, Z. and Bovin, J.O.: "Pressure Dependence of Mn²⁺ Fluorescence in ZnS:Mn²⁺ Nanoparticles", J. Lumin., 91, pp. 139-145 (2000).
- (20) Pingbo, X., Weiping, Z., Min, Y., Houtong, C., Weiwei, Z., Liren, L. and Shangda, X.: "Photoluminescence Properties of Surface-Modified Nanocrystalline ZnS:Mn", J. Colloid Interface Sci., 229, pp.534-539 (2000).
- (21) Behboudnia, M. and Sen, P.: "Systematics in the Nanoparticle band gap of ZnS and ZnS_{1-x}M_xS (M=Mn, Fe, Ni) for Various Dopant Concentration", Phys. Rev. B, 63, pp.035316-1-035316-5 (2001).
- (22) Mohamed, E.K.H., Xu, L., Chen, K.J., Ma, Y., Zhang, Y., Li, M. H. and Huang, X.F.: "Improved Luminescence Properties and Thermal Stability of ZnS Quantum Dots by Organic and Inorganic Passivation", Chin. Phys. Lett. 19-7, pp.967-969 (2002).
- (23) Chung, J., Lee, S. and Jang, D.J.: "ZnS Nanoparticle Treatment to Enhance its Luminescence, Shape and Stability", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 377, pp.85-88 (2002).
- (24) 内田佳邦, 小泉朋, 松井和則: 水溶液中およびゾル-ゲルガラス中における ZnS:Mn²⁺ ナノ粒子の発光特性, 日化, No.8, pp.535-539 (2000).
- (25) Bhattacharjee, B., Ganguli, D., Iakoubovskii, K., Stesmans, A. and Chaudhuri, S.: "Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived ZnS:Mn²⁺ Nanocrystallites Embedded in a Silica Matrix", Bull. Mater. Sci. 25-3, pp.175-180 (2002).
- (26) Ihara, M., Igarashi, T., Kusunoki, T. and Ohno, K.: "Cathodoluminescence and Photoluminescence of Nanocrystal Phosphors", J. Electrochem. Soc., 149-3, H72-H75 (2002).
- (27) 服部靖, 磯部徹彦, 高橋尚光, 伊藤茂生: 表面修飾剤および分散安定化剤の共存下における ZnS:Mn²⁺ ナノクリスタルの合成と発光特性, 第63回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, p.1267, 26a-ZD-

- 6 (2002).
- (28) 服部靖,磯部徹彦: 表面修飾剤および分散安定化剤が共存する反応場における Mn^{2+} ドープ ZnS ナノクリスタル/ SiO_2 複合蛍光体の合成と発光特性, 第55回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, p.233(2002).
- (29) Mulvaney, P., Liz-Marzan, L.M., Giersig, M. and Ung, T.: "Silica Encapsulation of Quantum Dots and Metal Clusters", J. Mater. Chem., 10, pp.1259-1270 (2000).
- (30) Liz-Marzan, L.M., Giersig, M. and Mulvaney, P.: "Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles", Langmuir, 12, pp. 4329-4335 (1996).
- (31) Correa-Duarte, M.A. Giersig, M. and Liz-Marzan, L.M.: "Stabilization of CdS Semiconductor Nanoparticles against Photodegradation by a Silica Coating Procedure", Chem. Phys. Lett., 286, pp.497-501 (1998).
- (32) 澤田直樹, 服部靖, 磯部徹彦: 液相熟成効果による $ZnS:Mn^{2+}/MPS$ ナノ蛍光体の発光強度増強の速度論的解析, 電気化学会第70回大会講演予稿集, 印刷中(2003).
- (33) 高橋隼人, 磯部徹彦: 逆ミセル法により合成した SiO_2 被覆 $ZnS:Mn^{2+}$ ナノクリスタルの発光特性, 第50回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 印刷中(2003).
- (34) 村瀬至生: ナノ粒子の作製と光学材料への展開, マテリアルステージ, 1-8, pp.25-30 (2001).
- (35) Lee, J., Sundar, V.C., Heine, J.R., Bawendi, M.G. and Jensen, K.F.: "Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites", Ad. Mater., 12-15, pp.1102-1105 (2000).
- (36) Han, M., Gao, X., Su, J.Z. and Nie, S.: "Quantum-Dot-Tagged Microbeads for Multiplexed Optical Coding of Biomolecules", Nature Biotechnol., 19, pp.631-635 (2001).

研究調査委員会報告書頒布のお知らせ

報告書名: CIE グレア評価法 UGR の研究調査報告書 (JIER-060)

目 次

1. はじめに
2. UGR について
3. UGR と主観評価との対応
4. 代表的器具の計算例
5. 結論・課題

編集: 平成11年 3 月
 印刷: 平成11年 4 月
 発行: 平成11年 5 月
 頒布価格: 会員 3000円 (税抜価格)
 会員外3500円 (税抜価格)
 送料 1 冊170円

申込方法: 必要事項(書籍名, 住所, 氏名, 電話, FAX, 会員は会員番号)をご記入の上, 事務局へお申込下さい。
 FAX: 03-5294-0102