

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286026

研究課題名(和文)透過電顕を用いたナノ蛍光体単一の光学特性評価と粒子構造との関係解明

研究課題名(英文)Optical Properties Evaluation of Individual Nano Phosphors and Investigation of Relationship with Particle Structure using Transmission Electron Microscope

研究代表者

上原 雅人(Uehara, Masato)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・主任研究員

研究者番号：10304742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多層構造蛍光ナノ粒子の構造と光学特性について、透過電子顕微鏡を用いて個々の粒子を直接評価することを試み、ナノ粒子の構造と光学特性の関係を考察した。高いエネルギー分解能での電子エネルギー損失分光法により個々の粒子の光学特性を直接評価できることを実証した。この取り組みで、ナノ領域の結晶性を議論できることが分かり、シェル層の結晶性は発光効率に反映されることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to evaluate the individual particles directly using the transmission electron microscope with respect to the structure and optical properties of multilayered fluorescent nanoparticles. We succeeded in demonstrating that the optical properties of individual particles can be directly evaluated by electron energy loss spectroscopy using a monochromator. We found that the crystallinity of the nano region can be discussed by this approach, and the crystallinity of the shell layer is reflected in the fluorescence efficiency.

研究分野：材料工学

キーワード：ナノ粒子 電子顕微鏡 解析・評価 光物性 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

ナノ蛍光体は、半導体をド・ブロイ波長まで小さくすることで、そのバンドギャップを粒子サイズで制御できる光学材料である。特に、セレン化カドミウム(CdSe)を硫化カドミウム(CdS)や硫化亜鉛(ZnS)等で被覆したCdSe系ナノ蛍光体は、発光効率80%を超える高輝度を示す。形態の均一性も優れており、粒度分布が直接反映される蛍光スペクトルの半値幅は数十nm程度と極めて狭く、蛍光色の単色性に優れている。

CdSe系ナノ蛍光体は1990年代から注目され、製造コストの低減や大量生産技術が進んだ近年では、ディスプレイ用光学素子としての開発が進んでいる。2013年には、液晶テレビのバックライトとして、緑と赤のナノ蛍光体を用いた青色LEDのダウンコンバージョンによる白色LEDを実装した製品も出現した。このバックライトは従来に比べてシャープなスペクトルを持ち、液晶テレビの色域を広げることができるので、有機ELテレビに匹敵する鮮やかな色彩が得られる。また、海外メーカーは2011年にナノ蛍光体自身が発色源であるナノ蛍光体(量子ドット)LEDディスプレイの試作品を発表している。しかし、ディスプレイの発色源として長時間使用するには、更に発光効率や耐久性の改良が必要とされている。

蛍光は、紫外線等で励起された電子とホールが再結合して生ずる。表面欠陥はこの再結合を妨げるので、ナノ蛍光体の表面は、発光相(コア)を類似の結晶構造で広いバンドギャップをもつ物質で被覆される(コアシェル構造)³。被覆により発光効率とともに耐久性も向上するが、被覆層が厚すぎると界面ひずみが大きくなり、発光効率が低下すると言われていた。ひずみを低減させる目的で、二重のシェル構造も多く発表されている。しかし、8nm以上の被覆で発光効率が大きく向上したという報告もあり、コアシェル構造と発光効率との関係は不明な点が多い。直径約10nm内部の多層構造の評価は困難であり、発光効率の低下の原因が界面ひずみなのか各相の結晶性なのか未だ明確になっていない。この問題を解決する手段として、構造と工学物性を同時に直接評価することが最も有効であると考えられる。

ナノ粒子単一の光学特性評価法には近接場光法等が挙げられるが、粒子構造との関係まで調査することはできない。個々の粒子を詳細に評価できる有効なツールに透過電子顕微鏡がある。我々は、透過電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法による光学特性評価法に着目した。

2. 研究の目的

本研究では、市場が大きくなりつつあるナノ蛍光体について、球面収差補正透過電子顕微鏡によるオングストロームオーダーでの構造評価に加え、エネルギー分解能が高い電

子エネルギー損失分光法によるナノ粒子単一の光学特性評価を行った。両者の比較から、これまでの研究で不明な点が多いナノ蛍光体の構造と光学特性の関係について考察した。

3. 研究の方法

(1) 粒子構造の評価

サイズや形状で特性が大きく変化するナノ材料の開発には、詳細な構造解析が不可欠である。球面収差補正器の普及により、原子分解能での顕微鏡像、オングストロームオーダーでの元素組成像が得られるようになった。本研究では、合成したナノ蛍光体の、化学組成と結晶構造、サイズや形態等の構造パラメータを透過電子顕微鏡観察で測定し、コア/シェル/シェル構造を評価した。

(2) ナノ粒子単一の光学特性評価

透過電子顕微鏡による電子エネルギー損失分光法(EELS)で、ナノ粒子1個の光学特性を評価した。EELSとは電子線が試料を透過する際に、失ったエネルギーを測定することによって、物質の構成元素や光学特性を分析する手法である。光学特性を評価するには、1~50eVの価電子励起スペクトルを取得する必要がある。しかし、通常のEELSシステムのエネルギー分解能は1eV程度で、良質なスペクトルは得られない。本研究では、モノクロメータを搭載した70meVという高いエネルギー分解能をもつEELSシステムを用いることで、ナノ粒子単一の光学特性評価をした。

4. 研究成果

(1) コアシェルナノ粒子

本研究ではオクタデセンを溶媒、オレイルアミンやトリオクチルフォスフィン、オレイン酸等を配位子とした系でナノ粒子を合成した。図1はCdSe/CdSコアシェルナノ粒子のSTEM像である。均一な形態を持っていることが分かる。この粒子をさらに高分解能の透過電子顕微鏡で観察した像が図2である。各粒子とも観察方向に001面が向いていることが分かる。

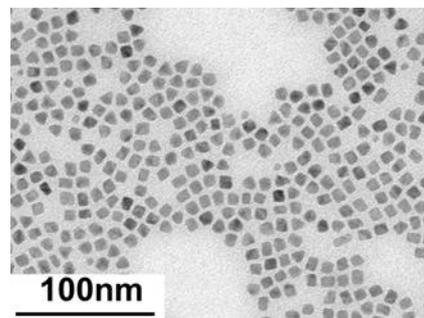


図1 CdSe/CdS ナノ粒子のSTEM像

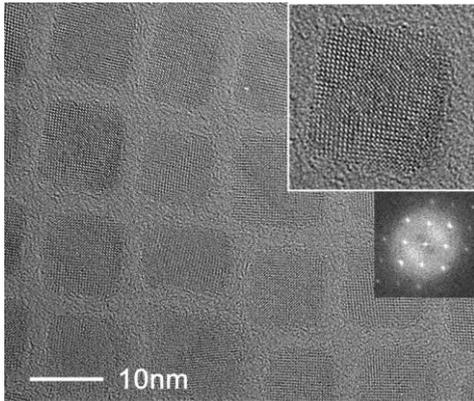


図 2 CdSe/CdS ナノ粒子の高分解能像

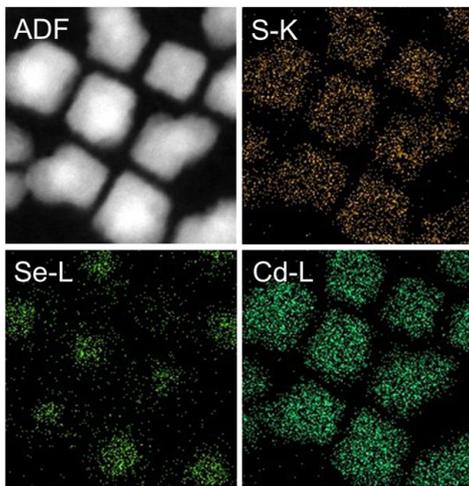


図 3 CdSe/CdS ナノ粒子の元素マッピング

また、図 3 は EDS 元素マッピング像である。Se は粒子中心部に確認される一方で、S や Cd は粒子全体から検出されており、CdSe/CdS のコアシェル構造を有していることが分かる。このような均一なコアナノ粒子を用いて、EELS による TEM 内での光学特性評価を行った。

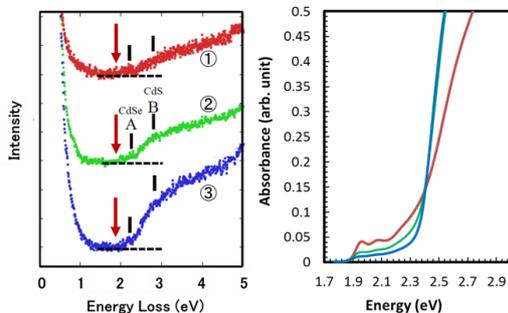


図 4 CdSe/CdS ナノ粒子の EELS スペクトルと UV-vis による収集端のマクロ測定の結果

EELS 測定において、200kV での電子線照射では粒子が強いダメージを受けてしまい、スペクトルを得ることができなかったが、最適な観察条件を探索し、また、液体窒素温度で

の冷却を行うことで、スペクトルが得られるようになった。図 4 (左) は種々のシェル厚の CdSe/CdS ナノ粒子(①1.5nm、②2.5nm、③5nm)の測定結果である。スペクトルの立ち上がりはいずれも約 1.9eV であった。右のマクロ測定 UV-vis スペクトルの立ち上がりと一致していることからコア部の吸収端と考えられる。また、3eV あたりにスペクトル構造が確認された。これはシェル厚が厚くなると強度が高くなる傾向にあった。EELS スペクトルの理論式に基づくシミュレーションでも同様な傾向にあり、また、UV-Vis と同様であることから、これはシェル部の吸収によると考えられる。この結果から、TEM 内での EELS 測定による個々のナノ粒子の光学特性評価が可能であると言える。このようなコアシェルナノ粒子の光学特性を直接測定できたことは重要な成果である。今回、均一なナノ粒子を想定に用いたことで、EELS 測定で得られたスペクトルの妥当性を UV-vis スペクトルで検証することができたことも特筆すべき点と考えられる。

(2) マルチシェルナノ粒子

上記の結果を踏まえて、CdSe/CdS/ZnS のマルチシェルナノ粒子の測定を行った。図 5 は STEM 観察の結果である。元素マッピングで、Se が粒子中心、Zn は粒子外縁から検出されている。また、S 粒子全体から、Cd は S よりも少し狭い範囲に分布していることから、CdSe/CdS/ZnS のマルチシェル構造をとっていることがわかる。また、左の ADF 像では粒子外縁の原子配列が散漫で ZnS の結晶性が高くないことがうかがえた。

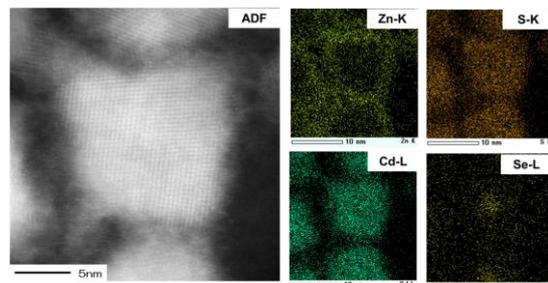


図 5 CdSe/CdS/ZnS のマルチシェルナノ粒子の STEM 像

図 6 は EELS 測定の結果である。上図の A と B の 2eV と 3eV あたりにスペクトル構造が確認された。これらはマクロ測定の結果とも一致し、それぞれ、コア部とインナーシェル部の吸収端と考えられる。一方、ZnS の構造に関しては、図 6 下のように EELS のシミュレーションでは C あたりに観測されると予測されたが、測定では確認できなかった。マクロ測定でも ZnS に起因する明瞭に確認できなかった。図 5 の ADF 像では粒子外縁の ZnS 層の原子配列が散漫であったことから、ZnS アウターシェルは結晶性が高くないので、EELS スペクトルで確認できなかったと考えられる。

この粒子の発光効率のコアシェル同等かもしくは低く、発光効率におけるアウターシェルの効果が見られなかった。本測定から、アウターシェルの結晶性が低いことが原因と考えられる。これまで、ナノ領域の結晶性については、電子線回折や原子配列からの議論が主だったが、この比較検討により、EELS スペクトルでナノ領域の結晶性の議論できる可能性を見出すことができた。

この他、コアに CuInS_2 、インナーシェルに合金系化合物を用いて、発光効率の向上に向けて検討している。EELS による直接観察で、ナノ粒子の電子構造や結晶性を議論できることが分かった。今後、上記のナノ粒子やそれ以外についても本取り組みを実施することで、ナノ粒子の特性発現の起源解明につながると思われる。

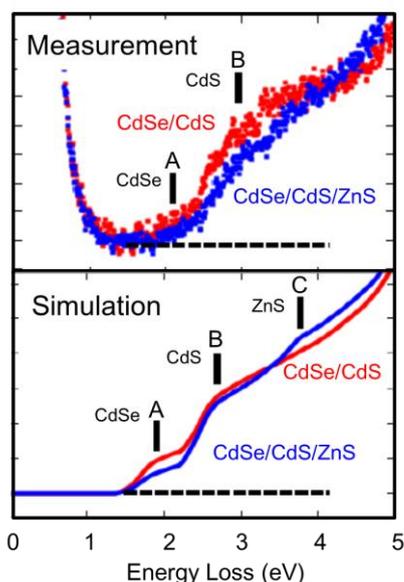


図6 CdSe/CdS/ZnS のマルチシェルナノ粒子の EELS スペクトル測定とシミュレーション結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① Masato Uehara、Naoyuki Nakahigashi、Yohei Sato、Masami Terauchi、Direct Evaluation about Structure and Optical Property of Individual Multishell Quantum Dot by TEM、ECS Transactions、75-53、pp .7-12

〔学会発表〕 (計 16 件)

- ① 佐藤 庸平、寺内 正巳、上原 雅人、TEM-EELS を用いた発光性ナノ粒子の誘電特性解析、第 4 回アライアンス若手研究交流会、2016 年 11 月 9 日、北海道大学 (札幌市)
- ② Masato Uehara、Naoyuki Nakahigashi、

Yohei Sato、Masami Terauchi、Direct Evaluation about Structure and Optical Property of Individual Multi-shell Quantum Dot by TEM、230th ECS Meeting、2016 年 10 月 5 日、Honolulu (USA)

- ③ 上原 雅人、無機ナノ粒子材料の開発と電子顕微鏡観察、第 6 回九州若手セラミックフォーラムおよび第 46 回窯業基礎九州懇話会、2016 年 8 月 27 日、ルートイングランディア太宰府 (福岡県太宰府市)
- ④ 佐藤 庸平、寺内 正巳、上原 雅人、TEM-EELS を用いた発光性ナノ粒子の誘電特性解析、人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス第 2 回 G2 分科会、2016 年 8 月 5 日、東京工業大学 (東京)
- ⑤ 佐藤 庸平、中東 尚之、寺内 正巳、上原 雅人、電子線非弾性散乱による発光性多層ナノ粒子の電子構造研究、東北大学附置研究所・センター連携体 第 2 回研究所若手アンサンブルワークショップ、2016 年 7 月 12 日、東北大学 (仙台市)
- ⑥ 上原 雅人、ナノ粒子材料の開発と電子顕微鏡観察、日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会、2016 年 6 月 15 日、仙台国際センター (仙台市)
- ⑦ Yohei Sato、Naoyuki Nakahigashi、Masami Terauchi、Masato Uehara、Dielectric Properties of Multishell Nanoparticles Studied by HR-EELS、2nd East-Asia Microscopy Conference、2015 年 11 月 25 日、Himeji (Japan)
- ⑧ 上原 雅人、中東 尚之、佐藤 庸平、寺内 正巳、コアシェル蛍光ナノ粒子の構造と EELS による光学特性評価、第 57 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2015 年 11 月 21 日、九州大学 (福岡県春日市)
- ⑨ Yohei Sato、Naoyuki Nakahigashi、Masami Terauchi、Masato Uehara、TEM-EELS Study On Photoluminescent Multi-Shell Nanoparticles、Multinational Congress on Microscopy、2015 年 8 月 27 日、Eger (Hungary)
- ⑩ 佐藤 庸平、中東 尚之、寺内 正巳、上原 雅人、HR-EELS を用いた発光多層ナノ粒子の誘電特性解析、日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会、2015 年 5 月 14 日、京都国際会館 (京都市)
- ⑪ 佐藤 庸平、中東 尚之、寺内 正巳、上原 雅人、TEM-EELS による発光多層ナノ粒子の誘電特性評価、ナノ学会第 13 回大会、2015 年 5 月 11 日、東北大学 (仙台市)
- ⑫ 中東 尚之、佐藤 庸平、寺内 正巳、上原 雅人、高分解能電子エネルギー損失分光法による多層ナノ粒子の誘電特性の研究、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 23 日、早稲田大学 (東京)
- ⑬ 中東 尚之、佐藤 庸平、寺内 正巳、上原 雅人、High Energy-Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy

Study of The Dielectric Properties of Multi-Shell Nanoparticles、日本顕微鏡学会第 58 回シンポジウム、2014 年 11 月 16 日、九州大学 (福岡市)

⑭Masato Uehara、Structural Investigation of Nanocrystal Materials、九州大学超顕微解析研究センター開設記念講演会、2014 年 10 月 10 日、九州大学 (福岡市)

⑮上原 雅人、佐藤 庸平、寺内 正巳、マルチシェル型蛍光ナノ粒子の透過電顕を用いた光学特性及び構造評価、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 19 日、北海道大学 (札幌市)

⑯佐藤 庸平、中東 尚之、上原 雅人、寺内 正巳、EELS 測定を用いたマルチシェル粒子の誘電応答解析、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、2014 年 5 月 13 日、幕張メッセ (千葉市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上原 雅人 (UEHARA, Masato)

産業技術総合研究所・製造技術研究部門・主任研究員

研究者番号：10304742

(2) 研究分担者

佐藤 庸平 (Sato, Yohei)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70455856