

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：34412

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510118

研究課題名(和文) 準安定メゾスコピック構造体の探索と光学的評価

研究課題名(英文) Exploration and Optical Assessment of Mesostable Mesoscopic Structure

研究代表者

富岡 明宏 (Tomioaka, Akihiro)

大阪電気通信大学・工学部・教授

研究者番号：10211400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円、(間接経費) 1,320,000円

研究成果の概要(和文)：貧溶媒中での液滴レーザープロセッシングにより、色素高分子のナノ微粒子を直径50nm～500nmの範囲で選択的に作製することに成功した。液中に単分散していたので、超薄型ディスプレイ応用などに向けて印刷法で画素を描くための「マテリアル・インク」として利用可能である。

疎水性側鎖のポリフルオレンでは電子準位に変化がなかったが、極性側鎖をもつMEHPPV高分子の場合には、光吸収・発光とも短波長化した。短波長化は微粒子直径には依存せず、可視光強励起の際分子振動が誘起、柔軟な極性側鎖の配置が変化して主鎖の電子にかかる局所場が変化したため、と説明した。脆弱な有機材料には可視光を用いる本手法が有意義である。

研究成果の概要(英文)：Laser processing of microdroplets suspended in poor solvent has successfully produced nanoparticles of organic dye polymer without damage to optical properties, with reliable selection of 50nm through 500nm diameter. Resulting monodispersed nanoparticle suspension is useful as material ink to draw pixel patterns on solid or flexible substrates via emerging printing technology for prospective ultrathin flat panel display application.

Polyfluorene, with hydrophobic sidechain, did not show energy level change, whereas MEHPPV, with polar sidechain, exhibited blueshift both in photoabsorption and photoemission, not depending on the nanoparticle diameter, which excludes the possible origin of exciton quantum mechanical confinement within nanoparticles. This nondestructive visible laser processing of microdroplets is a promising method to efficiently produce dye polymer nanoparticles with optical responsiveness intact.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光物性 Mesoscopic Structure Organic Dye Laser Processing Droplet Hydrophilic

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ・メゾスコピック粒子を作製する手法としては、これまで貧溶媒への試料溶液の注入と攪拌、真空中のスプレージェット、大気中のインクジェット、など多くの方法が提案されてきたが、分子の物理状態を変化させたり、有機色素の発光特性を変化させることに成功した例はほとんどない。本研究では、分子の物理状態を相転移させたり、発光波長を変化させる手法の開発を目指した。

### 2. 研究の目的

分子の物理状態を相転移させたり、発光波長を変化させるためには、非平衡過程を利用する試料処理が有効ではないか、と考えた。1つの可能性はパルスレーザー照射によるレーザープロセッシングである。だが、従来の紫外光レーザーを用いるレーザープロセッシングでは、有機分子の破壊が避けられず、分子機能が喪失し、復元できない。そこで本研究では可視光パルスレーザーによる、有機分子の共鳴励起を試した。もう一つの可能性は、溶媒の蒸発の際の界面(形状)の不安定性を利用した非平衡な分子集積を利用する方法である。本来ランダムな分子集積を引き起こすが、準周期的な現象として、ナノ粒子の配置に規則性が得られないか検証した。

### 3. 研究の方法

ナノ・メゾスコピック色素粒子を作製するのに2つの手法を用いた。第1は微小液滴のレーザープロセッシングである。クロロホルムなどの有機溶媒に溶かした色素溶液を、超音波処理により貧溶媒である水に懸濁する。これに可視光パルスレーザーを照射し、色素高分子を共鳴励起すると、主鎖 $\pi$ 電子の電子・格子結合により主鎖の伸縮振動が誘起され、色素高分子の温度が上昇し、微小液滴中の有機溶媒が短時間に蒸発すると期待される。取り残された色素高分子は貧溶媒中で冷却されナノ粒子となる。

第2の方法は脱濡れ法である。親水性ガラス基板や、表面を親水化した厚いSiO<sub>2</sub>表面層をもつSiウェーハなどに、単量体色素溶液を薄く広げ、溶媒の蒸発とともに気液界面が後退してゆく際、界面が直線とならずRayleigh-Plateau不安定性により「腕状突起」となり、液滴を形成することを利用する方法である。

いずれの過程も非平衡過程であり、条件によっては分子の物理状態変化が起こる可能性がある。

### 4. 研究成果

貧溶媒中での液滴レーザープロセッシングにより、色素高分子のナノ微粒子(直径50nm~500nm)を作製することに成功した。凝集なく、液中に単分散させることができたので、超薄型ディスプレイ応用などに向けて印刷法で画素を描くための「マテリアル・インク」

として利用可能である。微粒子直径は初段処理である超音波懸濁の際の、超音波の強さを変えることにより変えられ、直径50nm~500nmの範囲で再現性良く、自由に選択して作製できる技術も確立した。

側鎖のないポリフルオレンでは電子準位に変化がなかったが、MEHPPV高分子の場合には液滴レーザープロセッシング処理により、光吸収・発光とも短波長化した。これらの変化量は微粒子直径には依存せず、可視光による強励起の際分子振動が誘起され、柔軟な極性側鎖の折れたたまり方が変化して主鎖の $\pi$ 電子にかかる局所場が変化したため、というモデルで説明した。従来のレーザーアブレーション法では紫外光により一旦材料を原子クラスターに分解するが、分子構造を破壊すると機能が回復しない有機材料にはこの手法は適用できない。可視光を用いて共鳴励起した色素高分子主鎖の分子振動により(活性を維持したまま)物理的な相転移を起こさせることに成功した意義は大きい。

脱濡れ法を用いて作製した色素微粒子配列については、Rayleigh-Plateau不安定性を利用するので基板上での微粒子位置はランダムに近い。だが、微粒子間隔と微粒子サイズはよく揃っており、ランダムドット・パターンの複数微粒子を光源として利用する新しいタイプの超薄型ディスプレイ応用が提案できる。

これらの発光体を超薄型ディスプレイに応用する際にEL発光させるための電極が次の課題である。特に最近急速に普及してきたスマートフォン応用では、タッチパネルが必要で半透明電極とすることが求められる。レアメタルインジウムを使わない新しい半透明電極として、銀ナノワイヤーのミクロな網目を透明基板に堆積する研究も開始した。高温溶液プロセスを使ったアンビエント環境での銀ナノワイヤーの大量作製に成功し、吸着している触媒高分子量の部分コントロールにより、融点低下をプロセス上有効な範囲に抑制し、半透明電極としてITOを凌ぐ導電性と可視光透過率を実現できることを示した。

### 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5件)

[1] A. Tomioka, K. Ozasa, M. Hirayama, H. Tsukamoto, A. Masuda, S. Maeda and M. Kawabata, "Lowered Melting Point of Polyvinyl Pyrrolidone Bound 1D Silver Nanowires", Proc. of the 9th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, (2014) 660-663. ISBN 978-1-4799-4727-0/14 (査読なし)

[2] A. Tomioka, T. Takeuchi and K. Takada, "Selective Formation of Novel Fluorescent Aggregates of Rhodamine Dyes: Contribution of Surface SiO<sub>2</sub> Layer and Underlying Si Layer", Phys. Status Solidi C, 9 (2012) 2428-2431. 査読有

[3] K. Takada and A. Tomioka, "Solution-Phase Laser Processing of  $\pi$ -Conjugated Polymers: Switching Between Different Molecular States", J. Phys.: Conf. Ser., 358 (2012) 012012 1-7. 査読有

[4] A. Tomioka, Y. Kamiyama, K. Iwamoto, T. Anzai and T. Takeuchi, "Amplified Spontaneous Edge-Emissions from  $\pi$ -Conjugated Polymer Ultrathin Films: Discrete or Continuous Energy Detuning", Phys. Status Solidi C, 8 (2011) 84-87. 査読有

[5] A. Tomioka, T. Anzai and K. Iwamoto, "Amplified Spontaneous Edge-Emissions from  $\pi$ -Conjugated Polymer Ultrathin Films: Discrete or Continuous Energy Detuning", AIP Conf. Proc., 1399 (2011) 539-540. 査読有

[学会発表] (計 18 件)

[1] A. Tomioka, A. Masuda, K. Ozasa, S. Maeda, M. Hirayama, H. Tsukamoto and M. Kawabata, "Low Melting Point of Silver Nanowires: Effect of Surface-Bound Polyvinylpyrrolidone", the 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics, Tokyo, May 15 - 16 (2014)

[2] M. Kawabata, A. Tomioka, S. Arai and T. Tanimura, "Photoluminescence of  $\pi$ -Conjugated Polymer Nanoparticles Fabricated by Novel Visible Laser Processing of Tiny Solution Droplets", the 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics, Tokyo, May 15 - 16 (2014)

[3] A. Tomioka, K. Ozasa M. Hirayama, H. Tsukamoto, A. Masuda, S. Maeda and M. Kawabata, "Lowered Melting Point of Polyvinyl Pyrrolidone Bound 1D Silver Nanowires", The 9th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, Honolulu, U.S.A., Apr. 13 - 16 (2014).

[4] M. Kawabata, A. Tomioka and K. Takada, "Blue-Shifted Photoluminescence of MEHPPV Attained by a Novel Droplet Laser

Processing", Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, Honolulu, U.S.A., Apr. 13 - 16 (2014).

[5] A. Tomioka, K. Ozasa and M. Kawabata, "Lowered Melting Point of Polyvinyl Pyrrolidone Bound 1D Ag Nanowires", 16th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Wroclaw, Poland, Jul. 1 - 5 (2013).

[6] A. Tomioka, K. Takada and M. Kawabata, "Blue-Shifted Photoluminescence of MEHPPV Nanoparticles Fabricated by a Novel Visible-Laser Solution-Droplet Processing", 16th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Wroclaw, Poland, Jul. 1 - 5 (2013).

[7] A. Tomioka and K. Takada, "Blue-Shifted Photoluminescence of MEHPPV Polymer Attained by a Novel Visible Laser Solution-Phase Processing", 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -electron systems, Arcachon, France, Jun. 2 - 7 (2013).

[8] A. Tomioka and K. Takada, "Dewetting-Assisted Formation of Novel Fluorescent Aggregates of Rhodamine Dyes: Contribution of Surface SiO<sub>2</sub> Layer and Underlying Si Layer", the 24th Conf. EPS Condensed Matter Division, Edinburgh, Sep. 3 - 7 (2012).

[9] A. Tomioka and K. Takada, "Solution-Phase Visible Laser Processing of  $\pi$ -Conjugated Polymers: Optical Detection of Transition Between Different Molecular States", the 24th Conf. EPS Condensed Matter Division, Edinburgh, Sep. 3 - 7 (2012).

[10] A. Tomioka and K. Takada, "Blue-Shifted Photoluminescence of MEHPPV Polymer Attained by a Novel Visible Laser Solution-Phase Processing", International Conference on Nanoscience and Technology 2012, Paris, France, Jul. 23 - 27 (2012).

[11] A. Tomioka and K. Takada, "Dewetting-Assisted Formation of Quenched / Dequenched Aggregates of Rhodamine Dyes on Thin SiO<sub>2</sub> Layer of Si Substrate", International Conference on Nanoscience and Technology 2012, Paris, France, Jul. 23 - 27 (2012).

[12] A. Tomioka and K. Takada, "Selective Formation of Novel Fluorescent Aggregates of Rhodamine Dyes: Contribution of Surface SiO<sub>2</sub> Layer and Underlying Si Layer", 5th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Nara, Jun. 3 - 7 (2012).

[13] K. Takada and A. Tomioka, "Solution-Phase Visible Laser Processing of MEHPPV Polymer: Phase-Transition to Blue-Shifted Photoluminescence", 5th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Nara, Jun. 3 - 7 (2012).

[14] K. Takada and A. Tomioka, "Solution-Phase Laser Processing of  $\pi$ -Conjugated Polymers: Switching Between Different Molecular States", India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics and Organic Nanotechnology for Environment Preservation, Himeji, Japan, Dec. 7 - 10 (2011).

[15] A. Tomioka, T. Takeuchi, K. Takada, K. Iwamoto and E. Tanaka, "Dewetting-Assisted Formation of Novel Fluorescent Aggregates of Rhodamine Dyes: Contribution of Surface SiO<sub>2</sub> Layer and Underlying Si Layer", 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, St. Petersburg, Russia, Oct. 3 - 7 (2011).

[16] A. Tomioka, T. Takeuchi, K. Takada, K. Iwamoto and E. Tanaka, "Contribution of Surface SiO<sub>2</sub> Layer and Underlying Si Layer to the Fluorescence Dequenching of Rhodamine Dye Aggregates", KJF International Conference 2011 on Organic Materials for Electronics and Photonics, Gyeongju, Korea, Sep. 15-18 (2011).

[17] A. Tomioka, T. Takeuchi, K. Takada, K. Iwamoto and E. Tanaka, "Novel Fluorescent Aggregates of Rhodamine Dyes: Contribution of Surface SiO<sub>2</sub> and Underlying Si Layer", The 15th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Tallahassee, U. S. A., Jul. 25 - 29 (2011).

[18] W. Susaki, T. Inada and A. Tomioka, "Optimization of band offset in an AlGaInAs/GaInAsP/GaInAs double fold quantum well laser formed on InP for minimizing carrier leakage", The 15th International Conference on Modulated

Semiconductor Structures, Tallahassee, U. S. A., Jul. 25 - 29 (2011).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富岡 明宏 (Tomioka Akihiro)

大阪電気通信大学・工学部・教授

研究者番号 : 10211400

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし