

明るく発光するナノ粒子分散ガラス蛍光体

カドミウムフリー青色発光体と高輝度発光する高濃度分散薄膜の開発

蛍光を示すナノ粒子を、有害なカドミウムを使わずに水溶液法で作りました。ZnSe ナノ粒子に Te を加え、さらに表面を ZnS で被覆した複合構造にすると、高効率の青色発光が達成された。そしてゾルゲル法により、このナノ粒子を分散した安定なガラス蛍光体を得ることができた。さらに、自己組織化を利用して、物理的に極限の高濃度でナノ粒子を分散したガラス薄膜蛍光体を作製した。その結果、輝度が飛躍的に増加し、同じ膜厚に換算すると、現在の代表的な蛍光体に比べて 30 倍程度の輝度を示した。

Light-emitting semiconductor nanoparticles without harmful cadmium have been prepared by an aqueous solution method. They are composed of Te-added ZnSe covered with ZnS, and show high emission efficiency in a blue-color region. These nanoparticles were successfully incorporated in a glass matrix by a sol-gel method and exhibit stable emission. Furthermore, a novel method based on self-organization effect was developed for dispersing nanoparticles at high concentrations in glass thin films. The brightness of the prepared glass thin films was estimated to be approximately 30 times higher than that of the conventional phosphor of the same sample thickness.

はじめに

蛍光体は、情報家電やバイオ研究など幅広い分野で利用されている。照明やディスプレイ用の蛍光体としては、従来、遷移金属や希土類のイオンを分散した無機材料が用いられてきた。しかし、これらには257nmの短波長の励起光が必要であり、また発光波長の細かい制御が容易ではなかった。近年、直径2-5nm程度のII-VI族半導体ナノ粒子は、表面状態を制御すると高効率で発光することがわかった。ところが、CdTeなど多くのII-VI族半導体には人体に有害なカドミウムが含まれているため、これが実用化のネックになっていた。また、安定な蛍光材料にするには、ナノ粒子をガラス中に分散固定する技術が必要である。われわれは、これまでに、

水溶液法で合成した水分散性のナノ粒子を、ゾルゲル法でガラス中に閉じ込める技術を開発してきた。これに加えて、輝度を高めるためにはさらに高濃度でナノ粒子を分散する技術が望まれていた。



図1 II-VI族半導体の種類と発光波長(バルク体)

村瀬 至生 むらせ のりお

n-murase@aist.go.jp

光技術研究部門 光波制御デバイスグループ 主任研究員(関西センター)

蛍光性ナノ粒子の合成とそのメカニズム、単一粒子分光などの蛍光分光と解析、ガラス中へのナノ粒子の安定保持の他、光機能性ガラス材料の研究開発に従事。本年6月まで1年間の経済産業省研究開発課への出向を終えて現場に復帰し、ナノ粒子の具体的な応用へ向けて研究を展開する計画。

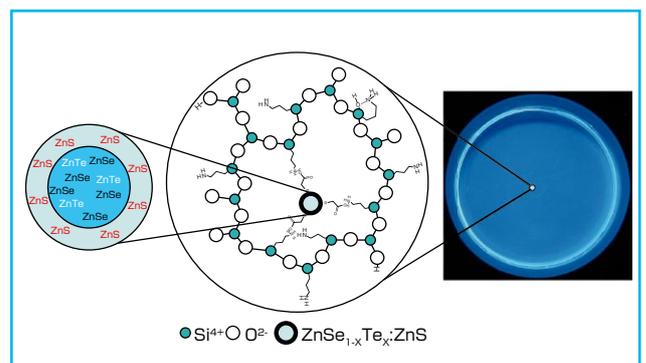


図2 ZnSeの内側にTe、外側にSを添加したナノ粒子(左)とそれを分散したガラスの内部構造(中)、紫外線により発光する様子(右)

カドミウムフリーの青色発光ナノ粒子とバルクガラス蛍光体の作製

従来、ZnSeは、紫外波長域の発光を示すことが知られていたが、450 nm付近の青色発光を示すものはなかった。II-VI族半導体が発光の波長は、一般に、構成原子が重くなるほど長くなる(図1)。われわれは、発光波長を長くするため、ZnSeにSeよりも重いTeを添加したナノ粒子を水溶液法で合成した。さらに、光照射による分解反応を利用して表面をZnSで被覆したところ、発光ピーク450-460 nm、発光効率約30%が達成された。ナノ粒子の内部構造は、図2の左に示すとおりである。

このナノ粒子を、ゾル-ゲル法でガラス中に分散、固定した。ガラスの原料には、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APS)を用いた。その結果、図2の中央と右に示すような、溶液と同様の青色発光を示す安定なバルクガラス蛍光体を得ることができた。

自己配置(LbL)法による高濃度でナノ粒子を分散したガラス薄膜の作製と高輝度発光

バルク体のガラス蛍光体では、溶液攪拌中の凝集のため、分散濃度の上限は 10^{-5} mol/l程度であった。今回、吸着現象を利用した自己配置(Layer-by-layer self-assembly, LbL)法と呼ばれる方法により、分散濃度を大幅に高めた。

薄膜作製の第1段階では、APSをコートしたガラス基板に、界面活性剤を吸着させる。第2段階では、水溶液につけて、ナノ粒子の吸着層を形成させる。第3段階で、APSのトルエン溶液につけて、ガラス層の元になるAPS吸着層を形成させる。この3段階の自己組織化プロセスを繰り返して、図3に示すようにナノ粒子層とガラス層が交互

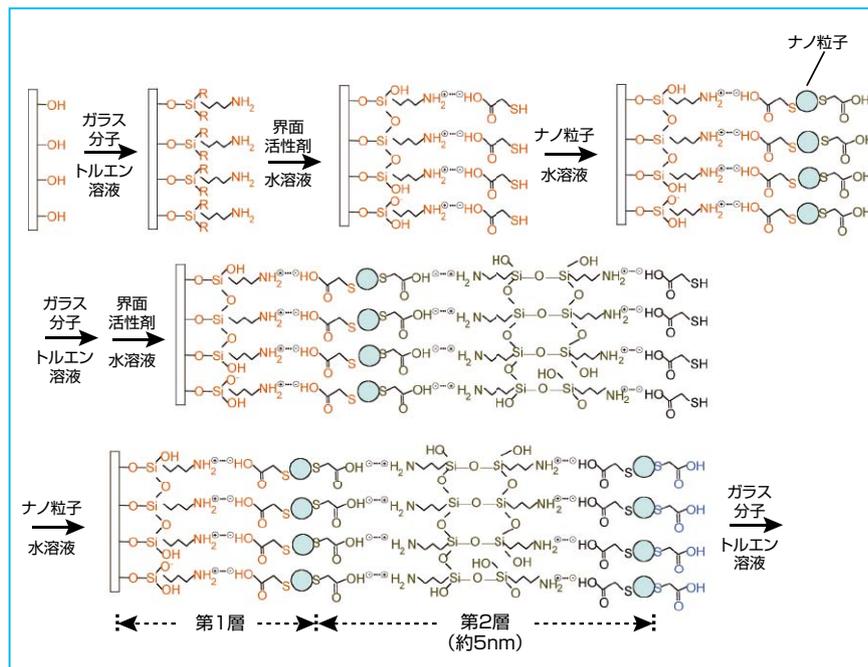


図3 自己配置(LbL)法による高濃度ナノ粒子分散ガラス薄膜の作製

に積層した薄膜を作ること成功した。

ナノ粒子の分散濃度は非常に高く、 10^{-2} mol/lに達した。この分散濃度は、ナノ粒子間で励起エネルギーの移動が起こって発光の濃度消光が著しくなる直前の濃度に相当する。発光効率は、CdTeナノ粒子を用いた赤色発光薄膜では24%程度になり、十分に明るい発光が得られた。CdTeナノ粒子を用いた緑色発光薄膜や、ZnSeナノ粒子を用いた青色発光薄膜も作製することができた。

こうして得られたガラス薄膜の発光輝度を、使用できる励起波長光源の都合から赤色発光領域で現行の代表的な蛍光体($Y_2O_3:S:Eu$)と比較した。波長365 nmで励起した場合、ナノ粒子分散ガラス薄膜は、 $Y_2O_3:S:Eu$ の粉体を膜状に固めた試料と、同じ膜厚に換算して約30倍の輝度で発光すると見積もられた(図4)。

今後の展開

カドミウムフリーであることと薄くても高い発光輝度が得られることを利用して、LEDを用いた照明、ディスプレイなどに応用するため、いくつかのメーカーと連携する計画である。また、生体の発光プローブとしての応用の可能性も探っていく。

謝辞：この研究は、NEDOのナノガラス技術プロジェクトおよび産総研のハイテクスタートアップ制度により行われた。共同研究者の安藤昌儀氏、李春亮氏、楊萍氏に感謝する。

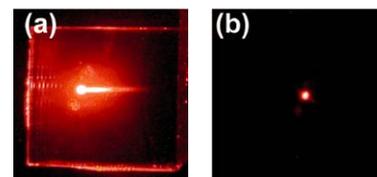


図4 ナノ粒子分散ガラス薄膜(a)と現行蛍光体(b)の発光輝度の比較(同じ励起光源を用い、同じ膜厚に換算した場合)

関連情報：

- 2006年4月24日 日経産業新聞
- P.Yang, C.L.Li, and N.Murase, Langmuir, 21 8913 (2005)