

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00232

研究課題名(和文) 分子制御モールドを用いた有機量子ドット発光の探求

研究課題名(英文) Search for organic quantum dot emission using molecular-control mold technology

研究代表者

藤掛 英夫 (Fujikake, Hideo)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20643331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：無機の量子ドット蛍光体は狭帯域発光特性を持つが、脱カドミウム、コスト低減などの課題を抱える。そこで分子設計の自由度が大きな有機蛍光体を用いて、量子ドットの創生を試みた。ここでは蛍光体結晶を溶液成長させる際に、1 $\mu\text{m}$ 径の微小穴基板(分子制御モールド)、フッ素樹脂の摩擦転写に伴う濡れ性制御、静電スプレイ法を組み合わせることで結晶成長場を限定した結果、サブ $\mu\text{m}$ の結晶粒の作製に成功した。観察の結果、穴壁面にナノ単結晶の凝集が認められた。今回、単一波長のレーザー光でナノ結晶を励起したが、発光波長のシフトは認められなかった。今後、単結晶の凝集を抑制するため、さらに微小な穴構造での検討が必要と思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子ディスプレイや照明の技術分野では、発光効率、光利用効率、色純度、演色性などを高めるため、中心波長や帯域制御などの波長特性を自在に変えるための材料技術が求められている。本研究では、有機蛍光色素の単結晶サイズを、溶液成長場を微小領域に限定することで、ナノ結晶を作製できることを明らかにした。今回、ナノ結晶サイズを的確に制御できる作製手法を提案して構築したことで、任意波長の発光が可能になる有機量子ドットの実現への道が拓かれたと考える。有機量子ドットが実現すれば、色素分子構造と単結晶サイズの双方を用いた新しい材料設計法や、有機材料の特質を活用したデバイス応用技術が数多く創出される可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Quantum dot phosphors, which are inorganic materials, have narrow-band emission characteristics, but have problems such as cadmium removal and cost reduction. Therefore, we challenged to create quantum dots using organic phosphors, which have a high degree of freedom in molecular design. Here, when phosphor crystals were grown from a solution, the crystal growth field was confined by combining a 1- $\mu\text{m}$  diameter micro-hole substrate (molecular control mold), surface wettability control using frictional transfer of fluoropolymer, and electrostatic spray coating. As a result, we succeeded in generating sub- $\mu\text{m}$  crystals. Aggregation of nano single crystals was recognized on hole wall surface. Light excitation with a single-wavelength laser beam was performed, but no shift in emission wavelength was observed. In future, it will be necessary to investigate a finer hole structure to suppress crystal aggregation.

研究分野：画像電子工学

キーワード：有機量子ドット 有機蛍光色素単結晶 分子制御モールド 表面濡れ性 高精度塗布法

1. 研究開始当初の背景

一般に蛍光体は、光を吸収すると、入射波長より長い波長で蛍光を発するため、ディスプレイや照明の発光材料や波長変換材料として広く使用されている。今後、発光効率、光利用効率、色純度、演色性を向上させるため、励起・蛍光波長の制御性の向上が求められる。その一方、近年、炭素を分子骨格とする有機の色素や半導体は、有機ELディスプレイの進展に伴って、分子構造と分子パッキングの改良により、電荷移動度や発光効率が著しく向上している。そのため、昨今、光電子材料として有機の蛍光色素が注目されている。しかし、色素濃度の増加によって励起エネルギーが熱振動として失われる無放射失活が起こり、蛍光強度が低下する濃度消光(図1)の問題が生じる。

この問題を克服する手段として、蛍光体をナノサイズ化する方法が考えられる。ナノサイズの有機蛍光体結晶は、微細に分離・独立しているため、濃度消光の問題はほとんど生じない。さらに、分子内の電子軌道の量子サイズ効果に基づき、スペクトルの狭帯域化(量子ドット効果)も期待できる(図2)。既に、無機材料では量子ドット蛍光体の実用化されているが、脱カドミウム、コスト低減などの課題を抱える。ナノサイズの有機蛍光体結晶は、これらの問題を克服する可能性があるが、有機の色素結晶の微小化・均一化形成技術は、これまでに見出されていなかった。

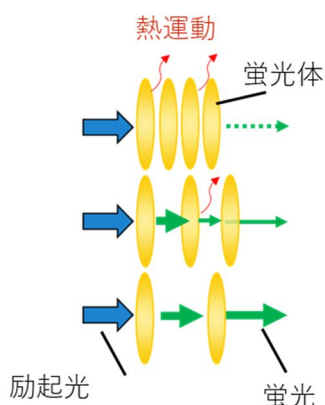


図1 蛍光色素の濃度消光現象

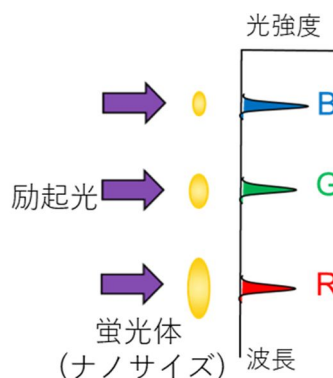


図2 量子ドット効果による狭帯域発光

2. 研究の目的

本申請の研究では、有機量子ドットの実現を目指して、ナノサイズの有機蛍光体結晶を作製することを目的とした。ここでは、微小穴基板を用いて蛍光色素結晶の溶液成長場を限定することで、有機蛍光体のナノ結晶化を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、有機蛍光色素のナノサイズ結晶の作製に向けて、図3に示すような新手法を提案した。まず、蛍光色素結晶の成長場を微小な領域に制限するため、高精度加工技術により微小な穴構造(分子制御モールド)を有する基板を作製する。その微細な穴領域に、有機蛍光色素の溶液を封じることにより、微小かつ均一なサイズの結晶成長を図る。この場合、穴以外の基板平坦部に色素溶液が付着しないように、あらかじめ表面濡れ性を低下させておく。次に、微小穴に色素溶液が効率よく侵入するように、微細な溶液液滴を散布して塗布する。その後、各穴の溶液量を均一化するために、基板表面の色素溶液を塗れ性が低いブレードで擦切る。これにより、余分な溶液が除かれて溶液量が微小穴で規定されるため、溶媒揮発に伴う再結晶によって、各穴の底部に微小かつ均一な単結晶を育成できると考えた。

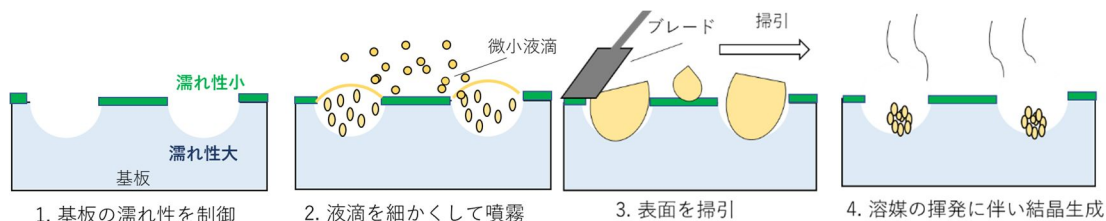


図3 微小穴基板を用いた有機蛍光体結晶の作製法

4. 研究成果

(1) 蛍光色素のナノ単結晶化に向けて

ここでは、微小穴基板、濡れ性制御、および静電スプレイ法を用いて、有機蛍光色素のナノサイズ結晶の作製を試みた。

## (2) 微小穴基板の設計と作製

目標とする蛍光体結晶のサイズは、数ナノメートルから数十ナノメートルである。また、蛍光色素の溶液濃度は溶解度の限界もあり、通常 1wt% 以下である。そのため、本実験では、石英基板の上に数百 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  径の微小穴を、高精度の電子線リソグラフィ法で作製した。典型的な微小穴のサイズは 1  $\mu\text{m}$  径である (図 4)。

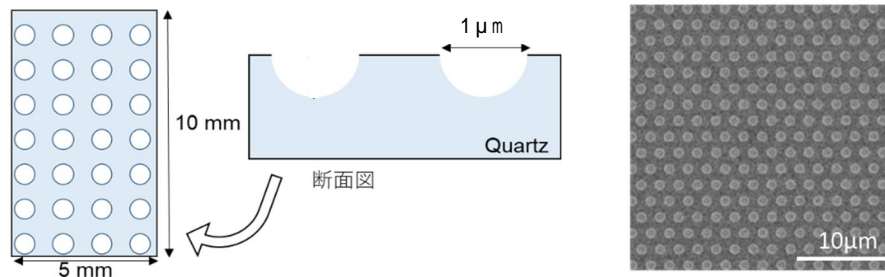


図 4 表面に微小穴を設けた基板構造との光学顕微鏡写真

## (3) 蛍光色素と溶媒の選択

ナノサイズの蛍光体結晶を作製するため、有機蛍光色素の選定を以下の観点から行った。一つ目は、蛍光色素が有機溶媒に可溶性を示すことである。二つ目は蛍光体の分子構造や結晶配列構造が既知であることが望ましい。それにより、析出した結晶が評価しやすくなる。これらを考慮して、蛍光色素としてクマリン 6 を選んだ。

次に、有機溶媒の選定を以下の観点で行った。一つ目の条件は、クマリン 6 の溶液塗布に向けて、十分に溶解度が高いことである。二つ目は揮発速度が比較的遅いことである。揮発速度が早いと、単結晶が成長せず、微細な多結晶構造やアモルファスになりやすいためである。様々な有機溶媒を試した結果、クロロベンゼンはクマリン 6 に対して高い可溶性と遅い揮発速度を有することが分かった。その濃度としては、溶液の安定性を加味して 0.3wt% とした。

## (4) 摩擦転写法による表面濡れ性のパターン制御

試作した微小穴基板で結晶を作製する際に、基板表面の平坦部に溶液が残ると不均一な結晶が形成されることになる。そのため、基板平坦部に溶液が残らず、穴部のみに溶液が残るよう溶液の親撥制御が必要となる。ここでは、平坦部表面のみに撥水性を付与することで、濡れ性制御を行った。溶液をはじく撥水性材料として、フッ素樹脂の (CYTOP: CTL-809A 型、AGC 社) を用いて、穴構造を利用した摩擦転写法により、平坦部にのみ転写した (図 5)。まず、フッ素樹脂を転写用ガラス上にスピコート法で塗布し、100 のホットプレート上で 7 分加熱した。その後、微小穴基板にフッ素樹脂を塗布した転写用ガラス板を接触させる。この摩擦転写の工程では、転写用ガラス板を微小穴基板上に置き、強く押し付けて 30 秒擦り付けた。その後、微小穴基板を 200 のオーブンで 1 時間焼成して、転写したフッ素樹脂膜を硬化させた。

この手法でフッ素樹脂が転写されるかを確認するため、微小穴なしのガラス板に転写して、接触角の測定を行った。接触角とは、基板表面と液滴端部の接線がなす角度のことである。接触角が大きいと濡れ性が小さく (はじきやすい)、接触角が小さいと濡れ性が大きい (濡れやすい)。ここでは、滴下した数  $\mu\text{L}$  の液滴を真横からカメラで撮影して、その画像から液滴の断面形状を解析して、接触角を算出した。滴下に用いた液体は、クマリン 6 の溶媒として用いるクロロベンゼンである。接触角を観察した写真を図 6 に示す。転写前の基板の接触角は 5.2° であったが、転写後の基板で 39.3° と増加した。これにより、撥水膜を摩擦転写できることが分かった。

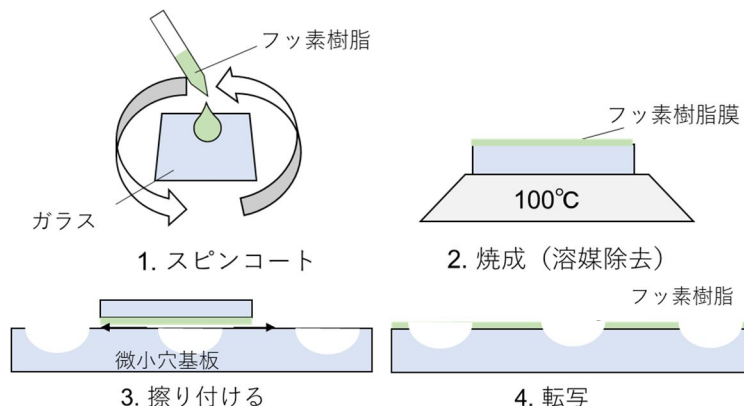


図 5 フッ素樹脂膜の摩擦転写工程



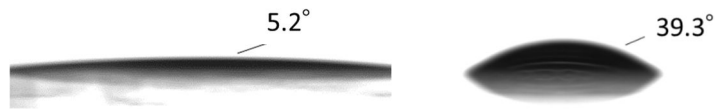


図6 摩擦転写の前(左)と後(右)の基板表面の接触角測定

(5) 溶液塗布の方法

上記の蛍光体溶液の塗布を、微小穴の内側を含めて面内均一に行うため、溶液を微細液滴にして散布する方法を考案した。そのためここでは、自己組織化により液滴を微細化できる静電スプレー法を用いた。静電スプレーは、滴下する液体表面に電荷を帯びさせる方法である(図7)。ノズル先端で帯電して放出される液滴は、液滴内部で反発しあって分裂を繰り返すため、指数関数的に分裂して、微細化していく。液滴のサイズはサブ $\mu\text{m}$ まで達するとされており、微小穴にも入り込みやすい。静電スプレー装置を用いた実際の実験では、一様な塗布が可能な条件を見出して、印加電圧 10kV、塗布量 0.01ml/min と設定した。

微小穴基板に静電スプレー法で溶液が塗布された後は、撥水性のヘラ(テフロン製)を用いて、微小穴基板表面の余分な溶液を擦切るようにして除去した。

その後、1時間放置して溶媒を十分に揮発させることで、蛍光色素の結晶を成長させた。

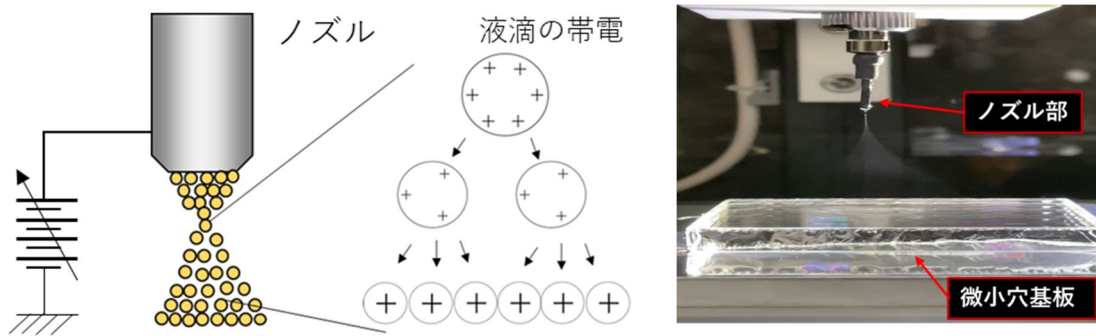


図7 静電スプレー法の原理と溶液散布の様子

(6) 作製した結晶の評価

蛍光体結晶を析出させた微小穴基板の表面を、光学顕微鏡で観察した。図8および図9にフッ素樹脂の摩擦転写の有無の効果を示す。摩擦転写による濡れ性制御を行っていない微小穴基板では、平坦部にも蛍光体が多く析出した。その一方で、基板表面に撥水性を施した基板は、穴の内部にのみ数個の結晶粒が析出した。なお、穴サイズが $1\mu\text{m}$ 以下の基板でも実験を行ったが、溶液を穴内部まで均一に塗ることに困難を伴ったため、本実験では $1\mu\text{m}$ 径の基板を使用して評価することとした。

偏光板がクロスニコルの偏光顕微鏡で、 $1\mu\text{m}$ 穴に析出した結晶を観察した結果を図10に示す。クロスニコル下において、析出結晶は複屈折効果により着色光を透過した。また、拡大して角度を $45^\circ$ 回転して結晶を観察した結果を図11に示す。これらの結晶粒は、結晶ごとに消光位が認められたため、分子方向が一般的な単結晶と思われる。発色の違いは単結晶ごとに分子軸や厚みが異なるためである(色の変化が連続的でないため、結晶の厚みの変化は小さく、平たい形態になっていると予想される)。これらの凝集した単結晶は、機械的に固定されていたため、微小穴の壁面に付着していると思われる。

これらの観察の結果により、微小穴によるナノ結晶形成が確認された。さらに、単一波長のレーザー光の照射により、析出した単結晶の光励起を行ったが、発光波長のシフトは認められなかった。単結晶の凝集・接合により発光波長域が広がり鈍化した可能性があり、今後、凝集を抑制するため、さらに微小な穴構造での検討が必要と思われる。

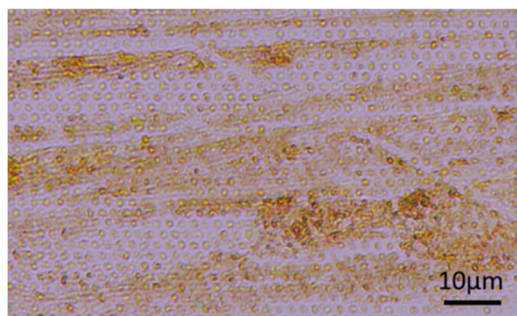


図8 塗れ性制御なしの微小穴基板を使用した場合の結晶の顕微鏡観察結果

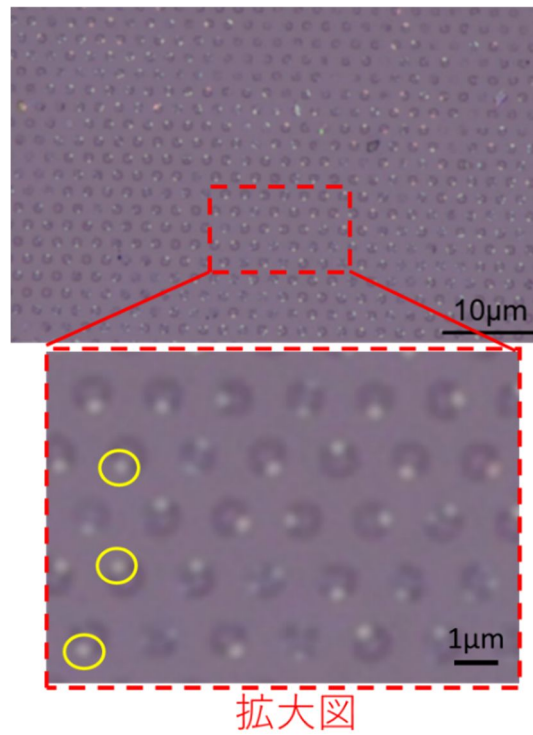


図9 濡れ性を制御した基板を用いた場合の結晶の顕微鏡観察結果

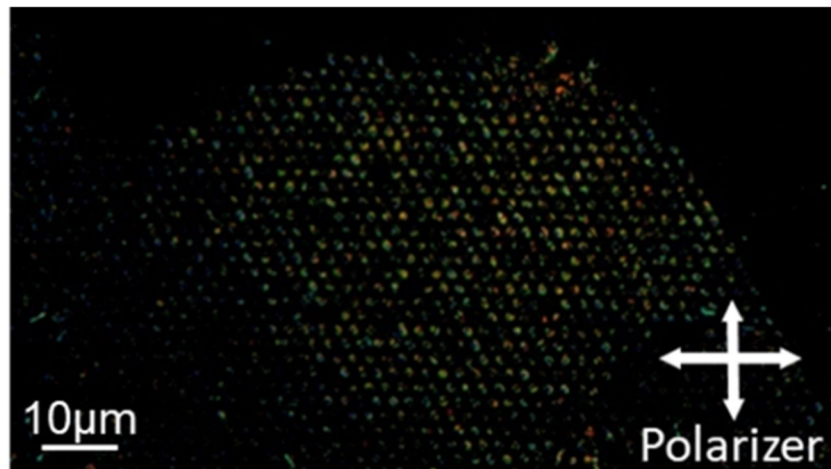


図10 クロスニコル偏光板を用いた偏光顕微鏡による観察結果

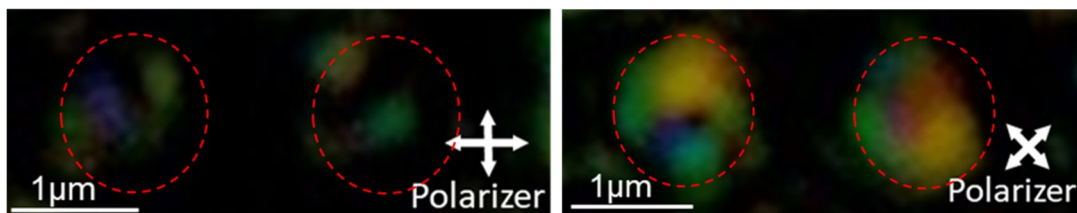


図11 偏光顕微鏡像の拡大(左図は偏光0°、右図は偏光45°)

(7) 今後の展開

本研究では、微小穴構造、フッ素樹脂の摩擦転写に伴う濡れ性制御、静電塗スプレイ法を組み合わせることで、有機蛍光色素の結晶成長場を限定できることを示した。これにより、ナノサイズの単結晶を作製することに成功した。本手法では、微小穴のサイズを変化させることで、任意の結晶サイズの作製が可能になる。これにより、有機量子ドットの実現への道が拓かれたことになる。

有機量子ドット技術が開発されれば、色素分子設計と単結晶サイズの双方の立場から、発光波長の制御や狭帯域化が可能となり、新しい材料設計法やデバイス応用技術が創出されると予想される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuma Ono, Yosei Shibata, Takahiro Ishinabe, Hideo Fujikake
2. 発表標題 Formation of Nano-Sized Crystals of Organic Phosphor on Substrate with Fine-Hole Structure
3. 学会等名 International Display Workshops (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野悠真、柴田陽生、石鍋隆宏、藤掛英夫
2. 発表標題 微小穴基板を用いて溶液成長させた有機蛍光体ナノサイズ結晶
3. 学会等名 映像情報メディア学会発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	石鍋 隆宏  (ISHINABE Takahiro)  (30361132)	東北大学・工学研究科・准教授   (11301)	
研究分担者	柴田 陽生  (SHIBATA Yosei)  (70771880)	東北大学・工学研究科・助教   (11301)	

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
---------	---------