

阪大工発のカドミウムフリー 量子ドット蛍光試薬を創る

大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻 教授

桑 畑 進

1. 量子ドットとは

TiO₂粒子を代表とする半導体粒子は、最小単位の分子（例えばTiO₂分子）が無数に集まって構成されている。その最小単位の分子が有する分子軌道が無数に集まって縮退し、帯（バンド）を形成するという電子構造を有している。特に半導体の場合、電子で充填されている価電子帯（バレンスバンド）と電子がほぼ存在しない伝導体（コンダクションバンド）の存在が半導体の特性を発現させる。エネルギーレベルは伝導体の方が価電子帯より高く、軌道が全く存在しない禁制帯（バンドギャップ）と呼ばれる領域で2つの帯は隔てられている（図1参照）。

その半導体粒子に禁制帯のエネルギー幅より大きなエネルギーの光を照射すると、図1のように価電子帯の電子が伝導体へ励起される。励起された電子は還元力が高く、価電子帯から電子が抜けた結果生じる正電荷を有するホール（正孔と呼ぶ）は高い酸化力を有しているので、図1(a)に示すようにそれぞれが還元反応と酸化反応に使われる。例えば水を還元して水素を発生する、有機化合物を酸化する、という電気化学反応を起こす。これが半導体光触媒による光電気化学反応である。

一方、周囲に酸化や還元される物質が存在しない状況で光照射を行うと、伝導体に励起された電子はエネルギーを消失し、再び価電子帯の正孔へと戻る再結合反応が

起こる。励起電子のエネルギーが消失する理由の多くは熱放出であるが、いくつかの半導体粒子は熱の代わりに図1(b)に示すように光を放出する。すなわち蛍光発光である。蛍光発光といえば、蛍光塗料と呼ばれている色素分子が存在するが、分子が発する蛍光よりも半導体粒子が発する蛍光の方が品質は高く、色がより鮮やかであるゆえ、蛍光を発する半導体はその点で大きく注目されている。

蛍光を発する半導体粒子が注目される理由はもうひとつあり、それが量子ドットの説明そのものとなる。半導体粒子の電子構造は分子軌道が無数に集まって帯を形成していると上述したが、半導体粒子の大きさを小さくして直径が約10 nmよりも小さくなると、分子軌道の数も減って「無数」とは言えなくなってくる。そしてその数が減少するにつれて禁制帯のエネルギー幅が広がっていく。その概念を図2に示す。図1(b)の蛍光発光の図から推察できるように、半導体から発せられる蛍光の波長は禁制帯のエネルギー幅で決まる。すなわち、 $E=h(c/\lambda)$ （ここでE:エネルギー、h:プランク定数、c:光速、λ:光の波長）の関係で蛍光の波長が決定する。すなわち、蛍光を発する半導体粒子のサイズをナノメートルまで小さくすると、禁制帯のエネルギー幅が大きくなるので蛍光色は赤色か

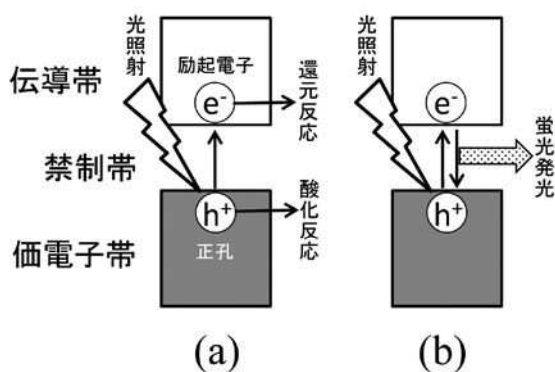


図1 半導体の電子構造ならびに、それによる光触媒反応(a)と蛍光発光(b)。

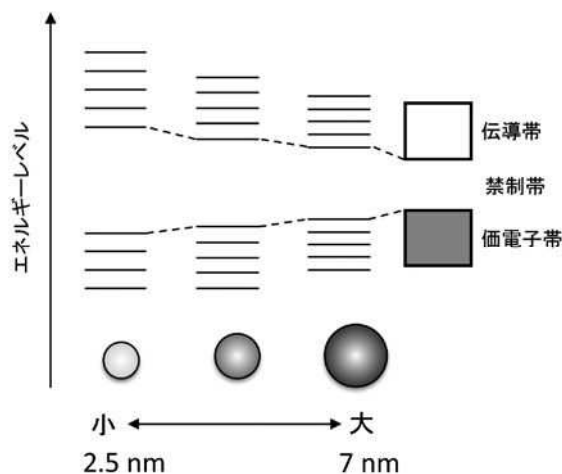


図2 量子サイズ効果の概念図。

ら橙色、黄色、緑色、青色と変わっていく。このように粒子のサイズを変えると半導体のエネルギー構造が変化する事を「量子サイズ効果」と呼び、それが蛍光色の変化で明確にわかる半導体粒子のことを「量子ドット」と呼んでいる。上述したように蛍光を発する蛍光色素分子も存在するが、その場合はひとつの分子が発する蛍光色は1色であり、必要な蛍光色の数だけ異なる化合物を合成しなければならない。それに対し、量子ドットは種類の半導体粒子だけを用いて、そのサイズを変えるだけで蛍光色を変えられる。しかも、サイズを少しずつ変えれば色も連続的に変化させることができ、その色は蛍光色素分子よりも鮮やかなので理想の蛍光試薬といえる。

2. サイズ選択光エッチング法

我々の研究室では、先代の米山研究室時代である1990年に入ってからナノメートルサイズの半導体粒子（半導体ナノ粒子と呼ぶ）の合成と、その光電気化学特性の研究を行ってきたが、その頃には量子ドットの問題は全く無かった。1995年頃から半導体ナノ粒子のサイズをナノメートルのレベルで正確に調整する方法である「サイズ選択光エッチング法」の開発を開始した。これは、光半導体触媒反応と量子サイズ効果を巧く組み合わせた方法である。それを理解してもらうための概念図を図3に示す。

最初にCdS半導体ナノ粒子を用いてこの方法を開発した。CdS半導体ナノ粒子は、酸素が溶在している水溶液中に分散させて照射すると、励起電子による酸素の還元と正孔によるCdSそのものの酸化溶解が起こる（図3(a)参照）。CdS粒子の光酸化溶解反応を短波長の光を照射して行う事が、サイズ選択光エッチング法の基本である。図3(b)の吸光スペクトルの概念図にある500nmより短波長の光を吸収しているスペクトル（図中の①）が、光エッチングを行う前の原料のCdS粒子の吸光スペクトルであるとする。既述したように、半導体粒子に照射すれば価電子帯から伝導帯へ電子励起するので、分子のように吸光スペクトルはピークを示さず禁制帯のエネルギー幅よりも大きなエネルギーの光はすべて吸収するので、ほぼこのようなスペクトルとなる。つまり、このCdS半導体ナノ粒子の禁制帯のエネルギー幅は2.4 eVであるので、この粒子に475 nm (2.53 eV) の光（図中の②）を照射すれば、吸収されて電子励起が起こるので粒子の光酸化溶解が起こる。それによってCdS半導体ナノ粒子のサイズが小さくなると、量子サイズ効果で禁制帯のエネルギー幅は徐々に大きくなる（図中の③）。そのエネルギー幅が

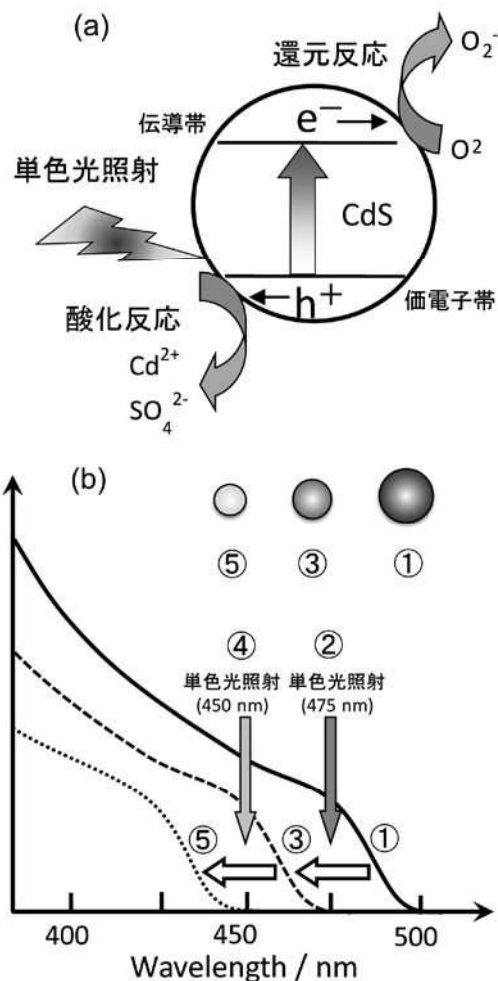


図3 サイズ選択光エッチング法の概念図。CdSの光エッチング反応 (a) と、単色光照射によるスペクトル変化の概念図 (図中の円は粒子のサイズ変化の概念図である) (b)。

2.53 eV (光の波長換算で475 nm) になると、もはや光の吸収が起こらなくなるので光酸化溶解が止まる。次に450 nmの光を照射する（図中の④）と、また光酸化溶解が起こってサイズが小さくなり、再び吸光スペクトルがブルーシフト（図中の⑤）する。そして光吸収が450 nmより短波長の光を吸収するようになると光酸化溶解が止まる。つまり、CdSナノ粒子に単色光の光を照射すれば、光酸化溶解が起こって照射光の波長に相当する禁制帯の幅のエネルギーを有するサイズのCdS半導体ナノ粒子となり、自動的に反応は終了する[1-3]。

ナノメートルサイズの半導体粒子のサイズを化学反応によって正確に調整することは、決して簡単では無く手間のかかる作業となるが、単色光の光を照射して放っておくと図3(b)に示すように自動的に望むサイズ（望む電子構造）に正確に調整する事ができる。

3. 光で作る量子ドット

2000年に人のDNAのシーケンスが全て調査されて論文

発表された。これを可能にした立役者が蛍光色素分子であり、生物科学の分野では蛍光色素分子を用いた高度な分析法が次々に開発された。それが契機となって、種々の鮮やかな蛍光を発する量子ドットへの注目が一気に高まり、半導体ナノ粒子の研究を行ってきた多くの研究者がその開発を開始した。望む蛍光色を発する量子ドットを合成するためには、粒子サイズを正確に調整する技術が重要となるので、筆者は「サイズ選択光エッチング法」をその目的に用いる事を発想した。CdS ナノ粒子を用いて開発した方法なので、CdS ナノ粒子が蛍光を発すればそれで完成ということであるが、残念な事に CdS ナノ粒子はそのままでは蛍光を発しない。粒子表面を酸化する等の工夫をして蛍光を発する CdS ナノ粒子を合成する方法を確立して、サイズ選択光エッチング法で粒子サイズを調整して望む波長の蛍光を発する蛍光試薬を合成する方法を完成させた[4-5]。しかし、CdS ナノ粒子は粒子をかなり大きくしても禁制帯のエネルギー幅は 2.4 eV で波長に換算すると 500nm となり緑色である。それゆえ、粒子サイズを小さくすると緑色から青色、そして紫色に変化する程度でその波長変化は少なく、虹の七色の蛍光試薬を合成するまでには至らなかった。

一方、CdTe 半導体ナノ粒子はそのまま強い蛍光を発光する材料であり、粒径が大きいと禁制帯の幅は 1.4 eV (波長換算で 860 nm) で赤色を発光する。これをサイズ選択光エッチング法でサイズ調整すれば、虹の七色を発光できるであろうと期待して、CdTe をサイズ選択光エッチングする方法を調査した。しかし、CdS とは全く異なる物性を有するこの半導体ナノ粒子は、CdS を光エッチングできる条件で光照射すると、 $\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{Te} + 2e^-$ という酸化反応が起こり、半導体粒子表面に Te 金属が析出して粒子同士の凝集が起こって蛍光を発しなくなるという現象が起こる。これをどうすればサイズ選択光エッチングが出来るようになるのかを、当時、この研究課題に取り組んでいた学生と喧々諤々と議論をした。ある日、その学生が Te の物性を詳細に記した本を持って来て「先生、Te は強アルカリ水溶液中では TeO_3^{2-} というイオンになるようなので、この条件で CdTe の光エッチングを行えば、Te 金属の析出を防ぐことができるのでは？」と説明した。実は、CdS ナノ粒子をアルカリ水溶液中で光照射すると、表面に $\text{Cd}(\text{OH})_2$ が生成して光エッチングが出来ない事を知っていたので、CdTe も同じではないかと思ってネガティブな意見を出した。でも、せっかく学生がその気にもなっているのだから、「とにかく、イチかバチかやってみるか」

と言ってトライさせたところ、pH=13.5 の水溶液中で CdTe の光エッチングが簡単にできる事を見出し、サイズ選択光エッチングも可能となった。その再現性もしっかり確認した頃に、どうして可能であったかを追求するため Cd の物性を詳細に調べた所、pH=10 程度のアルカリ性だと上記のように $\text{Cd}(\text{OH})_2$ が生成するが、pH=13.5 まで強アルカリにすると HCdO_2^- となり、こちらも粒子表面に析出しないことが分かった。全くもって強アルカリ中で光エッチングを行う学生のアプローチが天晴であったとしか言えず、今でもこの話は伝説のひとつとしてあちこちで紹介している。

ともあれ、CdTe ナノ粒子を強アルカリ水溶液中でサイズ選択光エッチングを行い、その後蛍光試薬として発光させると、図 4 に示すように赤色から橙色、黄色、緑色、青緑色まで、七色には及ばないものの種々の色の蛍光試薬を合成する事ができた[6]。しかも、サイズ選択光エッチングで用いた照射光の波長と、それによって得られた CdTe ナノ粒子の蛍光色の波長の関係をプロットすると、図 5 に示したように綺麗な比例関係となった。すなわち、望む蛍光色を発する CdTe ナノ粒子を合成したいのであれば、その波長の光によって光エッチングをすれば良いということになり、最初に発想した方法論は CdTe ナノ粒子によって実現する事ができた。なお、図 5 には蛍光スペクトルの半値幅 (fwhm) と照射光波長との関係も示しているが、本稿では説明を省略する。

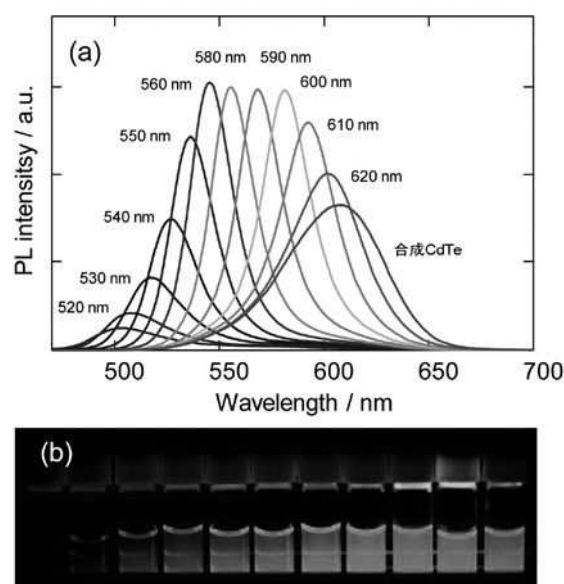


図 4 サイズ選択光エッチング法により合成した量子ドット。光エッチングに用いた単色光の波長 (図中の数値) とそれ得られた CdTe ナノ粒子の蛍光スペクトル (a) と、それぞれの写真 (b)。

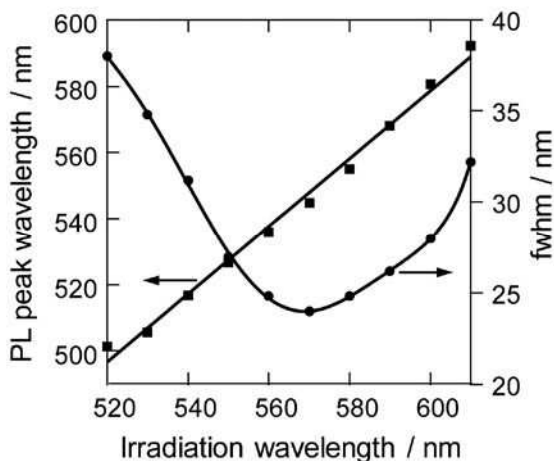


図5 サイズ選択光エッチングに用いた照射光の波長と、得られたCdTe量子ドットの蛍光スペクトルのピーク波長ならびにピーク半値幅(fwhm)との関係。

4. カドミウムフリーの量子ドット

研究室で開発してきたオリジナルな手法を用いて新規な量子ドットの合成を開発し、意気揚々であったが、その研究発表を行う度に聞かれたのは、「カドミウムが入っていますが、大丈夫でしょうか?」という、量子ドットの毒性に関する質問であった。いくら良いものを作っても、毒性があつては製品にすることはできない。しかし、半導体ナノ粒子で種々の色の鮮やかな蛍光発光するものは、CdTeとCdSeに限定されており、また工業製品中に入っている毒物の量を規制するRose法(当時)によれば、強い蛍光を発する量子ドットの場合、製品中に入っている量はごくわずかであるゆえ、許容範囲での利用が十分に可能であった。実際、日本のメーカーを含めたいくつかの会社から、Cd系の量子ドットで発光させる液晶ディスプレイの販売が開始された。そうは言っても、Cdの公害については特別な意識を持っている日本人としては、世界に先駆けてカドミウムが入っていないCdフリーの量子ドットを作製したいと言う気持ちははっきり持っていた。そういう熱意を持っていたら、そういう材料が作れるわけでは無く、しかしそういう気持ちを持ち続けていないと作る事はできないという事をまさに経験した。

この量子ドットの研究は、比較的初期の段階から強力な共同研究者がいた。かつては先代の米山教授のもとで筆者とともに研究室スタッフをし、その後北海道大学で准教授として勤め、名古屋大学へ異動した鳥本教授である。半導体光触媒や半導体ナノ粒子を用いた太陽電池等の研究を精力的に行っていて、現在もその分野の研究を精力的に行っている。それと同時に、筆者が量子ドットの研究を開始し始めた時に、それにも興味を持って研究

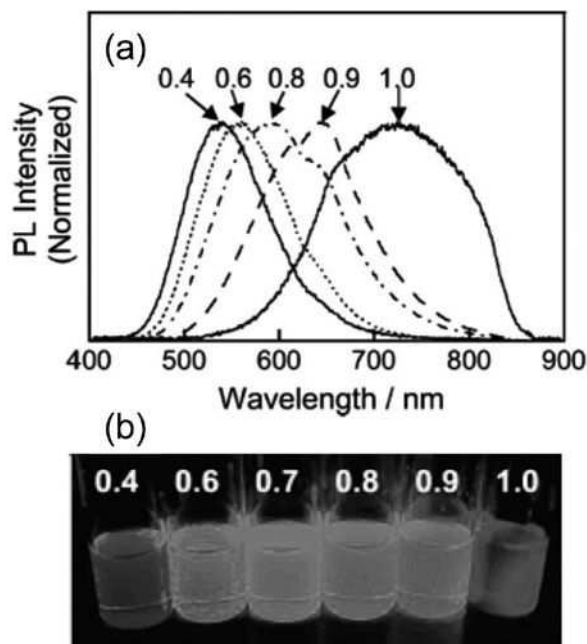


図6 $(\text{ZnS})_{1-x}-(\text{InAgS}_2)_x$ 半導体量子ドットのxの変化による蛍光スペクトルの変化(a)とそれぞれの写真(b)。

を始める機会を伺っていた。そして、上述したサイズ選択光エッチング法を用いた量子ドットの研究を具体的に開始し始めた頃から、共同研究者として研究に参画してくれるようになった。それゆえ、鳥本研究室の中には半導体光触媒グループと、量子ドットグループとが共存することとなった。

ある日、量子ドットグループが合成した半導体ナノ粒子の蛍光発光を調べるために粒子にブラックライトを照射していた。それを見ていた半導体光触媒グループの一人が、興味本位で自分の合成した半導体光触媒にもブラックライトを照射してみたところ、見事に蛍光を発光した。インジウム、銀、硫黄で構成されたInAgS₂という組成の半導体ナノ粒子であり、Cdは全く含まれていない。そして、それとZnSとを熔融させたZnS-InAgS₂半導体ナノ粒子は、両成分の比を変えると図6に示すように蛍光波長が変化し、多色の蛍光色素として使うことができるので、念願のCdフリーの量子ドットが完成したという論文を発表した[7]。しかし、この量子ドットには大きな欠陥があった。CdSeやCdTe等の量子ドットは、既述したように伝導体に励起にした電子が価電子帯の正孔と直接的に再結合するので、スペクトル半値幅の狭い(20~30 nm)単色性の高い蛍光を発する(図4参照)。この場合、蛍光色が非常に鮮やかであるとともに、複数の蛍光を発光させた時には色の解像度が非常に高いものとなる。いっぽう、ZnS-InAgS₂半導体ナノ粒子の場合は蛍光スペク

トルの幅が広い(200~300nm)(図6参照)。これは、半導体ナノ粒子中に欠陥が存在しており、それを介して蛍光発光が起こる場合に見られる状況である。蛍光色素分子の場合、分子軌道から分子軌道への励起と蛍光を発生しながら基底状態に戻るため、スペクトルの幅が広い。量子ドットはそれよりスペクトル幅が狭い事が特徴のひとつなので、広いスペクトルの蛍光を発生する量子ドットは、魅力が半減している。粒子に欠陥があるとスペクトル幅が広がるのであれば、欠陥を無くせば良いという事は誰でも言えるが、まさに「言うは易く行うは難し」であった。

5. Cdフリー量子ドットの色を鮮やかに

半導体ナノ粒子に欠陥がある場合、表面に存在することが多く、粒子表面に適当な材料を被覆することが有効な方法のひとつである。そのようなコア-シェル構造を作る場合、量子の閉じ込め効果を考慮してコアの禁制帯の幅よりも大きな幅の禁制帯を有する半導体材料をシェルに用いる。禁制帯の幅が3.6 eVであるZnS半導体は代表的なシェルの材料であり、ZnS/CdSe量子ドットは蛍光発光の変換効率が80%にまで達する。当然のことながら、ZnS-InAgS₂量子ドットにもそれを採用してみた。しかし、もともとZnSとInAgS₂とは溶融し合うのでコア-シェル構造が作り難くうまく行かなかった。その他シェルの定番の材料を使ってみたが、全く効果がなかった。ここであきらめていたらそれまでであるが、実験を実際に行っているメンバーの中で、時々「これは、励起電子と正孔が直接再結合した蛍光では？」と思わせる蛍光スペクトルが小さく現れることがあった。残念ながら再現性が乏しいのでそれを一気に大きくする手段を思いつく事も無く2年経過した。

上記の再現性無く出てくる励起電子と正孔の直接再結合による蛍光発光について、これまでにそれが発光した量子ドットの成分や構造の一覧を作ってみると、おぼろげながら見えてきた共通点はコアの成分と類似した半導体がシェルの役割をしている時に現れるようである、ということであった。そこで、量子閉じ込め効果は期待せずコアと同類の硫化物半導体をシェルに使う事にした。そうすると、InSをシェルに用いてInS/InAgS₂を合成すると図7(a)に示すスペクトルが得られた。すなわち、欠陥を介して再結合して発光する蛍光の短波長側に、幅が狭いシャープな蛍光スペクトルがしっかりと現れた。InSの禁制帯の幅は2.2 eVでありInAgS₂のそれ(1.8 eV)との

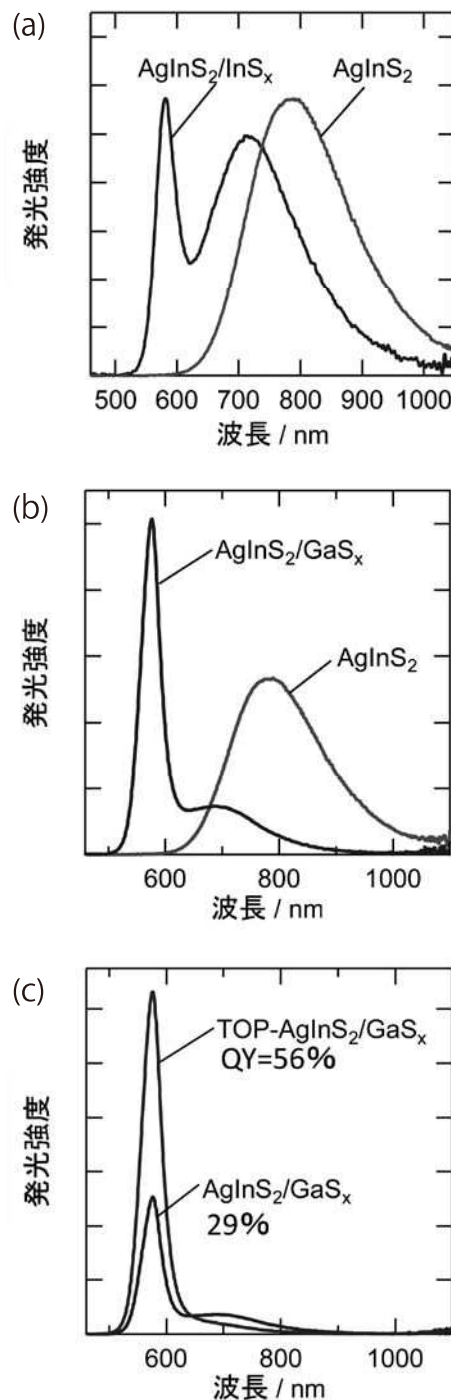


図7 カドミウムフリーの量子ドットの蛍光スペクトル：AgInS₂とAgInS₂/InS (a)、AgInS₂とAgInS₂/GaS_x (b)、AgInS₂/GaS_xとTOP添加AgInS₂/GaS_x。

差は大きく無い。そこで、それよりももう少し量子閉じ込め効果が期待できるGaS(禁制帯のエネルギー幅:2.8 eV)をシェルに用いたGaS/InAgS₂を合成した所、図7(b)に示す直接再結合による蛍光ピークをしっかりと示すスペクトルが得られ、さらに量子ドットの表面保護剤として用いられるテトラオクチルフォスフィン(TOP)を添加するとスペクトルの強度がさらに上昇し(図7(c))、変換効率

は56%にまで達した。これこそ世界初のCdフリーの色鮮やかな量子ドットであるということで論文発表する[8]とともに2018年8月24日に記者発表を行い、新聞発表[9]され、いくつかのWebサイトでも紹介された。

6. さいごに

研究には、ある実験を行っている時に偶然的に見つけた興味深い自然現象を徹底的に調べる学術探求型研究と、最終的な出口を見据えて性能向上を目指す製品開発型研究がある。工学的研究として、最近では後者の研究を行う事が求められるようになり、前者の研究であっても後者の研究への展開できる可能性の高いものが優先されるようになった。このような状況を「世知辛い」と言う人もおり、筆者も極端に出口を重視した研究に魅力を感じない。本稿で説明した半導体ナノ粒子の研究は、元々は純粋なナノサイズの自然科学的興味から開始したものであるが、「量子ドット」という蛍光試薬として半導体ナノ粒子が世間の注目を受けるようになったゆえ「Cdフリーの量子ドット」の開発と言う出口を見据えての研究へチェンジした。我々としては、世界初のものを大阪大学で作った自負があり、まさに本稿の執筆時に記者発表を行っている。これが世間に認められる量子ドットとなるのか、量子ドットの歴史の中のいちイベントとして忘れ去られるものとなるのか、是非、見守り頂きたい。我々は本発明を基に、さらなる研究の展開を目指して切磋琢磨する所存である。

References

1. H. Matsumoto, T. Sakata, H. Mori, and H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13781-13785.
2. T. Torimoto, H. Nishiyama, T. Sakata, H. Mori, and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*, 1964-1968.
3. T. Torimoto, H. Kontani, Y. Shibutani, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori, and H. Yoneyama, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 6838-6845.
4. S. Kuwabata, K. Ueda-Sarson, T. Torimoto, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1344-1345.
5. K. Sato, S. Kojima, S. Hattori, T. Chiba, K. Ueda-Sarson, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Nanotechnology*, **2007**, *18*, 465702.
6. T. Uematsu, H. Kitajima, T. Kohma, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 215302.
7. T. Torimoto, T. Adachi, K. Okazaki, M. Sakuraoka, T. Shibayama, B. Ohtani, A. Kudo, S. Kuwabata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12388-12389.
8. T. Uematsu, K. Wajima, D. K. Sharma, S. Hirata, T. Yamamoto, T. Kameyama, M. Vacha, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *NPG Asia Materials*, **2018**, DOI10.1038/s41427-018-0067-9.
9. 日刊工業新聞, **2018/8/27**
<https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00486078>

(応化 昭和57年卒 59年前期)