

研究課題名

液中レーザーアブレーション法による可溶性有機ナノ粒子作製

研究代表者名

和歌山大学・システム工学部・尾崎信彦

1. はじめに

有機材料は、環境への負荷が少なく材料コストが安いなど従来の無機材料を上回る利点があり、ELや太陽電池などへの応用が期待される材料である。しかしながら、機能性有機化合物には溶媒に難溶性を示すものが多いため、素子化のためのウェットプロセスが使えず実用上問題となることが予想される。そこで、水に難溶の有機材料を、パルスレーザー照射による液中レーザーアブレーション法[朝日ら; レーザー研究 **33,41(2005)**]によってナノ粒子化し、ナノ有機コロイド分散水溶液とすることでウェットプロセスに転用することを目指した研究が行われてきた。本研究では、この液中レーザーアブレーション法により、種々の有機ナノ粒子の作製を試み、得られたナノ粒子の光物性および構造評価を通してその有用性を調べることを目的とした。

2. 研究経過

昨年度は、分子構造の異なる3種類の有機分子結晶に対して、レーザーアブレーション法によるナノ粒子化の有効性を評価した。その結果、Quinacridone Quinone(QQ)という有機黄色顔料物質は、その剛直性の構造により、レーザーアブレーション法によるナノ粒子生成が容易に可能であるという結果が得られた。本年度は、そのQQに対するレーザーアブレーション時のレーザー照射条件を変化させ、生成されるナノ粒子の光学特性および構造変化を系統的に調べた。具体的には、ナノ秒パルスレーザー(SP, MOPO, 5ns, 10Hz)を用いて、レーザー照射時間およびレーザー励起面密度(フルエンス)を変化させた際の溶液の光吸収(UV-VIS)スペクトル変化を測定し、さらにTEM、AFMによる構造観察と動的光散乱(DLS)法により粒子径変化との対応関係を調べた。

3. 研究成果

図1(a)は、波長430nm、励起面密度11.1mJ/cm²のパルス光を照射した際の、溶液の吸光度スペクトルの時間変化を、図1(b)は、同パルス光の照射時間を1分で固定し、フルエンスを5.2~87.8mJ/cm²の範囲で変化させた際の溶液の吸光度スペクトル変化を示している。照射時間を長くした場合と、フルエンスを増加させた場合に、波長435nm付近のQQ分子の吸収帯が短波長シフトし、さらに、短波長側の吸収帯も増大することが分かった。

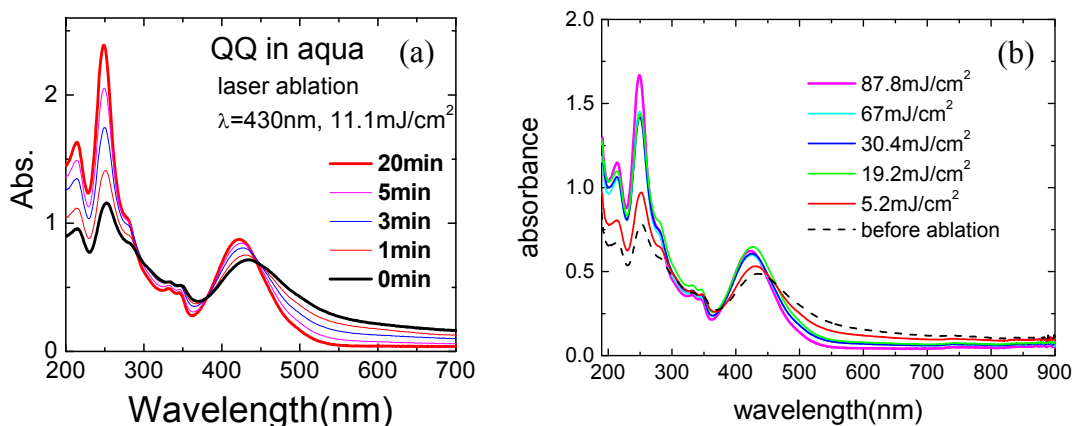


図1 照射レーザー条件：(a)照射時間および(b)フルエンスに対するレーザーアブレーション後の溶液の吸光度の変化

一方、DLS法によりレーザーアブレーション後の溶液中のナノ粒子径分布を測定した結果、フルエンス増大に伴い、モード径が減少していくことが分かった(図2(a))。吸光度スペクトルで現れたピークシフトとの相関があり、レーザーフルエンス増加によって生成されるナノ粒子径が小さくなるにつれ、吸光度のピーク波長が短波長へシフトすることが明らかになった。図2(b),(c)に、フルエンス19.2mJ/cm²で生成されたナノ粒子のTEM像とAFM像をそれぞれ示す。DLSで求められたモード径にほぼ対応したナノ粒子像が観察され、TEM観察時の電子線回折測定から、ナノ粒子はQQのバルク結晶構造を維持していることが確認された。

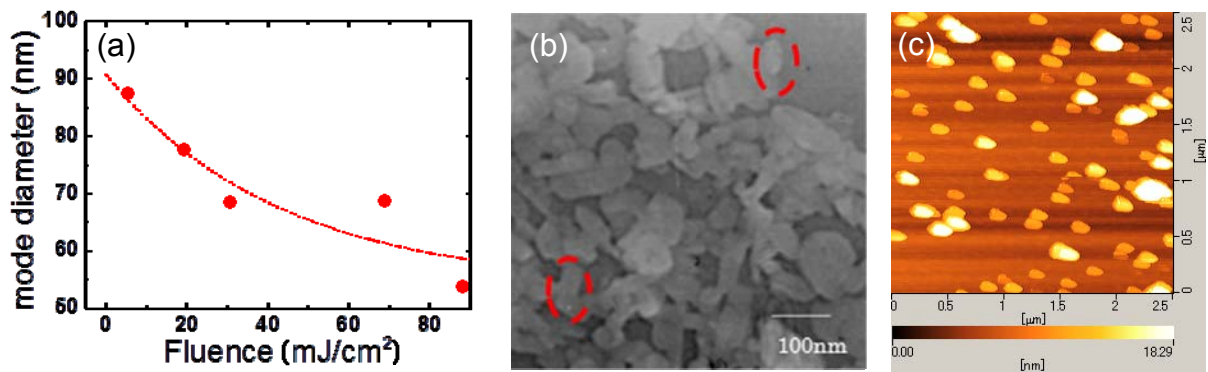


図2 DLSにより測定したナノ粒子のモード径と照射レーザーフルエンスとの関係(a)フルエンス $19.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ で作製したサンプルの TEM 像(b)および AFM 像(c)

以上の結果から、レーザーアブレーション法による QQ のナノ粒子化において、照射レーザーの照射時間およびフルエンス増大に伴って、生成される粒子径が減少していくことが確認された。また、粒子径の減少に伴い、光吸収ピーク波長の短波長シフトが現れ、そのシフト量とサイズ減少量が相関を持つことが分かった。このことから、レーザーアブレーション法によって生成されるナノ粒子径の制御が可能となり、また粒子径測定の簡易化が期待される。

4. まとめ

本研究では、液中レーザーアブレーション法によって得られる QQ ナノ粒子の、照射レーザー条件依存性を調べた。照射時間およびフルエンスによって生成されるナノ粒子径が変化し、照射時間が長い、もしくはフルエンスが高いほど粒子径が小さくなることを明らかにした。また、粒子径とアブレーション後の溶液における吸光度ピーク波長との相関があり、レーザーアブレーション後の溶液の光吸収測定を行うことで、生成されたナノ粒子径の測定が可能となることが分かった。この結果は、今後、水に難溶な有機分子に対して、ウェットプロセスを用いた素子作製への展開が期待されるものである。特に QQ においてレーザーアブレーション法はナノ粒子径の制御性が高いことも示された。

謝辞：本研究は、和歌山大学システム工学部の秋元郁子准教授、ならびに和歌山大学大学院システム工学研究科の大島正裕氏と共同で行ったものであり、両氏による光学評価データを記載しております。