

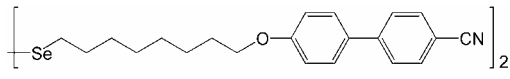
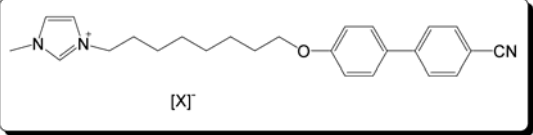
1P025

液晶化イオン液体中の電界発光性ナノ粒子の創製

(愛知教育大¹, 分子研²) ○新谷理恵¹, 日野和之¹, 中野博文¹, 西信之²

【序】化合物半導体のナノ粒子は、発光量子収率が高く、粒子サイズにより発光波長が劇的に変化するため、これまで数多く研究されている。セレン化カドミウム (CdSe) ナノ粒子の合成反応スキームは、セレンとカドミウム塩を作用させて、CdSe核をつくり、界面活性剤の存在下で成長させる方法である。しかしながら、この方法では、サイズが小さくなると粒子表面が完全に保護されず、その表面欠陥の影響で量子収率が上がらない問題がある。最近、イオン液体中にテルル化カドミウム (CdTe) ナノ粒子をドーピングすると発光効率が增大することが報告された。そのメカニズムはよく分かっていないが、励起状態のCdTeナノ粒子の周りをイオン液体分子が取り囲み、粒子間衝突による無輻射緩和過程を効果的に妨げて、発光効率が上がったと考えられる。これは、イオン液体の高い溶解性と高い分散性の性質に基づく。一方、CdSeナノ粒子はポリマーと層構造を形成させることにより、電界発光の性質を示すことが明らかにされている。ここで、CdSeナノ粒子だけでは電界発光を示さないことから、ナノ粒子の電界発光にとって重要なのは効率的に電子とホールを注入して再結合させることであることが分かる。

我々は金属ナノ粒子の光学現象を外部電場を利用して制御する取り組みを進めてきた。このために、電場応答性が高い液晶分子に着目し、そのアルキル末端をチオール化して金ナノ粒子に結合させ、散乱特性の制御を試みてきた。しかし、発光については量子収率が小さく、外部電場による制御は追究できなかった。以上の研究背景により、CdSeナノ粒子を液晶分子と組み合わせて、その発光現象 (強度・波長) を外部電場を利用して連続的に制御することを着想した。CdSeナノ粒子は(CdSe)₃を核として成長する。核の段階で表面欠陥が生じないようにするためには、Se原子を含んだ配位子を用意し、CdSeナノ粒子合成の段階で核の構成要素とすればよい。本研究では、シアノビフェニル系液晶分子のアルキル末端をジセレニド化して、還元条件下でカドミウムイオンと反応させ、液晶分子がSe原子を介して直接結合したCdSeナノ粒子を創製することを目的とする。また、イオン液体については、ナノ粒子の分散媒体として用いるだけでなく、その高い電気伝導性を利用する。液晶分子が結合したイオン液体を開発すれば、電場によって液晶部位が整列し、イミダゾリウム部位が高い電気伝導性を示すことが期待できる。

【実験】《CdSeナノ粒子の創製》(1)ジセレニド化したシアノビフェニル系液晶分子の有機合成： (Se8OBPCN)₂ タンをシアノビフェニルオールとカップルさせ、ジセレン化ナトリウムと作用させて、ジセレニド化したオクチルオキシシアノビフェニル(Se8OBPCN)₂を合成した。(2)CdSeナノ粒子の合成:塩化カドミウムのエタノール溶液に、(Se8OBPCN)₂を加え、高圧水銀灯を照射した。《液晶化イオン液体の創製》プロモアルキルオキシシアノビフェニル BrnOBPCNと1-メチルイミダゾールを反応させ、アルキルオキシシアノビフェニルが結合したメ
 [X]⁺ イミダゾリウムブロマイド(NCBPOn)mimBrを合成した。続いて、アニオン[X]⁻をBF₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻などに交換し一連の誘導体を得た。

【結果と考察】 塩化カドミウムと $(\text{Se8OBPCN})_2$ の混合溶液に高圧水銀灯を照射すると、溶液の色が黄色から桃色に変化した。遠心分離により赤褐色沈殿を集め、DMFに溶解した。図1に、紫外・可視吸収スペクトルを示す。 $(\text{Se8OBPCN})_2$ は340 nmよりも短波長領域にビフェニル骨格に起因する吸収を示す(図1a)。一方、今回得られた赤褐色沈殿はビフェニル骨格に起因する吸収に加えて、それよりも長波長領域にブロードな吸収を示す(図1b)。このブロードな吸収はCdSeナノ粒子に特徴的なものである。したがって、シアノビフェニル系液晶分子がSe原子を介して直接結合したCdSeナノ粒子が生成したと考えられる。図2にCdSeナノ粒子の電子顕微鏡像を示す。粒子サイズは直径約4 nmであり、CdSe合金による明瞭な格子像が観測されている。図3に電子顕微鏡像とCdとSeの特性X線をモニターして得られた元素マッピング像を示す。粒子集合体領域に両元素が集中して分布していることが分かる。さらに、図2中に丸印で示した領域のEDX分析を行った。CおよびCuの信号が強く観測されたが、これらは有機物や電子顕微鏡観察用のコロジオン支持膜付銅グリッドによるものである。その他、わずかにSiやClが観測されたが、主成分はCdとSeであり、その構成比は1 : ~0.7でSeがいくぶん不足していることが分かった。蛍光スペクトルの観測から、ビフェニル由来以外の発光バンドを540 nm近傍に観測したが、発光強度は小さかった。これは、構成比から示唆されるナノ粒子の構造欠陥によるものと考えられる。これを改善するために、Se源としてジセレン化ナトリウムを添加してCdSeナノ粒子を合成することを考えている。さらに、粒子サイズ制御の検討と発光特性の調査を行って基本的なデータをまとめ、外部電場による発光特性の制御へと繋げていきたい。同時に、液晶化イオン液体の電気特性の解明を進める予定である。

【謝辞】 CdSe ナノ粒子の合成・分析機器を使用させていただきました分子科学研究所佃グループに感謝いたします。本研究は文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの一環として行われました。

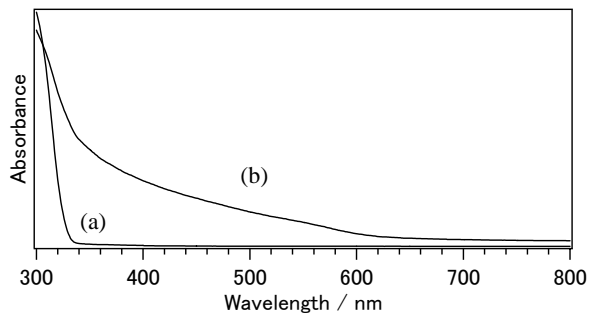


図1. (a) $(\text{Se8OBPCN})_2$ および(b) CdSe-8OBPCNナノ粒子DMF溶液のUV-Visスペクトル

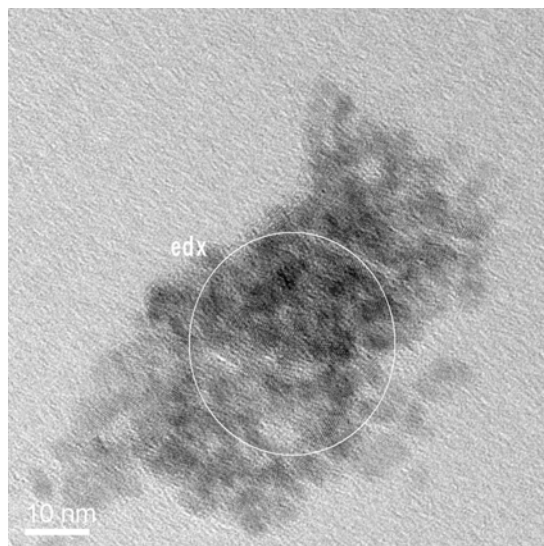


図2. CdSe-8OBPCN ナノ粒子のTEM像

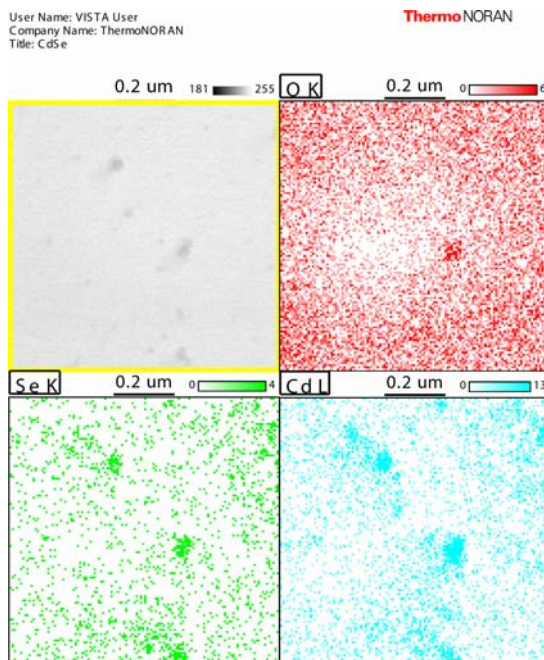


図3. CdSe-8OBPCN ナノ粒子集合体のO K α , Se K α , Cd L α をモニターした元素マッピング像