学位論文題名

A Study on Syntheses of Semiconductor Nanocrystal/Polymer Hybrids and
Their Optical and Distribution Properties

(半導体超微粒子／ポリマー複合体の合成及びその光学、分散特性の研究)

学位論文内容の要旨

半導体結晶をナノメートルサイズの大きさにまで微小化すると(超微粒子)電子や正孔は3方向から閉じ込めを受け、その粒子径に依存した光学物性・電子物性の変化が観測される(量子サイズ効果)。量子サイズ効果に基づいた基礎的な物性の解明には、超微粒子の粒子径をできるだけ揃えることが重要である。近年、溶液中に於ける逆ミセル法、選択沈殿法などによりCdSやCdSeなどの超微粒子の粒子径を精密に制御できるようになった。一方、実用的な側面から、超微粒子は光触媒材料や非線形光学材料として注目を集めているが、この場合、固体媒体中に安定して粒子径の揃った超微粒子を分散させることが必要となる。

固体媒体中の超微粒子として、SiO₂ガラスやゼオライトなどの無機ホストに分散させた材料が報告されているが、有機ポリマーと超微粒子との複合化を目指した研究は殆ど報告されていない。本研究は、無機超微粒子／有機のハイブリッド化を試み、これに特徴的な物性を探索、解明する事を目的とした。有機ポリマーを用いる利点としては、①有機物ガラスととらえる事ができる、②ポリマー側鎖の官能基による超微粒子の安定化効果が期待される、③実用的観点から軽くて加工性に優れた素材である、などが挙げられる。本研究では、CdSを半導体として選択し、ポリマー中に於いて超微粒子を粒子径制御及び分散制御する方法を開発すると共に、その光学特性を詳細に検討した。

まず初めに、光触媒的にCdS超微粒子の粒子径を制御する手法について研究を行った(第2章)。単一の遷移エネルギー、即ち光吸収波長には、単一の粒子径の超微粒子が対応する点に注目し、粒子径制御を試みた。溶液中でCd²⁺と不活性ガスで希釈されたH₂Sガスを反応させることによりCdS超微粒子を生成させるが、反応中、単色光(Arレーザー)を照射し続ける。この時、粒子成長により微粒子がこの光の波長に対応する粒子径になったとき初めて光が吸収される。この系にスチレンを共存させておくと照射光波長に依存したCdS超微粒子の吸収端のブルーシフトが観測された。より短波長の光を照射した時に、より粒子径分布の狭い超微粒子が生成している事を電子顕微鏡により確認した。光励起によって生成した正孔がスチレンモノマーに移動し、微粒子表面で重合反応が誘起されて、それが微粒子の成長の抑制に寄与しているものと考えられる。更に、モノマー種の検討により、照射Arレーザーの発振線の21meVの差が吸収スペクトルの差に精密に反映される事を見出した。これは、超微粒子の粒子

径を原子層のオーダーで制御できる可能性を示唆するものである。

次に、ポリマー中で *in situ* に CdS を合成する目的で、キレートポリマーゲルを媒体に選択して粒子径制御と分散制御を試みた (第3章)。キレートポリマーは、Cd²⁺ の様な重金属イオンを選択的に取り込むことができ、その場で反応させる事により高密度に安定性良く超微粒子を生成、分散することができるかと期待される。キレートポリマーゲルにはイミノジアセテート基を持つマイクロメートルサイズのキレート樹脂 (粒子直径: 80~140 μm) を用いた。これに Cd²⁺ を取り込ませた後 10⁻² M 程度の高濃度の Na₂S 水溶液を添加すると、速やかにポリマー中に CdS 超微粒子が生成した。この CdS 超微粒子/ポリマー複合体を顕微吸収スペクトル測定したところ、ポリマー粒子直径 (d_p) が小さくなるに従い、CdS の吸光度は減少した。また、吸収スペクトルの短波長シフトが観測された。この事は CdS 超微粒子がポリマー中に均一に生成、分散している事を示唆する。実際、電子顕微鏡観察により、3 nm 程度の超微粒子が全く凝集すること無く均一に分散していることが分かった。一方、d_p の減少による CdS の吸収スペクトルの短波長シフトは、3 nm より大きな超微粒子のポリマー中での分布の違いに起因している事が分かった。反応場の大きさが、生成するナノ粒子の粒子径分布に影響を及ぼすことが初めて実験的に示された。

一方、10⁻⁴ M 程度の低濃度で Na₂S を添加すると CdS 生成反応は遅いが、この条件下で NaCl を共存させると生成反応は 2 倍近く速くなった。また、NaCl 存在下で合成した CdS に吸収スペクトルの短波長シフトが見られた。電子顕微鏡観察すると、ポリマーの表面付近には 3 nm 程度の超微粒子が均一に分散していたが、ポリマーの内部に向かって、徐々に凝集していく積み重ね構造的な texture を取っていることが分かった。この様な分散形態は、固体媒体中での *in situ* 合成の特徴である。また、NaCl 添加により CdS の分散する領域は拡大し、凝集体は形成しにくくなった。NaCl の添加が、超微粒子凝集を抑制する現象は今回初めて見出されたものである。これらの現象は、キレートポリマー表面と溶液の間に発生する Donnan 電位に起因しての S²⁻ の拡散の違いによって説明できることを示した。

半導体超微粒子は、電子、正孔対の大きな振動子強度に起因する非線形光学特性が期待される。CdS 超微粒子/ポリマー複合体の応用的側面として、その光非線形性の測定を試みた。ここではその結果について簡単に述べる。超微粒子の凝集を防ぐ安定化剤を加えた有機溶媒中で CdS 超微粒子の合成を試み、それを透明なフィルム中に高密度に分散させる方法を見出した (第4章)。この系では、有機溶媒の選択と、安定化剤の濃度により粒子径を制御することができた。実際に、非線形感受率を測定したところ、超微粒子の高密度分散に起因して非常に大きい値が得られ、非線形光学材料としての有用性が示された。また、CdS 超微粒子の表面修飾が非線形光学特性に与える影響を検討した (第5章)。ここでは、CdS 表面を Ag で修飾して Ag₂S の層を形成すると、非線形光学特性が増強されることを見出した。

以上、コロイド化学的な手法を適用して新規な CdS 超微粒子/ポリマー複合体の構築を目指し、超微粒子の光学特性、分散特性を研究した。特に、キレートポリマー中に CdS 超微粒子を *in situ* に生成させる系では、電解質ポリマーとしての特徴が反映され、粒子の生成速度や粒子の光物性・分散状態に影響を与えることを初めて明らかにした。この種のハイブリッド材料は光学材料、電子材料、触媒材料などへの応用的な可能性を秘めており、今回、重要な知見が得られたものと考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 日 夏 幸 雄
副 査 助 教 授 大 谷 文 章

学 位 論 文 題 名

A Study on Syntheses of Semiconductor Nanocrystal/Polymer Hybrids and Their Optical and Distribution Properties

(半導体超微粒子／ポリマー複合体の合成及びその光学、分散特性の研究)

半導体超微粒子は量子サイズ効果を示し、粒子径に依存して光学・電子物性が変化することから、非線形材料や光触媒への応用が期待されている。量子サイズ効果に基づいた基礎的な物性の解明には、超微粒子の粒子径を揃えることが重要であるため、近年、逆ミセル法や選択沈殿法などの精密粒子径制御法が知られようになった。一方、実用的な側面からは、超微粒子を固体媒体中に安定して粒子径を揃えて分散させることが必要となるが、この手法は未だ確立しているとは言い難く、新たな固体媒体中での粒径・分散制御合成法の開発が急務となっている。本論文は、このような現況にある半導体超微粒子の研究について、超微粒子／有機複合体に基づいた超微粒子の粒子径及び分散制御法を確立するとともに、その光学特性を明らかにすることを目的としたものである。

第1章では、超微粒子に関する研究の背景と超微粒子の物性と特性について概説している。

第2章では、CdS超微粒子の光による粒子径制御法について述べている。ある大きさの超微粒子は固有の光吸収波長を持つことに着目し、スチレンを共存させた溶液中で、単色光照射しながら Cd^{2+} と H_2S ガスを反応させることにより、照射波長に依存した粒径のCdS超微粒子を合成可能であることを見いだした。より短波長の光を照射すると、より粒子径分布の狭い超微粒子が生成する事を確認した。光励起によって生成した超微粒子中の正孔とスチレンとの間で起こる酸化還元反応により、微粒子表面でスチレンの重合反応が誘起されて微粒子の成長が抑制される機構を提案した。更に、最適条件下では、21meVの励起エネルギー差が超微粒子の吸収波長の差に反映される事を見出した。これは、超微粒子の粒子径を原子層のオー

ダーで制御できる可能性を示唆するものであり、極めて重要な知見である。

第3章では、キレートポリマーゲルを媒体に選択し、CdS超微粒子の粒子径制御と分散制御を試みた結果について述べている。ポリマーゲルにはイミノ二酢酸基を持つキレート樹脂を用いた。これに Cd^{2+} を取り込ませた後、高濃度の Na_2S 水溶液を添加すると、速やかにポリマー中にCdS超微粒子が生成した。このCdS/ポリマー複合体では、ポリマー粒子直径が小さくなるに従い、CdSの吸収スペクトルが短波長シフトすることを見いだした。この事は、ポリマー粒径の減少とともに超微粒子の粒径も小さくなること、またCdSがポリマー中に均一に生成、分散している事を示す。電子顕微鏡観察により、3nm程度の超微粒子が凝集すること無く、均一に分散していることを明らかにした。反応場の大きさが生成するナノ粒子の粒子径分布に影響を及ぼすことを初めて実験的に示した。

一方、低濃度の Na_2S を添加するとCdS生成反応は遅い。しかし、この系に NaCl を共存させることにより、微粒子生成反応が速くなる事、また、CdSの吸収スペクトルが短波長シフトすることを見いだした。ポリマーの表面付近には3nm程度の超微粒子が均一に分散しているが、ポリマー内部に向かって、徐々に凝集して積み重ね構造を取っていることを明らかにした。このような分散形態は、固体媒体中での合成の特徴である。更に、以上の現象は、キレートポリマー表面と溶液の間に発生するDonnan電位に起因して S^{2-} の拡散が変化することに起因することを示した。

第4、5章では、CdS超微粒子/ポリマー複合体の光学的な非線形性の測定結果について述べている。超微粒子の凝集を防ぐ安定化剤を加えた有機溶媒中でCdS超微粒子を合成することにより、CdSを透明なフィルム中に高密度に分散させる方法を見出した。また、この系では有機溶媒の選択と、安定化剤の濃度により粒子径を制御することができた。実際に非線形感受率を測定したところ、超微粒子の高密度分散に起因して非常に大きい値が得られ、非線形光学材料としての有用性が示された。また、CdS超微粒子の表面修飾が非線形光学特性に与える影響を検討したところ、CdS表面をAgで修飾することにより、非線形光学特性が增强されることを明らかにした。

これを要するに、著者は、コロイド化学的な手法を適用して新規なCdS超微粒子/ポリマー複合体の構築を行い、超微粒子の粒子径制御の新しい指針を与えると同時に、新規複合体の光学特性と分散特性を明らかにした。特に、キレートポリマー中にCdS超微粒子を生成させる方法は、電解質ポリマーとしてのマトリックスの特徴が反映されたものであり、全く新規なものである。このような超微粒子/有機高分子ハイブリッド材料は光学材料、電子材料、触媒などへの応用が期待されるものであり、このような研究分野の進展に多大な貢献を果たすものである。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。