

平成 21 年 6 月 29 日現在

研究種目： 若手研究 (B)
 研究期間： 2006 年度 ~ 2008 年度
 課題番号： 18760032
 研究課題名 (和文) 有機無機複合体多層薄膜を用いた新規蓄光デバイスの開発
 研究課題名 (英文) Preparation of novel phosphor device using multi-layer films of organic-inorganic composites
 研究代表者
 薄井 洋行 (USUI HIROYUKI)
 研究者番号： 60423240

研究成果の概要：

本研究課題の新規蓄光デバイスは、配列化した半導体ナノ粒子層とインターカレーションイオンを収納できるナノ空間を作る有機分子との複合体で構成される。自己組織化によってナノ構造を有する半導体材料を物理気相蒸着法および湿式化学合成法を用いて作製し、サイズ制御と構造解析を行った。物理気相蒸着法として、分子線エピタキシー法を用いて Si 基板表面上に GaAs ナノ粒子を蒸着させた。得られたナノ粒子薄膜に対して、高分解能透過型電子顕微鏡による観察を行った。成長時間を変えてナノ粒子の形状異方性を調べたところ、格子ひずみが加わる方向と、基板と平行な面における形状異方性との間に、強い相関があることを明らかにした。また、湿式化学合成法として、界面活性剤水溶液中での化学合成により様々な形状を有する ZnO ナノ結晶を合成した。作製条件が形状変化に与える影響について重要な知見を得た。得られた試料の蓄光性を評価したが、蓄光性が非常に低いことが分かった。これは、試料中に多くの格子欠陥が存在するため、光励起キャリアの寿命が短いことが原因だと考えられる。一方、放射状に伸びた形状の ZnO 結晶については、放射状ロッドの隙間にナノ空間を有するため、水溶液中で優れた光触媒特性を発揮することが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,000,000	0	2,000,000
2007年度	1,100,000	0	1,100,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	150,000	3,750,000

研究分野： 工学
 科研費の分科・細目： 応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性
 キーワード： 自己組織化、表面・界面物性、光物性、半導体物性、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

蓄光材とは、半導体への光照射によって励起された光キャリアが、バンドギャップ中の不純物準位などに一時的にトラップされ、基底状態への緩和過程が遅延することによって、励起光遮断後もしばらく発光を続ける残光性蛍光（燐光）を示す材料である。古くから、時計の文字表示部分などに使用されてきた。最近では、大地震やテロなどの災害時の避難経路案内表示板などへの蓄光材の利用が大きな注目を集め始めている。特に東京や米国ニューヨーク市などの大都市では、電源不要の自動発光型避難経路案内板の設置が条例で義務付けられるようになってきた。視認できる程度の残光輝度を持つ蓄光材が開発されれば、こういった避難経路案内板に最適な材料となる。また、他の応用例としては、住宅用のガラスに透明な蓄光材を貼り付けて使用することで、夜間の照明用電気エネルギー消費を低減する、などが挙げられる。

既存の蓄光材は、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ などの複数の希土類元素をドープしたアルミナ系酸化物結晶が主である。光照射によって、ドープした希土類元素に束縛された電子は基底状態から励起状態に遷移する。その電子が結晶中の別の希土類元素のエネルギー準位に弱く束縛されることで、光励起状態の保持が行われる。励起光遮断後は、熱励起などによって束縛が解かれ、発光性遷移によって基底状態に戻って発光する。これらのアルミナ系酸化物蓄光材は、耐候性に優れているものの、残光輝度が市販の蛍光灯の1000分の1程度しかなく、また残光の持続時間が数分から数十分程度と非常に短い、という大きな問題点がある。蓄光材は一般的には基板上に堆積した膜として使用するため、膜厚が数十 μm 程度より大きくなると、励起光が蓄光材全体に届かなくなる。したがって、単純に蓄光材の体積を増やしても、単位面積当たりの残光輝度は増大しない。そこで、蓄光材の母体結晶中の欠陥の種類や不純物のエネルギー準位を精密に制御することで発光効率を高めて、残光輝度を増大させる試みがなされている。一方、残光持続時間の増大のためには、母体のアルミナ系酸化物結晶のスピン多重度の制御などが必要であるが、これは技術的な困難をともなう。

以上のように、災害時のための自動発光型避難経路案内板などに蓄光材を用いるためには、既存の蓄光材に比べて残光輝度と残光持続時間を飛躍的に増大させたものが必要である。当該研究では、これら既存の蓄光材とは根本的に異なった蓄光原理を持つ、有機無機複合体を用いた新規蓄光デバ

イス材料の研究開発を行う。この新規蓄光材料では、溶液中での有機分子の自己組織化によりビルドアップ的に形成された有機・無機ナノ層状構造を用いて、光インターカレーション等の光電気化学反応を利用した新しい原理での蓄光機能を発現させる試みを行った。

2. 研究の目的

層状、繊維状あるいは多孔質状などのナノ構造を有する光触媒は、その限定されたナノ空間が金属イオンや分子の特異な光化学反応場となるため、ユニークな光触媒機能を発現する物質として期待されている。この光触媒機能材料の一つとして筆者は、溶液中での有機無機複合体のナノ構造への光インターカレーション現象を利用した、既存の蓄光材とは全く異なる原理に基づく新規蓄光材料の創製を目的とした研究を行っている。本研究が提案する蓄光原理の概要を図1に示す。例として、無機酸化物によるn型半導体と有機分子で構成される層状の形状を持つナノ構造体が、陰イオンを含む水溶液中に浸漬している系を示す。このナノ構造体に光照射を行うと光励起により電子-正孔対が発生するが、溶液との界面に形成された空間電荷層の電界により電子は半導体内部へ、正孔は半導体表面に移動し、これらの光励起キャリアは分離される。光照射を続けると、正孔の蓄積によって半導体表面は局所的に正電荷を帯び、水溶液中の陰イオンが半導体表面に引き付けられ、ナノ構造体の内部へ侵入する現象（光インターカレーション）が発生する。このとき、大部分の光励起キャリアはすぐに発光遷移により基底状態に戻るが、電気陰性度の大きい陰イオンが近傍に存在する場合には、このイオンと弱く結合することで一部の正孔がトラップされる。これにより、光励起状態が一時的に保たれ、室温程度の熱エネルギーを吸収して束縛から徐々に解放された正孔が発光をともなって電子と再結合を起こし、残光性蛍光が起こる。したがって、光電気化学反応による光インターカレーションを利用することで新規蓄光機能が実現し、ナノ構造内のイオンの移動と拡散の制御に

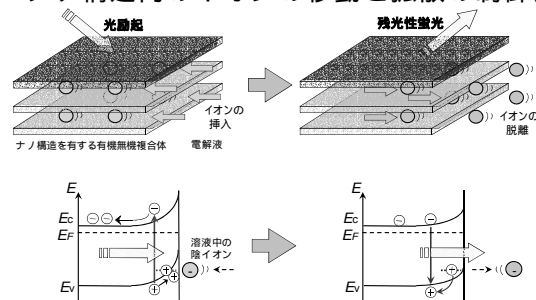


図1 ナノ構造を有する有機無機複合体への光インターカレーション現象（上図）および、その光電気化学反応を利用した新しい蓄光原理の概略図（下図）

より残光輝度や残光持続時間の増大が可能である。

3. 研究の方法

本研究で提案する新規蓄光材料のための有機無機複合体に求められる条件は、主に以下の3つである。

イオンのインターカレーションが可能な層状構造などの規則的ナノ構造を有すること

上記ナノ構造の規則性と空間の大きさなどが容易に制御できること

半導体的な電気化学特性を持ち、蛍光特性を有すること

層状構造を有する超薄膜を合成するためには、溶液化学的作製法の中ではゾルゲル法が一般的であるが、高い規則性ナノ構造を形成するためにはラングミュア-プロジェクト (Langmuir-Brodgett) 法が適している。このラングミュア-プロジェクト法では、気相-液相の界面に吸着した界面活性分子の単分子層を基板に累積させることで、高秩序有機超薄膜を作製することができる。しかしながら、単分子層ごとの堆積しか行えないため、数十層以上の層状構造体を形成するためには、多大な時間と手間がかかってしまう。そこで、本研究では、分子線エピタキシー (MBE) 法で基板上に配列した半導体ナノ結晶を成長させ、その上に溶液中での化学合成によって自己組織化層状秩序構造を持つ有機無機複合体材料を作製するアプローチを目指した。

4. 研究成果

自己組織化によってナノ構造を有する半導体材料を物理気相蒸着法および湿式化学合成法を用いて作製し、サイズ制御と構造解析を行った。物理気相蒸着法として、MBE法を用いてSi基板表面上にGaAsナノ粒子を蒸着させた。得られたナノ粒子薄膜に対して、高分解能透過型電子顕微鏡による観察を行った。成長時間を変えてナノ粒子の形状異方性を調べたところ、格子ひずみが加わる方向と、基板と平行な面における形状異方性との間に、非常に強い相関があることを明らかにした。また、湿式化学合成法として、界面活性剤水溶液中での化学合成により様々な形状を有するZnOナノ結晶を合成した。作製条件が形状変化に与える影響について重要な知見を得た。得られた試料の蓄光性を評価したが、蓄光性が非常に低いことが分かった。これは、試料中に多くの格子欠陥が存在するため、光励起キャリアの寿命が短いことが原因だと考えられる。一方、放射状に伸びた形状のZnO結晶については、放射状ロッドの隙間にナノ空間を有するため、水溶液中では優れた光触媒特性を発揮することが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Hiroyuki Usui, J. Colloids Interface Sci., (2009) in press. 査読有

Hiroyuki Usui, Mater. Lett., 63(2009)1489-1492. 査読有

Hiroyuki Usui, Satoshi Mukai, Hidehiro Yasuda, and Hirotaro Mori, J. Cryst. Growth, 311(2009)2269-2274. 査読有

Hiroyuki Usui, Hidehiro Yasuda, and Hirotaro Mori, Thin Solid Films, 516(2008)2487-2490. 査読有

Hiroyuki Usui, Hidehiro Yasuda, and Hirotaro Mori, Physica E, 40(2008)836-842. 査読有

Hiroyuki Usui, J. Phys. Chem. C, 111(2007)9060-9065. 査読有

Hiroyuki Usui, Hidehiro Yasuda, and Hirotaro Mori, Appl. Phys. Lett., 89(2006)173127-1-3. 査読有

〔学会発表〕(計7件)

Hiroyuki Usui, The 8th international conference on Nano-Molecular Electronics, "Structure analysis of wurtzite zinc oxide crystals grown in aqueous solutions with various additives", 2008年12月16日, 兵庫県神戸市, ポートピアホテル

薄井洋行, 光機能材料研究会第15回シンポジウム『光触媒反応の最近の展開』, "水溶液中での化学合成で作製したZnOナノロッドの構造解析と光触媒性の検討", 2008年12月2日, 神奈川県川崎市, KSPホール

薄井洋行, 第69回応用物理学会学術講演会, "水溶液中での化学合成で得られた放射状ZnOナノロッドの光触媒特性", 2008年9月4日, 愛知県春日井市, 中部大学

薄井洋行, 第27回光がかかわる触媒化学シンポジウム, "水溶液中での化学合成で得られたZnOナノロッドの構造と光学特性", 2008年6月6日, 東京都目黒区, 東京工業大学

薄井洋行, 2007年電気化学会 秋季大会, "界面活性剤ミセルがZnOナノロッドの成長と光物性に及ぼす影響", 2007年9月19日, 東京都目黒区, 東京工業大学

薄井洋行、平成 19 年秋季 第 68 回応用物理学会 学術講演会、” 界面活性剤水溶液中における ZnO ナノロッドの化学合成とその構造解析 ”、2007 年 9 月 7 日、札幌市、北海道工業大学

Hiroyuki Usui, 2007 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies、” Structure analysis of ZnO nanorods grown in aqueous solution ” 2007 年 6 月 20 日、長野市、メルパルク長野

〔図書〕(計 1 件)

Web Journal (2009 年 3 月 24 日発行、第 14 巻、第 8 号、通算第 99 号、pp41-44)
“ 有機・無機複合体多層薄膜を用いた新規蓄

光デバイスの開発 ”、アクトライ・エム発行

〔産業財産権〕
なし

〔その他〕
なし

6 . 研究組織

(1)研究代表者

薄井 洋行 (USUI HIROYUKI)

財団法人 電気磁気材料研究所・光学材料
グループ・研究員

研究者番号：60423240