

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	ZnOナノ粒子添加ハイブリッド膜の作製
Title(English)	
著者(和文)	入差 圭太, 瀬川浩代, 矢野哲司, 柴田修一
Authors(English)	kei Irisa, Hiroyo Segawa, Tetsuji Yano, SHUICHI SHIBATA
出典(和文)	第47回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演予稿集, Vol. , No. , pp. P05
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. P05
発行日 / Pub. date	2006,

ZnO ナノ粒子添加ハイブリッド膜の作製

(東工大) ○入佐 圭, 瀬川浩代, 矢野哲司, 柴田修一

Preparation of ZnO nanoparticle-doped organic-inorganic hybrid film / ○ Irida, K., Segawa, H. Yano, T., Shibata, S., (Tokyo Inst. Tech.) / Zinc oxide nanoparticles were prepared from zinc acetate in ethanol/water mixed solvent. The ZnO nanoparticles showed green photoluminescence (excited with 320nm wavelength). In organic-inorganic hybrid film, the ZnO nanoparticles were stabilized with an alkali reagent such as tetramethylammonium hydroxide (TMAHO).

問合せ先 : e-mail sshibata@ceram.titech.ac.jp

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は、古くから白色顔料やゴムの加硫促進剤として工業的に広範に使用されている。電子・光学分野では、電子写真用感光体、蛍光体、バリスター等にも用いられ、近年は半導体ナノ粒子の研究活発化とともに、ZnO ナノ粒子の作製・応用にも注目が集まるようになってきた。酢酸亜鉛 ($Zn(Ac)_2$) を原料としたゾルゲル法 (溶液法) による単分散ナノ粒子の合成も研究が活発化してきている[1]。ZnO ナノ粒子は、酸化物ワイドギャップ半導体として紫外域でのレーザー、LED などの期待も高い。一方、酸素欠陥に由来すると言われる可視域での「緑色蛍光」も捨てがたい魅力を有している。本報告では、光共振器や光導波路への添加を意図して、可視域での蛍光特性を損なうことなく、ZnO ナノ粒子を有機・無機ハイブリッド薄膜に添加することを検討した。

2. 実験

酢酸亜鉛 ($Zn(Ac)_2$) を原料、プロパノール (PrOH) やエタノール (EtOH) を溶媒とし、NaOH を添加する合成例が報告されている[2], [3]。本実験では、EtOH と水 H_2O の混合溶媒を用いて、文献[2]の 100 倍の濃度の ZnO ナノ粒子を合成し、比較を行った。 $Zn(Ac)_2$ 1.84g を EtOH 90.5ml/ H_2O 1.5ml 溶媒に $50^\circ C$ で溶解、氷冷し、2.0mol/l の NaOH/EtOH 溶液 8ml を添加して、数分超音波攪拌した。ZnO ナノ粒子は、酸性溶液中で溶解、消失することが知られており、酸触媒を用い合成したゾルからの膜には添加できない。このため膜原料には、メチル基とフェニル基を有するラダー形シリコンオリゴマー (Glass Resin GR100) を EtOH 溶媒に溶かしたものを使用した。この原料液中でもナノ粒子の溶解が進行したため、さらに塩基性触媒テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAHO: $(CH_3)_4NOH$) を添加し、ZnO ナノ粒子の固定化に成功した。薄膜は約 $2\mu m$ の厚さまで作製し、 $60^\circ C$ 15min、 $130^\circ C$ 15min で乾燥後、測定に供した。溶媒中での ZnO ナノ粒子の紫外可視域での光吸収 (日本分光 V-570)、蛍光特性 (日立 F-4500) を測定した。ZnO ナノ粒子添加ハイブリッド膜についても同様の光学測定を行い、溶液との比較、TMAHO 添加によるナノ粒子安定化の確認実験を行った。

3. 結果と考察

図 1 に、2種類の作製法 (文献[2]と本実験の作製法) により得られた ZnO ナノ粒子含有溶液の吸収スペクトルを示す。測定時の濃度は等しくなるように希釈した。どちらの試料にも、ZnO バルクの吸収端 ($\lambda=365nm$) よりも短い波長域にナノ粒子特有の吸収が見られ、図 2 に示すように強い蛍光 (励起波長 $Ex=320nm$) が観測された。文献[2]よりも 100 倍原料濃度を高めたことにより、粒径は増大しているが、同じ濃度の試料での蛍光は逆に増えている。安定化剤 TMAHO をハイブリッドに添加しない場合 (図3) と添加した場合 (図4) の比較を行った。塩基性試薬の添加によって吸収に経時変化は生じなくなる。図 5 に示すように、膜に固定化した ZnO ナノ粒子は溶媒中に懸濁したときと変わらない蛍光特性を示している。約 $2\mu m$ 厚のハイブリッド膜に ZnO ナノ粒子を添加することにより、ブラックライト下で目視でも蛍光を認められるようになった。光導波路や光共振器中への ZnO ナノ粒子の閉じ込めに関しては、今後検討していく。

引用文献

- (1) L. Spanhel, J. Sol-Gel Sci. Techn., **39**, 7 (2006).
- (2) D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem., **91**, 3789 (1987).
- (3) L. Spanhel, M. A. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **113**, 2826 (1991).

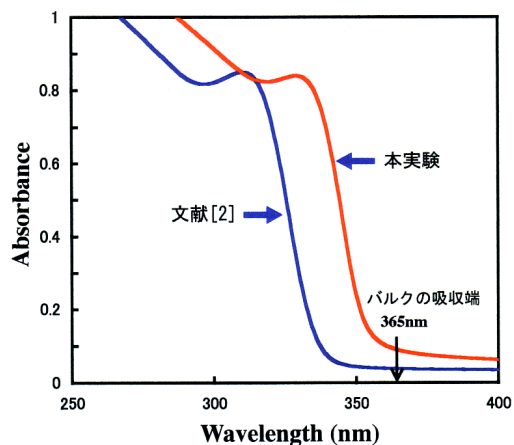


Fig. 1 Absorption spectra of ZnO nanoparticles solution.

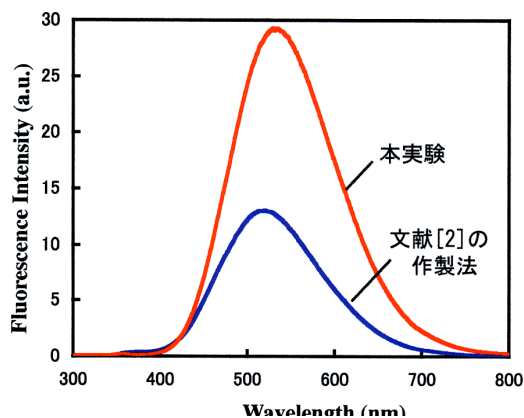


Fig. 2 Fluorescence spectra of ZnO nanoparticles solution (Ex=320nm wavelength)

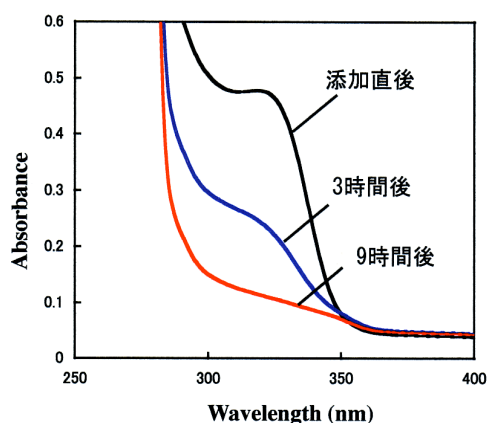


Fig. 3 Change in spectra of ZnO nanoparticles in hybrid film (without TMAHO).

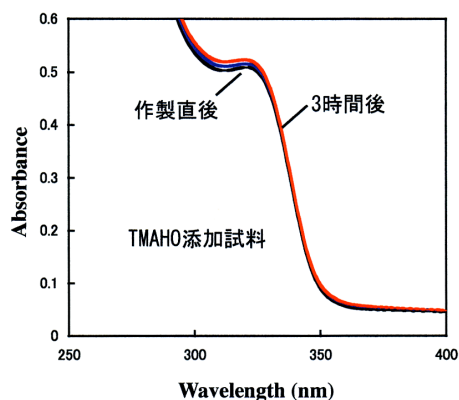


Fig. 4 Spectra of ZnO nanoparticles in hybrid film with TMAHO.

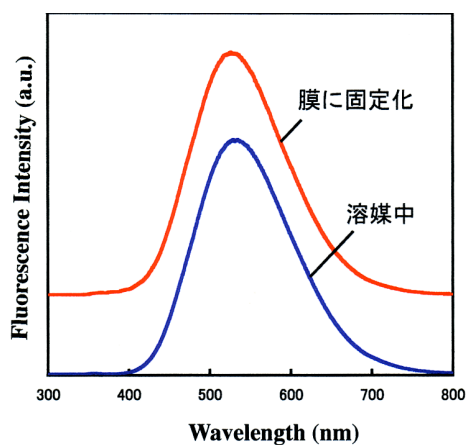


Fig. 5 Comparison of Fluorescence spectra of ZnO nanoparticles in film and solution.