

# 可視光レーザー処理により作製した発光性有機色素ナノ粒子の パターン配置

## Patterned deposition of luminescent organic nanoparticles fabricated by visible laser processing

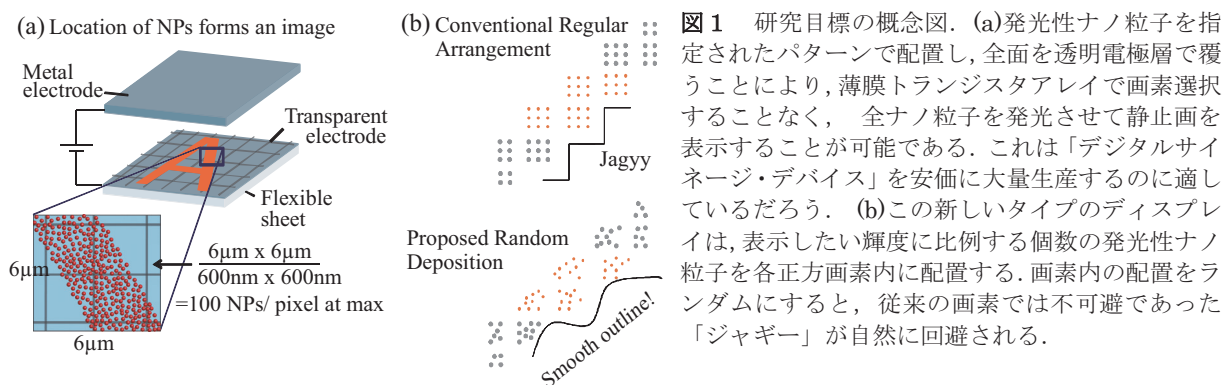
松葉 吉孝\*, 伏井 章\*, 川畑 公人\*, 富岡 明宏\*

Yoshitaka Matsuba\*, Sho Fushii\*, Masato Kawabata\* and Akihiro Tomioka\*

Dye polymer solution was dispersed homogeneously in water as  $\mu\text{m}$ -size tiny droplets, leading to turbid appearance due to light scattering. Irradiation of Nd/YAG SHG ns-laser let the solvent rapidly evaporate from each droplet, and the insoluble polymer was exposed to and cooled by the surrounding water, precipitating as NPs, still highly luminescent under fluorescent microscope observation. The NP size deduced from the dynamic light scattering was 100–250 nm for MEHPPV NPs, and 300–500 nm for polyfluorene NPs, after centrifugal removal of the aggregates. The NP suspension was then cast on the surface of  $\text{TiO}_2$  substrate with nanogrooves transcribed from a recorded DVD-R disk. Both MEHPPV and polyfluorene NPs were successfully observed as separate luminescent spots deposited on the nanogrooves of the  $\text{TiO}_2$  substrate. The number density of deposited NPs would be increased if a condensed NP suspension was cast on a substrate, leading to a realization of intentional geometric pattern for e.g. “digital signage” device application, that displays a high-resolution static image, at low cost without the need for expensive TFT circuitry..

### 1. はじめに

高い光子エネルギーをもつ紫外光を使って対象材料を真空中で原子あるいはイオンクラスターに分解してから基板に堆積させる従来のレーザーアブレーション[1]に代わり、有機材料などの破壊を抑制するため水中で紫外光レーザーアブレーションを行う液相レーザー処理が提案されている[2]。本研究では、有機材料の破壊を起こさないと期待できる可視光を用いた液相レーザー処理を採用する。可視光によって $\pi$ 共役有機色素を共鳴励起し、 $\pi$ 共役結合の強い電子・格子結合[3-5]を介して分子振動を誘起、不溶な水中に露出・冷却させることによりナノ粒子化させる。有機エレクトロニクス製作に提案されている新規な印刷技術[6-8]を利用して、この有機色素ナノ粒子をナノ溝規則



\*大阪電気通信大学 大学院工学研究科 電子通信工学専攻 tomioka@osakac.ac.jp

配列の付いたフレキシブル透明基板上にパターンニングする。我々の最終目標は静止画専用のフレキシブル・ディスプレイの実現である(図1)。これは、地下街の円柱構造物などの曲面壁上にも設置可能な「デジタルサイネージ・デバイス」として大きな需要が見込まれ、従来の硬い平面型巨大テレビに代わり、広告掲示の自由度が高く、また撤去・再掲示も設置業者に依頼することなく簡単にできると期待できる。今日、掲示広告「デジタルサイネージ」は公共スペースの壁、レストランその他の店舗店頭、セレモニーホールの入口など、至る所で目にする。通行人の興味・関心を惹くため、これらの「デジタルサイネージ」は目をひき、魅力的である必要があるため、高解像度・高品質画像の液晶ディスプレイが多用される傾向にある。だが、広いオープンスペースに多数の掲示広告を並べるためには、これら高品質画像をなるべく安価に提示したいという要求も高まっている。本研究で我々が提案する実現可能な解決策の一つは、発光性有機ナノ粒子を印刷法で配置し、高品質画像を形成する手法である(図1)。画像そのものはナノ粒子の位置で決定され、EL用の電極は透明電極を全面に印刷することで達成できよう。配置するすべてのナノ粒子を発光させればよいので、これまでフラットパネルディスプレイに広く使われてきた、画素選択用薄膜トランジスタ(TFT)は不要となり、価格も低下し、消費電力も下がると期待できる。たとえば、高精細8Kディスプレイでも画素サイズは $1\mu\text{m}$ より大きく、図1では $6\mu\text{m}$ と仮定すると、直径 $300\text{nm}$ の発光性ナノ粒子を1画素内に100個配置できる。もしも各画素内に最大100個のナノ粒子をランダムに配置すると従来問題になっていた画素配列に起因するジャギー(なめらかな直線のエッジがギザギザする現象)を自然に回避できるメリットがある(図1(b))。これは発光性ナノ粒子を印刷法で配置して画素を形成する手法の利点である。

## 2. 試料作製と測定方法

発光性有機材料として2種類の高分子系有機色素を用いる。極性側鎖をもったMEHPPV(poly[2-methoxy-5-(20-ethyl-hexyloxy)-pphenylene-vinylene,  $M_n=40\sim 70\text{K}$ , Aldrich, 図2(a))と、疎水性側鎖をもったポリフルオレン(poly(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl,  $M_w\geq 20\text{K}$ , Aldrich, 図2(b))を用い、それらの溶液を微小液滴化して水中に懸濁し、可視光レーザを照射して液滴中の溶媒を短時間に蒸発させ、溶質の有機色素高分子を不溶な水中でナノ粒子化する[9]。論文[9]で利用していた低出力の槽型超音波振動機の代わりに、強力で出力可変の超音波ホモジェナイザーを用いて $\mu\text{m}$ サイズの微小液滴を作製し、これにQ-switched Nd/YAGレーザ(200 mJ, パルス幅 10 ns, 繰り返し 10Hz, Minilite II, Coherent 社)のSHG光を30分照射してナノ粒子化する。ナノ粒子はチャージアップを避けるため、イオンスパッタ装置(JFC-1100, JEOL)で金蒸着を行った後に、SEM(JSM-6510SLV, JEOL)で観察した。粒径は粒度分布分析装置(ELSZ-1, Otsuka-denshi Inc.)を使い、水中にナノ粒子を浮遊させた状態で動的光散乱法にて測定、推定した。光学顕微鏡(Eclipse 80i, Nikon Corp.)を用い、明視野像と発光像を観察した。ゾルゲル法で作製した $\text{TiO}_2$ フィルム表面[10]にはDVDのガイドトラック(ナノ溝)が転写されており、ナノ粒子のパターンニングに使用する[10]。

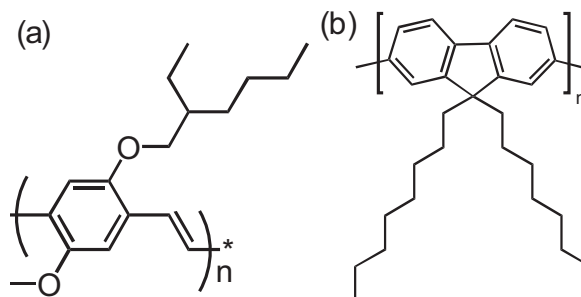


図2 (a)MEHPPV, (b)ポリフルオレンの分子構造。

### 3. 結果と議論

作製した発光性有機高分子のナノ粒子は SEM 観察により、図 3 のように確認された。粒子径は数百 nm に見え、これはチャージアップを避けるため金蒸着を行ったので、元々のサイズよりも大きくなったものと考えられる。ナノ粒子になった後は、図 4 に示すように MEHPPV は光吸収、発光(PL)スペクトルともにピーク位置が短波長化している。他方、ポリフルオレンではナノ粒子化による変化はなかった。もしも、レーザ照射によって色素の  $\pi$  共役鎖がランダムに切断されると仮定すると、連続的に変化する色々な長さの  $\pi$  共役鎖をもつ色素分子が共存するはずであり、色んな波長に極大をもつ多数の PL が重なって、幅広い PL スペクトルを示すはずである[11]。これを検証するため、MEHPPV へのレーザ照射時間を 15 分、30 分と変え、これらをレーザ照射前の試料と比較した (図 5)。ピーク位置を正確に比較するため、PL スペクトル全体をガウス型理論曲線の和 (式 1) でフィッティングし、分離した。

$$I_{PL}(E) = \sum_i I_i \exp \left[ -\frac{(E - E_i)^2}{\Delta E_i^2} \right] \quad (\text{式 1})$$

ここで、 $I_i$  は各 PL 曲線の強度、 $E_i$  はピーク位置の光子エネルギー、 $\Delta E_i$  はピーク幅であり、得られたパラメータを表 1 に整理した。

レーザ処理前は、分子振動準位の遷移  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ ,  $0 \rightarrow 2$  を伴う発光に相当する PL ピークが支配的であった[9]。レーザ処理後は、2つの新しい PL ピーク b1, b2 がより高い光子エネルギー位置 2.25eV と 2.33eV に現れた。もしも  $\pi$  共役鎖が切断され少しずつ短くなるとすると、徐々にピーク位置が高エネルギーシフトするはずであるが、このような現象は起きていない。また、ランダムな位置で  $\pi$  共役鎖が切断されるなら、b1, b2 だけにピークが現れることは説明できない。実験事実が示しているのは、レーザ処理時間に関係なく、電子遷移のエネルギーはすべて同一の 5つのエネルギーに帰属される (表 1) ということである。これら 5つの PL ピークの重畳として、元の PL スペクトルはほぼ完璧に再現されている (図 5)。今回同定された b1, b2 ピークは、わずかではあるが、レ

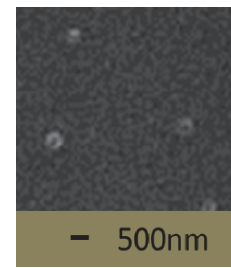


図 3 Si基板に堆積し、金をスパッタしたMEHPPVナノ粒子の SEM画像。

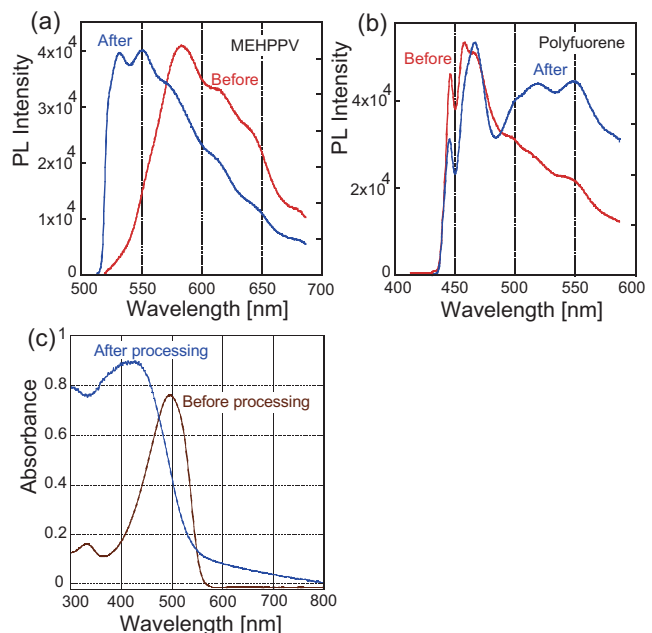


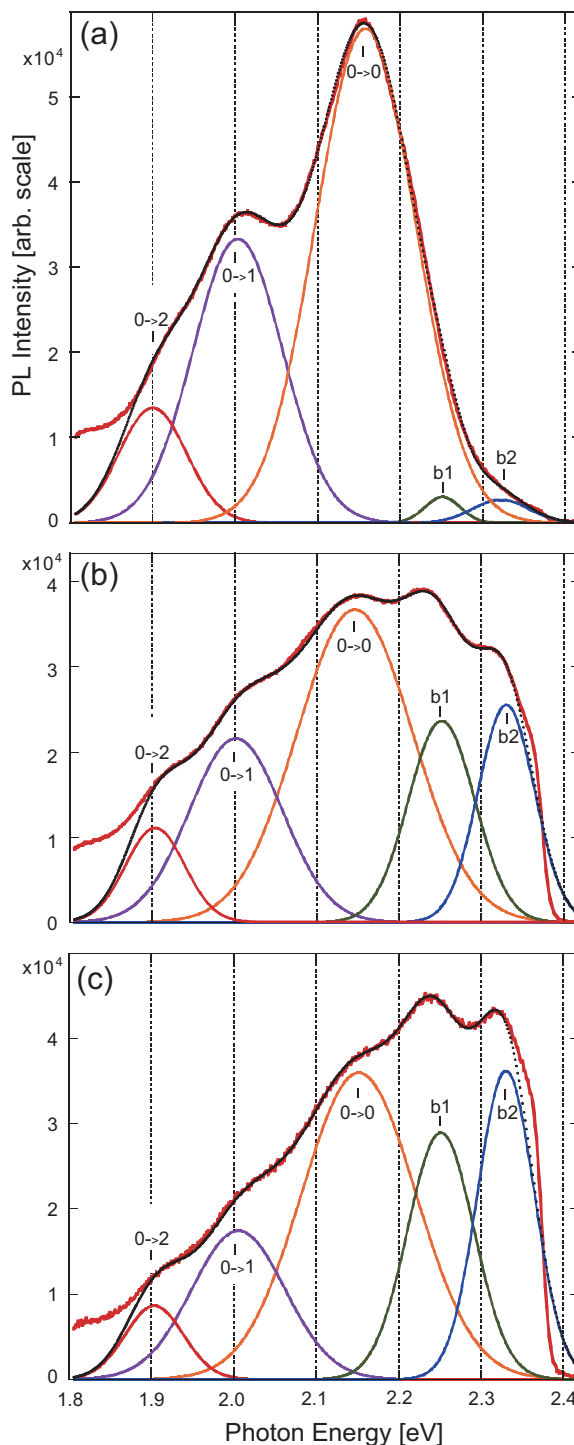
図 4 (a) MEHPPV および(b)ポリフルオレンの PL スペクトル。赤線はレーザ処理前の溶液試料、青線はレーザ処理後のナノ粒子。(c)レーザ処理前および処理後の MEHPPV 光学吸収スペクトル。

ーザ処理前にもマイナー成分として存在しているという事実は、このピークに対応する電子準位がレーザー処理前も「例外的に」存在することを示唆しており、これらが分子損傷によるものであるという可能性を明確に否定している。

図5の示すレーザー処理時間依存性は、現状でのレーザー処理の配置ではレーザー光が一部の試料にしか照射されないことに起因していると考えられる。直径 2mm 程度のレーザービームに対して、試料容器の直径は 10mm あり、熱的効果による対流のため、レーザー照射を長時間続ければどの試料液滴も確率的にやがてレーザー照射を受けると期待できるが、照射時間が短いと未照射の液滴と処理済みのナノ粒子が混在することになる。この試料配置は今後改善する必要がある。

今の段階では、上記高エネルギーシフトを説明する仮説として図6に示すモデルを考えている[9]。疎水性側鎖をもつポリフルオレンでは起きず、極性側鎖をもった MEHPPV ではナノ粒子化により PL ピークの高エネルギーシフトが起きることから、ナノ粒子内では MEHPPV の極性側鎖のコンフォメーションが変化しているのではないかと推察される。主鎖は剛直であることが知られているが、側鎖の折れたたまり方が変わるとその双極子が  $\pi$  共役主鎖上を作る局所場（電界）が変化するというモデルである。ナノ粒子化する前の分子（Type A）では、ランダムに左右に伸びる極性側鎖は互いに反平行となり、それらの分極（P1,P2,...）は打ち消しあうと仮定すると、全分極が主鎖の  $\pi$  電子（赤色で囲った）におよぼす局所場の合計  $E_{total}$ （紺色矢印）はほとんど 0 となると考えられる。他方、ナノ粒子化して側鎖のコンフォメーションが変化した TypeB の分子では、分極は互いに打ち消しあわなくなり、局所場の合計  $E_{total}$  は主鎖方向に残存し、シュタルク効果により  $\pi$  電子基底状態のエネルギーが低下し、安定化すると考える（図6

図5 レーザ処理時間を変えて作製したMEHPPVナノ粒子のPLスペクトルレーザー処理時間依存性。(a) MEHPPV 溶液試料, (b) 15分間および (c) 30分間のレーザー処理により作製したナノ粒子, のPLスペクトル。各図上方にある赤線で示した測定PLスペクトルを5個のガウス型ピークでフィッティング、分離した。これら0 $\rightarrow$ 0, 0 $\rightarrow$ 1, 0 $\rightarrow$ 2の3つの分子振動遷移を伴う電子遷移と、b1およびb2で表された2個の短波長シフトしたピーク、合計5個のガウス型ピークの和を黒細線で示した。この和は赤線で示した元の測定PLスペクトルとほぼ完全に重なり、測定データを再現できている。



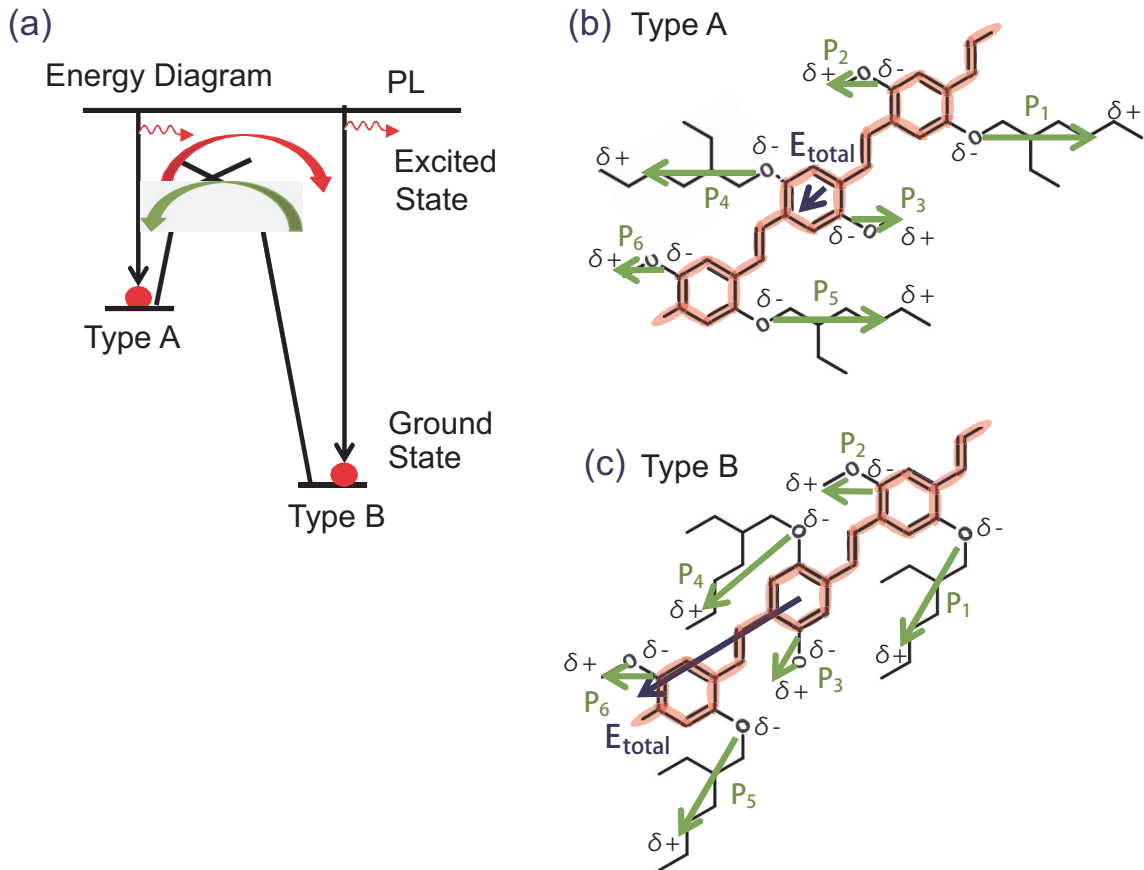


図6 レーザ処理前(Type A)と処理後(Type B)の MEHPPV  $\pi$  電子の物理遷移モデル. (a)両状態のエネルギー図. ナノ粒子化する前の分子(b), およびナノ粒子化して側鎖のコンフォメーションが変化すると仮定した分子(c)の構造モデルと極性側鎖の分極 ( $P_1, P_2, \dots$ , 緑色矢印) が主鎖  $\pi$  電子におよぼす局所場 (電界) の合計  $E_{total}$  (紺色矢印).

(a). もしも励起状態のエネルギーがあまり変化しないと、バンドギャップは大きくなり、PL エネルギーも大きくなり、発光が短波長シフトすることが説明できる.

MEHPPV ナノ粒子を  $130^\circ\text{C}$  でアニーリングしても PL スペクトルが変化しなかった事実は、溶液型基底状態 (Type A) とナノ粒子型基底状態 (Type B) の間のエネルギー障壁は  $130^\circ\text{C}$  での熱エネルギーよりも大きいことを示唆している (図 6 (a)). 他方疎水性側鎖をもつポリフルオレンではこのような局所場の効果は期待できず、図 4 (b) に示すようにバンドギャップも PL エネル

表 1 MEHPPV 電子遷移エネルギーの表. 溶液試料, 15分および30分間のレーザ処理により作製した MEHPPV ナノ粒子の示す 3 種類の PL スペクトルを, 5 個のガウス型ピークでフッティングして得られた光子エネルギーから求めた.  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ ,  $0 \rightarrow 2$  の 3 つの分子振動遷移を伴う電子遷移と, b1 および b2 で表された 2 個の短波長シフトしたピークは図 5 から得られた. すべてのエネルギーは eV 単位で表示.

Electronic Transitions	Solution	NP	
		15min processing	30min processing
$0 \rightarrow 0$	2.16	2.15	2.15
$0 \rightarrow 1$	2.00	2.00	2.01
$0 \rightarrow 0$	1.90	1.90	1.90
b1	2.25	2.25	2.25
b2	2.32	2.33	2.33



ギーも変化していない。

超音波処理のパワーを 1W から 3, 5, 7, 9, 10W と順次上げてゆくと、より小さな液滴が水中に生じると期待され、事実レーザ処理後のナノ粒子サイズは順次小さくなった (図 7)。動的光散乱で求めたナノ粒子直径は、槽型の低出力超音波発生機を使った場合は 500nm、強力な超音波ホモジェナイザー出力を 10W とした場合には 50nm まで小さくなり、超音波出力の調整によりナノ粒子直径を制御できることが判明した。さらに小さな 35nm 直径まで、直径の異なるナノ粒子を比較したが (図 8)、それらの PL スペクトルは同一で、励起子閉じ込めによる量子サイズ効果[12]を示さなかった。この観測事実は Frenkel 励起子の Bohr 半径が、Wannier-Mott 励起子と違って、無視できるほど小さい[13]という事実と首尾一貫している。

チオフェン環を有する他の色素 poly(substituted thiophene)では、ナノ粒子の光学的性質が粒子径に依存して変化することが報告されている[14]。著者らはこの違いはナノ粒子内での高分子の折れ畳まり方の違いに起因すると主張している。この現象は、チオフェン環どうしの強い相互作用がもたらすと考えられる。我々の採用した色素では、このような強い相互作用の存在は知られておらず、ナノ粒子径が変化してもナノ粒子内での高分子主鎖の折れ畳まり方は変化しないと考えられる。

ナノ粒子作製法としては、貧溶媒中での析出・再沈法が分子機能保持に有効な手法として報告されている[15]。本研究で提案する可視光レーザによる共鳴励起を利用した液滴レーザ処理法も、分子機能保持に有効であることが上述の記述により確認された。さらに、我々の手法は  $\pi$  共役系のもつ強い電子・格子結合を利用して分子振動を誘起することにより、MEHPPV で示されたような光学的機能改変を引き起こせる場合もあるのが利点である。紫外光レーザを用いて  $\pi$  共役系色素のレーザアブレーションを液中で行う試みも報告されている[16]が、この手法は  $\pi$  共役結合の切断が不可避であるという致命的な欠陥をもつ。我々の提案する可視光レーザによる液滴レー

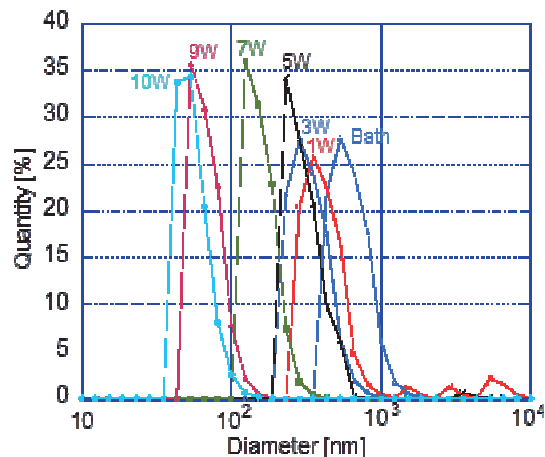


図 7 超音波処理パワーの違いによる懸濁液滴サイズの違いが、レーザ処理の結果生成するナノ粒子サイズに与える影響。

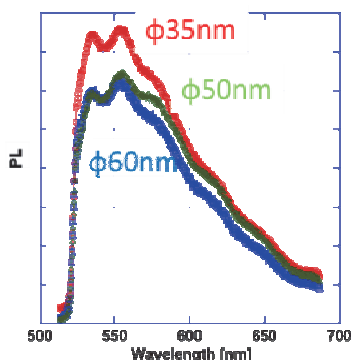


図 8 MEHPPV ナノ粒子 PL スペクトルの粒子径依存性。

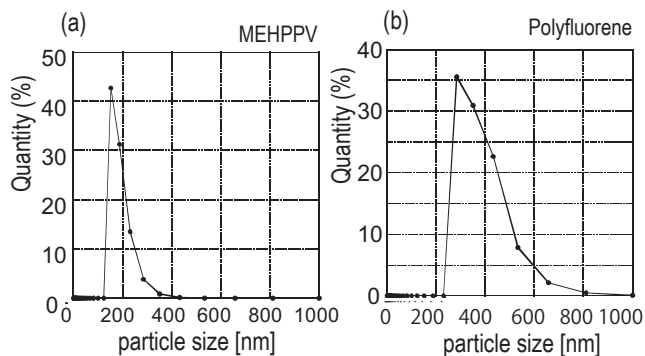


図 9 動的光散乱測定から求めた (a) MEHPPV および (b) ポリフルオレンのナノ粒子粒子径分布。

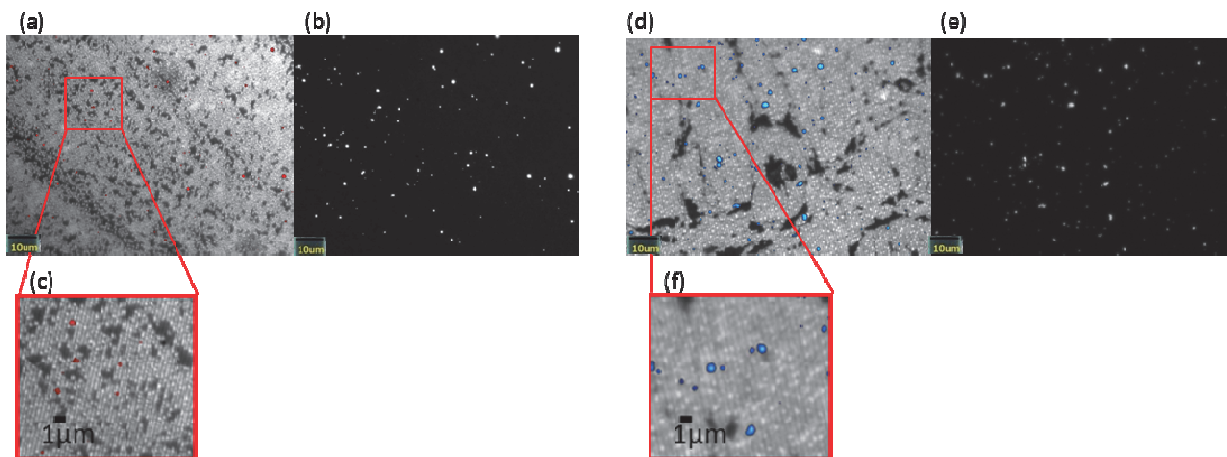


図10 ナノ溝付きTiO<sub>2</sub>フィルム上へのナノ粒子の堆積. (a-c) MEHPPVナノ粒子, (d-f)ポリフルオレンナノ粒子. (b, e)PL像. (a, d) 抽出したナノ粒子PL像を(a)では赤色で, (d)では青色で表示し, TiO<sub>2</sub>フィルム明視野像に重畳した. (c, f) それぞれ (a)および (d)の拡大像.

ザ処理は, このような欠陥を克服できている.

図9は, 温和な超音波処理で懸濁した液滴から作製されたナノ粒子の粒径分布である. 色素凝集物を遠心分離で取り除いた後では, MEHPPV ナノ粒子は 150nm にピークがあり, ポリフルオレンではより大きな 300nm にピークがある. これは 532nm 励起でのポリフルオレンの吸収がより小さく, レーザ処理が弱くかかったからだと考えられる.

次に, ナノ溝付き基板に色素ナノ粒子を堆積する試みを行った (図10). DVD-R ディスクには, 740nm 間隔で規則的な平行ガイドトラックが走っている. ゼルゲル法により DVD-R ディスク表面に TiO<sub>2</sub> 超薄膜を成長させ, このガイドトラック凹凸を TiO<sub>2</sub> 超薄膜下面に転写してから, TiO<sub>2</sub> 超薄膜をガラス基板に接着し, DVD-R ディスクから引き剥がした[10]. 光学顕微鏡で観察すると, TiO<sub>2</sub> 超薄膜表面には, 規則的なナノ溝が 740nm 間隔で転写されているのが確認できる (図10の白黒画像). 色素ナノ粒子懸濁液を表面に滴下すると, ナノ粒子からの PL 発光が明瞭に確認できた (図10(b), (e)). ナノ粒子の堆積位置を確認するため, 各ナノ粒子の PL 発光像を切り抜き, 疑似的に赤色および青色で表示して白黒明視野像に重ねた (図10(c), (f)). ナノ粒子は, MEHPPV およびポリフルオレン両方とも, 転写されたナノ溝に堆積している傾向にある. 堆積数が不十分なのは, ナノ溝の深さがナノ粒子径と同程度であり, 不十分だと考えられる. より小さなナノ粒子を使うか, ナノ粒子を濃縮すれば十分な個数のナノ粒子を堆積することが可能となるだろう. ナノ溝付き TiO<sub>2</sub> 超薄膜をフレキシブルなプラスチックシートに貼りあわせて塗布基板として用いれば, 発光性ナノ粒子をパターンニングしたフレキシブルパネルが得られる.

#### 4. まとめ

水中に懸濁した色素溶液の微小液滴を可視光レーザー処理することにより, 光学的機能を保持したまま, 150nm 直径の  $\pi$  共役系有機色素固体ナノ粒子を作製することに成功した. 可視光レーザーによる共鳴励起と, 照射ターゲットとしての微小液滴利用を組合せることが, 新規な機能性ナノ粒子作製に高い可能性をもつことが実証された. ナノ溝付き DVD-R ディスクを鋳型として, その表面にゼルゲル法で作製した TiO<sub>2</sub> 超薄膜表面に転写されたナノ溝に, 得られたナノ粒子を凝集

なく堆積させることにも成功した。ナノ粒子 PL 発光の光子エネルギーは粒子径には依存しないことが実証され、有機色素 Frenkel 励起子の性質と首尾一貫している。

## 謝辞

本研究の一部は学内大学院共同研究費(B), および学内大学院修士課程研究補助費の支援を受けて実施した。

## 参考文献

- [1] T. Lucatorto and M. D. Graef, “Laser ablation and desorption”, in “Experimental Methods in the Physical Sciences”, edited by R. F. Haglund and J. C. Miller, Vol. 30 (Academic Press, San Diego, 1997).
- [2] D. Bauerle, “Liquid-phase deposition, electroplating laser processing and chemistry”, in “Laser Processing and Chemistry” (Springer-Verlag, Heidelberg, 1996), Chap 21.
- [3] M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding, and T. Barton, “Electroabsorption spectroscopy of luminescent and nonluminescent  $\pi$ -conjugated polymers”, Phys. Rev. B **56**, 15712-15724 (1997).
- [4] S. Abe, “Exciton versus Interband Absorption in Peierls Insulators”, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 62-65 (1989).
- [5] T. Ogawa and T. Takagahara, “Optical absorption and Sommerfeld factors of one-dimensional semiconductors: An exact treatment of excitonic effects”, Phys. Rev. B **44**, 8138-8156 (1991).
- [6] O. Brand, G. K. Fedder, C. Hierold, J. G. Korvink, and O. Tabata, “Inkjet-based micromanufacturing”, in “Advanced Micro & Nanosystems”, edited by J. G. Korvink, P. J. Smith, and D.-Y. Shin, Vol. 9 (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- [7] M. Caironi and Y.-Y. Noh, “Large Area and Flexible Electronics” (Wiley-VCH, Weinheim, 2015).
- [8] Y.-L. Lin, C.-M. Kyung, H. Yasuura, and Y. Liu, “Smart Sensors and Systems” (Springer, Berlin, 2015).
- [9] K. Takada and A. Tomioka, “Solution-phase laser processing of  $\pi$ -conjugated polymers: Switching between different molecular states”, J. Phys.: Conf. Ser. **358**, 012012, 1-7 (2012).
- [10] S. Fushii, A. Tomioka and Y. Matsuba, “Fabrication of ultrathin TiO<sub>2</sub> film with nanogrooves to trap organic dye nanoparticles”, Phys. Status Solidi B **254**, 1600720, 1-6 (2017).
- [11] H. Kuhn and C. Kuhn, “Chromophore coupling effects”, in “J-Aggregates”, edited by T. Kobayashi (World Scientific, Singapore, 1996).
- [12] R. Koole, E. Groeneveld, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, and C. M. Donega, “Size effects on semiconductor nanoparticles”, in “Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience”, edited by C. M. Donega (Springer, Berlin, 2014), Chap 2.
- [13] J. Frenkel, "On the Transformation of Light into Heat in Solids. I," Phys. Rev. **37**, 17-44



- (1931).  
Y. I. Frenkel, "On the solid body model of heavy nuclei" *Phys. Z. Soviet Union* **9**, 158-186 (1936).
- [14] N. Kurokawa, H. Yoshikawa, N. Hirota, K. Hyodo, and H. Masuhara, "Size-Dependent Spectroscopic Properties and Thermo-chromic Behavior in Poly(substituted thiophene) Nanoparticles", *Chem. Phys. Chem.* **5**, 1609-1615 (2004).
- [15] H. Oikawa, T. Mitsui, T. Onodera, H. Kasai, H. Nakanishi, and T. Sekiguchi, "A Novel Preparation Method of Organic Microcrystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1132-L1134 (1992).
- [16] Y. Tamaki, T. Asahi, and H. Masuhara, "Tailoring nanoparticles of aromatic and dye molecules by excimer laser irradiation", *Appl. Surf. Sci.* **168**, 85-88 (2000).

