

## 半導体量子ドット蛍光体の合成技術と蛍光センシング応用

### Synthesis of Semiconductor Quantum Dot Phosphor and Its Application to Fluorescence Sensing

理工学研究科物質科学部門 福田 武司, 鈴木 美穂

Department of Functional Materials Science

Takeshi FUKUDA, Miho SUZUKI

#### Abstract

In recent years, several types of semiconductor quantum dots (QDs) have been investigated as phosphors due to their specific optical characteristics such as bright fluorescence, wavelength controllability, and high stability. In this manuscript, we demonstrated synthesis process of InP/ZnS QDs and their application for fluorescence bio-imaging sensing. The InP/ZnS QDs generate various fluorescence spectra by changing the diameter due to the quantum confinement effect, and the wavelength was ranged from 536 (green) to 627 nm (red). The maximum fluorescence quantum yield was 49.2 % for the InP/ZnS QDs dispersed in the pure water. In addition, we also achieved fluorescence type pH sensor containing the InP/ZnS QD and the organic dye, which has the pH-sensitive fluorescence intensity. The fluorescence intensity ratio (InP/ZnS QD/organic dye) linearly increased with increasing pH, and this indicates that the pH can be estimated by measuring the fluorescence spectrum.

#### 1. 緒言

半導体量子ドット蛍光体は、半導体の直径を数ナノメートルにしたもので、量子サイズ効果でバルク材料が有するバンドギャップよりも小さいフォトンエネルギーに対応する蛍光スペクトルを示す。広く半導体量子ドット蛍光体に用いられる CdSe や InP, CuInS など赤外波長域に対応するバンドギャップを有するために、数ナノメートルの粒子径で可視光発光を示す<sup>1</sup>。また、蛍光強度が強く、退色しにくいという特徴と共に粒子サイズで発光波長の制御できるので、バイオイメージングや有機 EL などの幅広い用途での展開が期待されている<sup>2,3</sup>。

半導体量子ドットでは、粒子径が小さいために表面欠陥に起因する蛍光量子収率の低下や凝集性の高さという課題がある。これらを解決するためには、半導体材料よりもバンドギャップの大きい ZnS などによる表面被覆や有機配位子の修飾などの手法を用いることで、実用レベルの高い発光効率や生体内部における退色の抑制などが実現されている<sup>1</sup>。そのため、特に生体内部でのイメージング用材料として広い応用展開が期待されている。

本稿では、毒性の低い InP/ZnS 量子ドット蛍光体の作製技術とそれを利用したバイオイメージングセンサーの一例として、蛍光スペクトルを利用した pH センシング技術を紹介する。

## 2. ソルボサーマル法を用いた InP/ZnS 量子ドット蛍光体の合成

InP 量子ドットの合成にはいくつかの報告例があるが、我々が用いている作製工程を下記に示す<sup>4</sup>. toluene (5 mL), indium chloride (0.4 g), dodecylamine (5 g), tris(dimethylamino)phosphine (0.45 g) を混合した溶液を密閉したテフロン容器中で 180℃/24 時間/の熱処理を行なう. ここで、高圧下で InP の核成長が促進されて、異なる粒子径を有する複数種の InP 量子ドットが形成される. その後、図 1 に示す工程でこの溶液を methanol (貧溶媒)を添加して遠心分離を行ない、サイズ分別を行う. ここで、遠心分離の回数 (fraction number)を変えることで、得られる量子ドットの粒子径を制御でき、異なる蛍光スペクトルを示す InP 量子ドットを得ることができる.

次に図 2 に示す工程で InP 量子ドット分散溶液を配位子交換反応で水層へ転移させた後、thioglycolic acid と zinc perchlorate を混合した水溶液 (ZT solution)を加える. 最後に混合溶液を密閉加熱してから、純水に分散させて水分散 InP/ZnS 量子ドット蛍光体を得る.

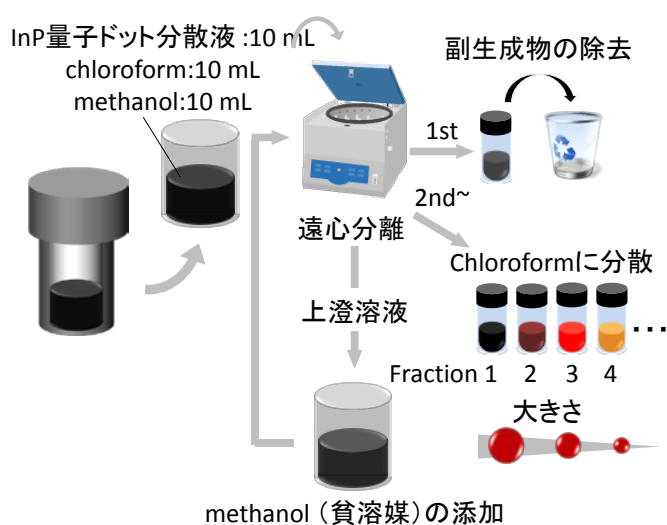


図 1 InP 量子ドットの分離工程

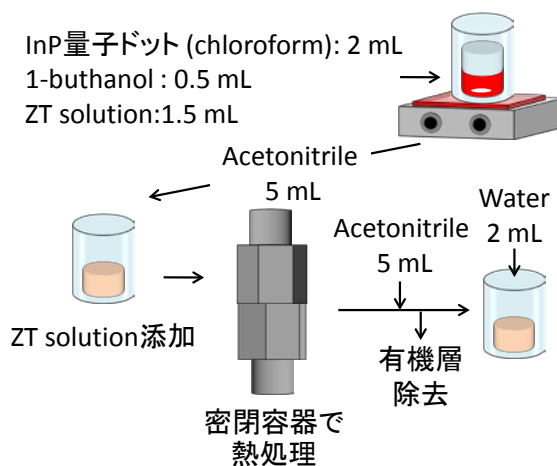


図 2 ZnS 層を形成する工程

図 1 に示した遠心分離の回数を変化させて合成した InP/ZnS 量子ドット蛍光体に紫外光を照射したときの蛍光スペクトルを図 3 に示す. 遠心分離の回数を変えるだけで、量子ドットをサイズ毎に分離でき、緑色からオレンジ色の発光を示すことが分かる. つまり、遠心分離の回数を増やしていく毎に粒子径の小さい InP 量子ドット蛍光体を得られることを示唆している. いずれの粒子径の InP/ZnS 量子ドット蛍光体においても、原料組成比、ZT 溶液の pH、熱処理温度などのパラメータを最適化することで高い蛍光量子収率を得ることが可能である. その一例として、図 4 に ZT 溶液の pH を変化させて作製した InP/ZnS 量子ドット蛍光体の蛍光量子収率を示す. pH に対して蛍光量子収率は大きく変化しており、弱アルカリ条件で最高の蛍光量子収率 (49.2%) を得られる.

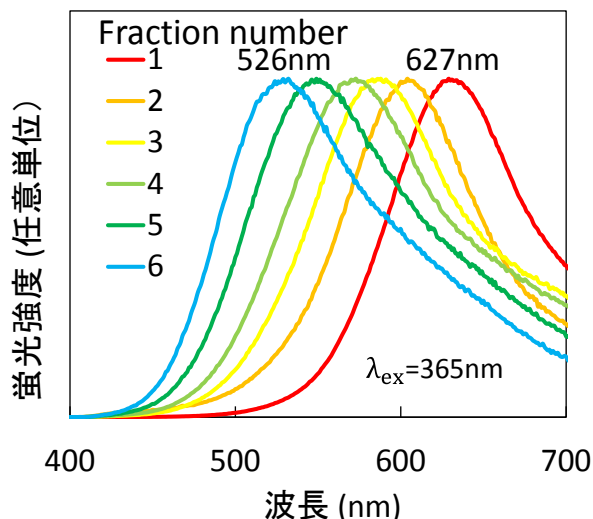


図 3 遠心分離後の InP/ZnS 量子ドット蛍光体の蛍光スペクトル

### 3. InP/ZnS に色素を結合させた pH センサー

これまでに CdSe/ZnS を用いた蛍光型 pH センサー<sup>5</sup> やマイクロ流路中でのこれらの材料系における化学反応のリアルタイムモニタリング手法<sup>6</sup> を報告してきたが、ここでは生体適合性の向上を目指して InP/ZnS 量子ドット蛍光体を用いた蛍光型 pH センサーの例を示す。

図 5 に蛍光型 pH センサーの概念図を示すが、蛍光強度が pH に応じて変化する蛍光色素を InP/ZnS 量子ドット蛍光体の周囲に結合させる構造をしている。ここでは、図 5 に分子構造を示す fluorescein 誘導体を用いているが、量子ドットに結合する官能基を有していれば、有機色素に制限はない。また、結合させる有機色素の特性を変えるだけで、様々な蛍光型センサーを実現できる。この構造では、InP/ZnS 量子ドット蛍光体が紫外もしくは青色光で励起された後で、蛍光共鳴エネルギー移動によって InP/ZnS 量子ドット蛍光体から蛍光色素にエネルギー移動が起こる。ここで、蛍光色素の蛍光強度(モル吸光係数)が大きいほど、相対的な蛍光色素の蛍光強度が高くなる。また、この有機色素は蛍光強度が pH 依存性を示すことが知られているので、pH に応じて InP/ZnS 量子ドット蛍光体と有機色素の蛍光強度比が変化する。つまり、この蛍光強度比を評価することで、pH を光学的にセンシングすることが可能である。

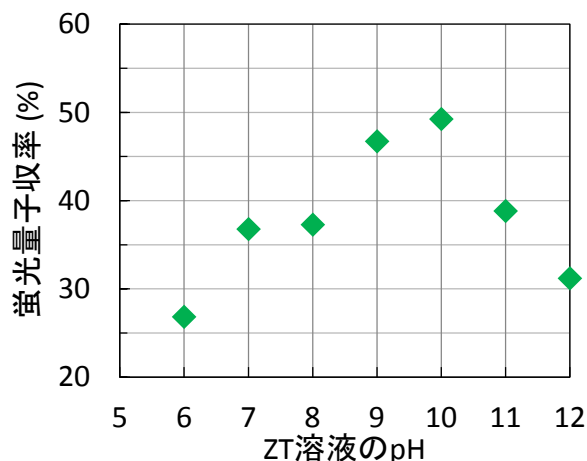


図 4 InP/ZnS 量子ドット蛍光体の蛍光量子収率と ZT 溶液の pH との関係

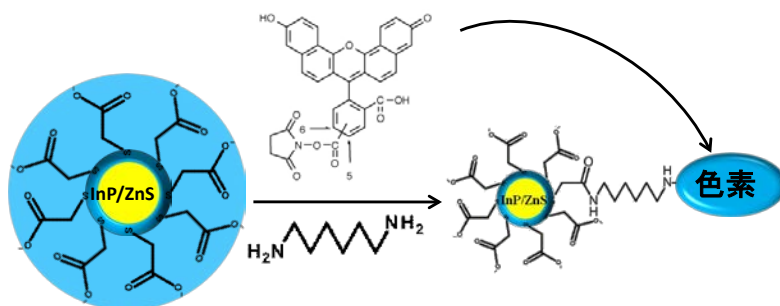


図 5 蛍光色素を InP/ZnS 量子ドットに結合させた蛍光型 pH センサーの概念図

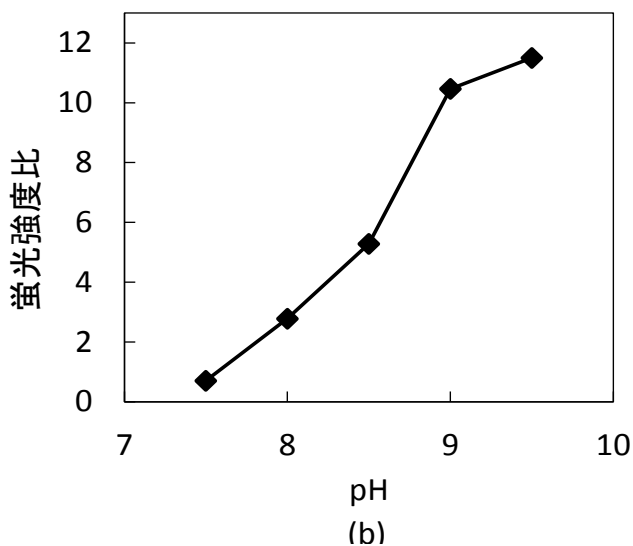
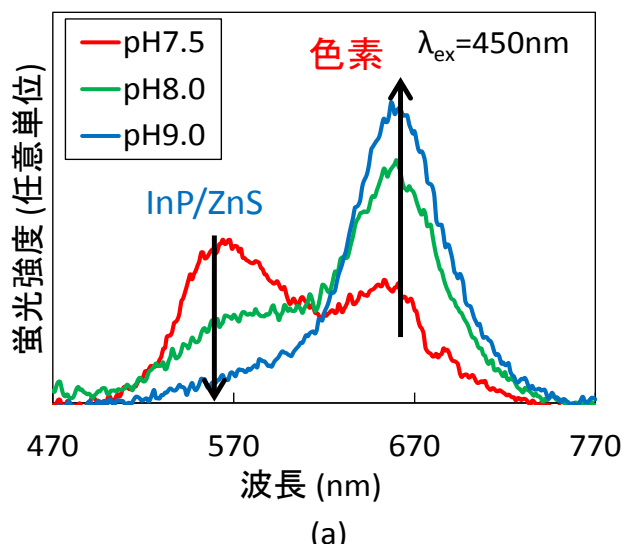


図 6 InP/ZnS-有機色素結合体の(a)蛍光スペクトルの pH 依存性と(b)蛍光強度比の pH 依存性

図 6(a)に InP/ZnS-有機色素結合体を異なる pH のバッファーに分散させたときの蛍光スペクトルを示す. InP/ZnS 量子ドット蛍光体と有機色素の両方の発光が観測されるが, pH がアルカリ側にシフトするに従って, 有機色素の相対的な蛍光強度が強くなる. これは, 前述のようにアルカリ領域では蛍光色素の蛍光強度が強くなり(モル吸光係数が大きくなり), その結果 InP/ZnS 量子ドット蛍光体から有機色素へのエネルギー移動が効率的に行われたことを示唆している. また, 図 6(b)は InP/ZnS 量子ドット蛍光体と有機色素の蛍光強度比とバッファーの pH の関係を示す. pH の増加に伴って, ほぼ直線的に蛍光強度比が増加している傾向が示される. つまり, この結果は蛍光強度比を測定することで, InP/ZnS 量子ドット蛍光体-有機色素結合体周囲の pH をセンシングすることが可能であることを示している.

## まとめ

半導体ナノ粒子蛍光体は, 前述のように優れた発光特性・波長選択性を有しており, また有機色素を結合させることで生体内部をモニターする蛍光型センサーを実現できる. 本稿では合成技術を中心に紹介したが, 既に細胞内部への導入や癌細胞などの異物に対する特異的な吸着を利用したセンサーなどの研究も進められている. 今後は我々の生体内部を簡易かつ正確にモニターする技術として用途展開が広がっていくと期待される. 一方で, 半導体ナノ粒子蛍光体の合成技術に対しても, 凝集性の抑制や長期安定性の向上などの要求も強く, 今後はこれらの研究も合わせて進展していくと期待される.

## 謝辞

本研究は理工学研究科物質科学部門 秋山真之介(現在:パナソニック株式会社), 船木那由太(現在:パナソニック株式会社), 倉林智和および工学部機能材料工学科 宇高光らの協力を得て実施した.

## 参考文献

1. P. Reiss, M. Protière, and L. Li, “Core/Shell Semiconductor Nanocrystals”, *Small*, vol.5, pp.154-168 (2009).
2. W. R. Algar, A. J. Tavares, and U. J. Krull, “Beyond labels: A review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction”, *Anal. Chim. Acta*, vol.673, pp.1-25 (2010).
3. V. Wood and V. Bulović, “Colloidal quantum dot light-emitting devices”, *Nano rev.*, vol.1, pp.5202-1-5202-7.
4. C. Li, M. Ando, H. Enomoto, and N. Murase, “Highly Luminescent Water-Soluble InP/ZnS Nanocrystals Prepared via Reactive Phase Transfer and Photochemical Processing”, *J. Phys. Chem. C*, vol.112, pp.20190-20199 (2008).
5. T. Kurabayashi, N. Funaki, T. Fukuda, S. Akiyama, and M. Suzuki, “CdSe/ZnS Quantum Dots Conjugated with a Fluorescein Derivative: a FRET-based pH Sensor for Physiological Alkaline Conditions”, *Anal. Sci.*, vol.30, pp.545-550 (2014).
6. T. Fukuda, N. Funaki, T. Kurabayashi, M. Suzuki, D. Yoon, A. Nakahara, T. Sekiguchi, and S. Shoji, “Real-Time Monitoring of Chemical Reaction in Microdroplet Using Fluorescence Spectroscopy”, *Sensors and Actuators B*, vol.203, pp.536-542 (2014).