

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750185

研究課題名(和文)希土類元素含有セラミックスによるフレキシブルナノ発光素子の創製

研究課題名(英文) Fabrication of flexible nano emitting devices consisting of rare-earth-ion-doped phosphor films

研究代表者

渡邊 智 (Watanabe, Satoshi)

東京理科大学・基礎工学部・助教

研究者番号：80579839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：フレキシブルプラスチック基板上へナノパターン化したアップコンバージョン発光層を作製するために、毛細管マイクロモールド法を用いてフレキシブルプラスチック基板上へポリカチオン修飾型フッ化イットリウムナノ粒子で形成させたアップコンバージョン発光層を作製した。シリコンモールドのパターンサイズとナノ粒子分散液の濃度を調節することでアップコンバージョン発光層の幅を最小50 nmへ低減することに成功した。本研究の手法は、フレキシブルフォトンクス分野の非投影方式のアップコンバージョン透明ディスプレイを作製する基幹技術として発展することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：We discuss nanopatterning of upconversion luminescent layers on flexible plastic sheets using micromolding in capillaries and rare-earth-ion-doped nanoparticles modified with cationic polymers. Nanopatterned upconversion luminescent layers at minimum size of 50 nm were formed by adjusting channel size of silicon molds and concentration of the dispersion. This technique allows for the creation of upconversion transparent displays without optical mirrors in the future.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：アップコンバージョン発光 希土類元素含有ナノ粒子 フレキシブルデバイス 毛細管マイクロモールド法

## 1. 研究開始当初の背景

有機発光材料に比べて発光強度の経時劣化が少ない希土類元素含有セラミックスは、ディスプレイやセンサーに有用な材料として盛んに研究されている。また、この発光特性は外部環境の影響を受けないために、水溶液中で微生物の観察を行うバイオイメージングにも利用されている。希土類発光素子を作製するために、光リソグラフィ法によるマイクロパターン化が行われてきた。しかし、基板上に希土類発光材料の前駆体膜を作製し、その後高温で焼成することが必要であるために、無機基板上へしか希土類元素含有セラミックス膜を作製することができなかった。申請者は希土類元素含有ナノ粒子に着目し、希土類元素含有発光薄膜をプラスチック基板上へ作製することができる「焼成フリー光リソグラフィ法」を見出した。焼成して作製した希土類元素含有ナノ粒子を用いることで、基板上へ希土類元素含有発光薄膜を作製した後の焼成プロセスを除くことに成功した。しかし、焼成フリー光リソグラフィ法は露光設備と光レジストを必要とするために、ナノパターンの作製には設備投資や物質消費の増加が避けられなかった。

## 2. 研究の目的

本研究ではポリジメチルシロキサンのシリコンモールドを利用した焼成フリーソフトリソグラフィ法を用いてナノパターン化した希土類元素含有ナノ粒子膜をフレキシブルプラスチック基板上へ創製した。これにより、有機発光素子よりも長寿命で、水溶液中のバイオイメージングにも使用できるフレキシブルナノ発光素子を低コストで作製できる。焼成フリーリソグラフィ法は希土類元素含有発光膜をフレキシブルプラスチック基板上へ唯一作製することができる。これをソフトリソグラフィ法と組み合わせることで、作製コストと使用エネルギーの低減を実現することができる。本課題が達成されることで、従来の有機発光素子よりも長寿命、水溶液中におけるバイオイメージングにも使用できるフレキシブルナノ発光素子の創出が期待できる。

具体的には下記の4点に焦点を絞って研究を計画した。

- (1) 従来の希土類元素含有ナノ粒子の粒子径(300 nm)よりも小さい希土類元素ナノ粒子(50 nm)を合成する。
- (2) 希土類元素含有ナノ粒子膜のパターンサイズを従来の20  $\mu\text{m}$  から50 nmにする。
- (3) 希土類元素含有ナノ粒子の分散溶液とシリコンモールドのみでREナノ粒子膜のパターン化を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 希土類元素含有ナノ粒子の合成と評価  
種々の粒子サイズの希土類元素含有ナノ粒子(50 - 300 nm)を合成した。希土類元素含有ナノ粒子の水中での分散安定性を向上させるためにポリエチレンイミンで希土類元素含有ナノ粒子の表面修飾を行った。

(2) 希土類元素含有ナノ粒子膜のマイクロパターン化

毛細管マイクロモールド法を用いてパターン化した希土類元素含有ナノ粒子膜を作製する。希土類元素含有ナノ粒子の分散液の濃度等の実験条件を調整し、希土類元素含有ナノ粒子膜の膜厚や粒子密度を制御した。

(3) 希土類元素含有ナノ粒子膜のナノパターン化

粒子径50 nmの高分子修飾希土類元素含有ナノ粒子と毛細管マイクロモールド法を用いて希土類元素含有ナノ粒子膜のナノパターンをフレキシブルプラスチック基板上へ作製した。パターン化した希土類元素含有ナノ粒子膜の評価は、原子間力顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて行った。

## 4. 研究成果

NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子にポリエチレンイミンが修飾されたことを確認するために、透過赤外吸収スペクトルを、NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の結晶構造を評価するために、XRDパターンを各々測定した。KBr粉末と混合したポリエチレン修飾NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子のFT-IRスペクトルは、3000  $\text{cm}^{-1}$  と1500  $\text{cm}^{-1}$  付近にメチル基の対称伸縮振動とアミノ基の変角振動に由来する吸収が存在することを示す。これらはNaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の表面に存在するポチエチレンイミンのメチル基とアミノ基に由来する。3500  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は、水酸基の伸縮振動に由来し、吸着水とNaYF<sub>4</sub> ナノ粒子表面の水酸基に由来すると考えられる。ポリエチレンイミン修飾NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子のXRD回折パターンは、28°, 32°, 46°, 56° にNaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の(111), (200), (221), (311), (222)面に由来する回折パターンが存在すること示し、これは立方晶のNaYF<sub>4</sub> 構造が形成したことが示唆される。以上の結果は、フォノン振動の小さい立方晶NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子が形成し、その周囲をポリエチレンイミンで修飾されたことを示す。

近赤外励起光照射下のポリエチレンイミン修飾NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子のアップコンバージョン発光と蛍光発光特性を評価した。ポリエチレンイミン修飾NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の可視のアップコンバージョンスペクトルと近赤外の蛍光スペクトルは、525 nm, 550 nm, 660 nm にEr<sup>3+</sup>に由来するアップコンバージョン発光と1500 nm にEr<sup>3+</sup>に由来する蛍光発光が存在することを示す。1100 nm 付近の蛍光発光が見られないことは、Yb<sup>3+</sup>が蛍光発光よりもエネルギー移動が優勢に起こっていることを示す。

し、増感剤として機能していることが分かった。以上の結果は、ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子は可視のアップコンバージョン発光と近赤外の蛍光発光するナノ粒子として機能することを示す。

ポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の平均粒子径と水分散安定性を評価するために、濁度の経時変化プロットと SEM 観察をした。フレキシブルプラスチックシート上のポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の SEM 観察は、平均粒子径が約 50 nm のポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子が形成したことを示す。このポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子と従来用いていた粒子径 100 nm の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子の分散液の濁度の経時変化プロットを測定した。約 3 時間経過した後で、ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液の濁度は約 10 % 減少し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子分散液の濁度は 40 % 減少した。ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子の分散液と比較して分散安定性が良いことが分かる。

ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜のパターンをフレキシブルプラスチック基板上へ作製し、SEM 観察、アップコンバージョン発光イメージング、近赤外蛍光イメージングを行った。フレキシブルプラスチックシート上のポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜の目視観察図、SEM 像、アップコンバージョン発光像、蛍光発光像は、シリコンモールドのライン幅 2 μm と等しい幅のポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜が形成したことを示す。980 nm の励起光を照射すると、緑色、赤色、近赤外の発光がポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜から観察された。

分散液の濃度と毛細管サイズを調節することでポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜の密度を制御した。シリコンモールドの幅とポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液の濃度を変えて作製したポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜の SEM 観察結果は、ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液の濃度の減少に比例してポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜の粒子密度が減少することを示す。ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液の濃度が 1 mg mL<sup>-1</sup> に近づくとシリコンモールドの両サイド沿ってポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜が形成した。ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜のライン幅は最小 50 nm であり、これはポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の粒子サイズと一致した。シリコンモールドのチャンネル幅が減少するとポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜の粒子密度が増加する傾向があった。シリコンモールドと固体基板が形成する毛細管内のポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液の蒸発速度は、毛細管のサイズの減少によって増加する。ポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液の溶媒が開放端の一方から蒸発すると、もう

一方の開放端に滴下したポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液が毛細管内に供給され、この結果毛細管内に存在するポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子数が増加し、ポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜の粒子密度が増加すると考えられる。以上の結果は、ポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子分散液の濃度とシリコンモールドのチャンネル幅を制御することでポリエチレン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜のライン幅と粒子密度を制御可能であることを示す。

申請者は、毛細管マイクロモールド法を用いてポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜のナノパターンをプラスチック基板上へ作製することを報告した。Er, Yb ドープ NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子を水熱合成しポリエチレンイミン修飾したところ、ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の粒子径は 50 nm、立方晶、表面に高分子が修飾されていることがわかった。プラスチック基板上へポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜のパターンを作製したところ、ポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜パターンの領域からアップコンバージョン発光と蛍光発光に由来する発光が選択的に観察できた。分散液の濃度と毛細管のサイズを調節することでポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子の粒子密度とパターンサイズを制御できた。毛細管サイズを減少させると、溶媒蒸発速度が増加することがわかった。以上の結果は、毛細管マイクロモールド法を用いてポリエチレンイミン修飾 NaYF<sub>4</sub> ナノ粒子膜のナノパターンをプラスチック基板上へ直接作製できることが分かった。本研究の成果は、フレキシブルプラスチック基板上へ無機酸化物のアップコンバージョン発光層をソフトリソグラフィ法を利用することで物質消費と作製プロセス数を低減することが可能となり、フレキシブル光学分野のデバイス作製コストの低減とデバイス寿命の増加をする研究に発展することが期待できる。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

S. Watanabe, D. Morimoto, S. Yanagida, A. Yasumori, M. Matsumoto, Patterning of Cu Thin Films on Layer-by-Layer Films of Anionic Polymer and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Plastic Sheets, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 39, 2014, pp. 67-70.

DOI, URL 無し

S. Watanabe, Y. Hamada, H. Hyodo, K. Soga, M. Matsumoto, Calcination-Free Micropatterning of Rare-Earth-Ion-Doped Nanoparticle Films on Wettability-Patterned Surfaces of Plastic Sheets, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 2014, Vol. 422, pp. 58-64.

DOI: 10.1016/j.jcis.2014.02.014.

S. Watanabe, Y. Fukuchi, M. Fukasawa, T. Sassa, A. Kimoto, Y. Tajima, M. Uchiyama, T. Yamashita, M. Matsumoto, T. Aoyama, In Situ KPFM Imaging of Local Photovoltaic Characteristics on Structured Organic Photovoltaic Devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces Sci.*, 査読有, 2014, Vol. 6, pp. 1481-1487.

DOI: 10.1021/am4038992

S. Watanabe, Y. Akiyoshi, T. Asanuma, M. Matsumoto, Micropatterning of Functional Dye Films on Wettability-Patterned Surfaces Using Soft Liquid-Phase Adsorption, *Colloids Surf. A*, 査読有, 2014, Vol. 443, pp. 296-302.

DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.11.040

S. Watanabe, T. Asanuma, H. Hyodo, K. Soga, M. Matsumoto, Micromolding in Capillaries for Calcination-Free Fabrication of Flexible Inorganic Phosphor Films Consisting of Rare-Earth-Ion-Doped Nanoparticles, *Langmuir*, 査読有, 2013, Vol. 29, pp. 11185-11191.

DOI: 10.1021/la401810x

S. Watanabe, Y. Akiyoshi, and M. Matsumoto, "Soft" Liquid-Phase Adsorption for Fabrication of Solution Processable Organic Material Films on Wettability-Patterned Surfaces, *Langmuir*, 査読有, 2013, Vol. 29, pp. 7743-7748.

DOI: 10.1021/la400520m

K. Oka, H. Shibata, S. Watanabe, K. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, Structures of Langmuir-Gibbs Films Consisting of Long-Chain Fatty Acid

and Water-Soluble Surfactants, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 2013, Vol. 62, pp. 681-693.

DOI: 10.5650/jos.62.681

S. Watanabe, Y. Akiyoshi, M. Matsumoto, Patterning of Solution-Processable Materials on Templates Fabricated from Mixed Langmuir-Blodgett Films, *J. Oleo Sci.* 査読有, 2013, Vol. 62, pp. 65-71.

DOI: 10.5650/jos.62.65

R. Okuda, S. Watanabe, M. Matsumoto, Phase-Separated Structures of Mixed Langmuir-Blodgett Films of Behenic Acid and Hybrid Carboxylic Acid, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 査読有, 2012, Vol. 37, pp. 425-428.

DOI, URL 無し

S. Watanabe, Y. Fukuchi, M. Fukasawa, T. Sassa, M. Uchiyama, T. Yamashita, M. Matsumoto, T. Aoyama, Electron Donor and Acceptor Spatial Distribution in Structured Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Induced by Periodic Photopolymerization, *Langmuir*, 査読有, 2012, Vol. 28, pp. 10305-10309.

DOI: 10.1021/la3005618

S. Watanabe, H. Hyodo, H. Taguchi, K. Soga, Y. Takanashi, M. Matsumoto, Calcination-Free Liftoff Photolithography of Mixed Dip-Coated Films Consisting of Rare-Earth-Ion-Doped Nanoparticles on Plastic Sheets, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 2012, Vol. 61, pp. 565-573.

DOI: 10.5650/jos.61.565

S. Watanabe, N. Tamura, and M. Matsumoto, Lithography of Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots on Templates Fabricated from Mixed Langmuir-Blodgett Films, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 2012, Vol. 61, pp. 277-283.

DOI: 10.5650/jos.61.277

J. C. Ribierre, M. Satoh, A. Isizuka, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Matsumoto, S. Matsumoto, M. Uchiyama, and T. Aoyama, Organic Field-Effect Transistors Based on J-Aggregate Thin Films of a Bisazomethine Dye, *Organic Electro.*, 査読有, 2012, Vol. 13, pp. 999-1003.

DOI: 10.1016/j.orgel.2012.02.020

[学会発表](計 43 件)

S. Watanabe, H. Hyodo, H. Taguchi, K. Soga, Y. Takanashi, M. Matsumoto, "Calcination-Free Photolithography of Rare-Earth-Ion-Doped Phosphor Films on Flexible Sheets" 11th International Conference on Materials Chemistry (MC11), Coventry (U. K.), 8th-11th July 2013.

S. Watanabe, T. Asanuma, Y. Akiyoshi, Y. Takagi, M. Matsumoto, "Micro Patterning of pH-Responsive Films on Wettability-Patterned Templates Using Soft Liquid Phase Adsorption Technique" 11th International Conference on Materials Chemistry (MC11), Coventry (U. K.), 8th-11th July 2013.

S. Watanabe, N. Tamura, M. Matsumoto, "Immobilization of Quantum Dots on Patterns of Mixed Langmuir-Blodgett Films" International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF 14, LB14), Paris (France), 10th -13th July 2012.

S. Watanabe, Y. Akiyoshi, M. Matsumoto "Soft" Liquid Phase Adsorption for Fabrication of Organic Phosphor Films on Wettability-Patterned Surfaces" International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF 14, LB14), Paris (France), 10th -13th July 2012.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 智 (WATANABE, Satoshi)

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・助教

研究者番号：80579839