

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月1日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560011

研究課題名（和文）液中レーザーアニールによるナノ粒子の蛍光強度増加の機構解明と工学的応用

研究課題名（英文）Study on mechanism of increase in fluorescence intensity of nanoparticles by irradiation of laser and engineering applications

研究代表者

和田 裕之（Wada Hiroyuki）

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：00422527

研究成果の概要（和文）：

本研究では、レーザー照射によるナノ粒子の蛍光特性向上とその工学的応用について研究を行い以下の成果を得た。

- (1) レーザー照射による酸化亜鉛ナノ粒子の蛍光強度増加機構は、レーザー照射で酸化亜鉛合成の光化学反応が促進されて高結晶性酸化亜鉛層がナノ粒子表面に形成され、この層による表面欠陥保護の効果で蛍光強度が増加したことを示した。
- (2) 各種ナノ粒子で表面保護効果により光学特性が向上することを示した。
- (3) 工学的応用において重要である高性能ナノ粒子の短時間作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we have studied the improvement of optical properties of nanoparticles by the irradiation of laser and their applications. We have obtained the following results.

- (1) The mechanism of increase in fluorescence intensity of ZnO nanoparticles by the irradiation of laser was that the passivation of surface defects on ZnO nanoparticles by highly crystalline ZnO layer which was synthesized photochemically with the irradiation of laser increased fluorescence intensity.
- (2) The optical properties of various nanoparticles were improved by the surface passivation.
- (3) The rapid preparation of highly functionalized nanoparticles which was important for engineering applications was successfully done.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：ナノ粒子、レーザー

1. 研究開始当初の背景

| 蛍光ナノ粒子は、バルクと異なる特性を有

することから注目されており、その新しい利用法が各分野で検討されている。バイオテクノロジー分野では、粒子サイズが小さいことを利用して、特定の細胞やたんぱく質等に接合して染色するバイオイメージングに用いることによって、がん等の難病治療のための早期診断、生物医学分野等の研究開発の加速等に役立てることが出来る。蛍光ナノ粒子の光学特性を利用する場合、蛍光強度が高いことは重要である。蛍光強度が高くなれば、染色部が微小であっても検出できるため、臨床ではがん等の早期発見が可能となり、また、研究開発では微量解析等が可能となる。

## 2. 研究の目的

研究課題名は「液中レーザーアニールによるナノ粒子の蛍光強度増加の機構解明と工学的応用」であり、本研究の目的は、液中レーザー照射によって蛍光強度が増加する機構解明を行うことと、レーザー照射や蛍光強度増加の工学的応用のための検討にある。1つ目の目的は、当研究グループがこれまでに確認しているレーザー照射により酸化亜鉛 ZnO 蛍光ナノ粒子の蛍光強度が約 10 倍に大幅増加する現象のメカニズムを解明することである。2つ目の目的は、これによって得られた成果を更に発展させて工学的応用に繋げるための検討である。

## 3. 研究の方法

本研究で用いた方法は下記の3つに大別できる。

(1) レーザー照射によるナノ粒子の蛍光強度増加の機構解明、(2) 表面欠陥保護による蛍光強度増加、(3) 液中レーザー照射の工学的応用に向けた各種ナノ粒子の作製

(1) では、レーザー照射による蛍光強度増加の機構解明するために、レーザー照射パラメータ等の様々な実験条件を変化させて蛍光強度変化を検討した。

(2) では、上記項目(1)で表面欠陥保護による蛍光強度増加の可能性が示唆されたため、様々なナノ粒子の表面保護による光学特性改善を検討した。表面保護の材料としては、有機物としてポリエチレングリコール PEG、無機物としてシリカ SiO<sub>2</sub>を用いた。

(3) では、レーザー照射によるナノ粒子の蛍光強度増加における工学的応用において、処理時間の短縮は重要であるため、ナノ粒子形成とレーザー照射による光学特性向上を同時に行うことを検討した。具体的には、液体中に配置したターゲット材料に集光パルスレーザー光を照射することにより高機能ナノ粒子を作製してその評価を行った。

## 4. 研究成果

(1) レーザー照射によるナノ粒子の蛍光強度

### 増加の機構解明

図1に示すように、酸化亜鉛ナノ粒子合成原料(酢酸亜鉛と水酸化ナトリウム)を含んだ酸化亜鉛ナノ粒子分散溶液にレーザー照射すると酸化亜鉛のバンドギャップに起因する蛍光強度の増加が観察される。この効果は、図2に示すように、レーザー照射時間に比例している。これに対して、酸化亜鉛合成原料である酢酸亜鉛、水酸化ナトリウムのみを含む系ではこのような蛍光強度の増加が観察されなかった。これより、レーザー照射により酸化亜鉛合成の光化学反応が促進され、結晶性が高い酸化亜鉛層がナノ粒子表面に形成され、この層による表面欠陥保護の効果で蛍光強度が増加したものと考えられる。

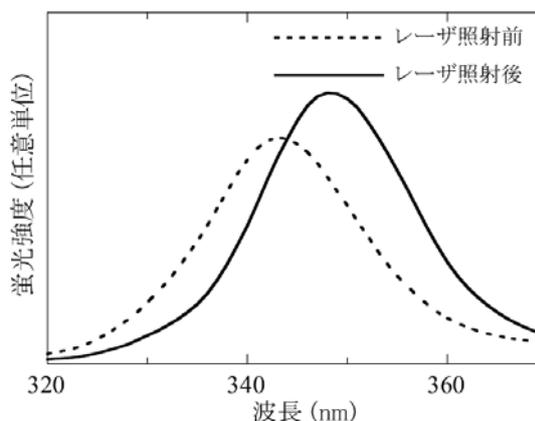


図1 レーザー照射による蛍光強度増加

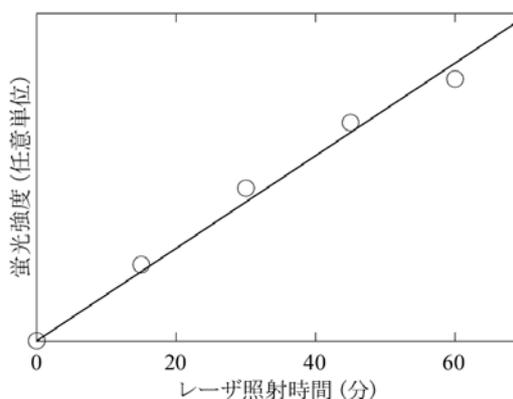


図2 蛍光強度の照射時間依存性

(2) 表面欠陥保護による蛍光強度増加

上記項目(1)でのナノ粒子の表面欠陥保護の効果を示すために、様々な材料での表面欠陥保護と光学特性の関係を示した。

①ポリエチレングリコールによる酸化亜鉛ナノ粒子の蛍光強度増加

酸化亜鉛ナノ粒子の表面をポリエチレングリコールでコーティングすることにより、表面欠陥保護効果で蛍光強度が増加することを確認した。コーティングはポリエチレン

グリコールの添加により行い、図3に示すようにポリエチレングリコール濃度が高くなる程、蛍光強度が大きく増加した。図中の凡例の数字は亜鉛に対するポリエチレングリコールのモル比を示す。

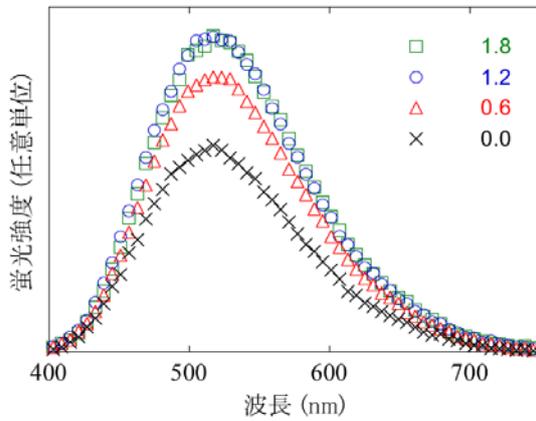


図3 PEGを用いた表面欠陥保護によるZnOナノ粒子の蛍光強度増加

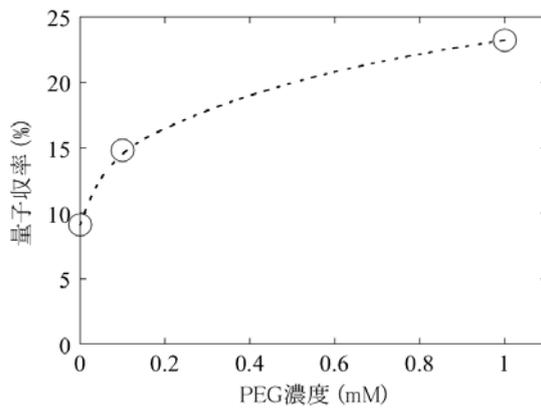


図4 ポリエチレングリコールを用いた表面欠陥保護による長残光ナノ粒子の蛍光強度増加

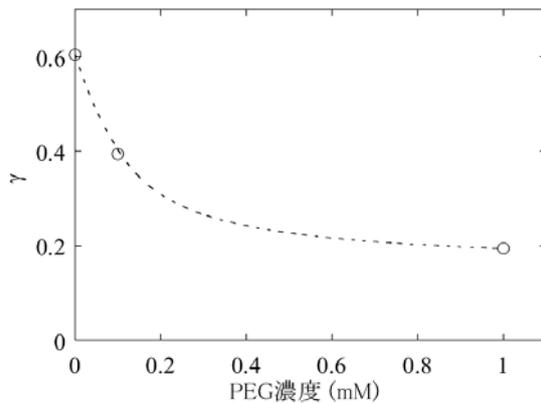


図5 ポリエチレングリコールを用いた表面欠陥保護による長残光ナノ粒子の長残光特性向上

②ポリエチレングリコールおよびシリカによる長残光蛍光体ナノ粒子  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$  の光学特性改善

長残光蛍光体ナノ粒子の表面をポリエチレングリコールやシリカ  $\text{SiO}_2$  でコーティングすることにより、表面欠陥保護で蛍光強度および残光特性が向上することを確認した。図4に蛍光の効率を示す量子収率のポリエチレングリコール添加濃度依存性を示す。これより、ポリエチレングリコールによる表面欠陥保護で蛍光強度が増加していることが分かる。図5に長残光特性のポリエチレングリコール添加濃度依存性を示す。グラフの縦軸は式1の長残光特性を示すパラメータ  $\gamma$  の値であり、この値が小さい程、残光特性が良いことを示す。

$$I_{(t)} = \frac{I_0}{(1 + \gamma t)^n} \quad \text{式1}$$

ここで、 $I_{(t)}$ は残光強度、 $I_0$ は残光の初期値、 $t$ は励起光遮断からの時間、 $n$ は次数で通常0.5から2の間の値をとる。これらより、ポリエチレングリコールによる表面欠陥保護で残光特性が向上していることが分かる。図6に蛍光ピーク強度のシリカコーティング形成反応の反応時間依存性を示す。これより、シリカによる表面欠陥保護で蛍光強度が増加していることが分かる。

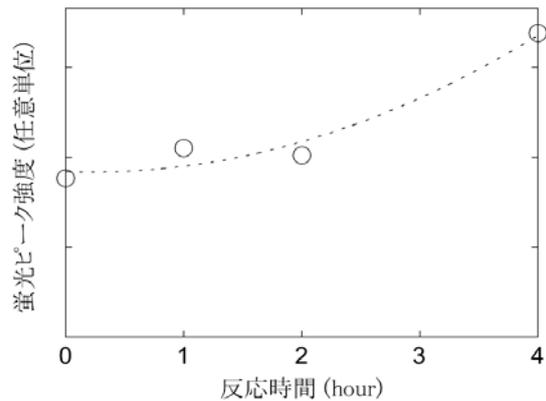


図6 シリカを用いた表面欠陥保護による長残光ナノ粒子の蛍光強度増加

(3) 液中レーザー照射の工学的応用に向けた各種ナノ粒子の作製

レーザー照射によるナノ粒子の蛍光強度増加における工学的応用において、処理時間の短縮は重要であるため、ナノ粒子形成とレーザーアニールを同時に行うことができる液中レーザー照射によるナノ粒子作製を行った。

①液中レーザー照射による長残光蛍光体  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$  の作製

レーザー照射により長残光ナノ粒子を作製した。本方法で作製したナノ粒子は結晶性も

高いことを明らかにした。また、生成粒子の粒径は図7に示すように照射するレーザーのエネルギー密度を変化させることにより制御できることが分かった。

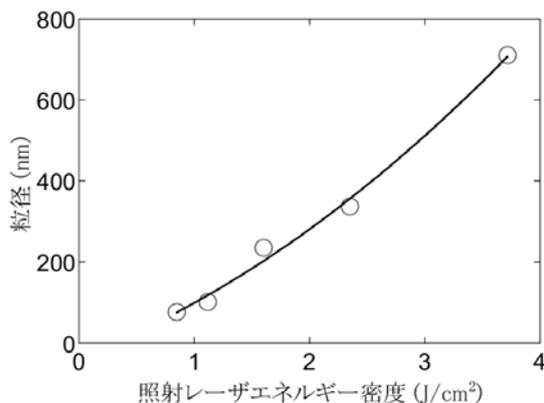


図7 生成ナノ粒子粒径の照射レーザーエネルギー密度依存性

### ②液中レーザー照射によるアップコンバージョン蛍光体 $Y_2O_3:Er, Yb$ の作製

レーザー照射によりアップコンバージョンナノ粒子を作製した。本方法で作製したナノ粒子は不純物を含まず結晶性も高いことを明らかにした。図8に980nmの近赤外光で励起したアップコンバージョンスペクトルを示す。

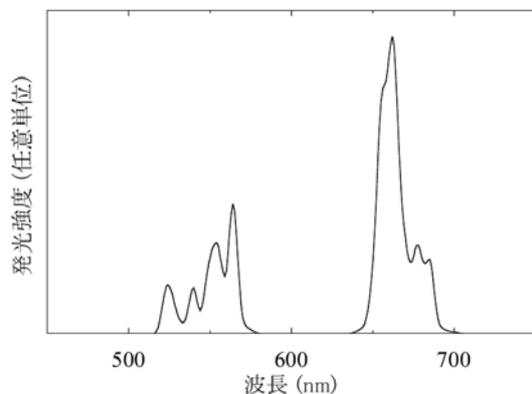


図8 生成ナノ粒子のアップコンバージョンスペクトル

### ③液中レーザー照射による化合物半導体 InP の作製

レーザー照射により化合物半導体ナノ粒子を作製した。図9には作製したナノ粒子粒径の溶媒および照射レーザーエネルギー密度依存性を示す。動的分散法を用いて溶媒中での流体力学的直径を測定した。エネルギー密度を変化させても粒径はほぼ同じであったが、溶媒により凝集状態が変化して粒径が変わった。と電位を測定すると、純水の場合には約0mVであったのに対して、エタノールの場合

は-70mVと大きく負に帯電していることが分かり、エタノール中では静電的反発によって比較的良好な分散状態が保たれていることを明らかにした。InPは各種デバイス等への応用が期待されている材料であるが、これまでにInPナノ粒子の短時間作製の例は少なく、本方法は各種工学的応用に寄与できるものと思われる。

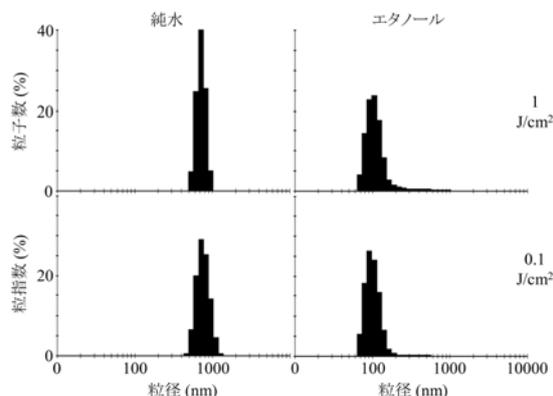


図9 生成ナノ粒子粒径の溶媒および照射レーザーエネルギー密度依存性

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

1. F. Yoshimura, M. Ishizaki, F. Wakai, M. Hara, O. Odawara and H. Wada, Optical Properties of Afterglow Nanoparticles  $Sr_2MgSi_2O_7: Eu^{2+}, Dy^{3+}$  Capped with Polyethylene Glycol, *Advances in Optical Technologies*, 査読有, 2012 (2012) 814745.
2. 加賀谷俊介, 江原祥隆, 北本仁孝, 舟窪浩, 原正彦, 山崎陽太郎, 小田原修, 和田裕之, 液中レーザーアブレーションによるInPナノ粒子の作製, *レーザー研究*, 査読有, 40, 2 (2012) 117-121.
3. N. Takahashi, A. Gubarevich, J. Sakurai, S. Hata, T. Tsuge, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, O. Odawara, and H. Wada, Preparation and Optical Properties of Rare Earth Doped  $Y_2O_3$  Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition with Oleic Acid, *Advanced Materials Research*, 査読有, 332-334 (2011) 1974-1978.
4. S. Tachikawa, A. Noguchi, M. Hara, O. Odawara, and H. Wada, Structures and optical properties of ZnO nanoparticles capped with polyethylene glycol, *Journal of Ceramic Processing Research*, 査読有, 12 (2011) s215~s219.
5. S. Tachikawa, A. Noguchi, T. Tsuge, M. Hara, O. Odawara and H. Wada,

- Optical Properties of ZnO Nanoparticles Capped with Polymers, *Materials*, 査読有, 4, 6 (2011) 1132-1143.
6. F. Yoshimura, K. Nakamura, F. Wakai, M. Hara, M. Yoshimoto, O. Odawara, and H. Wada, Preparation of Long-Afterglow Colloidal Solution of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  by Laser Ablation in Liquid, *Applied Surface Science*, 査読有, 257, 6 (2011) 2170-2175.
  7. S. Takahashi, Y. Hasuike, A. Noguchi, T. Tsuge, M. Ishikawa, O. Odawara, and H. Wada, Optical Properties of Laser-Irradiated ZnO Nanoparticles in 2-Propanol: Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 49 (2010) 52602-52606.
  8. S. Takahashi, A. Noguchi, T. Tsuge, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, O. Odawara and H. Wada, Optical properties of dispersed ZnO nanoparticles synthesized by precipitation method, *Far East Journal of Mechanical Engineering and Physics*, 査読有, 1, 1 (2010) 7-18.
- [学会発表] (計 32 件)
1. 石崎美佳, 淵上輝顕, 片桐隆雄, 北本仁孝, 笹川崇男, 山崎陽太郎, 小田原修, 和田裕之,  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}, \text{Dy}$  ナノ粒子のシリカ修飾と光学特性の評価, 電気化学会第 79 回大会, 2012/3/31, 浜松.
  2. 鶴岡仙之, 片桐隆雄, 笹川崇男, 北本仁孝, 中村一隆, 山崎陽太郎, 小田原修, 山元明, 和田裕之, 液中レーザーアブレーションによる  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}$  ナノ蛍光体の作製, 電気化学会第 79 回大会, 2012/3/31, 浜松.
  3. M. Ishizaki, T. Fuchigami, Y. Kitamoto, O. Odawara and H. Wada, Optical Properties of Silica-coated  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}, \text{Dy}$  Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Liquid, *Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices*, 2012/3/30, Kyoto.
  4. 和田裕之, 液中レーザーアブレーションによる無機ナノ粒子の作製, 日本化学会第 92 春季年会(特別企画講演) 2012/3. 25, 横浜.
  5. F. Yoshimura, M. Ishizaki, O. Odawara and H. Wada, Preparation of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  nanoparticles for bioimaging, *International Conference on Biomaterials Science*, 2012/3/17, Tsukuba.
  6. 布川貴史, 小野寺裕司, 中村一隆, 原正彦, 小田原修, 和田裕之, 液中レーザーアブレーション法による  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}, \text{Yb}$  コロイド溶液作製におけるエネルギー依存性, 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012/3/16, 東京.
  7. 小野寺裕司, 布川貴史, 北本仁孝, 原正彦, 山崎陽太郎, 中村一隆, 小田原修, 和田裕之, 液中レーザーアブレーション法により作製した  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}, \text{Yb}$  ナノ粒子の光学特性, 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012/3/16, 東京.
  8. P. Chewchinda, H. Kobayashi, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, O. Odawara, H. Wada, Preparation of Silicon Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid, 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012/3/16, 東京.
  9. 藤井邦生, グバレビッチアンナ, 北本仁孝, 原正彦, 山崎陽太郎, 小田原修, 和田裕之, 熱分解法を用いた  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}, \text{Yb}$  ナノ粒子の合成, 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012/3/16, 東京.
  10. 布川貴史, 小野寺裕司, 小林光, 朝日剛, 小田原修, 和田裕之, 液中レーザーアブレーションにより作製した  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}, \text{Yb}$  ナノ粒子のアップコンバージョン特性, レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会, 2012/2/1, 仙台.
  11. T. Nunokawa, Y. Onodera, H. Kobayashi, T. Asahi, O. Odawara and H. Wada, Optical Property of Upconversion Colloidal Solution Prepared by Laser Ablation in Liquid, *International Symposium for Phosphor Materials*, 2011/11/22, Niigata, .
  12. H. Wada, Preparation method of Inorganic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid, BIT' s 1st Annual World Congress of Nano-S&T, 2011/10/26, Dalian.
  13. N. Takahashi, A. Gubarevich, J. Sakurai, S. Hata, T. Tsuge, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, O. Odawara and H. Wada, Preparation of Rare Earth Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition, *International Conference on Textile Engineering and Materials*, 2011/9/25, Tian Jin.
  14. T. Nunokawa, Y. Onodera, K. Nakamura, O. Odawara and H. Wada, Preparation of  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}, \text{Yb}$  Colloidal Solution by Laser Ablation in Liquid, 5th Int. Conf. Sci. Technol. for Advanced Ceramics, 2011/6/23, Yokohama.
  15. 高橋直希, グバレビッチアンナ, 柘植丈治, 小田原修, 和田裕之, 熱分解法を用

- いた希土類イオンドープ Y2O3 ナノ粒子の合成と評価, 電気化学会第 78 回大会, 2011/3/29, 横浜.
16. 小野寺裕司, 中村一隆, 小田原修, 和田裕之, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er ナノ粒子の液中レーザーアブレーション法による作製, 電気化学会第 78 回大会, 2011/3/29, 横浜.
  17. 蓮池悠平, 北本仁孝, 原正彦, 小田原修, 和田裕之, Langmuir-Blodgett 法を用いた酸化亜鉛ナノ粒子薄膜の作製と評価, 電気化学会第 78 回大会, 2011/3/29, 横浜.
  18. 石崎美佳, 吉村文孝, 小田原修, 和田裕之, 長残光蛍光体ナノ粒子の表面修飾と光学特性の評価, 電気化学会第 78 回大会, 2011/3/29, 横浜.
  19. 加賀谷俊介, 中村一隆, 小田原修, 和田裕之, 液中レーザーアブレーションによる InP ナノ粒子の作製と評価, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011/3/24, 厚木.
  20. 和田裕之, 液中レーザーアブレーション法を用いたコロイド溶液の作製, 第 27 回ソフト溶液プロセス研究会講演会, 2011/3/8 横浜.
  21. 小野寺裕司, 中村一隆, 小田原修, 和田裕之, Y2O3:Er の液中レーザーアブレーションにおけるパワー密度の影響, レーザー学会第 31 回年次大会, 2011/1/10, 東京.
  22. H. Wada, F. Yoshimura, F. Wakai, M. Hara and O. Odawara, Optical properties of long afterglow nanoparticles prepared by laser ablation in liquid, Pacificchem, 2010/12/20, Honolulu.
  23. S. Tachikawa, A. Noguchi, M. Hara, O. Odawara and H. Wada, Optical Properties of Zinc Oxide Nanocrystals Capped by Polymers, International Symposium for Phosphor Materials, 2010/11/10, Suwon.
  24. 和田裕之, 液相レーザーアブレーションによる Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノ粒子の作製, レーザーを利用したナノ粒子生成, 2010/9/27, 東京.
  25. S. Tachikawa, A. Noguchi, M. Hara, O. Odawara and H. Wada, Optical Properties of ZnO Nanoparticles Capped by Polyethylene Glycol, International conference on Nanophotonics (OSA) 2010/6/1, Tsukuba.
  26. H. Wada, F. Yoshimura, F. Wakai, M. Hara and O. Odawara, Preparation of long afterglow nanoparticles for bioimaging, International conference on Particle, (Invited) 2010/5/25, Lake Buena Vista.
  27. 蓮池悠平, 北本仁孝, 原正彦, 小田原修, 和田裕之, Langmuir-Blodgett 法を用いた酸化亜鉛ナノ粒子薄膜の作製と評価; 電気化学会第 77 回大会, 2010/3/29, 富山.
  28. 加賀谷俊介, 小田原修, 和田裕之, 液相レーザーアブレーション法を用いた無修飾 InP 量子ドットの合成; 日本セラミックス協会年会, 2010. 3/23, 東京.
  29. 和田裕之, 吉村文孝, 中村一隆, 若井史博, 原正彦, 吉本護, 小田原修, 長残光ナノ粒子の液相レーザーアブレーションによる作製; 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010/3/17, 平塚.
  30. 立川慎吾, 野口敦史, 原正彦, 小田原修, 和田裕之, 表面修飾 ZnO ナノ粒子の蛍光特性; 第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010/1/13, 宜野湾.
  31. 吉村文孝, 廣田順二, 中村一隆, 若井史博, 吉本護, 小田原修, 和田裕之, バイオイメージングに向けた長残光性蛍光ナノ粒子の作製と光学特性; 第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010/1/13, 宜野湾.
  32. 立川慎吾, 野口敦史, 原正彦, 小田原修, 和田裕之, ZnO ナノ粒子の表面修飾と蛍光特性; 電気化学会秋季大会, 2009/9/10, 小金井.
- [その他]  
ホームページ等  
<http://www.wada.iem.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

和田 裕之 (WADA HIROYUKI)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授  
研究者番号: 00422527

### (3) 連携研究者

小田原 修 (ODAWARA OSAMU)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授  
研究者番号: 90185611  
吉本 護 (YOSHIMOTO MAMORU)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授  
研究者番号: 20174998