

π 共役系高分子の溶液レーザープロセッシング： 異なる高分子状態のスイッチング

Solution-Phase Laser Processing of π -Conjugated Polymers: Switching between Different Molecular States

富岡 明宏*, 高田 広平*

Akihiro Tomioka* and Kouhei Takada*

Liquid-phase laser processing, where the laser-irradiated target material is immersed in water for cooling, has been reported as a promising processing technique for thermally fragile organic materials. Although nanometer-sized particles have been reported to be obtained with the liquid-phase laser processing, the physical property did not change because quantum-mechanical size effect does not exhibit itself in the zero-radius Frenkel excitons. In the present study, we step further to use solution droplets as a target material, “solution-phase laser processing”, where organic molecules are molecularly dispersed in organic solvent and, therefore, expected to easily alter the conformation and the energy state upon laser irradiation. Small volume organic solvent is quickly evaporated upon laser irradiation, letting the bare organic molecule placed in water and rapidly cooled. To prevent the chemical decomposition of the target π -conjugated molecule, the specimen was resonantly irradiated by a ns-pulse green laser, not by a conventional UV laser.

When the solid state spin-coat film made from MEH-PPV chloroform solution was used as a irradiation target immersed in water, resulting MEH-PPV particles showed similar photoluminescence (PL) like the PL of the spin-coat film and PL of the chloroform solution, including the 0→1, 0→2 vibrational transitions: this indicates that the energy levels were not modified from the spin-coat film. In comparison, when tiny droplets of MEH-PPV chloroform solution (orange color) were suspended in water, laser irradiation gave rise to yellow MEH-PPV particles which showed 550 nm and 530 nm PL (type B), blue-shifted from the spin-coat film PL 580 nm (type A), suggesting a successful phase transition of MEH-PPV polymer to type B. Further solution-phase laser processing left the type B state unchanged. The irreversible phase transition from type A to type B suggests that the type B ground state has lower energy than type A, which is consistent with the blue-shifted PL of type B, provided that the excited state energy is similar between the two states. Thermal annealing up to 200 °C of type A state did not give rise to type B state, which indicates that the activation potential between the two states is higher than the thermal energy at 200 °C and that only the proposed solution-phase laser processing enables the system to cross over this potential.

1. はじめに

広範に利用されているレーザーアブレーション[1]では、希望する化学量論比に従って混合・ペレット化された粉末を照射ターゲット（固体）として紫外パルス光を照射し、材料を原子クラスターに分解しつつ、真空中で基板に堆積させる。設計通りの化学量論比の組成を持つ固溶体を作製するこの手法は、高温超伝導体を探索する研究などで大いに利用され、多くの知見を生み出し

*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@isc.osakac.ac.jp

てきた。だが、分子構造が特性を特徴づける有機分子には、この手法は分子の破壊をもたらすので適用できない。これに替わる手法として近年提案されているのが、液相レーザプロセッシング（液相 LP） [2]である。この方法では、照射ターゲット（固体）を水中に沈め（または懸濁し）、比熱の大きな水の冷却効果により材料の破壊を抑制する。報告例では、確かにナノサイズの微粒子形成は可能であるが、物質の物理的な状態変化は起きない。有機色素のフレンケル束縛励起子では励起子のボーア半径が 0 であるため、量子サイズ効果が期待できないからである。本研究では、材料の物理的なエネルギー状態変化を引き起こして、新規状態を発現させるため、分子間の結合エネルギーをもたない、分子分散状態の溶液試料を照射ターゲットとしてレーザプロセッシングを行う手法（溶液 LP） [3]を新手法として提案する。また分子の破壊を避けるため、紫外光レーザではなく、可視光レーザを照射する。対象試料が大きな光吸収を示す緑色レーザを高分子に照射することにより、 π 共役系の強い電子・格子結合[4-6]を通じて分子振動が引き起こされ、これが高分子のコンフォメーション変化[7]を誘導することが期待できる。

比熱の大きな水の冷却効果を有効にするため、分子分散状態の溶液試料を水の中に滴下し、超音波処理することにより、試料溶液を微小液滴として水に懸濁してからレーザ照射を行った。パルスレーザ照射による短時間の加熱により、微小液滴から有機溶媒が短時間に蒸発し、対象高分子は不溶溶媒である水中に取り残され冷却・凝集する。この際の非平衡状態での凝集様式として、試料高分子の新規なエネルギー状態が達成できるのではないかと期待できる。

2. 試料作製と測定方法

試料として大きな光吸収・発光を示す π 共役系高分子 poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV, Aldrich, Av Mn=40,000-70,000) を用いた。MEH-PPV のクロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、またはトルエン溶液 200 μ l を 2 ml の純水（MEH-PPV は不溶で、かつ有機溶媒も水と混じらない）中に滴下し、15 分超音波処理して MEH-PPV 溶液の微小液滴を水中に均一に分散させる。見かけの色は透明な橙色から、光散乱による濁った橙色に変わる。試料の損傷を避けるため、紫外光ではなく、Nd/YAG ns パルスレーザの SHG 光（波長 532 nm, 25 mJ 5 ns pulse, 10 Hz, Minilite II, Continuum）を用いて、MEH-PPV 試料を 30 分間共鳴励起した（溶液 LP 処理） [図 1 (a)]。レーザ照射による熱的效果

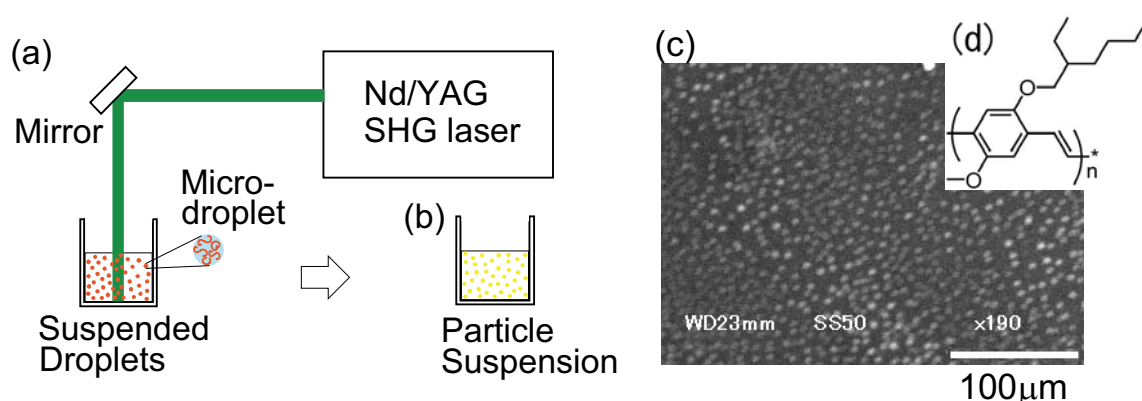


図 1 (a)高分子溶液の微小液滴を不溶な水に懸濁したものをターゲットとして、低光子エネルギーをもつ緑パルスレーザを照射する溶液 LP 処理の配置図。(b)水に懸濁した状態で生成した高分子微粒子とその走査電子顕微鏡写真(c)。スケールバーは 100 μ m。(d)試料である MEH-PPV 高分子の分子構造。

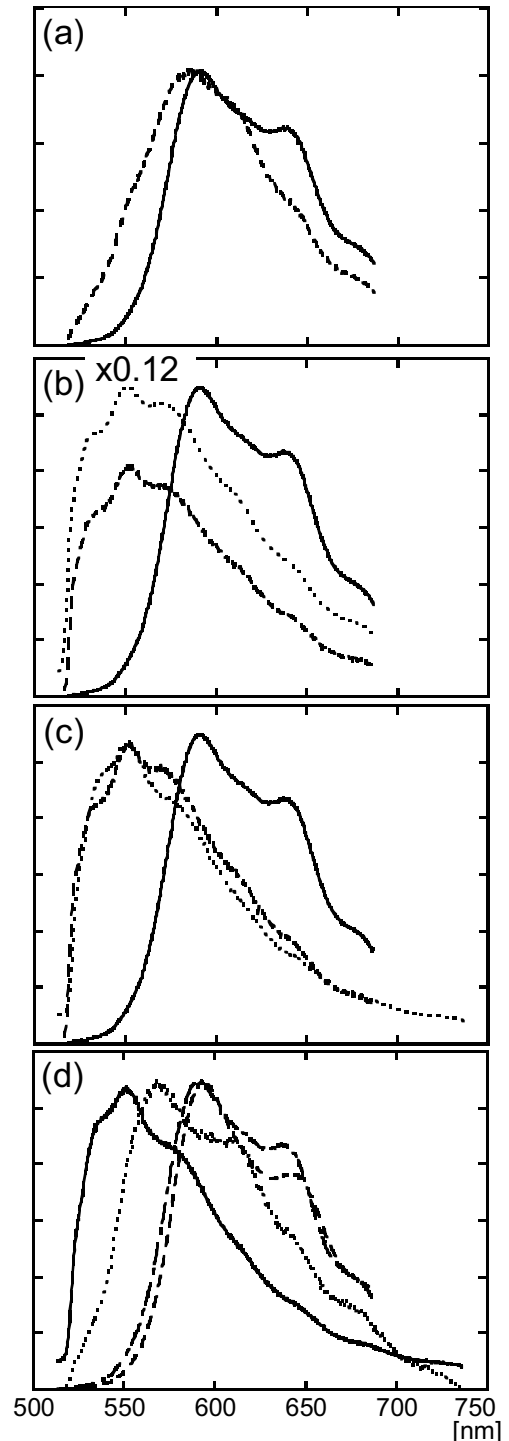
のため、微小液滴中の溶媒は短時間に揮発し、裸になったMEH-PPV高分子が水により急速に冷却されて凝集体を形成すると期待される。比較のため、MEH-PPVスピコート膜を水中に沈め、Nd/YAG SHG laser光を30分間照射した場合（液相LP処理）も試みた。いずれの手法の場合も、生成したMEH-PPV微粒子の懸濁液 [図1 (b)] をSi基板に載せて乾燥、コントラストを得るためAuをプラズマコートした後、低加速電圧20 kVでSEM観察を行い、微粒子の生成を確認した。またフォトルミネッセンス (PL) を観測する場合には、懸濁液をガラス基板上に載せて気密チェンバーに入れ、N₂雰囲気乾燥し、200°Cまで加熱してアニーリング処理を行った。

3. 液相レーザープロセッシングと溶液レーザープロセッシングの比較

まず比較のため、従来提案されている液相レーザープロセッシング（液相LP）手法により、水中に沈めたMEH-PPVスピコート膜（固体）をレーザープロセッシングした。μmサイズの微粒子が生成したが、その吸収スペクトル・発光スペクトルとも、もとのスピコート膜の吸収スペクトル・発光スペクトルとピーク波長の変化はなかった [図2 (a)]。両者ともMEH-PPVの分子振動遷移に伴うサブピークをもつが、これらの波長も変化はなかった。これは、MEH-PPV高分子のエネルギー状態が液相レーザープロセッシングでは変化しなかったことを示している。

次にMEH-PPVのクロロホルム溶液を10倍量の純水に滴下し、超音波処理して、クロロホルム溶液の微小液滴を水中に均一に分散させた後、Nd/YAG SHG nsパルスレーザーを30分程度照射した（溶液LP）。溶液LP処理により、液体の見かけの色は橙色から黄色に変化し、SEM観察の結果、数μmサイズの粒子とサイズ1μm未満の微粒子が多数生成していることが判った [図1 (c)]。

図2 発光スペクトルの比較。(a)クロロホルム溶液から作製したスピコート膜（実線）と液相LP処理したスピコート膜（破線）(b)スピコート膜（実線）と溶液LP処理微粒子（アニーリング前、破線）、同アニーリング後（点線、0.12倍に縮小）。初期溶媒はクロロホルム。(c)クロロホルム溶液から作製したスピコート膜（実線）と溶液LP処理微粒子（アニーリング後、破線）。ジクロロメタン溶液から作製したスピコート膜と溶液LP処理微粒子（アニーリング後）は完全に重なっている（点線）。(d)溶液の発光。実線はジクロロメタン溶液、点線はクロロベンゼン溶液、1点鎖線はクロロホルム溶液、破線はトルエン溶液。



遠心分離による分画により、数 μm サイズの粒子は溶液状態と同じ光吸収・発光（以降タイプ A と呼ぶ）を示すらしいこと、サイズ $1\mu\text{m}$ 未満の微粒子（光散乱測定から推定した粒径分布は単分散であり、平均粒径は 200nm であった）は短波長シフトした光吸収・発光（以降タイプ B と呼ぶ）を示すことが判った [図 2 (b)]. これは粒径 200nm の微粒子中では、MEH-PPV のエネルギー状態が変化している（以降タイプ B のエネルギー状態と呼ぶ）ことを示しており、溶液 LP 処理により初期の目標が達成できたことを示している。他方、数 μm サイズの粒子では、MEH-PPV が凝集しているにも拘わらず同一のエネルギー状態を示すことは、分子凝集によりエネルギー状態が変化しているのでは無いことを示唆している。MEH-PPV のトルエン溶液（およびそのスピコート膜）もクロロホルム溶液（およびそのスピコート膜）と同じタイプ A 発光エネルギーを示し [図 2 (d)], 溶液 LP 処理によりタイプ B のエネルギー状態に転移した。

ジクロロメタンでは溶液状態ですでにタイプ B の発光を示し [図 2 (d)], MEH-PPV 1 分子だけでもタイプ B のエネルギー状態を取りうることを判った。ジクロロメタン溶液を溶液 LP 処理したところ、微粒子はタイプ B エネルギー状態のまま、変化がなかった [図 2 (c)]. また、クロロベンゼン溶液はタイプ A とタイプ B のエネルギー状態の混合状態を示唆する結果となった。いずれの場合も一度タイプ B に転移した試料をさらに溶液 LP 処理しても、タイプ A に戻ることはなかった。これは、タイプ A よりもタイプ B のエネルギー状態（基底状態）の方がエネルギーが低いことを示唆している [図 3]. 励起状態のエネルギー変化が小さければ、発光エネルギー（遷移エネルギー）がタイプ B の方が大きいことと首尾一貫していると云える。

パルスレーザにより π 共役結合が切断され、発光が短波長化している可能性について。ジクロロメタン溶液の示す光吸収・発光と溶液 LP 処理で得られた微粒子の光吸収・発光が同一であることは、これらのエネルギー状態も同一であり、化学的な損傷に起因する可能性を否定している。分子がバラバラのジクロロメタン溶液がタイプ B のエネルギー状態をとる事は、これが分子の集合によってもたらされる状態ではなく、ジクロロメタンの溶媒和により 1 分子のコンフォメーション変化として起きうる事を示している。

ジクロロメタンの溶媒和が、MEH-PPV 高分子をタイプ B 安定化エネルギー状態に到達させると云える。だが、ジクロロメタン溶液から作ったスピコート膜を 200°C までアニーリングしてジクロロメタン溶媒を完全に除去しても、発光スペクトルはタイプ B から全く変化しなかった。これは、タイプ B への変化がいわゆる「溶媒効果」ではない、つまり溶媒がなくなった後も「維持される」効果であり、非可逆変化であると云える。

図 2 では、タイプ B 状態のどの発光スペクトルもタイプ A 状態の発光ピークを伴っており、こ

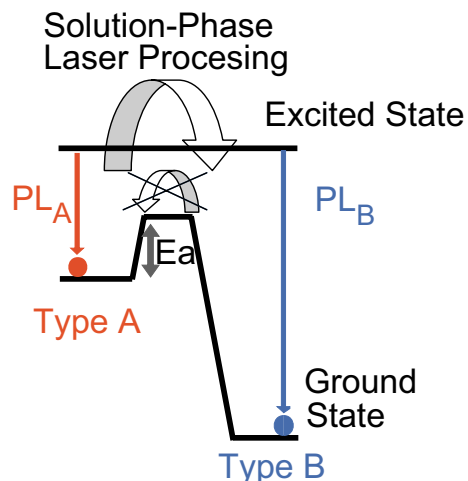


図 3 相転移のエネルギーダイアグラム。溶液LP処理はMEH-PPV のタイプA状態をより基底状態エネルギーの低いタイプB状態に不可逆的に転移させる。この安定化は、タイプB状態の方が短波長化した発光を示すことと首尾一貫している。2 状態間の活性化エネルギーは 200°C での熱エネルギー kT よりも大きい。

これは溶液 LP 処理が不十分なためタイプ B 状態とタイプ A 状態の混合状態になっているからだと考えられる。事実クロロホルム溶液の溶液 LP 処理時間を短くすると、タイプ A 状態の発光ピークがより大きくなり、主な発光となった。これはタイプ B 発光とタイプ A 発光は異なる電子状態に対応しており、同一の試料中に混在できること、その混在比は溶液 LP 処理条件によって変化することを示している。

4. 発光スペクトルのデコンボリューションによる電子遷移エネルギーと分子振動エネルギーの決定

タイプ A 状態とタイプ B 状態を分離し、かつ異なる分子振動遷移も分離して、MEH-PPV 高分子鎖の分子振動エネルギーと π 電子の電子遷移エネルギーを見積もるため、図 2 の横軸をエネルギーに換算した後、発光スペクトルを異なる分子振動遷移にデコンボリュートした (図 4)。具体的には、光子エネルギー E_i 、線幅 ΔE_i をもつガウス分布の数学的重畳 (式(1)) として発光スペクトルをフィッティングした。

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

ローレンツ分布も試したが、発光スペクトルを再現できなかった。この事実は、擬イソシアニン色素 J 会合体の示す光学遷移のうち、バンドギャップよりも低エネルギー側の挙動[8,9]と同じように、MEH-PPV 高分子の場合も、分子振動によるランジエントな分子変形という動的揺動や静的欠陥により、発光遷移の不均一幅が支配されていることを示唆している。

図 4 を見ると、MEH-PPV のクロロホルム溶液およびトルエン溶液から作製したスピコート膜の示す発光スペクトルは、1.85eV 以上の領域では、分子振動遷移の 0→0 遷移 (E_{A0})、0→1 遷

表 1 発光スペクトルのデコンボリューションによって得られた、各分子振動遷移に対応するピークエネルギー。試料は MEH-PPV を溶かした初期溶媒で分類した。(a)スピコート膜、(b)溶液 LP 処理。

| (a) | | | | |
|------------------|------------|----------------|-------|-----------------|
| solvent | Δv | λ [nm] | E[eV] | ΔE [eV] |
| chloroform | 0→0 | 590 | 2.10 | |
| | 0→1 | 642 | 1.93 | -0.17 |
| toluene | 0→0 | 593 | 2.09 | |
| | 0→1 | 646 | 1.92 | -0.17 |
| dichloro-methane | | 528 | 2.35 | 0.23 |
| | | 549 | 2.26 | 0.14 |
| | 0→0 | 593 | 2.09 | |
| | 0→1 | 626 | 1.98 | -0.11 |
| | 0→2 | 653 | 1.90 | -0.19 |

| (b) | | | | |
|------------------|------------|----------------|-------|-----------------|
| solvent | Δv | λ [nm] | E[eV] | ΔE [eV] |
| chloroform | | 528 | 2.35 | 0.21 |
| | | 549 | 2.26 | 0.12 |
| | 0→0 | 579 | 2.14 | |
| | 0→1 | 614 | 2.02 | -0.12 |
| | 0→2 | 639 | 1.94 | -0.20 |
| toluene | | 530 | 2.34 | 0.20 |
| | | 556 | 2.23 | 0.09 |
| | 0→0 | 579 | 2.14 | |
| | 0→1 | 611 | 2.03 | -0.11 |
| | 0→2 | 653 | 1.90 | -0.24 |
| dichloro-methane | | 530 | 2.34 | 0.26 |
| | | 551 | 2.25 | 0.17 |
| | 0→0 | 596 | 2.08 | |
| | 0→1 | 626 | 1.98 | -0.10 |
| | 0→2 | 653 | 1.90 | -0.18 |

移 (E_{A1}) [10]の2つのガウス分布の重ね合わせでよく再現されることがわかる. 1.8eV近辺でのわずかな乖離は, 0→2 分子振動遷移のわずかな寄与によるものであらうと推察される.

このデコンボリューションから, 2種のスピコート膜とも, タイプA状態の電子遷移エネルギーは 1.93eV, 分子振動エネルギーは 0.17eVと, 同一の値となり, クロロホルム溶液およびトルエン溶液から作製したスピコート膜中のMEH-PPVは同一状態を取っていることが判った [表1(a)]. ジクロロメタンの溶液から作製したスピコート膜には, $E_{B1}=2.26\text{eV}$, $E_{B2}=2.35\text{eV}$ の2つのタイプB発光ピークが出現し, 同時にクロロホルム溶液・トルエン溶液と同一エネルギーの

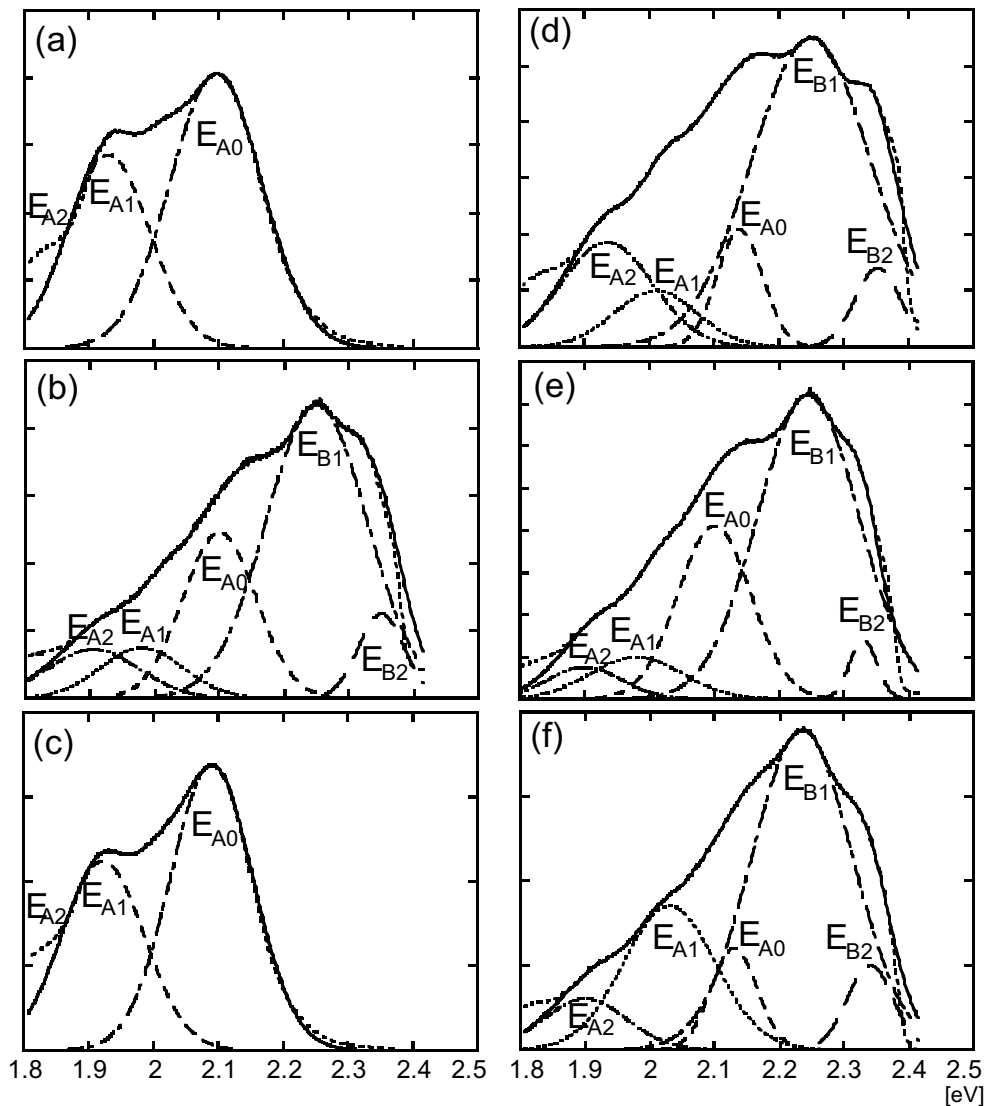


図4 異なる分子振動遷移への発行スペクトルのデコンボリューション. 異なる分子振動遷移 E_{A0} , E_{A1} , E_{A2} が等エネルギー間隔で並んでいることを明確にするため, 横軸を光子エネルギーで表した. 分離した各ピークを破線または1点鎖線で表した. これらを数学的に重畳して得られた再現スペクトル (太い実線) はほぼ完全に元の発光スペクトル (点線) と一致した. (a)-(c)スピコート膜, (d)-(f)溶液LP処理微粒子. (a),(d)クロロホルム溶液から, (b),(e)ジクロロメタン溶液から, (c),(f)トルエン溶液から作製.

タイプA発光ピーク E_{A0} , E_{A1} , E_{A2} も小さいながら共存していることがわかった。 E_{B1} と E_{B2} のピーク間隔は 0.09eV で、タイプA状態の分子振動間隔 0.17eV よりも小さく、タイプB発光 E_{B1} , E_{B2} がタイプA発光とは異なる起源をもつことを示唆している。

溶液LP処理後の発光スペクトルをデコンボリュートした結果は、クロロホルム溶液、トルエン溶液およびジクロロメタン溶液のいずれから作製した場合も同一のタイプB発光エネルギー E_{B1} , E_{B2} を示し [表 1(b)], 残存する弱いタイプA発光ピークとの5成分の重ね合わせとして元の発光スペクトルを忠実に再現できた [図 4 (d)-(f)]. 図 4 から判断すると、デコンボリュートして求めた発光強度の比 I_{A1}/I_{A0} , I_{A2}/I_{A0} は出発溶液の種類によって変動している。だが、同じジクロロメタン溶液から作製したスピコート膜と溶液 LP 処理微粒子はほぼ同じ発光強度比を示す。この事実は、(1) MEH-PPV 分子における電子・格子相互作用が溶媒の種類によって鋭敏に変化する事、だが(2) この変化は溶媒和が蒸発した後も「記憶」される事、を示唆している。この「記憶」効果をもたらす候補の一つは MEH-PPV 高分子のコンフォーションである。もともと溶媒に溶けない PPV 高分子を溶媒に可溶になるよう、2 個の極性側鎖を付加したのが MEH-PPV であり、これらの極性側鎖が作る電界(局所場)の中に MEH-PPV 分子は置かれている。MEH-PPV 高分子(あるいはその側鎖)の折れ曲がり方(コンフォーション)が変わると、この局所場が変わるので、MEH-PPV 高分子の置かれている(電氣的)エネルギー準位が変化すると考えられる。このようなメカニズムにより、MEH-PPV 高分子(あるいはその側鎖)のコンフォーション変化がタイプAとタイプ B の基底状態エネルギーの変化をもたらすと説明できる。電子・格子相互作用の強さについても局所場に基づく説明が可能である。即ち、MEH-PPV 分子の π 電子が π 共役鎖に沿って(光学的振動数で)振動している励起状態から基底状態に遷移するとき、 π 共役鎖の伸縮振動を誘導してエネルギーの一部を振動モードに与える確率(電子・格子相互作用の強さ)も、この MEH-PPV 高分子(あるいはその側鎖)のコンフォーションに支配されていると見なすのは妥当な考えであろう。

まとめ

π 共役系高分子溶液の微小液滴を不溶な水に懸濁し、光子エネルギーの小さな緑パルスレーザーで共鳴励起するという、新規な溶液レーザープロセッシング手法を開発した。固体をターゲットとする従来のレーザープロセッシングでは高分子の物理状態変化を起こせないが、本手法によって得られた高分子の微粒子は発光が短波長シフトし、高分子の相転移を達成できた。この相転移は不可逆で、さらなるレーザープロセッシングや 200°C へのアニーリングでは元の状態に戻らなかった。得られた微粒子の基底状態は元の状態よりエネルギー的に安定化し、励起状態のエネルギー変化が小さいとすれば、これは発光が短波長シフトしたと首尾一貫している。アニーリングの結果はこの相転移の活性化エネルギーが 200°C での熱エネルギーより大きい事を示し、分子分散状態をターゲットとする溶液レーザープロセッシングのみが、初期溶媒の種類によらず同一の物理状態へと相転移させるのに有効であることを示している。

謝辞

気密加熱チェンバーの利用について本学大野宣人教授に、溶液セル分光光度計の利用について本学湯口宣明准教授に、光散乱を用いた微粒子の粒径分布測定について本学榎本博行教授に、お

世話になりました。本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金基盤(C)の支援，一部は学内大学院修士課程研究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” vol 30, ed., R. F. Haglund and J. C. Miller, Academic Press (1997).
- 2) D. Bauerle, “Liquid-Phase Deposition, Electroplating Laser Processing and Chemistry”, Chap. 11, Springer-Verlag (2011).
- 3) K. Takada and A. Tomioka, “Solution-Phase Laser Processing of π -Conjugated Polymers: Switching Between Different Molecular States”, J. Phys.: Conf. Ser., **358** 012012 1-7 (2012).
- 4) M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding and T. Barton, “Electroabsorption spectroscopy of luminescent and nonluminescent π -conjugated polymers”, Phys. Rev. B., **56**, 15712-15724 (1997).
- 5) S. Abe, “Exciton vs Interband Absorption in Peierls Insulators”, J. Phys. Soc. Jpn., **58**, 62 -65 (1989).
- 6) 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).
- 7) J. Zhang, Z. Wang and T. Kobayashi, “Vibrational fine structures revealed by the real-time vibrational phase and amplitude in MEH-PPV using few cycle pulses”, Phy. Rev. B, **77**, 153202 1-4 (2008).
- 8) A. Nabetani, H. Tamaru, A. Tomioka, T. and K. Miyano, “Optical properties of two-dimensional dye aggregate”, J. Chem. Phys., **102**, 5109-5117 (1995).
- 9) A. Tomioka and K. Miyano, “Numerical study of excitons in a two-dimensional organic dye aggregate”, Phys. Rev. B, **54**, 2963-2967 (1996).
- 10) K. Pickler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend and A. B. Holmes, “Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene)”, J. Phys.: Condens. Matter, **5**, 7155 -7172 (1993).