The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Emerging Optical Functionalities through Direct Coupling between Quantum Dots and Metal-Organic Frameworks
Author(s)	熊谷, 康平
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85299
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　熊谷　康平　）	
論文題名	Emerging Optical Functionalities through Direct Coupling between Quantum Dots and Metal-Organic Frameworks （量子ドットと金属有機構造体の直接接合による新規光学的機能の開発）

論文内容の要旨

本論文は、半導体量子ドット蛍光体の性能を実用レベルまで引き上げることを目的に、金属有機構造体（MOFs）との複合化に着目し、両材料の直接接合により発現した新規光学的機能について述べるとともに、粒子の集合に伴う発光特性の変化を定量的に評価した結果について述べた。本論文は序論、1章、2章、3章、総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的、意義について記した。量子ドットは、粒径と組成の制御により可視から近赤外までの広い波長範囲をカバーできる蛍光体であるため、高精細ディスプレイや高速光通信への期待が高まる中で、ますます注目されている。用途に合わせた表面改質が量子ドットデバイスの性能向上には不可欠である反面、配位性有機化合物で構成される修飾剤へのわずかな化学的ダメージさえ量子ドットの発光輝度低下につながる恐れがあり、実用に向けた課題となっている。本研究では、限られた種類の有機修飾剤に代わる候補として、金属イオンと有機配位子の配位結合によって組み上げられたネットワーク構造として研究が続けられている、金属有機構造体（MOFs）に注目し、修飾剤そのものに機能性を持たせることで得られた研究成果について記載した。

第1章には、MOFsの中でも構造安定性が高いZIF-8を使用し、量子ドット／MOFsコア／シェル構造を形成するための条件探索を行った結果を記載した。量子ドットとMOFsの相乗効果を最大限活用することを目的に、ポリマー等の緩衝層を使用することなく、両材料の複合化を試みた。粒子表面への吸脱着が容易に起こるピリジン誘導体への配位子交換、および量子ドット溶液中におけるZIF-8前駆体の正確な濃度制御により、量子ドット表面からZIF-8が結晶成長していく様子が観測された。 ZIF-8による量子ドットの完全な包埋は、透過型電子顕微鏡による観察と、蛍光クエンチ実験の両方によって実証された。さらに、粒子表面に数十ナノメートルの絶縁性のZIF-8が形成された結果、長期間にわたって固体状態でも強い蛍光を発する量子ドットが得られた。これらの結果より、MOFsが有機材料でも無機材料でもない新たな保護層の候補として十分に機能することが裏付けられた。

第2章には、MOFs由来の機能性を量子ドットに付与することを目的に、紫外光を吸収し、青色に発光するIRMOF-3を表面修飾剤として使用した研究成果を記載した。粒子表面が集光性のIRMOF-3によって完全に覆われたコア／シェル構造を形成することで、両材料間でのエネルギー移動効率が飛躍的に高まり、量子ドットの発光強度を倍増させることに成功した。また、フェルスター型のエネルギー移動を基に理論計算を行ったところ、粒子表面から数ナノメートルの領域に存在するIRMOF-3からのエネルギーの寄与が非常に大きいことが判明した。これは、量子ドットとIRMOF-3を直接結合させることが、両者の間の距離を最小に保ち、効率的な発光増強に寄与していることを示す結果となった。本研究の成果より、MOFsが表面保護剤としてだけでなく、量子ドットへの新機能の付与が可能な次世代修飾剤として有望であることが強く支持された。

第3章には、整った立方体構造を有し、その表面に約1ナノメートルの間隔で吸着サイトを有するMOF-5上に量子ドットを強く結合させることで、理想的な量子ドット二次元集合体状態を形成し、量子ドット間のエネルギー移動を調査した研究成果を記載した。発光波長の異なる二種類の量子ドットをMOFsに共担持させた場合、粒子の導入量に応じて粒子間距離が短くなるとともに、アクセプターである長波長側の量子ドットの発光増強が観測された。一方、単一組成の量子ドットを用いた場合、粒子同士の接近に伴う発光強度の低下が見られ、一時的あるいは永続的に無蛍光となった粒子の存在が示唆された。本研究では、固体化に伴う量子ドットの輝度低下の要因が複雑に絡み合っている中で、粒子間エネルギー移動による影響を、他の要因と切り分けて正確に観測することに成功した。

総括では、博士論文全体に対する位置づけに言及しながら、各章で記述した研究成果について包括的に述べた。本研究を通じて見い出したMOFsの表面修飾剤としての有用性について記述するとともに、高濃度で量子ドットを使用する際に有効な知見を記載した。本研究で開発した量子ドットとMOFsの複合材料を発光層として使用することで、量子ドットを使用した太陽電池やLED等の固体デバイスの性能向上が期待された。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　熊谷　康平　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	古澤　孝弘
	副 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	能木　雅也
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	南方　聖司

論文審査の結果の要旨

本論文は、発光性半導体量子ドットの発光性能を実用レベルまで引き上げることを目的とし、高機能性を有する金属有機構造体（MOFs）との複合化に着目し、両材料の直接接合により発現した新規光学的機能について述べるとともに、粒子の集合に伴う発光特性の変化を定量的に評価した結果について述べられている。本論文は、3 章構成になっており、それぞれ、（１）量子ドットコア／MOFs シェル構造を形成するための条件探索、（２）MOFs 由来の光吸収機能と量子ドット由来の発光性を組み合わせることによる、MOFs を光収集アンテナに用いた発光素子材料の合成と評価、（３）立方体構造を有する MOFs の結晶平面に量子ドットを約 1 ナノメートルの間隔で吸着させ、量子ドット間のエネルギー移動を調査した研究成果について述べられている。量子ドットと MOFs を組み合わせた世界初の材料を用いた一連の光学物性調査によって、量子ドットの光学特性の理論的解明を可能にする実験結果を得たのみならず、MOFs は量子ドットの発光特性を向上させ、かつ、MOFs に光収集アンテナ機能を発現させる材料となり得る事を見出しており、国際的に高い評価を得ている。本論文で述べられている主たる結果を以下に示す。

（１）MOFs の中でも構造安定性が高い ZIF-8 と量子ドットを、ポリマー等の緩衝層を使用することなく組み合わせたコア／シェル材料の合成を試みている。粒子表面に吸脱着が容易に起こるピリジン誘導体を配位し、ZIF-8 前駆体の正確な濃度制御により、ZIF-8 により完全に包埋された量子ドットを合成するのに成功している。その構造は透過型電子顕微鏡による観察で確認されており、蛍光クエンチ実験と耐久試験によって MOFs シェルの堅牢さを実証している。

（２）紫外光を吸収し青色の蛍光を発する MOFs である IRMOF-3 を使用し、量子ドットコア／MOFs シェル材料を合成している。この構造だと両材料間でのエネルギー移動が高効率で起こることを見出しており、IRMOF-3 が光収集アンテナとしての機能を発現し、量子ドットの発光強度を倍増させることに成功している。そして、フェルスター型のエネルギー移動を基に理論計算を行い、量子ドット表面から数ナノメートルの領域に存在する IRMOF-3 からのエネルギーの寄与が非常に大きいことを明らかにし、より高効率に光収集するための理論的考察を行っている。

（３）立方体構造を有している MOF-5 の各平面に、約 1 ナノメートルの間隔で発光波長の異なる二種類の量子ドットを結合させることで、粒子間エネルギー移動による影響を他の要因と切り分けて正確に観測することに成功しており、量子ドットの光学特性の一端、特に濃度消光の原理を理論的に解析できる実験結果を得ている。

以上のように、本論文は MOFs と量子ドットを組み合わせた材料により、量子ドットの光学特性を理論的に解析するための実験結果のみならず、新たな光学機能を有する材料としての利用価値も明らかにしている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。