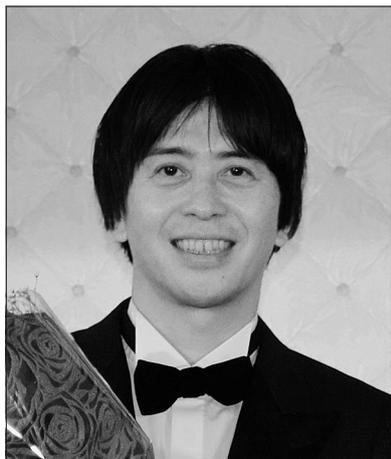


二〇二三年度ノーベル化学賞 「量子ドット」について

東北大学多元物質科学研究所教授

根岸 雄一

二〇二三年のノーベル化学賞は「量子ドット」の発見と合成方法の発明を行った三人の研究者に贈られました。三人の研究者らが、半導体微粒子である量子ドットがサイズごとに違った波長の光を吸収することを発見し、合成法を発明し、発光させることに成功したために、量子ドットは広い範囲で応用されるようになりました。本講座では、受賞者の功績と量子ドット発見の意義を解説しました。



根岸 雄一【ねぎし・ゆういち】

慶應義塾大学理工学部卒。同大学大学院理工学研究科博士課程中退。博士(理学)。専門はナノテクノロジーの向上と次世代エネルギー社会の構築。東京理科大学理学部応用化学科教授を経て現職。第39回(2021年度)日本化学会学術賞、第34回(2022年度)東京応化学技術振興財団向井賞など受賞多数。主書に『金属と分子集合—最新技術と応用』(シーエムシー出版)などがある。

本日は、皆さんに二〇二三年度のノーベル化学賞のテーマである「量子ドット」についてお話をさせていただきます。

量子ドットは分野としては化学、もっと広い意味ではナノテクノロジーという分野となります。ナノテクノロジー分野の過去のノーベル賞受賞者では、まず、ナノスケール領域に沢山の興味深いことがあることを示した講演「There's Plenty of Room at the Bottom」を行って、世界のナノテクノロジーの先駆けとなったと言われる一九六五年の物理学賞受賞者リチャード・ファインマンがいます。そして、炭素原子を駕籠状に結合した分子「フラーレン」を発見し、ナノ構造体の研究とカーボンナノ材料の開発を促進した、一九九六年の化学賞受賞者ハリー・クロト、ロバート・カール、リチャード・スモーリー。二次元物質「グラフェン」に関する革新的実験で、新たな高性能ナノ材料の時代を切り開いた、二〇一〇年の化学賞受賞者アンドレ・ゲイム、コンスタンチン・ノボセロフなどがあります。今回のテーマである二〇二三年のノーベル化学賞は、「量子ドットの発見と合成」という内容で、アレクセイ・エキモフ、ルイス・ブルース、ムンジ・パウエンディに授与されました。

量子ドットの基本とその魅力

まず、図1の写真を見ていただきたい

と思いますが、ピーカー内でカラフルに発光している物質が量子ドットとなります。量子ドットは青色から赤色までさまざまな色を作り出すことができます。一般にパソコンの液晶ディスプレイなど、きれいな発色を示すものは有機色素と呼ばれる分子が使われています。のちほど詳しく説明しますが、量子ドットは有機色素に変わる新たな発光材料として注目されています。量子ドットとは、直径2〜10ナノメートル (nm) 程度のとても小さい半導体の結晶(粒子)です。ナノテクノロジーでは、これほど小さなものを精密に制御していくことが重要になります。図1のスライドで量子ドットが発光している様子を見ていただきたいですが、この色の違いは、中に含まれている量子ドットのサイズによって異なります。

2. 量子ドットの基本とその魅力

量子ドットとは？

直径2〜10ナノメートル (nm) 程度のとても小さい半導体の結晶

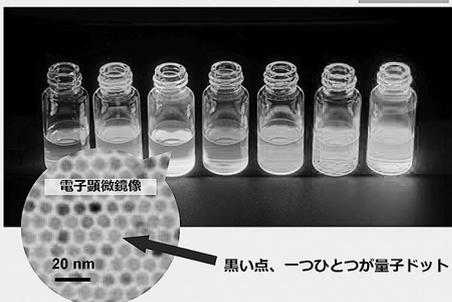


図1

ます。緑色は直径5nmの量子ドットの発光で、赤色は直径6nmの量子ドットの発光です。

こうした量子ドットがなぜカラフルに発光するのかについて説明します。光はエネルギーを持っており、そのエネルギーは発光する物質に依存して決まります。物質がエネルギーを獲得した時、物質は高いエネルギー状態に励起されます。その励起状態から元の低いエネルギー状態に戻ろうとした時、高いエネルギーと低いエネルギーの差が光というエネルギーで放出されます。このエネルギー差をバンドギャップと呼んでいます。バンドギャップが大きいほど、より強い大きなエネルギーを持った光が放出され、バンドギャップが小さくなるとエネルギーの小さな光が放出されます。可視光は380nmから750nmの波長領域になりますが、適切なバンドギャップを持つ量子ドットを単一に創製すると、可視光の波長領域から一つの色の光を取り出すことが出来るようになります。

量子ドットのナノテクノロジーでは、大きさを制御することが重要だということとを先ほどお伝えしました。これは、物質のサイズが電子の波長に近づくと、電子の運動が制限されるため、バンドギャップが離散化し、特異な性質が現れる量子サイズ効果と呼ばれる性質があるからです。この量子サイズ効果を正しく理解

するためには、原子や電子について深く追求する量子科学を学ぶ必要があるのですが、今回は詳細を割愛します。端的にまとめますと、ナノスケールの物質ではサイズが小さくなるとバンドギャップが大きく波長の短い青色の光が出て、サイズが大きくなるとバンドギャップが小さくなり波長の長い赤色の光が出るようになります。

ナノスケールの物質のバンドギャップは、サイズの違いだけではなく、構成元素や構造にも依存して変わります。量子ドットの構造は大きく分けると二つあります。

一つは単一組成の量子ドットです(図2)。初期の量子ドットは、単一組成の材料からなるシンプルなナノ粒子として開発されました。代表的な例は、カドミ

ウムとセレン(CdSe)、鉛とセレン(PbSe)などが挙げられます。このような単一の材料からなる量子ドットは、表面の構造に欠陥が生じやすく、それによって機能が低下するという課題がありました。後

になって、量子ドットの新たな構造であるコアシェル型と呼ばれる量子ドットが開発されました。

コアシェル構造の量子ドットは、中心のコア部分とその周囲を覆うシェル部分の二層構造で形成されています(図3)。コアとシェルの構造は共有結合またはイオン結合による化学結合で繋がっています。コアシェル型の構造のメリットは、先ほどの単一組成の量子ドットで生じた表面の欠陥を、シェルで覆うことで欠陥を少なくさせてしまうことです。コアシェル構造の量子ドットのうち、コアがカ

ドミウムとセレン(CdSe)、シェルが亜鉛と硫黄(ZnS)の量子ドットは、特に高い強い発光を示すことから、この後お話しをするディスプレイやバイオイメージングなどへの応用が期待されています。カドミウムは残念ながら有害物質ですので、最近では有害なカドミウムを使用しない量子ドットも開発されています。また、コアが鉛と硫黄(PbS)、シェルがカドミウムと硫黄(CdS)からなる量子ドットは、太陽電池の材料として利用が期待されています。量子ドットに使用されている元素は、周期表のⅢ族とⅤ族の元素からなる化合物半導体材料が一般的です。

ナノテクノロジーの歴史

量子ドットは、様々な分野で応用される可能性を持った機能性材料です。スウェーデン王立科学アカデミーのノーベル化学賞選考委員会は、「量子ドットは人類に最大の恩恵をもたらしつつある」と述べました。受賞内容である「量子ドットの発見と合成」は、短期的な流行やトレンドに左右されず、持続的な重要性を持つ技術であることが評価されたと解釈されます。

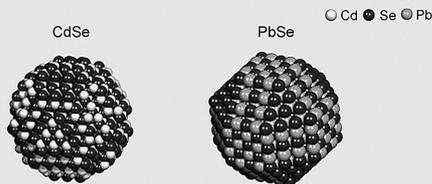
量子ドットの発見と合成の背景には、物質を小さなスケールで加工するナノテクノロジー技術の重要性があります。技術進化の背景ですが、一七六〇年代の産

2. 量子ドットの基本とその魅力

量子ドットの構造①

単一組成の量子ドット

初期の量子ドットは単一の材料からなるシンプルなナノ粒子として開発



表面の欠陥が多いことや、化学的・物理的安定性が低く酸化や光分解などで性能が低下することが課題

図2

2. 量子ドットの基本とその魅力

量子ドットの構造②

コアシェル構造をもつ量子ドット

中心のコア部分とその周囲を覆うシェル部分からなる構造



シェル層がコアを覆うことで表面の欠陥が減少し、より高い機能を持つ量子ドットが創製された

図3

業革命による蒸気機関や機械の導入、一八七九年のエジソンの電球の発明による電気の普及によって、産業の生産性は飛躍的に向上し、社会のあらゆる側面に革命がもたらされました。一九六〇年代には集積回路が開発され、コンピュータの性能が飛躍的に向上して、情報化社会の基盤が築かれました。一九九〇年代にはインターネットが普及し、情報の流通速度が加速してグローバル化が進展しています。

こうした産業の革新を牽引するものとして、ものを小さく作る技術である微細加工技術が進化してきています。この微細化こそが、ナノテクノロジーの基盤となる概念です。こうした微細化技術の進化の予測者に、インテル社の創始者の一人であるゴードン・ムーアがいます。彼が提唱したムーアの法則と呼ばれる経験則は、「半導体の集積度（トランジスタの数）が約一八カ月ごとに二倍になる」というものでした。

技術の進化に伴うデバイスの微細化は、性能向上とコスト削減に大きく寄与しています。パソコンの性能は、一九七〇年にトランジスタ数2300、クロック周波数740kHz、プロセス技術10 μ mだったものが、二〇一三年にはトランジスタ数が数10億、クロック周波数5.8GHz、プロセス技術10nmまで劇的に向上しています。

電子デバイスの微細化技術はナノテクノロジー発達の起源となりましたが、バイオテクノロジー分野におけるナノテクノロジーでは、ナノ粒子を利用して薬物を病原となつている特定の細胞や組織に直接送達するドラッグデリバリーシステム、ナノスケール材料を利用することで極微量のDNAやRNA断片を高感度で検出するDNAセンサー、生体適合性や機能性を持つバイオミメティックナノ材料といったものが再生医療、診断、治療に革命をもたらししています。材料科学におけるナノテクノロジーは、ナノコンポジット材料、ナノ粒子、ナノコーティングといった技術が材料の特性と機能を飛躍的に向上させ、幅広い産業分野に応用されています。

ナノテクノロジーへの社会的注目度は、二〇〇〇年にアメリカのクリントン大統領が行った演説で「アメリカは、これからITと環境とナノテクノロジーに注力し、ナノテクノロジーには多額の予算を投入する」と述べたことが挙げられます。アメリカは国家ナノテクノロジー戦略(NNI)を策定し、政府が企業や研究機関への支援を行い、現在までの総額で四兆二〇〇〇億円が投入されています。

日本におけるナノテクノロジーの中核機関は、国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)です。研究拠点は、

東京工業大学や京都大学などにもあり、それぞれの研究機関が新しいナノマテリアルやナノデバイスの開発、特性解析、応用研究、標準化などの分野で先駆的な成果を上げています。また、アメリカの米国国立標準技術研究所(NIST)は世界をリードするナノテクノロジー研究機関の一つで、ナノ材料の標準化やナノスケールでの測定術の開発に取り組んでいます。

量子ドットの発見と技術の進化

量子ドット (quantum dots) という呼び方は、一九八六年にM・A・リードらが発表した論文「Spatial quantization in GaAs/AlGaAs multiple quantum dots」で定義されました。量子ドットに関する研究はこれよりも前から行われていた

が、この論文によって量子井戸 (quantum wells) や量子線 (quantum wires) のようにエレクトロニクスの研究分野で馴染みのある言葉の仲間として、量子ドットの名前が定義されました。二〇一三年のノーベル化学賞受賞者三人の紹介と、量子ドットの発見に対して何を貢献したのかについて説明します。

アレクセイ・エキモフ博士は、一九四五年にソビエト連邦のレニングラードに生まれました。博士はロシアの研究所で博士号を取った後に、一九九九年からアメリカのナノクリスタルス・テクノロジー

ー社で研究員として勤務していました。最大の貢献は、ガラス中に量子ドットを合成する技術を開発したことです。昔から半導体のナノ粒子は、ステンドグラスなどのガラスの中に色をもたらず材料として知られていました。博士はシリカガラス内に銅と塩素(CuCl)の結晶を生成し、小さい結晶ほど吸収ピークが短波長へとシフトしてバンドギャップが大きくなる量子サイズ効果を実験的に明らかにしました。エキモフ博士は、その後の量子ドット研究で主な対象となるカドミウムと硫黄(CdS)とカドミウムとセレン(CdSe)の量子ドットの生成についても多くの研究を行っています。

二人目の受賞者のルイス・ブルース博士は、一九四三年、アメリカのオハイオ州の生まれです。コロンビア大学で博士号を取得し、ベル研究所などを経た後、一九九六年にコロンビア大学の教授になりました。最大の貢献は、エキモフ博士がガラス中で行っていた量子ドットの合成を溶液中で成功させたことです。ブルース博士は、溶液中でカドミウムイオンと硫黄イオンのイオン対によって形成された粒子の表面を、ポリスチレン/マレイン酸コポリマーによって覆うことで量子ドットの合成に成功しました。博士は、溶液中でのカドミウムと硫黄(CdS)のナノ粒子の成長に伴って吸収スペクトルが長波長側にシフトし、バンドギャップ

が小さくなったことを実験的に明らかにし、量子サイズ効果を確認しました。ブルース博士はバンドギャップのシフトを計算により、有効質量近似」として再現する手法を確立し、量子サイズ効果の物理的解釈の発展にも貢献しています。

量子ドットの応用と未来展望

三人目の受賞者のムンジ・バウエンディ博士は、前出の二人の受賞者より一回り若い世代の研究者です。一九六一年にフランスのパリで生まれました。シカゴ大学で博士号を取得し、ベル研究所でブルース博士の助手として研究を始めます。一九九〇年にマサチューセッツ工科大学の教授になりました。最大の貢献は、サイズの揃った量子ドットを合成する技術を確立したことです。バウエンディ博士は、高温の溶媒に前駆体溶液を一気に注入して生成させた小さな結晶を、加熱によって成長させていくホットインジェクション法を開発し、サイズの揃ったナノ粒子を合成していく技術を確立しました。バウエンディ博士は、貧溶媒添加と遠心分離によってナノ粒子をサイズ別に分離するサイズ選択的沈殿法も開発しています。この技術によって1nmから10nmといった、非常に細かなサイズごとに粒子を分離出来るようになりました。

こうした合成法の開発によって、量子ドットに関する研究は飛躍的に高まっています。以上のように、エキモフ博士はガラス中に量子ドットを初めて合成した

こと、ブルース博士は溶液中での量子ドット合成と理論化に成功したこと、バウエンディ博士はホットインジェクション法を開発したことの貢献によって、ノーベル化学賞が授与されました。

その後の発展では、先ほど説明をした粒子のコアシェル化があり、表面欠陥の減少、量子ドットの安定化、電子・ホール効果的な再結合、バンドギャップの最適化によって発光が向上しています。量子ドットの特異な光学特性には多様な応用可能性があり、さまざまな産業で応用化に向けて研究が進められています(図4)。本日はこのうち、バイオイメージングとディスプレイ(QLED)、太陽電池への応用例について簡単に解説し

たいと思います。

バイオイメージングにおいては、量子ドットを蛍光材料として用い、生体内の特定の細胞等を可視化するイメージングへの応用化に向けた研究が進められています。量子ドットによるイメージングは、安定性、解像度、検出感度がいずれも高く、薬物のデリバリーと分布をリアルタイムで追跡可能という特徴があります。現在、よく光る量子ドットの主なものは有害物質のカドミウムが材料に使われているため、生体適合性などの課題が残っています。応用化に向けた改良が行われています。

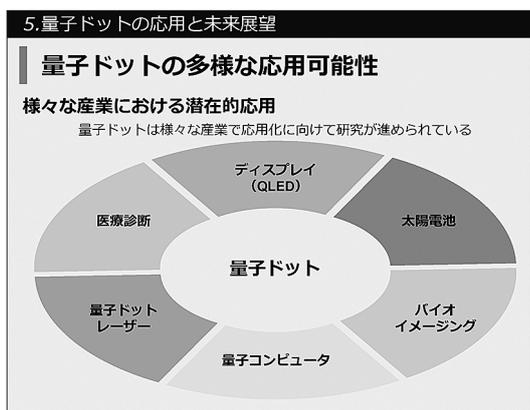


図4

ットでは、量子ドットはそのサイズに応じて異なる波長の光を吸収するため、広範囲の太陽光スペクトルを効果的に吸収することが可能です。理論的には、非常に高い変換効率(40%以上)が期待されています。また、量子ドット太陽電池は軽量で柔軟性があるため、設置の自由度が高い利点があります。課題は材料の毒性で、現在の主な量子ドットの材料であるカドミウムには、環境および安全性の観点から使用に制限があります。こうした課題を乗り越えることで、将来的には高効率で低コストの太陽電池が実用化されることが期待されています。

ディスプレイ技術への応用においては、量子ドットをカラーフィルターとして利用した液晶ディスプレイ(QLED)の開発が取り組まれています。量子ドットは非常に純度の高い色を生成出来て、安定しているため、QLEDは広い色域と高い色再現性を持ち、寿命と耐久性が高いというメリットがあります。課題は、バックライトを使用するのでピクセル単位での発光制御が出来ないためにコントラスト比が低いこと、量子ドットフィジカルの製造コストが高いということがあります。有機ELのように自発光する量子ドットディスプレイの開発が期待されています。

最後にありますが、ここまで、二〇二三年度のノーベル化学賞の受賞対象となった量子ドットの基本的な特性から、その多様な応用性までを紹介してきました。量子ドットは、その優れた光学特性とナノスケールでの特性制御が可能であることから、さまざまな産業での革新的な技術として期待されています。一方で生体適合性などの安全性の課題や製造コストの課題も存在しています。今後の研究と技術開発は、量子ドット技術を進化させていくことによってこれらの課題を解決し、量子ドットにより広範な応用を実現していくことで、私たちの生活を一層豊かにし、持続可能な社会の実現に寄与していくことが期待されています。ご清聴ありがとうございました。