

# ゾルーゲル法で作る 蛍光性量子ドット分散ガラスとその応用

(独) 産業技術総合研究所 (産総研), 関西センター 健康工学研究部門 主任研究員

村瀬 至生

## Preparation and application of glass phosphors with dispersed quantum dots prepared by sol-gel method

Norio Murase

National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST)

### 1. はじめに

蛍光体は、照明やディスプレイに使われて我々の日常生活を支えている。遷移元素（希土類と遷移金属）のイオンを無機のマトリックスに分散させてなるこの蛍光体のほかに、蛍光色素は、医療用途として診断にも使われる。

量子ドットは、これら既存の蛍光体に替わるものとして、1997年の2つの論文によって広く知られるようになった。<sup>1,2</sup> 発光波長が自由に変えられること、スペクトル幅が狭いこと、色素に比べると耐久性に優れることなどが、特長である。この量子ドットは、II-VI族やIII-V族の半導体からなるおよそ直径2-10ナノメートルのナノ粒子で、数百から数千個の原子を含む。場合によって半分以上の原子が表面に配置されるので、表面エネルギーを下げようとして容易に凝集する。このため、蛍光体として用いるためには、この表面を不活性化し保護することが、不可欠である。この保護のためには、非晶質の透明なマトリックスが相応しく、高分子やガラスが用いられる。ガラスは、高分子に比

べて化学的に耐久性があり、物質の拡散を抑えるので、マトリックスとしては理想的である。そこで、初期の段階から量子ドットをガラスに入れる研究は、多くの研究機関で試みられてきた。<sup>3-9</sup> しかし、ゾルーゲル法を用いるこの研究では、発光効率を保って分散濃度を上げるためには様々な工夫が必要で、現状では我々の研究が最先端を走っている。今回は、その経緯の概略を振り返り、現在、喫緊の課題となっているバイオ用蛍光体の現状について述べ、最後に今後を展望する。最近のレビュー<sup>10,11</sup> に比較して、より踏み込んだゾルーゲル法の解説をしたいと考えている。自分達の論文の引用が多くなることをご容赦いただければ幸いである。

### 2. 量子ドットの合成

今日、発光効率の高い量子ドットは溶液法で合成される。原料物質を界面活性剤の存在下で混合し、高温で保持して粒成長させる。この粒成長は、オストワルドのメカニズムで理解され、小さい粒径の量子ドットが溶解し、その溶解物を大きな粒径のものが取り込んでさらに大きく成長する。<sup>12,13</sup> 水溶液法で作製するCdTe（界面活性剤はチオール）と、有機溶液法で作製するCdSe/ZnSが代表的なものである。

ゾルーゲル法を適用するためには、量子ドッ

〒563-8577 大阪府池田市緑ヶ丘1-8-31  
TEL 072-751-8483  
FAX 072-751-9637  
E-mail: n-murase@aist.go.jp

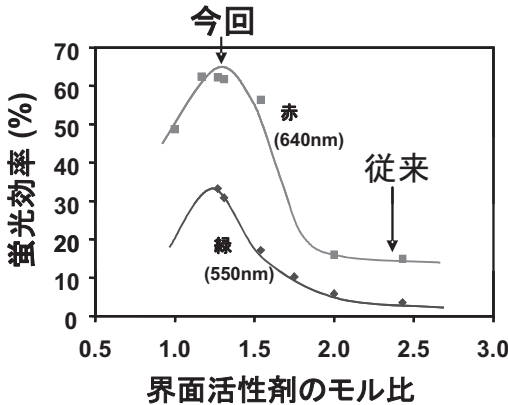


図1. 水分散性（親水性）のCdTe量子ドット作製時における界面活性剤の量と蛍光強度。界面活性剤の量を減らすと、発光効率が大きく増大することを見出した。

トが水分散性を有することが大切である。そこで我々はまず、水分散性のCdTe量子ドットを作製した。界面活性剤の量を調整することで、今までの10倍程度の発光効率を得られることを見出した。<sup>14</sup>（図1）応用上は、カドミウムを含まないことが望まれる。このため、水分散性で青色発光のZnSe<sub>x</sub>Te<sub>(1-x)</sub>/ZnS<sup>15</sup>、緑から赤色発光のInP/ZnS<sup>16</sup>を独自の手法により合成し、高発光効率を得ている。また、水分散性のCdSe/ZnSの合成も行った。<sup>17</sup>

### 3. 様々な形態のガラス蛍光体と作製法の発展

#### (1) バルク体

量子ドット合成のメカニズム<sup>12</sup>からわかることは、量子ドットは周りの溶質との平衡関係で、常時溶解と成長を行っていることである。このため、まずは発光効率の高い量子ドット(CdTe)と親和性を持つアルコキシド(アミノプロピルトリメトキシシラン)を用いて凝集を防ぎ、界面活性剤などを溶媒中に混ぜ、さらに固化までの時間を極端に減らして表面の変化を抑えるいわば“教科書的な”手法によって、溶液中の量子ドットの発光効率を保ちつつバルク体のガラスに分散、封入させることに成功し



図2. 図1のCdTe量子ドットを用いて作製したガラス蛍光体。ガラス中で始めて、発光効率をほぼ保ちつつ量子ドットを分散することができた。このときの量子ドットの分散濃度は、10<sup>-5</sup>モル/リットルの程度である。

た。<sup>18,19</sup>（図2）この時点で、既報の文献では固体とならなかったガラス<sup>5</sup>に対して、大きな優位性を持つとして注目された。その後、さらに4官能のアルコキシドのみからなるガラスマトリックスも合成された。<sup>20</sup>

#### (2) 薄膜

上記のバルク体では、量子ドットの分散濃度は10<sup>-5</sup>モル/リットルの程度であった。これは、作製の途中で攪拌が不可欠となるため、量子ドットの分散濃度が高い場合は、攪拌の際に凝集する。これを避けるために、表面処理をした基板の上にガラスの層と量子ドットの層を1層ずつ積み重ねる方法（レイヤーバイレイヤー法、LbL法）を開発した。これによって量子ドットの凝集を防ぐことができるので、濃度消光の起きる直前の高濃度分散（10<sup>-2</sup>モル/リットル程度）の薄膜の作製ができた。発光効率の低下も防がれたので、20ナノメートル程度の薄膜でも、十分に目視できる程度の蛍光強度が得られた。<sup>21</sup>（図3）

#### (3) ガラスコート量子ドットと、その集合体からなるファイバー

CdTe量子ドットの周りに薄いガラスコート

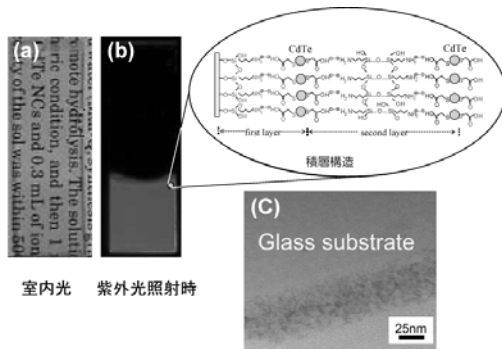


図3. レイヤーバイレイヤー (LbL) 法により作製したCdTe量子ドット分散ガラス薄膜。(a)に示すように、薄膜(膜厚50 nm)は透明である。また、量子ドットは濃度消光の起きる直前の分散濃度( $10^{-2}$ モル/リットル程度)であるために、(b)に示すように薄くても発光がはっきりと認められる。(c)は、透過電子顕微鏡像。

を施し、界面活性剤(チオール)とカドミウムイオンを分散させた水溶液中で還流すると、発光波長のレッドシフト、発光効率の上昇、発光スペクトル半値幅の減少が見られた。これは、ガラス中に小さなCdSクラスターが形成され、実効的な量子ドットサイズが増加することが原因であった。<sup>22</sup>このガラスコート量子ドットは、自発的に集まって各種形態の光るガラスファイバーを形成した。量子ドットの1次元集合体は各種報告されているが、強い蛍光を発するものはこれが始めてであった。<sup>23</sup>(図4)このファイバーでは、近傍のクラスターを介して量子ドットの電子が外に染み出しているので、EL発光が見られた。これらは、ゾル-ゲル法によって作製された新しい構造と、それに基づく新規な光機能の一例である。

#### (4) 微小ガラスカプセル

##### (4-1) 親水性量子ドット(CdTe)の場合

上記のガラス蛍光体は、照明やディスプレイへの応用を意識したものであった。もう一つの応用として、バイオ用の蛍光試薬がある。特定の生理活性物質に蛍光体を接着すれば、その量、分布、さらには動きを知ることができる。量子ドットを微小なガラスカプセルに複数個、

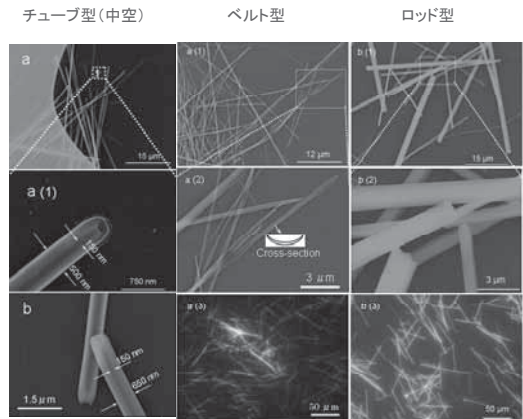


図4. CdTe量子ドット分散ガラスファイバーのSEM像および蛍光イメージ。作製時の溶液の組成比を変えることで、3種類の形態(チューブ、ベルト、ロッド)のファイバーを作り分けることができる。

埋め込むことができれば丈夫で高輝度という特徴が実現できると期待されるので、バイオと医療の分野に大きな進歩をもたらす可能性を秘めている。このため、2000年代の半ばまでに多くの研究が試みられたが、<sup>4,7,8</sup>粒径を揃え、発光効率を保つことは容易ではなかった。

我々はまず、逆ミセル法でガラスカプセルを作製した。

親水性量子ドットCdTeは、逆ミセル溶液中では水相に分配される。アルコキシドは油相に分配されるが、水に触れることで加水分解が進んで水相に移動、量子ドットを含んだガラスカプセルが形成される。<sup>24</sup>類似の研究<sup>8,9</sup>では発光効率を保つことが難しかったが、我々は量子ドットを予め薄いガラス層でコートすることで、発光効率を保ちつつ、各種大きさのガラスカプセル中に分散させることに成功した。<sup>25</sup>さらに、磁性ナノ粒子を量子ドットとは別の領域に封入することで、発光し、かつ、磁石に集まるガラスカプセルが作製できた。<sup>26</sup>これも、ゾル-ゲルガラスが形成する新規構造に基づく機能発現の一例である。

しかしながら、バイオ・医療で要求される100ナノメートル以下の領域でカプセルの粒径

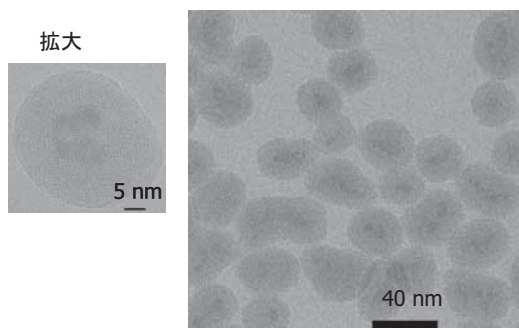


図5. CdTe 量子ドットを分散したガラスカプセル。

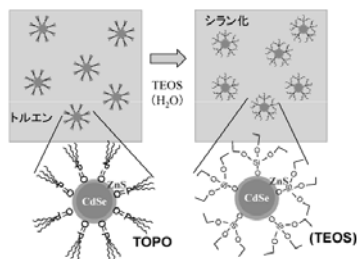
を揃えることは、逆ミセル法では難しかった。そこで次に、量子ドットの表面にガラス分子を降り積もらせる方法（ストーバー法）による合成を行った。ここでは、量子ドットに貧溶媒であるアルコールを加えて適度な凝集体を作った段階で、加水分解したアルコキシドを降り積もらせることで、発光効率を保ったままガラスカプセルを作製した。合成条件を制御することで、粒径数十ナノメートルのガラスカプセルを作り分けた。図5には、直径約30ナノメートルのガラスカプセルを示す。<sup>27</sup>

#### (4-2) 親油性量子ドット(CdSe/ZnS) の場合

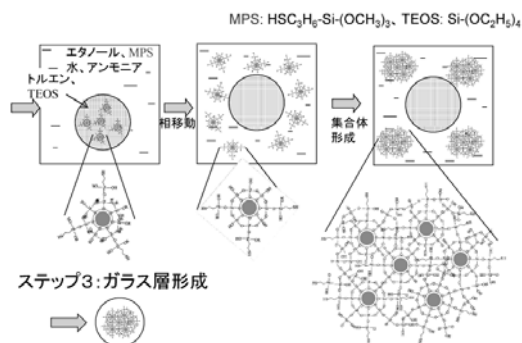
表面を ZnS で覆った CdSe 量子ドットは、発光効率が高く、スペクトル幅が狭くて耐光性にも優れている。この量子ドットは、通常は高度に水を排除した環境で作製され、親油性である。<sup>1,2</sup> ゼル-ゲル法を工夫して、この量子ドットを分散したガラスカプセルを作製した。この過程を、図6を参照しながら説明する。<sup>28</sup>

まず、疎水性溶媒（トルエン）中の量子ドットに、アルコキシド（テトラエトキシシラン、TEOS）を少量、添加する。（ステップ1）このとき、大気中から入り込むわずかな水分の影響で、アルコキシドは徐々に加水分解する。この加水分解アルコキシドは、量子ドットの表面に配位している界面活性剤（トリオクチルホスフィンオキシドなど）を徐々に置換することを見出した。このように、徐々に置換された量子ド

#### ステップ1: 量子ドット表面のシラン化



#### ステップ2: 相移動とシラン化量子ドットの集合体形成



#### ステップ3: ガラス層形成



図6. 親油性の CdSe/ZnS 量子ドットをガラスカプセルに分散させるための3つの手順（ステップ1から3）。

ットは、発光特性（発光波長、半値幅、発光効率）を失わずにシラン化される。

一方で、上記のアルコキシド（TEOS）よりも加水分解速度の遅いアルコキシド（メルカプトプロピルトリメトキシシラン、MPS）を分散した水溶液を用意する。これを上記の量子ドット分散トルエン溶液と混合することで、量子ドット表面の TEOS の加水分解が促進され、量子ドットは水相に移動して集合体を形成する。（ステップ2）このとき、MPS の量で集合体の大きさが制御できることを見出した。

さらに、ストーバー法により集合体の表面に加水分解した TEOS を降り積もらせることで、ガラスカプセルができあがる。（ステップ3）

## 4. バイオ・医療への応用と評価

### (1) 表面修飾

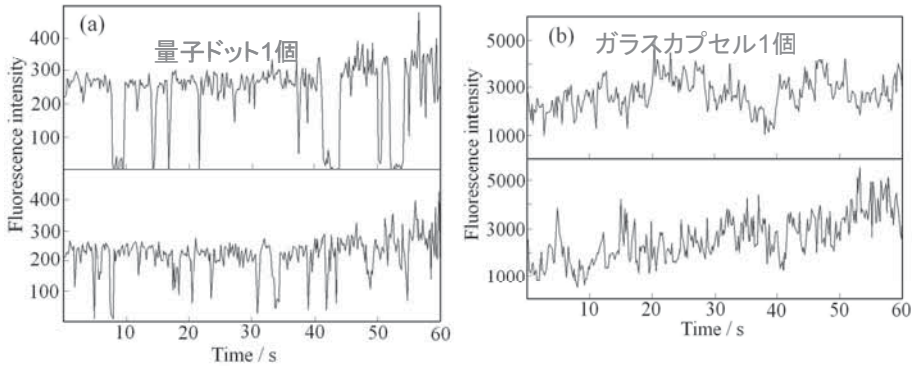


図7. (a) 量子ドット1個の蛍光強度の時間変化。(b) 作製したガラスカプセル(大きさ50 nm, 約13個の量子ドットが分散)の蛍光強度の時間変化。ガラスカプセルからの蛍光強度は約10倍になっており, また強度変化も少ない。

バイオ分野の基礎研究や, 診断などの医療分野への応用のためには, 作製した量子ドット分散ガラスカプセルの表面を官能基で修飾して, 抗体感作の足がかりとする必要がある。SH基を含むアルコキシドや, COOH基を含むアルコキシドを用いて反応条件を最適化することで, 量子ドットの発光特性を保ったまま, この表面修飾を行うことができた。<sup>28</sup> これを用いて, さらにその表面に抗体分子やストレプトアビジン等をつけることで, 実用化へ向けた研究が進んでいる。<sup>29</sup>

## (2) 単一粒子検出, 輝度およびブリンキング

量子ドットは輝度が高いので, 1個1個からの蛍光を検出, 分光できる。始め光メモリーの研究過程で色素を使って行われたこの新しい分光法<sup>30</sup>は, すぐにバイオ関連に応用されて, ウイルス(光学顕微鏡では見えないが, 蛍光で目印をすると位置がわかる)が細胞内に進入する様子をリアルタイムで捉えてインパクトを与えた。<sup>31</sup> しかし, 広い応用を考えたときに問題になったのは, その耐光性であった。色素は, 多くても $10^7$ 個の光子を出すと劣化して光らなくなってしまう。<sup>32</sup> 一方で, 量子ドットは色素と同様に輝度が高いために単一粒子分光が行えるだけでなく, 桁違いに高い耐光性が認められた。しかしながら, ブリンキングという現象に

よって蛍光が瞬くために, ウイルスの動きを追跡するなどの目的では, トラッキングを失ってしまうという問題があった。また, 輝度や耐光性をさらに上げるという課題もあった。

量子ドット1個と, それをおよそ13個分散した今回作製したガラスカプセルの蛍光の時間変化を比較したのが図7である。時間平均した輝度がおよそ10倍になっている。また, 量子ドット1個では, 激しいブリンキング(蛍光強度のON, OFF)が起きるのに対して, ガラスカプセルではそれが時間的に平均化されていることがわかる。<sup>28</sup> ガラスカプセルにしてもスペクトル幅が変わらないので, フィルターをかけて特定波長の発光のみを取り出すことで, 背景光と区別してより効率よく発光を検出できる。

## (3) カドミウムの染み出しと耐光性

ガラスは, その網目構造によって物質の拡散が抑えられる。このため, 内容物の溶出や, 外界からの酸素の流入を防ぎ内容物を保護することができる。

市販の代表的な量子ドット(ポリマーコート, インビトロジェン社, Q10021 MP, Q25021 MP)と同量の量子ドットを緩衝液(HEPES)に分散させ, 15時間後のカドミウムイオンの溶出量を定量した。その結果, 市販品に比べてガラスカプセルは, カドミウムの溶出量が1/

10 以下であることが確かめられた。<sup>28</sup> また、耐光性（発光輝度が  $1/e$  になる時間）も市販品に比べて 100 倍程度長いことが示された。このように、量子ドット分散ガラスカプセルは、期待したとおりの特性を持つことがわかった。

## 5. 今後の展望

ガラスの特性を生かした構造と機能を持つ量子ドット分散蛍光体について、解説した。ゾルゲル法を駆使して様々な蛍光体を作製したが、今、応用に一番近いのは、微小ガラスカプセル蛍光体である。

高輝度、高耐光性、カドミウムの溶出防止の 3 つの特性を生かすことで、この微小ガラスカプセルは、バイオ、医療への応用へ向けた研究が加速している。同様の作製法を用いれば、カドミウムを含まない量子ドットをガラスに閉じ込めることができる。このようなガラスカプセルは、バイオ、医療用だけでなく、民生用として市場が格段に大きい照明、ディスプレイ用の蛍光体にも用いられる。さらに金属ナノ粒子と組み合わせて実効的な吸光度を上げるなどの研究を進めており、今後の大きな発展が期待できる。

謝辞：

一連の研究は、NEDO のナノガラス技術プロジェクト、JST の大学発ベンチャー創出推進および CREST によって行われた。共同研究者の安藤昌儀、楊萍、李春亮の各博士に感謝する。

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. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9463 (1997).
2. X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7019 (1997).
3. A. L. Rogach, D. Nagesha, J. W. Ostrander, M. Giersig, N. A. Kotov, *Chem. Mater.*, 12, 2676 (2000).

4. D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. B*, 105, 8861 (2001).
5. S. T. Selvan, C. Bullen, M. Ashokkumar, P. Mulvaney, *Adv. Mater.*, 13, 985 (2001).
6. T. Nann, P. Mulvaney, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 5393 (2004).
7. M. Darbandi, R. Thomann, T. Nann, *Chem. Mater.*, 17, 5720 (2005).
8. Y. Yang, M. Y. Gao, *Adv. Mater.*, 17, 2354 (2005).
9. R. Koole, M. M. van Schooneveld, J. Hilhorst, C. M. Donegá, D. C. Hart, A. van Blaaderen, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 20, 2503 (2008).
10. N. Murase, "Quantum Dot-Core Glass-Shell Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Potential Biomedical Applications" in *Nanomaterials for the Life Sciences*, Wiley-VCH, 2010.
11. 村瀬至生, 「量子ドット分散ガラス蛍光体の開発」, 応用物理学会誌, 2011 年 4 月号。
12. D. V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2260 (2001).
13. D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5782 (2002).
14. C. L. Li, N. Murase, *Chem. Lett.*, 34, 92 (2005).
15. C. L. Li, K. Nishikawa, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, *J. Colloid Interf. Sci.*, 321, 468 (2008).
16. C. L. Li, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, *J. Phys. Chem. C*, 112, 20190 (2008).
17. C. L. Li, M. Ando, E. Sakai, H. Enomoto, T. Taguchi, N. Murase, *Chem. Lett.*, in press.
18. C. L. Li, N. Murase, *Langmuir*, 20, 1 (2004).
19. C. L. Li, M. Ando, N. Murase, *J. Non-Cryst. Solids*, 342, 32 (2004).
20. P. Yang, N. Murase, *Appl. Phys. A*, 89, 189 (2007).
21. P. Yang, C. L. Li, N. Murase, *Langmuir*, 21, 8913 (2005).
22. N. Murase, P. Yang, *Small*, 5, 800 (2009).
23. P. Yang, M. Ando, N. Murase, *Adv. Mater.*, 21, 4016 (2009).
24. 村瀬至生, 矢澤哲夫, 特許第 3677538 号 (2001 年 1 月 16 日出願)
25. P. Yang, M. Ando, N. Murase, *J. Colloid Interf. Sci.*, 316, 420 (2007).
26. P. Yang, M. Ando, N. Murase, *New J. Chem.*, 33, 1457 (2009).
27. P. Yang, N. Murase, *ChemPhysChem*, 11, 815

- (2010).
28. P. Yang, N. Murase, M. Suzuki, C. Hosokawa, K. Kawasaki, T. Kato, T. Taguchi, *Chem. Commun.*, 46, 4595 (2010).
29. たとえば, [http://www.kansai.meti.go.jp/5\\_gisin/saitaku22/shiryou3.pdf](http://www.kansai.meti.go.jp/5_gisin/saitaku22/shiryou3.pdf)
30. M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 2716 (1990).
31. G. Seisenberger, M. U. Ried, T. Endreß, H. Büning, M. Hallek, C. Bräuchle, *Science*, 294, 1929 (2001).
32. D. Toomre, D. J. Manstein, *Trends in Cell Biology*, 11, 298 (2001).