総　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔12〕，430–435（2014）

高効率で可視光発光する半導体ナノ粒子の液相合成と光機能材料への応用

鳥本　司*,†・亀山達矢*・上松太郎**・桑畑　進**

*名古屋大学大学院工学研究科　愛知県名古屋市千種区不老町（〒464-8603）
**大阪大学大学院工学研究科　大阪府吹田市山田丘2-1（〒565-0871）
† Corresponding Author, E-mail: torimoto@apchem.nagoya-u.ac.jp

（2014年9月2日受付，2014年10月1日受理）

要　旨

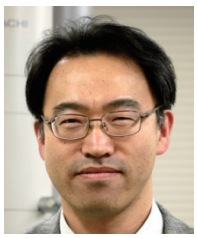
量子サイズ効果を示す半導体ナノ粒子（量子ドット）は，バルク半導体とは異なった特徴的な物理化学特性を示すことから，発光材料・デバイスへの応用を目指して活発に研究されている。これまでは，おもにCdSe，CdTe，PbSなどの二元系半導体を用いて，液相合成法により高品質ナノ粒子が作製されてきた。しかし近年，低毒性半導体ナノ粒子で，紫外－可視－近赤外光領域で大きな吸収を示す$CuInS_2$や$AgInS_2$などのカルコパイライト型半導体が注目されている。これらの半導体はZnSなどの異なる半導体と固溶体を形成し，そのバンドギャップは固溶体組成の制御によって自在に変調できる。本稿では，従来から盛んに研究されている代表的な量子ドットであるCd系のII-VI族半導体ナノ粒子と，実用面から最近注目され始めた低毒性化合物半導体ナノ粒子について，その合成法と光機能特性を著者らの研究を中心に紹介する。

キーワード：低毒性粒子，カルコパイライト型半導体，固溶体，サイズ選択的光エッチング，発光波長制御

1. はじめに

量子ドットとも呼ばれる数ナノメートルの半導体ナノ粒子は，その光吸収特性や発光特性が自在に制御可能であることから，新規光機能材料として注目されている[1)]。近年のコロイド液相合成法の革新的な進展によって単分散なナノ粒子が作製可能になったため，最近では，量子ドットの特異な発光特性を利用したディスプレー材料が作製され，テレビやタブレット端末などのごく一般的な家電製品に使用されている[2)]。また，さまざまな特性のナノ粒子が試薬メーカーより販売されており，多くの分野の技術者・研究者がこの材料を扱うことが可能になった。

量子ドットとは，本来，三次元のすべての方向から電子の移動が制限された状態のことを意味する。しかし近年は，その状態を実現するために作製された半導体ナノ粒子を示す用語として用いられることが多い。半導体ナノ粒子は，分子からバルク結晶への中間的なサイズ領域にある材料であり，量子サイズ効果によりその電子エネルギー構造が粒径に依存して大きく変化する[1)]。本稿では，従来から盛んに研究されている代表的な量子ドットであるCd系のII-VI族半導体ナノ粒子と，実用面から最近注目され始めた低毒性化合物半導体ナノ粒子について，著者らの研究を中心に紹介する。



〔氏名〕とりもと　つかさ
〔現職〕名古屋大学大学院工学研究科 教授
〔趣味〕自然散策，ナノサイズの陶芸
〔経歴〕1994年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。

2. 量子サイズ効果による半導体ナノ粒子の物理化学特性の変化

半導体粒子の粒径が数ナノメートル程度にまで小さくなると，電子および正孔が局所空間に閉じ込められるために，バルク半導体で見られるエネルギーバンドの縮退が解けて軌道が離散化する。これによって，**図-1**（a）の模式図に示されるように，伝導帯下端（E_{CB}）がより負電位側に，価電子帯上端（E_{VB}）がより正電位側にシフトし，エネルギーギャップ（Eg）が増大する（量子サイズ効果）。図-1（b）に，ZnO[3)]，CdS[4)]，CdSe[5)]，PbS[6)]，PbSe[5)]，$AgInS_2$[7)]，$CuInS_2$[8)]，およびCu_2ZnSnS_4[9)]の球状粒子について報告されているEgと粒径の関係を示す。いずれの場合にも，粒径の減少によって，Egが大きく増大する。その変化量は，電子および正孔の有効質量が小さいものほど大きい。また，バルク材料のEgが小さい半導体ほど，比較的大きな粒径のナノ粒子から量子サイズ効果があらわれる傾向にある。

ナノ粒子化によるE_{CB}とE_{VB}の変化は，パルスラジオリシス法[10)]，光電気化学測定法[7,9)]，大気中光電子収量分光法[5,9)]などを用いて実験的に求めることができる。いずれの手法においても，半導体ナノ粒子のE_{CB}（あるいはE_{VB}）を求め，光吸収特性から求めた粒子のEgを差し引くことにより，もう一方のポテンシャル位置が求められる（$|E_{VB} - E_{CB}| = Eg$）。CdSe[5)]，CdTe[5)]，$AgInS_2$[7)]，およびCu_2ZnSnS_4[9)]ナノ粒子について，そのE_{CB}およびE_{VB}の粒径依存性を**図-2**に示す。いずれの半導体においても，図-1（a）の模式図のように，粒径が小さくなるほどE_{CB}およびE_{VB}がそれぞれ負および正電位側にシフトし，ナノ粒子のサイズが小さくなるほど，急激にE_{CB}およびE_{VB}が変化することがわかる。

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material