防水性・熱的安定性を高めた発光性ナノ粒子の作製：超音波照射下での新規液中レーザプロセッシング

大阪電気通信大学　工学部電気電子工学科
教授　富岡　明宏
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022218-B3）

キーワード：液中レーザプロセッシング，発光性ナノ粒子，長期分散性

１．研究の目的と背景

皮膚貼付け型光センサ回路などに応用できる発光性ナノ粒子を，大量に連続的に作製するシステムを構築した[1]．現在主流の腕時計型デバイスと異なり，皮膚密着型の高感度な生体計測をめざしている．センサデータをユーザスマートホンへ転送するため，高周波数 UHF 帯まで高電導かつ柔軟性の高い銀ナノワイヤー[2,3]・シートアンテナを別の研究として試作し，2.4GHz および 5.5GHz 帯での Wi-Fi データ受信に成功している．同じアンテナを 1m 程度距離が離れたスマホからのワイヤレス給電に利用すれば，電源電池を廃し，軽量かつ柔軟なシート型センサデバイスが実現できよう[4, 5]．本研究で製作する発光粒子は，皮膚貼付け型シートセンサ表面にプリンティッドエレクトロニクス技術を使って今後塗布印刷[6]する予定である．水や多くの溶媒に溶けない不溶性高分子を材料として作製するので，シートセンサの防水性に貢献できる．安定性については，以下の 3・2 節で議論する．

２．実験方法

2・1　新規液中レーザプロセッシング法の概要

皮膚貼付け型光センサ回路などに応用できる発光性ナノ粒子を，大量に連続的に作製するシステムを構築した[1]（図 1）．9.7μl/s でガラス細管を流れる水中に，材料の発光高分子(MEHPPV)の 0.25mg/ml クロロホルム溶液を 0.80μl/s で注入し，超音波照射により発光高分子のクロロホルム微小液滴（水には不溶）を霧状に水中生成させる．続いて流れとは逆方向からパルスレーザを照射して MEHPPV を光学的に共鳴励起し，高効率の電子・フォノン結合[7-9]を利用して高分子 MEHPPV を激しく屈曲運動させ，熱的に短時間に溶媒を揮発させる．水中に露出した不溶な MEHPPV は水によって冷却され，コンパクトに折れ畳まって固体ナノ粒子が生成する[10, 11]．

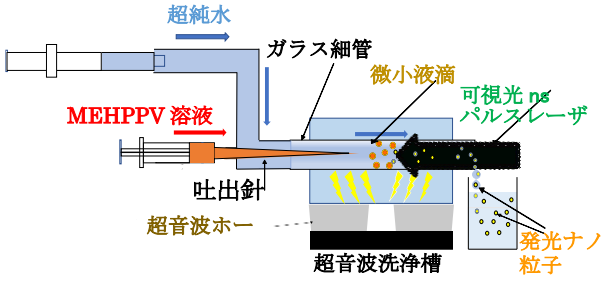


図 1．発光性ナノ粒子を連続的に作製する新規液中レーザプロセッシングシステム．

本研究ではこれまでの研究と違って，全ての微小液滴を均一に液中レーザプロセッシングするため，内径 2mm のガラス細管断面全体に一様な強度の Nd/YAG SHG レーザ（Coherent 社, MiniLite II 355，ビーム直径 2mm，光強度 40mW，繰り返し 10Hz，パルス幅 10ns）を通した．また全ての微小液滴はレーザ照射されながら，ガラス細管内を末端まで同じ距離進んだ後回収される．レーザプロセッシングの強度・時間とも処理条件が揃うので，均一径のナノ粒子が生成すると期待できる．ナノ粒子直径は，動的光散乱装置（大塚電子㈱, EDLS-9000）で解析した．1s 程度の光散乱測定の時系列データから求まる二次自己相関の時間的な減衰から粒子直径が推定される（粒径が小さいほどブラウン運動が活発になり，溶液内を速く動き回るため，散乱光のゆらぎが速くなり，相関はより短時間で失われる）．これまでの研究で MEHPPV の初期濃度が希薄な方が粒子径が小さくなる傾向があるが 1mg/ml で飽和し始めることがわかっている．本研究では次節で述べるナノ粒子凝集を抑制する目的もあり，十分に希薄な 0.25mg/ml 溶液をレーザプロセッシング対象とした．

ナノ粒子の存在を直接確認する方法として，光学顕微鏡観察も行った（NIKON, Eclipse 80i）．ナノ粒子の発光は顕微鏡の光学的分解能（λ/2NA＝393nmλ/2NA=Ðnm．ここで開口数を NA＝0.7，波長をλ＝550nm[11]としたλ=550nm）より小さなサイズであるため，分解能で決まるサイズでしか観察できなかった．より深い情報を得るため，光学顕微鏡で透過像のノマルスキー式微分干渉像[12]も観察した．残念ながら電子顕微鏡観察では有機材料であるため帯電しやすく，帯電を避けるため金スパッタリングするとスパッタ量だけ元より大きな直径 500nm 程度に観察された．

2・2　ナノ粒子に正電荷を付与し微分干渉像から正電荷の位置を推定する手法

研究途上で課題となったナノ粒子凝集を抑制する目的で，ナノ粒子に同符号の電荷を帯びさせ，クーロン反発力によってナノ粒子どうしが接近しないようにする研究も行った．電荷を導入するには，半導体表面処理技術を援用し，酸性条件下(pH4)で正電荷をもつアミノプロピル基（AP 基）を有するシランカップリング剤(3-Aminopropyl-trimethoxysilane，Sigma-Aldrich，APTMS) を 高 分 子

MEHPPV と反応させた[13]. 観察は光学顕微鏡を用いて微分干渉像[12]として行った.

3. 実験結果と考察

3・1 発光性有機ナノ粒子生成条件の検討

超音波強度, レーザ強度, レーザ照射時間, MEHPPV 初期濃度を変え, なるべく小さく均一直径のナノ粒子が生成する条件を突き止めた.

3・1・1 超音波強度の検討

超音波ホーンを標準型 60W から 100W に変更した場合に生成されたナノ粒子直径を図 2 に示す. 超音波強度が 100W の方が粒子径が小さく (図 2(a)), 安定して計測ができている (図 2(b)). 図 2(b)の標準型 60W 超音波処理では, 10 回測定のうち 9 回目だけ粒子径が測定できている. これは, 得られた試料分散液中のナノ粒子数密度が低く, 試料液中をランダムにブラウン運動するナノ粒子が 1 秒間の計測時間中に計測レーザをたまたま横切る確率が 1/10 しかないことを示唆している (図 2(c)). 他方, 100W 超音波処理では十分な数密度のナノ粒子が生成しているので, 10 回測定で毎回ナノ粒子径が測定できていると解釈できる. 従って以降の実験では 100W の超音波ホーンを使用した. レーザ強度は最大の 40mW が適当と判断した.

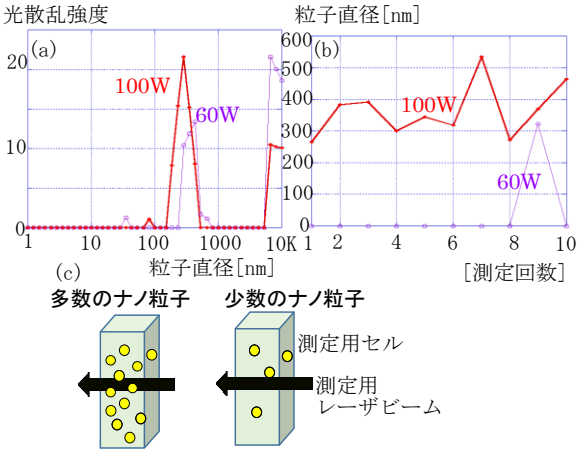


図 2. 超音波強度を市販装置の 60W から 100W に置換した場合の生成ナノ粒子の粒径分布. (a)粒径ごとのナノ粒子光散乱強度分布 (10 回平均), (b)10 回測定ごとに求まった平均粒径, (c)多数および少数ナノ粒子による測定用レーザの散乱頻度の違い.

3・1・2 レーザプロセッシング時間の適否

超音波洗浄槽には, 2 個の超音波ホーンが左右に配置されており, MEHPPV 溶液を吐出する位置を左右いずれかのホーンの真上, または中央に設置して比較した (図 3(a)). 超音波の立ち方は同じであるが, ガラス細管終端のナノ粒子回収位置までレーザプロセッシングされる時間が変わる. 水中の移動距離で表すと, 左側吐出の場合 17cm, 右側吐出で 7cm となる. 超音波洗浄槽中央位置での吐出 12cm の場合も比較した. 得られたナノ粒子径はこの 3 条件で大きく変化し, 長時間レーザプロセッシングした左位置吐出の場合が最も小さく (図 3(b, c)), 粒子数密度も大きく安定している (図 3(b)). 従って以降の実験は, 左側吐出位置で行った. レーザプロセッシング時間をさらに長くするためには, 水流の流速を遅くすることも選択肢の一つだが, この場合図 3(b)のグラフで 5μm 以上の粒径と同定されているナノ粒子の凝集体の割合が大きくなり, 不都合である. 従って以降の実験では流速は変えず, 吐出針は左側の位置に設置して, 17cm の距離を流れていく間レーザプロセッシングを行う条件で実験を継続した.

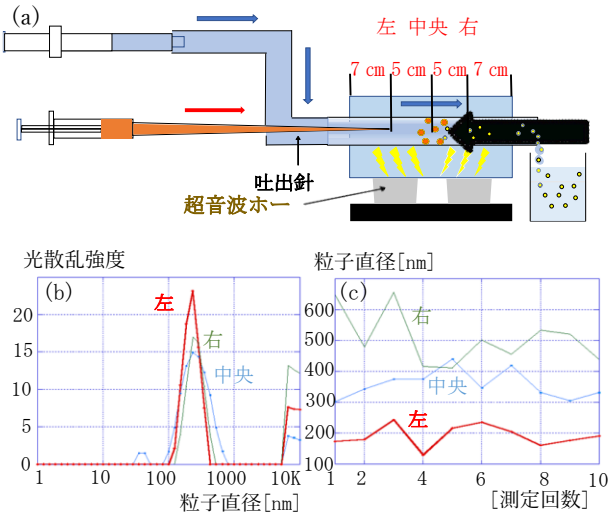


図 3. 左右 2 個の超音波ホーン直上, またはその中間位置に高分子吐出位置を変更して, レーザプロセッシング時間を変える効果. (a)吐出位置 (ここでは左位置から吐出) の模式図, (b)粒径ごとのナノ粒子光散乱強度分布 (10 回平均), (c)10 回測定ごとに求まった平均粒径.

3・1・3 液温の影響

次に液温の影響を調べた. 急加熱された色素を素早く冷却固化させるためには冷却が有効かもしれない. 逆に素早く溶媒を蒸発させるためには加熱する方がよい可能性もある. 恒温槽を外部に設置し, 一定温度の水を外部から循環させた. 室温と同じ 24℃で保持した場合と 18℃に冷却した場合がほぼ同等の効果があり, 生成したナノ粒子径は小さくなった (図 4(a)). 超音波発生により熱が発生し, 自然放置すると 5℃程度洗浄槽内の温度が上昇するので, 冷却して室温あるいはやや低めの温度に保つことが有効であることを示唆していると考えられる.

30℃, 40℃に加熱すると冷却不十分となって, ナノ粒子数が減少して測定がバラついた (図 4(b)). 洗浄槽内の超音波が強く共振している領域と共振していない領域の温度差がより大きくなり, レーザプロセッシングが不均一となったのではないかと推察される.

従って以降の実験では, 24℃に設定した恒温槽から洗浄槽内 (ガラス細管の外) へと水を循環させた.

3・1・4　超音波定在波の抑止

5μm 以上の凝集体は図 4(a)にもまだ残存している．これは，改造している超音波洗浄槽の中で超音波定在波が立っていることが原因ではないか．つまり，定在波が激しく振動する「波の腹」領域では，微小液滴やナノ粒子はガラス管内で激しく揺られランダムに運動するが，やがて定在波の「節」の位置に到達するとこの運動は停止する．この過程により，微小液滴やナノ粒子が超音波の節の位置に集積して凝集を引き起こしているためではないかと仮説を立てた．これを防止するため水中に 0.1mm 厚のステンレス薄板を糸で吊るす変更を行った（図 5(a)）．生成したナノ粒子径は小さくなった（図 5(b)）．10 回の粒径測定は安定した粒子径を与え（図 5(c)），得られた試料分散液中のどの領域でも均一な粒径分布が達成できていることを示唆している．

薄板反射板が存在する場合には定在波を反射しながら薄板が揺れることにより，定在波が立たずナノ粒子凝集を部分的に抑制することにも成功した．

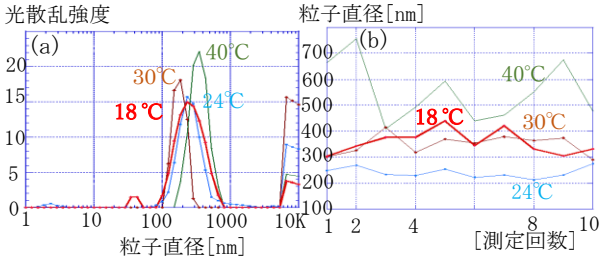


図 4．外部恒温槽から一定温度の水を循環させ，液温を 18℃，24℃，30℃，40℃に保持した場合の生成ナノ粒子の粒径分布の違い．

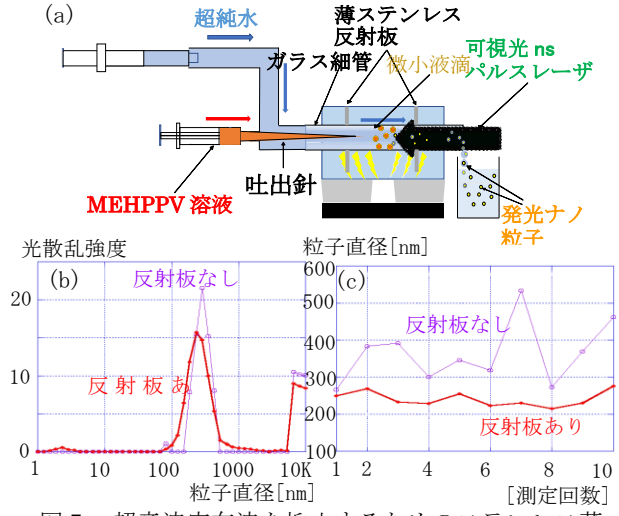


図 5．超音波定在波を抑止するためのステンレス薄板反射板を設置した効果．(a)反射板設置の模式図，(b)粒径ごとのナノ粒子光散乱強度分布（10 回平均），(c)10 回測定ごとに求まった平均粒径．

3・1・5　ナノ粒子の発光性の確認

これまでの探索で求まった最適条件で作製したナノ粒子の形状を確認するため，光学顕微鏡でナノ粒子の発光を確認した（図 6）．ナノ粒子の発光は顕微鏡の光学的分解能λ/2NA=393nm より小さなサイズであるため(ここで開口数をNA=0.7，発光ピーク波長をλ=550nm(2.25eV)としたλ=550nm)，分解能で決まるサイズまでしか観察できなかった．393nm 付近のナノ粒子の発光強度は明るいものから暗いものまでバラツキがある（図 6(a)）．発光強度が暗いナノ粒子は，実際の直径が見かけより小さいため，その体積，つまり実直径の 3 乗に比例して発光高分子の量が少なく，従って発光強度の 1/3 乗に比例した真の直径をもつものと推察できる．この推察に基づいて判断すれば，ここまで挙げた動的光散乱によるナノ粒子径推定は妥当であると言えよう．

一般に行われる紫外光を用いたレーザアブレーションでは，容易に有機色素が破壊され，その発光性は失われるのが常識である．本研究では，光子エネルギーの小さな緑色レーザを用いることにより，化学結合を破壊せずにナノ粒子化する手法で，発光性を保持した有機ナノ粒子を大量に作製できることが実証された．図 6(b)では複数の発光ピークが観測されるが，これは分子振動に（量子数変位 0-0, 0-1, 0-2…と離散的な）一部のエネルギーを渡した後，特定の発光エネルギーで発光しているためであり，基本的に有機高分子は無損傷であることを示唆している．ランダムに有機高分子が切断されると，高分子の長さ（共役長）は連続的に変化し，発光ピークエネルギーは連続的に変化するはずである．

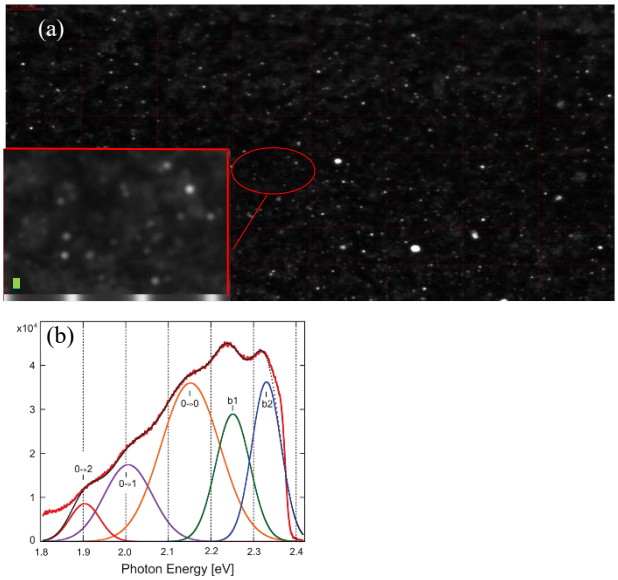


図 6．生成ナノ粒子の発光．(a)最大光吸収を示す緑色光で光励起した場合の赤色発光像，インセットはその拡大図（左下隅緑色の横棒は 1μm，下端白色縞模様は 10μm スケールバー）．(b)その発光スペクトル（横軸を発光の光子エネルギーに取りガウスピークに分解，文献 11)から改変）．

3・2　正電荷付与によるナノ粒子凝集抑制

だが凝集抑制効果はまだ不十分であり，より効果的にナノ粒子凝集を抑制する手法として，初期計画にはなかったナノ粒子に同符号の電荷を付与し，クーロン反発力によってナノ粒子どうしが接近しないようにする研究も行った．ナノ粒子のもつ電荷量がわずかであるため，市販装置（大塚電子㈱, EDLS-9000）を用いたゼータ電位測定（電気泳動光散乱測定）[14]では，信頼のおけるナノ粒子のゼータ電位は得られなかったが，光学顕微鏡を用いたノマルスキー式微分干渉像観察 [12]により，ナノ粒子のどの領域に正電荷を持つアミノプロピル基（AP 基）が結合しているかを可視化することに成功した（図 7）．即ち，予め酸性条件で正電荷を帯びた AP 基を MEHPPV 全体に結合させてからナノ粒子化すると，内部を含めてナノ粒子全体積に正電荷が分布し，微分干渉像では近接した 2 つの輝点として観察された（図 7(b)）．他方，ガラス細管を流れる酸性水中に吐出後 AP 基と反応させると，ナノ粒子ができてから正電荷が結合するので，ナノ粒子表面のみに正電荷が結合し，微分干渉像では離れた 2 輝点として観察されることが，視覚的に証明できた（図 7(a)）．

微分干渉像の解釈は以下のように行った（図 7(c), (d)）：ナノ粒子表面のみに APTMS が結合すると，2 次元投影像では一定の APTMS 2 分子層（上下両層）厚に相当して APTMS 量は粒子全体で一定となる．粒子径の両端でのみ屈折率が変化するので，両端に相当する位置に離れた 2 輝点として微分干渉像が現れると解釈される（図 7(c)）．他方，ナノ粒子内部全体に APTMS が存在すると，2 次元投影像では APTMS 量は中心で最大となる 1 ピークとなる．これを微分干渉像で見ると，分布の正負最大傾斜の 2 点（図 7(d)）で 2 輝点が接近して図 7(b)のように観察されると解釈できる．これらの輝点の分離方向について：図 7 では全てのナノ粒子について 10 時方向から 4 時方向に向けて 2 輝点が分離しているが，これは微分干渉装置の設定を反映している．干渉装置の光源ビームをこの方向に 2 分離し，偏光面が互いに直行するよう片側だけを 90° 回転してから試料を透過させ，干渉像を形成していたことを物語っている．この配置では，この方向の位相差（光学的厚さ）だけが検出できている．試料上での 2 ビームの分離距離は光学的分解能 393nm よりも少なくなるよう調整されているので，試料の屈折率変化が急峻な場合には輝点サイズは光学的分解能で決まる．他方，図 7(b)のように大きな輝点が観察される場合（大量の APTMS によりナノ粒子が膨潤している？）は，試料の屈折率が輝点サイズに従ってゆっくりと変化していることを示す．従って，図 7(b)では，屈折率変化が粒子全体にわたり，APTMS 存在量がシングルピークとなっていると解釈した．

次に，ナノ粒子の安定性について議論する．ナノ粒子表面のみに正電荷を結合させると，長期的なナノ粒子安定化が実現した．即ち，水中に分散させたナノ粒子は通常は 1 週間で，直径が 3 倍に増大する割合で凝集が進むのに対し，表面のみに正電荷が結合したナノ粒子は直径増大が 1/2 に抑制された．これは体積比で言うと凝集が 1/8 に下がったことを意味し，ナノ粒子の安定性が 8 倍に高まったことを示している．

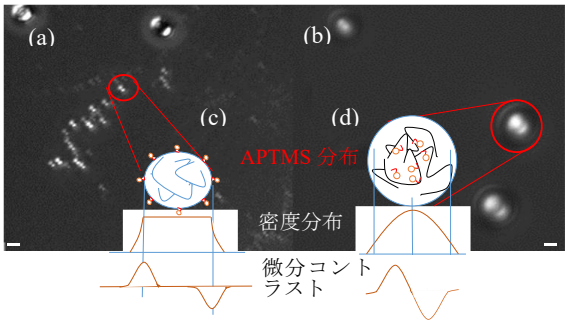


図 7. ナノ粒子に同符号の電荷を付与した場合の光学顕微鏡ノマルスキー式微分干渉像．(a) ナノ粒子生成後に正電荷 APTMS を結合させた場合，(b)事前に APTMS を結合させた後ナノ粒子生成させた場合，(c),(d) それぞれ(a),(b)の画像を説明する微分干渉像形成のモデル．スケールバーは 1μm．

4．結論

皮膚貼付け型光センサ回路などに応用できる発光性ナノ粒子を，液中レーザプロセッシング法により連続作製するシステムを構築した．従来は微小ビーカー中で液中レーザプロセッシングを行っていたので，一度に作製できるナノ粒子数は限られていた．開発した新システムでは，ガラス細管を流れる水中に超音波照射し連続注入する材料の発光性高分子溶液を微小液滴化し，流れとは逆方向からパルスレーザ照射して高分子を共鳴光励起，激しく屈曲運動させ，熱的に溶媒を短時間に揮発させる．水中に露出した不溶高分子は水によって冷却され，折れ畳まって固体ナノ粒子化し，水流とともに細管他端から連続回収できる．実際このシステムを連続動作させ，発光性ナノ粒子を大量作製できることを実証した．超音波強度，レーザ強度，レーザ照射時間，高分子初期濃度を変え，なるべく小さく均一直径のナノ粒子が生成する条件を突き止めた．だが，改造している超音波洗浄槽の中で超音波の定在波が立ち，その節の位置にナノ粒子が集積して凝集を引き起こしていることが判明し，これを防止するため水中にステンレス薄板を吊るすと定在波を反射しながら薄板が揺れることにより，定在波が立たずナノ粒子凝集を抑制することに成功した．ナノ粒子表面に正電荷を帯びさせ，クーロン反発によって 1 週間以上ナノ粒子の凝集を抑制，長期間安定なナノ粒子分散液とすることにも成功した．このナノ粒子分散液をインクとして高分解能で塗布するプリンティッドエレクトロニクス実用に向けた技術にはすでに取り組んでいる [6]．

謝　辞

本研究は，天田財団 2022 年度一般研究開発助成の支援を受けて実施した．ここに謝意を表します．

発表論文

1） A. Tomioka, K. Nishikawa, S. Horiuti, R. Ogawauchi, S. Hayasaki and T. Matsuoka, “Flow-assisted in-line fabrication of luminescent organic nanoparticles via simultaneous ultrasonication and visible laser processing”, Proc. of 2025 IEEE 25th Int. Conf. Nanotech. (2025) 584-587.

参考文献

2） 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. 9th IEEE Int. Conf. Nano/Micro Eng. Mol. Syst., (2014) 660–663.

3） A. Tomioka, A. Masuda, S. Fushii, Y. Matsuba and Y. Haru, "Role of Polyvinylpyrrolidone Bound on Silver Nanowire Surface: Balancing among Electrical Conductance, Sulfuration Resistance and Flexibility", Phys. Status Solidi B254 (2017) 1600717, 1-5.

4） I. F. Akyildiz, M. C. Vuran, “Wireless Sensor Networks”, Wiley (2010).

5） L. Yang, A. Rida, and M. M. Tentzeris, “Design and Development of RFID and RFID-Enabled Sensors on Flexible Low Cost Substrates”, Springer (2009), Chap. 5.

6） S. Fushii, A. Tomioka, and Y. Matsuba, "Fabrication of Ultrathin TiO_2 Film with Nano-grooves to Trap Organic Dye Nanoparticles", Phys. Status Solidi B254 (2017), 1600720, 1-6.

7） M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding, and T. Barton, “Electroabsorption spectroscopy of luminescent and nonluminescent π-conjugated polymers”, Phys. Rev. B 56, 15712 (1997).

8） S. Abe, “Exciton versus Interband Absorption in Peierls Insulators”, J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 62-65.

9） T. Ogawa and T. Takagahara, “Optical absorption and Sommerfeld factors of one-dimensional semiconductors: An exact treatment of excitonic effects”, Phys. Rev. B 44 (1991) 8138-8156.

10） K. Takada and A. Tomioka, "Solution-Phase Laser Processing of π-Conjugated Polymers: Switching Between Different Molecular States", J. Phys.: Conf. Ser. 358 (2012) 012012, 1-7.

11） Y. Matsuba, S. Fushii, M. Kawabata and A. Tomioka, "Patterned Deposition of Luminescent Organic Nanoparticles Fabricated by Visible Laser Processing", Phys. Status Solidi B254 (2017) 1600725, 1-6.

12） H. D. Geissinger, C. L. Duitschaever, "Nomarski differential-interference contrast microscopy in transillumination: Its use on unstained or stained sections, smears, and wet mounts, or on fluorochromed sections and cell-culture monolayers", J. Microscopy 94 (1971) Issue 2, 107-124.

13） H. Kono, T. Uno, H. Tsujisaki, T. Matsushima and Kenji Tajima, "Nanofibrillated Bacterial Cellulose Modified with (3-Aminopropyl)trimethoxysilane under Aqueous Conditions: Applications to Poly(methyl methacrylate) Fiber-Reinforced Nanocomposites", ACS Omega (2020) 5, 29561-29569.

14） D. Ghernaout, A. I. Al-Ghonam, M. W. Naceur, A. Boucherit, N. A. Messaoudene, M. Aichouni, A. A. Mahjoubi, N. A. Elboughdiri, "Controlling Coagulation Process: From Zeta Potential to Streaming Potential", Am. J. Env. Prot. (2015) 4 No.5-1, 16-27.