

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05196

研究課題名(和文)カドミウムフリー量子ドットの表面修飾による高機能化

研究課題名(英文)Functionalization of cadmium-free quantum dots by surface modifications

研究代表者

上松 太郎 (Uematsu, Taro)

大阪大学・工学研究科・講師

研究者番号：20598619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：最近、硫化ガリウムとのコア/シェル化により発光スペクトルの単色化に成功したカドミウムフリー量子ドット「硫化銀インジウム」を中心とし、発光機能の一層の向上と、実用的な耐久性付与を目指し、様々な方法による表面修飾を実施した。無機材料やハイブリッド材料である金属誘起構造体(MOF)を量子ドット表面から直接成長させるため、合成直後の量子ドットに結合している表面配位子を脱離性の高いものに交換した後、成長させる材料の原料物質をゆっくりと添加した。電子顕微鏡観察により、これらの材料に包埋された量子ドットが得られたことが確認され、耐久性向上や、光機能の相乗効果による量子ドットの発光強度増加に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光の波長を変換する物質である蛍光体は、照明やディスプレイなど社会のあらゆる場面で活躍しており、情報社会の根幹をなす技術である。そして量子ドットは、様々な波長で励起することができ、色純度の高い光を発する新しいカテゴリーの蛍光体である。カドミウム化合物を中心に開発されたが、社会実装とともにカドミウムフリー化が強く求められており、我々は現在有力候補とされる2つのうち1つである「硫化銀インジウム量子ドット」を開発した。本研究は、ナノ材料の表面を分子レベルでデザインすることで、機能強化や耐久性向上を図ったものである。

研究成果の概要(英文)：The cadmium-free quantum dot "silver indium sulfide", which we have successfully obtained the monochromatic emission by gallium sulfide shell coating, were examined for further improve the photoluminescence properties and impart practical durability. Various surface modifications were applied, i.e., growing inorganic materials or hybrid materials directly from the quantum dot surface. The sources of these materials were injected dropwise to the solution of quantum dots, whose capping ligands had been exchanged to easily removable one. An incorporation of the quantum dots were conformed by a transmission electron microscopy, and an improvement of durability and/or an enhancement of the quantum dots were demonstrated by a synergetic effect of the two materials.

研究分野：ナノ材料、光化学、電気化学

キーワード：量子ドット蛍光体 カドミウムフリー 表面修飾 ゾルーゲル法 金属誘起構造体(MOF) 複合化

### 1. 研究開始当初の背景

表面を化学修飾された直径数 nm の半導体微粒子であるコロイド状半導体量子ドットは、高い量子収率と狭いスペクトル半値幅 (優れた色純度) を特徴とする発光体である。また、半導体特有のエネルギーバンド構造が多波長励起を可能とし、青色 LED からディスプレイの発光色を得る波長変換材料として広く利用されるようになった。量子ドットの開発当初はそのほとんどがセレン化カドミウム (CdSe) をはじめとするカドミウム化合物であったが、民生用途の拡大とともにカドミウムフリー化が叫ばれるようになり、代替材料の探索が活発化した。ごく最近 (2018 年当時) まで、カドミウムフリー量子ドットの有力候補と呼べるのは元素周期表の 13 族、15 族からなる化合物半導体リン化インジウム (InP) のみであった。それでもスペクトル半値幅はほとんどのケースで 40~50 nm もあり、可視光域全体にわたって半値幅 30 nm 前後である CdSe や硫化カドミウム (CdS) 量子ドットに比べると、特性面で劣っていた。

第 11, 13, 16 族元素によって構成される 3 元系化合物である AgInS<sub>2</sub> も、代替量子ドットの一つとして開発された (J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 12388)。ZnS コーティング等の付加的手段によって 50% を超える発光量子収率を実現したものの、200 nm (350 meV) を超えるスペクトル半値幅が、先述の高い色純度を求める用途と合致せず、この材料への関心は低下しつつあった。幅広なスペクトルの原因は、バンドギャップ内に存在する欠陥準位であり、これらを除去するための研究というのは既に世界中で行われていたが、全く成果が得られなかった。我々は独自の視点からこのナノ粒子の改善に取り組み、量子ドットの研究で使われたことのない硫化ガリウム (GaS<sub>x</sub>) という材料で表面をコーティングし、「コア/シェル構造」として知られる 2 重構造を得たところ、スペクトル半値幅の狭い新たな発光が生じた。詳細な調査を経て、それがバンド間遷移に由来する発光 (バンド端発光) であることが判明し、AgInS<sub>2</sub> 量子ドットおよび類縁材料として世界初の成果として論文発表を行った (図 1、T. Uematsu et al., NPG Asia Materials 2018, 10, 713)。同時に明らかになったのは、AgInS<sub>2</sub> の発光スペクトルが幅広であった理由が表面にあり、多くの人が考えていた結晶内部の欠陥は、副次的な要素に過ぎなかったという点である。結果的に、AgInS<sub>2</sub> コア/シェル量子ドットの発光スペクトルは半値幅 30 nm にまで狭小化し、さらに有機リン化合物による化学修飾によって 70% を超える発光量子収率を実現するなど、カドミウム系量子ドットに迫る特性を実現した。しかし、GaS<sub>x</sub> シェルはアモルファス構造を示しており、明確な結晶性を示し、CdSe 量子ドットのシェルとして一般的な硫化亜鉛 (ZnS) に比べれば、化学的耐性はやや劣っている。

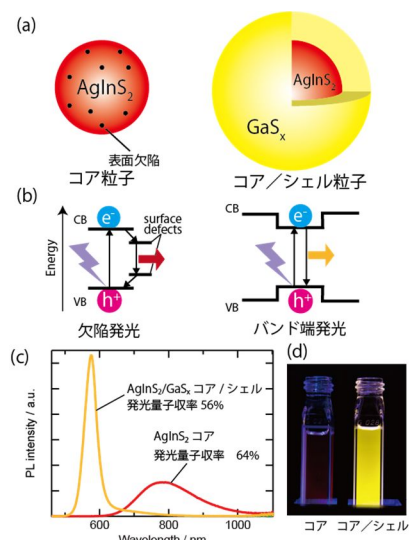


図 1. 硫化銀インジウム(AgInS<sub>2</sub>) / 硫化ガリウム(GaS<sub>x</sub>)コア/シェル構造によるバンド端発光の発生。(a) 表面欠陥のある AgInS<sub>2</sub> コアに GaS<sub>x</sub> をコーティングすると、(b) もとの表面がコア/シェル界面に変化することで欠陥準位が消滅し、(c, d) 半値幅の狭いバンド端発光が得られた。

### 2. 研究の目的

半導体コアの表面を別の半導体で被覆して得られるコア/シェル構造は、量子ドット開発の黎明期から発光効率向上手段として多用されており、その本質はコア内に生成した励起子を強く閉じ込め、発光性再結合確率を増加させる点にある。したがって AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub> コア/シェル構造のように、欠陥発光からバンド端発光へと発光メカニズムを大幅転換するシェルは珍しいが、シェルの機能の重要性を示す現象と捉えている。さらに、有機リン化合物の添加が量子収率を向上させたことは、GaS<sub>x</sub> コーティング層のキャリア閉じ込め効果が十分でないことを意味していた。以上を踏まえれば、量子ドット発光体のシェルの構造を再検討したり、新たなカテゴリーの材料を導入したりすることで、量子ドットコアが有する機能の一層の向上が期待される。また、従来の無機物質に代わる新たなシェル材料として、温和な条件下での結晶化が可能な金属-有機構造体 (MOF) の利用も視野に入れ、本研究を実施した。

### 3. 研究の方法

上記経験をもとに、我々は量子ドットの表面・界面が担う役割を強く意識し、次のような計画を立案した。

#### (1) 量子ドットのシェルの化学耐性向上と、使いやすい量子ドット発光材料の開発

AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub> コア/シェル量子ドットに十分な耐久性をもたせ、長期間の光照射に耐え、化学的にも安定な波長変換材料に適した材料にするため、粒子を固体マトリクスに包埋することによって、粒子外部からシェルの構造を支持する新たな構造作製を試みた。

## (2) 従来の無機物質に代わるシェル材料としての MOF

無機材料のシェルは、十分な結晶化度を得るために 200 以上での長時間の加熱を必要とし、シェルの形成によるコアの変質が無視できないレベルで発生することも多い。それに対し、有機・無機ハイブリッド材料である MOF は加えた原料がほとんどそのままの形で結晶構造を形成し、分子変換を必要としないことから、温和な条件で高い結晶化度を得ることが可能であり、これを保護層として利用することで、コア/シェル量子ドット設計に新たな概念を提供することを試みた。

## (3) 機能性シェルの利用と、相乗効果による量子ドット性能向上

MOF を量子ドットの保護層として使用するだけでなく、その光機能を積極的に利用することを目指し、発光特性を示す MOF から量子ドットへのエネルギー移動によって、量子ドットの発光増強を試みた。

## 4. 研究成果

### (1) 硫化物固体マトリクスへの包埋

シェルと同じ材料である硫化ガリウム ( $\text{GaS}_x$ ) は、量子ドットを保護するマトリクスとしても有効に機能するのではないかと考えた。当初、シェル形成時に使用する試薬量を増やすことで、その膜厚をマトリクスとみなせる程度まで増加させようと試みたが、結果的に無発光の白色沈殿が大量に生成する一方、発光性の成分は溶液に留まり、目的とする発光性固体状物質は得られなかった。この原因として、原料の増加による硫化ガリウムモノマーの増加と、それとともなう硫化ガリウムナノ粒子の生成が挙げられる。コア/シェル構造を形成する際、シェルとなる物質が結晶核となってナノ粒子化しないよう試薬濃度や反応速度を低く保つ必要があるが、バンド端発光に必要な  $\text{GaS}_x$  シェル被覆を行う条件を維持しながら、膜厚を増加させることができるかという点については、未知数である。したがって、コア/シェル化反応とは別の手段によりマトリクスを発生させ、その中に量子ドットを含ませる新たな合成戦略を企てた。

我々が注目したのは、溶液反応により金属酸化物や硫化物の固体を得る反応として知られている「ゾル-ゲル法」である。「光触媒」としても知られる酸化チタンや、シリカ、酸化亜鉛などの粉末を比較的温和な条件で、分子レベルの制御下において得る方法として、1970 年ごろから利用されてきた。ゾル-ゲル反応のほとんどすべてが水溶液中で実施されるものの、一部は比較的高極性のアルコール溶媒（メタノール、エタノールやプロパノール）中での実施例もあり、原料となる金属錯体の選択により、幅広い範囲に適用できる反応として知られている。硫化ガリウムは水中においてただちに加水分解を受けるため、当初より非水溶液の利用を目指し、文献探索を続けていた。最終的に 1-プロパノールを溶媒として利用する反応が量子ドットの取り込みに適した反応速度を示すことが明らかになった。

コア/シェル化直後の量子ドット表面には、粒子形状を維持するための表面配位子であるオレイルアミンまたはテトラデシルアミンが、アミノ基を起点として多数吸着しており、溶媒側は完全な炭化水素であるため、極性溶媒であるプロパノールには全く溶解しない。この問題を解決するため、ゾル-ゲル反応に先立って量子ドットの配位子を高極性の 4-アミノ-1-ブタノールへと交換した。しかし、この操作によりシェルの一部がダメージを受けたとみられ、もともと 70%ほどであった発光量子収率は、約 30%へと大幅に低下してしまった。しかし、バンド端発光自体はしっかりと維持していたので、シェルが完全に失われてしまった状況にはなく、このまま次の段階に進んだ。4-アミノ-1-ブタノールに修飾された量子ドットを 1-プロパノールに溶解させ、さらにガリウム源と硫黄源を加えたところ、ほとんど無発光になった。しかし、次第に硫化ガリウムとみられる懸濁が始まるとともに黄色発光が復活し、最終的に 60% 近いレベルにまで回復した(図 2)。なお、反応後に沈殿物を除去した後の 1-プロパノール溶液には全く量子ドットが含まれていなかったことから、ゾル-ゲル反応中に量子ドットが取り込まれたか、あるいは量子ドットを起点としてゾル-ゲル反応が進行し、最終的には淡橙色で、紫外照射によって黄色発光する均一な粉体が得られたと考えられる。

図 3 に示すように、硫化ガリウム包埋後の量子ドットは強いバンド端発光を維持しており、この方法によって粒子の特性を損なうことなく、固体化できることが明らかになった。耐久性については、溶液状態の量子ドットが数時間で劣化してしまうのに対し、青色 LED 光照射や、80 での耐久試験を実施したところ、500 時間後もほとんど同じ特性を維持していることが確認された。また一連の結果から、 $\text{AgInS}_2/\text{GaS}_x$  コア/シェル量子ドットの耐久性がカドミウム系量子ドットに及ばない原因が、コアやコア/シェル界面など粒子内部にあるのではなく、最外部に比較的近い部分、とくに周囲環境による  $\text{GaS}_x$  シェルへの化学的ダメージにあることが判明した。バンド端発光を維持したまま粒子構造そのものを変更することは、現実的でなく、したがって表

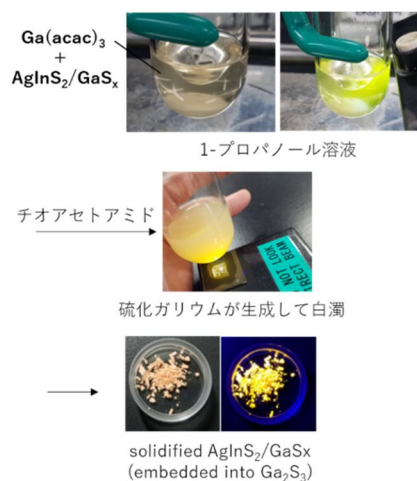


図 2 .  $\text{AgInS}_2/\text{GaS}_x$  コア/シェル量子ドットの、硫化ガリウムへの包埋過程



面の改善によって必要な耐久性が確保できる状況は、同量子ドットを開発した者にとって幸運な状況であった。

## (2) MOF による修飾

**MOF** による量子ドットの表面修飾は本研究開始以前にも 2 ~ 3 の先行例があったが、そのいずれも無機材料である量子ドットと、ハイブリッド材料である **MOF** との間に、鎖長の長い炭化水素基やポリマーをリンカー層として挿入することで、結晶構造や形状の違いによって生じる応力の緩和を図っていた。しかし、最低でも数 **nm** の厚さを有するリンカーを介した接続は、両材料間での電子移動やエネルギー移動を困難にし、複合化によるメリットを損なう可能性を含んでいた。**MOF** は、金属イオンやクラスター同士の接続に多座配位子を使用しており、様々な分子による結晶材料が報告されているが、多くの場合、金属との結合部位にはカルボキシル基かアミノ基、あるいはイミダゾール基やピリジル基などの含窒素芳香族化合物が使用されている。しかし、この点において量子ドット配位子の粒子表面への結合様式も同様であるため、量子ドットと **MOF** を直接接合することも可能ではないかと考えた (図 4)。

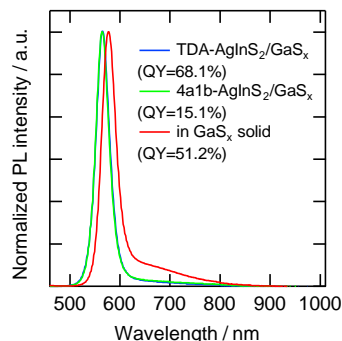


図 3 .(青線)テトラデシルアミン修飾および(緑線)4-アミノ-1-ブタノール修飾  $\text{AgInS}_2/\text{GaS}_x$  コア/シェル量子ドットの発光スペクトル、(赤線)硫化ガリウムマトリクス包埋後の固体の発

### MOFと量子ドットの共通点

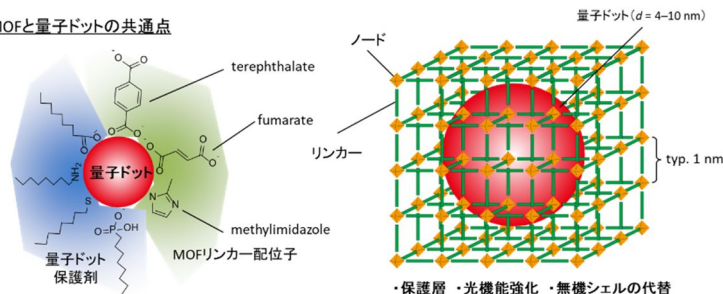


図 4 . 量子ドットと MOF リンカーの化学的類似性。MOF は「結節点(ノード)」とよばれる金属イオン・クラスター同士を多座配位子リンカーで結合した高次構造である。

このような試みは初めてであったため、まず量子ドットとして安定した光特性を有する **CdSe** 量子ドットを利用し、**MOF** としては常温で安定した結晶が得られる **ZIF-8** を利用して実験を開始した。**ZIF-8** の細孔径はおよそ **1 nm** であり、量子ドットのサイズ (**8 nm**) を考えた場合、**MOF** を合成した後で量子ドットをその中に取り込むことは不可能と考えられる。また、ボトルシップを組み立てるように **MOF** 内で量子ドットを成長させるアプローチも存在するが、先に生成した **MOF** を維持する必要性が生じるため、量子ドット合成反応の条件に強い制約が生じ、コア/シェル量子ドットのような、原子レベルでの分子コントロールを必要とする反応には不向きであると考えた。

そこで、量子ドットの配位子をあらかじめ結合力が弱く、脱離しやすいもの(ピリジン)に交換しておき、その溶液に **ZIF-8** の原料となる 2 種類の試薬を添加した。シリンジポンプを用いてゆっくりと滴下することにより、**ZIF-8** が単体で結晶核発生してしまうのを防止しながら、量子ドットを種結晶としてその上に析出させた。図 5 に示す反応が実際に起こっていることは、**TEM** 像から明らかであった。**ZIF-8** の原料滴下量の増加とともに、菱形 12 面体の **ZIF-8** 結晶が大きくなっていき、量子ドットがコントラストの強い点としてそのほぼ中心に含まれていた。量子ドットの濃度を低く維持したところ、「**ZIF-8** 結晶 1 つに含まれる量子ドットが 1 つだけ」という状態も得ることができた。このような状態は、単一光子光源として利用可能であると考え

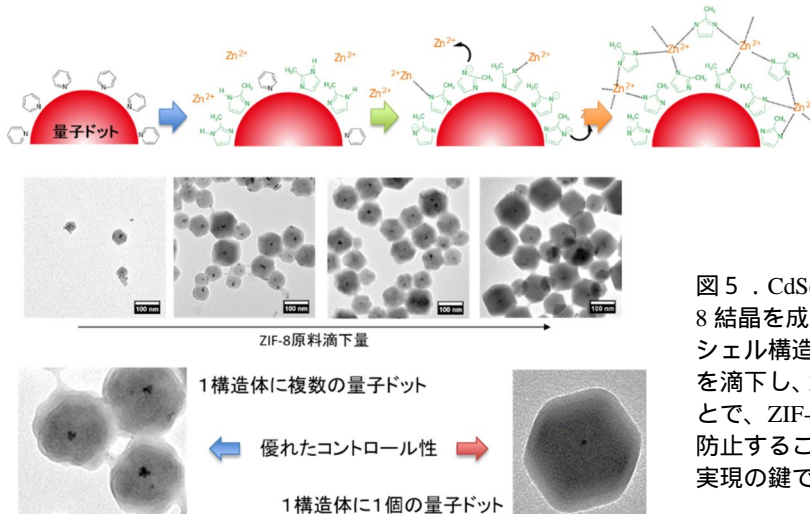


図 5 . CdSe 量子ドット表面から **ZIF-8** 結晶を成長させ、異種材料のコア/シェル構造を作製した。**ZIF-8** の原料を滴下し、急激な濃度上昇を抑えることで、**ZIF-8** が単体で核発生するのを防止することが、同コア/シェル構造実現の鍵であった。

られ、量子通信や暗号化技術に向けた物理学・光学技術への展開が期待される (*CrystEngComm* **2019**, *21*, 5568)。

**ZIF-8** に取り込まれたカドミウム量子ドットは、十分な発光強度と化学耐久性を示したが、そもそもカドミウム系量子ドットの性能が高いため、**MOF** との複合化による効果は限定的であった。そこで、次の目標として **AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>** コア/シェル量子ドットへと展開し、化学的に弱い **GaS<sub>x</sub>** シェルを **MOF** の結晶によって外側から支えることにより、(1) で紹介した無機材料シェルとは別のアプローチによる耐久性向上を試みた。図6に示すのは、黄色のバンド端発光を示す **AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>** コア/シェル量子ドットを、インジウムイオンとフマル酸イオンによって構成される **InMOF** に包埋した例である。黄色の発光を維持したまま固体化することに成功し、耐久性も大幅に向上した。実は、これに先立ちマトリクスとして **ZIF-8** を用いて同様の実験を行ったところ、包埋後1日を経てバンド端発光が完全に消失した。これ以前の研究でも、硫化ガリウムと亜鉛イオンの接触によるコア/シェル界面欠陥の再生は確認されており、固体中であっても少し時間をかければ同じ問題が生じてしまうことが明らかになった。つまり、マトリクスの選定が重要であることが示された (*CrystEngComm* **2022**, *24*, 3715)。

### (3) 機能性 **MOF** シェルによる量子ドット発光増強

**MOF** を単に保護剤として用いるのではなく、発光などの光機能を有する材料とすることで、量子ドットとの複合化による機能発現を目指した。最初の試みとして、亜鉛・酸素クラスターをアミノテレフタル酸で連結した高次構造を有し、近紫外励起で青色発光する **IRMOF-3** をマトリクスとして利用し、**IRMOF-3** から赤色発光する量子ドットへとエネルギー移動させることで、発光増強を目指した。図7に示すように、ピリジンに配位子交換した量子ドットに対し、**IRMOF-3** の原料となる **2** 物質を滴下注入したところ、次第に溶液の発光色に変化が生じた。**MOF** の形成とともに、青色の発光は強くなった一方、量子ドット由来の赤色発光はいったん強度が増加し、**2** 倍程度まで増加した後、著しく低下してほとんどゼロになった。溶液の発光色はその状態を反映し、赤色発光が強くなった後、青色へと変化した。赤色発光の増加は、当初の目論見通りに **IRMOF-3** が吸収した励起エネルギーを、共鳴エネルギー移動によって量子ドットへと届けているからであり、量子ドット単体では吸収できなかった範囲の光を吸収し、発光した結果である。しかし、**IRMOF-3** の導入量が増加し、量子ドットを取り囲む層の厚さが必要以上に増加すると、**IRMOF-3** の励起エネルギーが量子ドットまで届かなくなり、むしろ光の遮蔽材となって赤色発光を現象させた結果であると結論付けた (*Chem. Mater.* **2021**, *33*, 1607)。

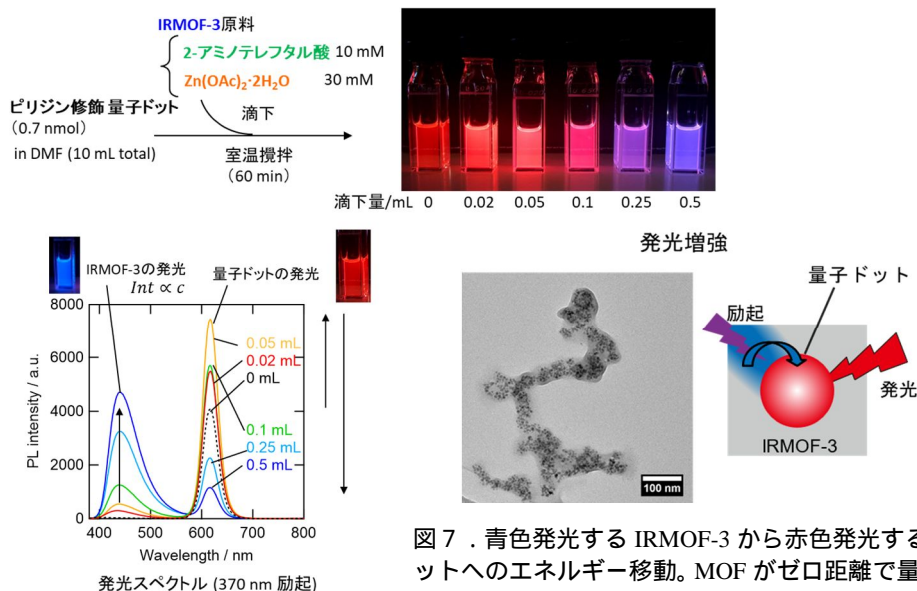


図7．青色発光する **IRMOF-3** から赤色発光する **CdSe** 量子ドットへのエネルギー移動。MOF がゼロ距離で量子ドット周囲を取り囲む構造のため、他の複合構造に比べ高いエネルギー移動効率を実現した。

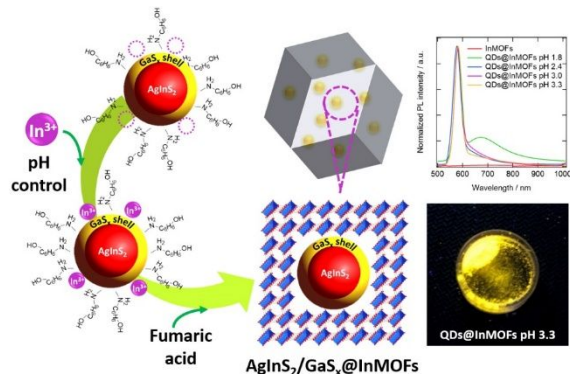


図6．カドミウムフリーである **AgInS<sub>2</sub>/GaS<sub>x</sub>** コア/シェル量子ドットも、**MOF** へのカプセル化によって耐久性向上を果たしたが、**MOF** として **ZIF-8** を用いた場合、バンド端発光が消失した。**Zn<sup>2+</sup>** がシェルを破壊していると考え、**In<sup>3+</sup>** の高次構造を有する **InMOF** を用い、問題解決に至った。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kumagai Kohei, Uematsu Taro, Torimoto Tsukasa, Kuwabata Susumu	4. 巻 125
2. 論文標題 Variations in Photoluminescence Intensity of a Quantum Dot Assembly Investigated by Its Adsorption on Cubic Metal-Organic Frameworks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8285 ~ 8293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c00232	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kumagai Kohei, Uematsu Taro, Torimoto Tsukasa, Kuwabata Susumu	4. 巻 33
2. 論文標題 Photoluminescence Enhancement by Light Harvesting of Metal-Organic Frameworks Surrounding Semiconductor Quantum Dots	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 1607 ~ 1617
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03367	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Motomura Genichi, Ogura Kei, Kameyama Tatsuya, Torimoto Tsukasa, Uematsu Taro, Kuwabata Susumu, Tsuzuki Toshimitsu	4. 巻 116
2. 論文標題 Efficient quantum-dot light-emitting diodes using ZnS/AgInS <sub>2</sub> solid-solution quantum dots in combination with organic charge-transport materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 093302 ~ 093302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5143618	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kameyama Tatsuya, Yamauchi Hiroki, Yamamoto Takahisa, Mizumaki Toshiki, Yukawa Hiroshi, Yamamoto Masahiro, Ikeda Shigeru, Uematsu Taro, Baba Yoshinobu, Kuwabata Susumu, Torimoto Tsukasa	4. 巻 3
2. 論文標題 Tailored Photoluminescence Properties of Ag(In,Ga)Se <sub>2</sub> Quantum Dots for Near-Infrared In Vivo Imaging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3275 ~ 3287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b02608	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kumagai Kohei, Uematsu Taro, Torimoto Tsukasa, Kuwabata Susumu	4. 巻 21
2. 論文標題 Direct surface modification of semiconductor quantum dots with metal-organic frameworks	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5568 ~ 5577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CE00769E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hoisang Watcharaporn, Uematsu Taro, Yamamoto Takahisa, Torimoto Tsukasa, Kuwabata Susumu	4. 巻 9
2. 論文標題 Core Nanoparticle Engineering for Narrower and More Intense Band-Edge Emission from AgInS <sub>2</sub> /GaS <sub>x</sub> Core/Shell Quantum Dots	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1763 ~ 1763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano9121763	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kameyama Tatsuya, Yamauchi Hiroki, Yamamoto Takahisa, Mizumaki Toshiki, Yukawa Hiroshi, Yamamoto Masahiro, Ikeda Shigeru, Uematsu Taro, Baba Yoshinobu, Kuwabata Susumu, Torimoto Tsukasa	4. 巻 3
2. 論文標題 Tailored Photoluminescence Properties of Ag(In,Ga)Se <sub>2</sub> Quantum Dots for Near-Infrared In Vivo Imaging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3275 ~ 3287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b02608	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Motomura Genichi, Ogura Kei, Kameyama Tatsuya, Torimoto Tsukasa, Uematsu Taro, Kuwabata Susumu, Tsuzuki Toshimitsu	4. 巻 116
2. 論文標題 Efficient quantum-dot light-emitting diodes using ZnS-AgInS <sub>2</sub> solid-solution quantum dots in combination with organic charge-transport materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 093302 ~ 093302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5143618	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hoising Watcharaporn, Uematsu Taro, Torimoto Tsukasa, Kuwabata Susumu	4. 巻 50
2. 論文標題 Photoluminescence Stability Enhancement of Ag-In-Ga-S/GaSx Core/Shell Quantum Dots with Thicker Shells by the Addition of Gallium Diethyldithiocarbamate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1863 ~ 1866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hoising Watcharaporn, Uematsu Taro, Torimoto Tsukasa, Kuwabata Susumu	4. 巻 60
2. 論文標題 Luminescent Quaternary Ag(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> )S <sub>2</sub> /GaS <sub>y</sub> Core/Shell Quantum Dots Prepared Using Dithiocarbamate Compounds and Photoluminescence Recovery via Post Treatment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13101 ~ 13109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tepakidareekul Manunya, Uematsu Taro, Torimoto Tsukasa, Kuwabata Susumu	4. 巻 24
2. 論文標題 Encapsulation of AgInS <sub>2</sub> /GaS <sub>x</sub> core/shell quantum dots in In-fumarate metal-organic frameworks for stability enhancement	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3715 ~ 3723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CE00343K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Motomura Genichi, Iwasaki Yukiko, Kameyama Tatsuya, Torimoto Tsukasa, Uematsu Taro, Kuwabata Susumu, Tsuzuki Toshimitsu	4. 巻 9
2. 論文標題 Green Electroluminescence Generated by Band-edge Transition in Ag-In-Ga-S/GaSx Core/shell Quantum Dots	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ITE Transactions on Media Technology and Applications	6. 最初と最後の頁 222 ~ 227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3169/mta.9.222	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -



〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 上松 太郎
2. 発表標題 カドミウムフリー量子ドットの機能向上
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第241回研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Uematsu, K. Wajima, W. Hoisang, D. K. Sharma, S. Hirata, T. Yamamoto, T. Kameyama, M. Vacha, T. Torimoto, and S. Kuwabata
2. 発表標題 Narrow-Band Photoluminescence from Cadmium-Free I-III-VI Ternary Semiconductor Quantum Dots By Surface Modification
3. 学会等名 PRIME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Izumi, T. Uematsu, T. Torimoto, and S. Kuwabata
2. 発表標題 Fabrication and Evaluation of Electroluminescence Devices Using Quantum Dots As Light Emitting Materials
3. 学会等名 PRIME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上松 太郎, 熊谷 康平, 鳥本 司, 桑畑 進
2. 発表標題 光捕集効果を示すMOFからのエネルギー移動による量子ドットの発光増強
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉 竜之介、三田 寛人、上松 太郎、鳥本 司、桑畑 進
2. 発表標題 発光性半導体ナノ粒子（量子ドット）を用いたEL素子の作製：発光効率向上を目的とした素子構造の検討
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 テバキッドウアリクン マナンヤー、上松 太郎、桑畑 進
2. 発表標題 Preparation of multicolor carbon dots for photoelectrochemical studies
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神畑知輝、上松太郎、鳥本 司、桑畑 進
2. 発表標題 硫化ガリウムシエルを有するCu-Ag-In-S量子ドットの合成と赤色発光
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神野賢人、熊谷康平、上松太郎、鳥本 司、桑畑 進
2. 発表標題 金属有機構造体(MOFs)で包埋した量子ドットの合成と発光特性
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taro Uematsu, Watcharaporn Hoisang, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata
2. 発表標題 Photoluminescence Intensity and Quality Enhancement for AgInS <sub>2</sub> /GaS <sub>x</sub> Core/shell Quantum Dots by Improving Core Synthesis Method
3. 学会等名 Taiwan Japan Bilateral Workshop 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Nishimura, Taro Uematsu, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata
2. 発表標題 Synthesis of Organic Ligand Free Quantum Dots in Solid State
3. 学会等名 Taiwan Japan Bilateral Workshop 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹倉卓也, 上松太郎, 鳥本司, 桑畑進
2. 発表標題 Studies on exciton confinement effect of core/shell quantum dot fluorophores by photoinduced electron transfer
3. 学会等名 電気化学会 関西支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上松 太郎
2. 発表標題 カドミウムフリー量子ドットからの バンド端発光と光学特性向上
3. 学会等名 高分子討論会2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taro Uematsu
2. 発表標題 Improvement of optical properties for cadmium-free quantum dot fluorophores
3. 学会等名 The 65th Annual Meeting of PSJ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohei Kumagai, Taro Uematsu, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata
2. 発表標題 Metal-organic frameworks as novel stabilizers for semiconductor quantum dots
3. 学会等名 The 1st Australia-Belgium-Japan joint symposium on excitonics and cellular communication (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Watcharaporn Hoisang, Taro Uematsu, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata
2. 発表標題 Synthesis of color-tunable Ag(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> )S <sub>2</sub> /GaSy core/shell quantum dots
3. 学会等名 電気化学会第87 回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村大輝、上松太郎、鳥本 司、桑畑 進
2. 発表標題 ゾル・ゲル法による量子ドット蛍光体を分散させた固体マトリクスの調製
3. 学会等名 電気化学会第87 回大会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 上松太郎, 笹倉卓也, 鳥本 司, 桑畑 進
2. 発表標題 コア/シェル量子ドットの電子構造が光励起電子移動に及ぼす影響
3. 学会等名 電気化学会第87 回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taro Uematsu
2. 発表標題 Improving Photoluminescence Properties of Cadmium-free Quantum Dots by the Optimization of Nanostructure
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 アジア国際シンポジウム(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上松 太郎
2. 発表標題 カドミウムフリー量子ドットの表面修飾と高機能化
3. 学会等名 第18回"光"機到来! Qコロキウム(招待講演)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上松 太郎, 熊谷 康平, 鳥本 司, 桑畑 進
2. 発表標題 キューブ状MOFを利用した量子ドット蛍光体2次元集合体の作製と粒子間エネルギー移動
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上松 太郎, 熊谷 康平, 鳥本 司, 桑畑 進
2. 発表標題 量子ドット / MOF複合体の光エネルギー移動
3. 学会等名 第67回ポラログラフイーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上松 太郎, ホイサン ワチャラボン, 鳥本 司, 桑畑 進
2. 発表標題 結合様式の異なる配位子による多成分量子ドットの安定化と発光強度変化
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 上松 太郎, 桑畑 進	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 16
3. 書名 次世代ディスプレイへの応用に向けた 材料、プロセス技術の開発動向	

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 量子ドット発光素子、量子ドット発光素子の製造方法、及び表示装置	発明者 本村 玄一、都築 俊満、岩崎 有希 子、桑畑 進、上松	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-032002	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 半導体ナノ粒子の製造方法及び発光デバイス	発明者 桑畑 進、上松 太 郎、鳥本 司、亀山 達矢、久保 朋也	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-036602	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 半導体ナノ粒子の製造方法	発明者 桑畑 進、上松 太 郎、鳥本 司、亀山 達矢、小谷松 大祐	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-040094	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 発光材料及びその製造方法	発明者 桑畑 進、上松 太 郎、鳥本 司、亀山 達矢、小谷松 大祐	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-040093	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 半導体ナノ粒子及びその製造方法	発明者 桑畑 進、上松 太 郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-022901	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------