様々な手法による有機色素ナノ結晶の作製とそれらの光学特性

笠井 均*

1. はじめに

有機化合物において、バルク結晶と分子の中間状態ともいえるナノメーターオーダーの結晶（以下、ナノ結晶と略す。）は、どのような物性を有するのであろうか？ この命題を解き明かすために、10年ほど前から、有機ナノ結晶の研究に取り組んでいる。その当時、ナノ結晶の研究といえば、無機系、とくに金属・半導体に関するものが大半を占めていた。これは、有機ナノ結晶の作製上の問題が原因と考えられる。すなわち、トップダウン方式であるミリング法を用いた場合、500 nm 以下のナノ結晶を作製することが困難であったし、ボトムアップ方式である蒸発法では、一般に熱に弱い有機化合物に対して加熱操作をほどこす必要があることから、汎用性に問題があった。最近になって、溶媒や温度を最適化条件に設定したミリング法において、500 nm 以下の顔料系ナノ結晶を作製することが可能となりつつあるが、約10年前の時点では、有機ナノ結晶の作製法の探索から研究を始めざるを得なかった。当然、有機ナノ結晶の構造・物性に関する系統的な知見はほぼ皆無であるといえた。このような状況下、スタートを切った本研究ではあったが、独自に開発した手法を用いて、サイズ・結晶型を制御した有機ナノ結晶が作製可能であることや有機ナノ結晶に特有の物性が発現することがこれまでに明示されてきている^{1,2)}。本稿では、顔料を含む様々な有機色素系化合物（図-1）のナノ結晶の作製とそれらの光学特性を中心に解説する。

2. 再沈法による有機色素ナノ結晶の作製

2.1 再沈法

われわれが有機ナノ結晶の作製法として見いだした「再沈法」³⁾を図-2に示す。再沈法とは、対象化合物の溶液から再沈澱させるという純化学的な実験手法である。本手法の条件を適宜設定することにより、サイズ・結晶型が制御された有機ナノ結晶が分散液状態として得られる。通常、貧溶媒には蒸留水が用いられることから、良溶媒にはアルコール、アセトン、THF等の水に溶解する溶媒が選択される。本手法の特徴は、簡便、迅速、安価など多数挙げられるが、汎用性が高いことが最大の長所といえる。すなわち、対象化合物としては、貧溶媒に溶解しないことのみが必

要条件であり、色素系に限らず、様々な有機化合物のナノ結晶化に有効な手法である。ちなみに、対象化合物が水に溶解する場合、貧溶媒として無極性溶媒が使用される逆相系の再沈法⁴⁾や無機塩飽和水が用いられる塩析法⁵⁾により、ナノ結晶化が達成される。

2.2 再沈法によるポリ DCHD ナノ結晶の作製とサイズ制御

ポリ DCHD とは、両末端にカルバゾリルメチル基を有するポリジアセチレンである（図-1 参照）。ポリジアセチレンとは、ジアセチレンモノマー化合物の単結晶を、光や放射線、熱などにより固相重合させて得られる π 共役高分子化合物である^{6,7)}。

再沈法を用いたポリ DCHD ナノ結晶の作製の具体例を以下に示す。まず、DCHD モノマーを 0.1~10 mM 程度のアセトン溶液とした後、室温下、マイクロシリンジを用いて、アセトン溶液 200 μ l をよくかくはんした水中 10 ml に一気に注入する。この操作直後、水中に DCHD モノマーのアモルファス状態のナノ粒子が生成されることが SEM 観測から明らかになっている⁸⁾。このナノ粒子のサイズは溶液の濃度に依存し、濃度が濃くなるのに従って、粒径が大きくなる傾向にあった。その後、室温下 20 分間保持することにより、元のナノ粒子のサイズを維持しながら、ナ

図-1 ナノ結晶化を試みた有機化合物の構造式

〔氏名〕 かさい ひとし
〔現職〕 東北大学多元物質科学研究所電子機能制御研究分野助手 博士（理学）
〔趣味〕 ビリヤード、麻雀、宴会
〔経歴〕 平成3年東北大理・化学系卒業、平成8年東北大理・化学専攻博士課程修了、同年 NEDO 産業技術研究員、平成11年東北大学反応化学研究所助手、平成13年より現職。

平成 15.12.5 受理

Fabrication of Organic Dyes Nanocrystals Using Various Techniques and Their Optical Properties

Hitoshi KASAI

*東北大学 多元物質科学研究所

宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 (〒982-0003)

図-2 再沈法の模式図

図-3 サイズ制御されたポリジアセチレンナノ結晶のSEM写真

ノ結晶化が進行し、最終的に微小サイズのナノ結晶が生成した⁹⁾。アモルファス状態のナノ粒子に対して加熱操作をほどこすと、結晶化の進行とともにサイズが大きくなり、最終的にはナノファイバーが作製された¹⁰⁾。さらに、ジアセチレン化合物の場合、図-2に示すように、ナノ結晶分散液に紫外光等を照射することで、青色に呈色し、ポリDCHDナノ結晶の分散液が得られた。以上のように、使用する溶液の濃度と貧溶媒の温度を制御することにより、様々なサイズのポリDCHDナノ結晶が作製できることがわかった(図-3)。

2.3 逆相系の再沈法によるDASTナノ結晶の作製

DASTとは、図-1中のスチルバゾリウム骨格を有するイオン性化合物を示しており、結晶状態で巨大双極子モーメントを有し、2次非線形光学特性が非常に大きいことも知られている。本化合物は、水に溶解し、炭化水素に不溶であることから、デカヒドロナフタレンを分散媒に用いた逆相系の再沈法を試みた⁴⁾。その詳細は、つぎのとおりである。分散安定剤として塩化ドデシルトリメチルアンモニウムを添加した5mM DASTエタノール溶液を調製した後、その100 μ lをよくかくはんされたデカヒドロナフタレン10ml中に注入した。そのまま室温下1時間保持すると、赤色分散液状態で、SEM観測からサイズが約400nmの板状のナノ結晶が作製できていることがわかった(図-4)^{11,12)}。溶液の濃度を制御することにより、ある程度のサイズ制御が可能であることは確認済みであるが、一般に逆相系の再沈法を使用すると、100nm以下のナノ結晶を作製することが困難であり、サイズ制御に多少の課題を残している。

2.4 自動注入器を用いた再沈法

図-2に示すような手動による再沈法では、実験ごとの注入速度、細かい注入量、貧溶媒の温度、かくはん状態が日時や人ごとに多少異なることから、良好な再現性が得られないことがある。そこで、再現性の確保を目的に、自動注入器を導入するという注入作業の機械化を試みた。たとえば、市販のオートサンプラーを

図-4 逆相系の再沈法により作製されたDASTナノ結晶のSEM写真

用いた場合、一定の条件で調製したナノ結晶において、電子顕微鏡と光吸収特性の結果から、手作業にくらべて高い再現性を確保できることがわかった。同時に、本手法がサイズ制御、サイズの単分散化や大量作製にも有効であることが確認できた。今後、これらのデータは、再沈法の普及に不可欠であると考えられる。

3. マイクロ波照射法による有機色素ナノ結晶の作製

3.1 マイクロ波照射法

2.2で、再沈操作直後にアモルファス状態のナノ粒子が生成する系を説明したが、その一方で、対象とする化合物によっては、溶液注入後に、クラスターが分散したような過飽和状態を形成し、ナノ結晶化に長時間要することがある。加えて、室温下でもクラスターやナノ結晶同士の接着により結晶が成長するため、100nm以下の微小サイズで且つ単分散サイズのナノ結晶を作製することが困難であった。このような系の場合、再沈操作後の過飽和状態の液に対して、マイクロ波を照射する方法(マイクロ波照射法)が有効であった(図-5)¹³⁾。具体例を以下に述べる。

3.2 マイクロ波照射法を用いたTPBやペリレンナノ結晶の作製

TPBとペリレン(図-1参照)は、双方とも強い蛍光を有する色素化合物であり、蛍光材料やEL材料にも大変有望であることが知られている。しかしながら、TPBに通常の再沈法を適用すると、サイズが1 μ m以上となり、サイズ分布もバラバラという状態で、到底サイズ制御に成功したとはいえない難かった。これは、再沈操作後に過飽和状態を経由することが原因である。ペリレンの系においても、同様の原因から、サイズ制御が困難である傾向にあった。そこで、両化合物において、再沈澱直後の過飽和状態の液に対して、約1分間マイクロ波照射をほどこすことにより、ナノ結晶化を試みた。その結果、両化合物ともに、図-6のように、約100nmの単分散サイズのナノ結晶が作製可能であることが確認された^{13,14)}。マイクロ波照射により、良溶媒に使用し

図-5 マイクロ波照射法の模式図

図-6 マイクロ波照射法により作製された TPB ナノ結晶の SEM 写真

たアセトンが急速に系外へ気化したことにともない、過飽和状態の崩壊が急激に起こり、ナノ結晶化が一気に進行し、最終的に単分散で且つ微小サイズのナノ結晶が作製できたと考えられる。

4. 超臨界再沈法による有機顔料ナノ結晶の作製

4.1 超臨界再沈法

再沈法の必要条件としては、対象化合物をいったん溶解することが挙げられる。そのため、有機顔料やフラーレンのような難溶性有機化合物に対して、同法を適用することは困難であった。そこで、超臨界流体の温度や圧力を変化させることで連続的かつ大幅に化合物の溶解度を制御できる特色があることに着目し、再沈法の改良として、超臨界溶液からの再沈法（超臨界再沈法）による難溶性有機化合物のナノ結晶化を試みた¹⁵⁻¹⁸⁾。ここでは、図-7に示すように、流通式装置を用いて、高温高压の超臨界流体に化合物を溶解し、その後の冷却・減圧することにより、液中でナノ結晶の析出を行った。

4.2 超臨界再沈法によるサイズ・結晶型が制御されたフタロシアニンナノ結晶の作製

チタニルフタロシアニン (TiOPc: 図-2) は、可視領域の長波長側まで大きな吸収を有することから、優れた光導電材料などへの応用がとくに注目されてきた。とくに、結晶型、粒子の形や大きさ、純度、薄膜作製条件等が最適化された TiOPc ナノ結晶は複写機の感光体としてすでに実用化されている。ちなみに、電子写真特性に関しては、TiOPc の結晶構造が $Y = \gamma > \alpha > \beta > m$ 型の順に向上することが報告されており、その結晶型をいかに制御するかが課題である。また、現行の結晶型の制御方法としては、アシッドペースティング法やミリング法が知られているが、多段

図-7 超臨界再沈法の模式図

階の工程である上、多量の濃硫酸を使用するため、廃液処理に多大な労力を費やすという問題点がある。

以上のような問題点を解決することを目的に、超臨界再沈法を使用し、TiOPc ナノ結晶のサイズおよび結晶型の制御を検討した。ここで、図-7の装置において、圧力は 22 MPa に設定した。超臨界溶媒および冷却溶媒の流量はそれぞれ 5 ml/min, 10 ml/min とした。サンプル管に詰めた TiOPc は、無定形粒子（サイズ：約 5 μ m）を用いた。

まず、特筆すべき点は、超臨界溶媒にはアセトンを使用した場合、670 K における TiOPc のアセトンに対する溶解度は約 0.5 g/l (9×10^{-4} M) であり、室温下にくらべて、6 けた以上の溶解度の向上が見られたことである。さらに、実験結果は図-8 のような相関図にまとめられることがわかった。すなわち、作製された TiOPc ナノ結晶のサイズおよび結晶型は、冷却溶媒の組成 (R_A) と化合物の溶解温度 (T_{SCF}) により、制御可能であった。ここで、 R_A とは、冷却溶媒中の水に対するアセトンの割合を示す。図-8 において、冷却溶媒にアセトンのみを用いた場合 ($R_A = 100$ のとき)、約 500 nm という比較的大きなナノ結晶が生成したのに対して、 R_A が小さくなるにともない、生成されたナノ結晶のサイズは微小化する傾向にあった。また、 T_{SCF} が低いときには、約 30 nm という微小サイズのナノ結晶が作製された。結晶型に関しては、 T_{SCF} よりも R_A が大きな影響をもつ因子となっており、 $R_A = 100$ のときには、安定な結晶型である β 型が生成し、冷却溶媒中の水の割合が増加すると、準安定な α 型などが得られた。以上をまとめると、超臨界アセトン系において、 R_A と T_{SCF} を制御することで、サイズ・結晶型が制御された TiOPc ナノ結晶が作製可能である^{15,16)} といえる。

4.3 異なる結晶型を有するキナクリドンナノ結晶の作製

キナクリドンは赤色顔料として非常によく用いられているが、難溶性化合物であるため、ナノ結晶化が困難であった。そこで、キナクリドンにおいても、超臨界再沈法により、サイズ・結晶型が制御されたナノ結晶の作製を検討した。超臨界流体としては蒸留水を使用し、冷却溶媒には蒸留水やアルコールやアセトンを選択した。図-9 には、蒸留水を冷却溶媒に用いたときに作製されたキナクリドンナノ結晶（サイズ：約 50 nm）の SEM 写真を示す。同系においては、超臨界溶液の温度を高温に設定しても、得られるナノ結晶分散液のサイズに変化は与えなかった。しかしながら、その結晶型に関しては、超臨界溶液の温度に依存して異なることが判明した。すなわち、超臨界溶液の温度が 260°C であるとき、X 線回折のパターンから γ 型のナノ結晶が生成す

図-8 様々な実験条件における超臨界再沈法により作製されたフタロシアニンナノ結晶のサイズ・結晶型の相関図 (T_{SCF} : 溶解温度, R_A : 冷却溶媒の組成)

図-9 超臨界再沈法を用いて作製されたキナクリドンナノ結晶のSEM写真

ることが確認されたのに対して、より高温下で作製されたナノ結晶の場合、X線回折において 2θ に特徴的なピークを有する β 型となることがわかった。以上のように、キナクリドンにおいても、超臨界再沈法を用いて、結晶型の制御をとめないながら、約50 nmのナノ結晶の作製を達成した¹⁷⁾。

4.4 フラーレン系ナノ結晶の作製

C_{60} に代表されるフラーレン系は、その特徴的な分子構造に起因した結晶状態の固体物性に関する多くの研究がなされてきており、ナノ結晶の電子状態等も興味深いと考えられる。ところが、サイズ制御された C_{60} ナノ結晶の作製が困難なこともあり、ナノ結晶のサイズ・形状を電子顕微鏡で確認した例は皆無であった。そこで、超臨界再沈法を用いて、微小サイズの C_{60} ナノ結晶を作製することを試みた。圧力は5 MPaに設定し、超臨界溶媒と冷却溶媒はそれぞれアセトンと水を用い、各流量は5 ml/min, 10 ml/minとした。超臨界状態での温度が420 Kの時に捕集した C_{60} ナノ結晶の平均サイズは約40 nmであり、DLS法によるサイズ分布とも非常によい対応を示した¹⁸⁾。透過型電子顕微鏡による電子線回折測定を行った結果、回折像が明瞭に得られたことから、 C_{60} ナノ結晶の結晶性は良好であることが確認された。

5. 作製された色素ナノ結晶の光学特性

5.1 異なる結晶型を有するキナクリドンナノ結晶の光学特性

4.3の超臨界再沈法において、超臨界溶液に水、冷却溶媒にアルコールやアセトンを用いたときに作製されたキナクリドンナノ結晶の光吸収スペクトルを図-10に示す。冷却溶媒にメタノールを用いた場合、500-580 nmの吸収ピークを有する γ 型のナノ結晶が生成しているのに対して、エタノールを冷却溶媒に用いたときには、 β 型のナノ結晶が作製されており、その吸収ピークは620 nmに位置することがわかった。アセトンで冷却溶媒に用いる場合、それらの混合したナノ結晶となるなど、超臨界再沈法の条件を制御することにより、様々な吸収特性を有するナノ結晶分散液が得られた¹⁷⁾。このことは、顔料生成にとって非常に重大な知見と考えられ、現在、本手法をインク顔料などへの実用化に向けて、大量に生産できるように確立することを試みている。

5.2 有機ナノ結晶の光学特性のサイズ依存性

2.2に記した手法により作製された様々なサイズのポリDCHDナノ結晶の吸収スペクトルを図-11に示す。結晶サイズが微小化すると、650 nm付近の励起子吸収に由来したピーク位置が高エネルギー側にシフトすることが観測された。吸収ピーク位置とサイズの関係は図-12のようにまとめられ、高エネルギーシフトの傾向は、200 nm以下のサイズになるとき、顕著となるこ

図-10 異なる結晶型を有するキナクリドンナノ結晶水分散液の吸収スペクトル

図-11 異なるサイズを有するポリDCHDナノ結晶水分散液の吸収スペクトル

とがわかった⁹⁾。これは、サイズ10 nm以下の金属・半導体微粒子で観測される量子閉じ込め効果と似ているが、一けた大きいサイズ領域で発現していることから、 π 共役有機系ナノ結晶特有のサイズ効果と考えられる。この原因としては、低温下での実験や単一ナノ結晶の分光測定の結果から、ナノ結晶内に束ねる共役高分子鎖数の減少や格子状態のソフト化が関与していることが明らかとなっている。

ペリレンや C_{60} などのその他の化合物のナノ結晶に関しても、本現象と同様の挙動が観測されている^{18,19)}。たとえば、 C_{60} ナノ結晶の場合、再沈法で作製された約270 nmのナノ結晶の吸収ピーク位置は350 nmであったのに対して、超臨界再沈法により作製された C_{60} ナノ結晶(サイズ: 約40 nm)分散液の吸収ピーク位置は340 nm付近となった。この吸収ピークは結晶内のCTエキシトン吸収に由来しており、この現象も有機ナノ結晶特有のサイズ効果と考えられる。さらに、参考論文を挙げるに留まっておくが、ナノ結晶の発光特性のサイズ依存性に関しても、同様の傾向が確認されている。

5.3 「液・晶」系

再沈法の特徴の一つは、ナノ結晶が直接分散液の形で得られることである。そのことは、結晶の特性を有する液体、換言すれば、「液・晶」系が作製されることを意味しており、同系がそのまま有機ナノ結晶の材料化に繋がる可能性がある。このナノ結晶分散液を「液・晶」系とみなす概念の下、同系から光機能を引き出す試みとして、巨大双極子モーメントを有する色素系ナノ結晶を低誘電率媒体に分散させた後、光吸収特性の電界応答依存性をしらべた。具体的には以下のとおりである。本研究の対象化合物

図-12 ポリ DCHD 結晶の励起子吸収ピーク位置と結晶サイズの関係

には、二次非線形光学材料として有望であることが知られており、且つ結晶構造がすでに判明している DAST (図-1) を用いた。DAST ナノ結晶 (サイズ: 約 400 nm) は、2.3 に示したように、逆相系の再沈法により得られた。ちなみに、この結晶構造は、粉末 X 線回折測定により、分子の双極子が同一方向に並んでいることが判明している。図-13 には、DAST ナノ結晶デカリン分散液の吸収極大値 ($\lambda_{\max}=550$ nm) における 300 V/cm の電場印加時と無印加時の吸光度変化を示す。(a), (b) は、電場方向に対する入射光の方向が、それぞれ垂直、平行のときのデータである。電場のオン・オフに対して、吸光度が増減するという液晶と同様の現象が観測された。また、垂直配置と平行配置でまったく逆の挙動となったことから、一つ一つのナノ結晶が電場に配向することにより、本現象が起こったと考えられる。図-14 には、吸光度変化率の印加電場強度の依存性をまとめた。セル配置を最適化すれば、液晶系にくらべて、500 V/cm という弱い電場でも、約 75% という吸光度変化率が取り出せることが明らかになった^{4,11,12)}。応答速度は 200 ms 程度であり、表示素子としての用途はやや制限を受けるであろうが、有機ナノ結晶分散液を「液・晶」系とみなした新規表示素子の機能発現の可能性を十分に明示していると思われる。

6. おわりに

再沈法を中心とした種々の方法論によるサイズと結晶型が制御された有機色素ナノ結晶の作製を紹介し、それらの光学特性のサイズ依存性や「液・晶」系という有機ナノ結晶に特有の性質が観測されたことを記した。最近では、化学工学技術を駆使した再沈法の装置化へと展開しており、サイズの単分散化と大量生産を同時に満足し得ることが判明しつつある。まさに、再沈法という技法が実用化レベルに上がる目前まで来ているといっても過言ではない。さらに、再沈法の応用手法を用いて、金属・有機ハイブリッドナノ構造体の作製にも成功している²⁰⁾。この多元ナノ構造体には、従来にない特性を有する可能性が秘められており、新規顔料が生み出されるかもしれないという期待がもたれることから、大変しみな分野であると考えられる。

本研究報告は、東北大学多元物質科学研究所の中西研究室にて、中西教授、及川助教授 (現・物材機構)、岡田助教授を始めとする多くの学生や博士研究者との成果として生み出されたものである。また、超臨界再沈法に関しては、東北大学工学研究科新井邦夫研究室との共同研究によるものである。改めて、皆様に謝意を申し上げます。

図-13 DAST ナノ結晶分散液の吸収極大値における電場 (300 V/cm) 印加時と無印加時の吸光度変化 ((a), (b) は、電場方向に対する入射光の方向がそれぞれ垂直、平行に設定されたときのデータ)

図-14 DAST ナノ結晶分散液における吸光度変化率の印加電場強度依存性

文 献

- 1) H. Kasai *et al.*: "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 5", p.433, Academic Press, San Diego (1999).
- 2) H. Kasai *et al.*: "IUPAC Series: Chemistry for the 21 st Century: Organic Masoscopic Chemistry", p. 145, Blackwell Science, Oxford (1999).
- 3) H. Kasai *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L 1132 (1992).
- 4) S. Fujita *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L 659 (1999).
- 5) H. Kamatani *et al.*: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **252**, 233 (1994).
- 6) G. Wegner: *Z. Naturforsch.*, **24b**, 824 (1969).
- 7) V. Enkelmann: *Adv. Polym. Sci.*, **63**, 91 (1984).
- 8) H. Katagi *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L 1364 (1996).
- 9) H. Katagi *et al.*: *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A34**, 2013 (1997).
- 10) T. Oshikiri *et al.*: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **337**, 25 (1999).
- 11) 小野寺恒信, 他: 液晶, **6**, 131 (2003).
- 12) T. Onodera *et al.*: *Inter. J. Nanosci.*, **1**, 737 (2002).
- 13) K. Baba *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L 1256 (2000).
- 14) K. Baba *et al.*: *Optical Materials*, **21**, 591 (2002).
- 15) Y. Komai *et al.*: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322**, 167 (1998).
- 16) Y. Komai *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L 81 (1999).
- 17) B. Li *et al.*: *J. Nanosci. Nanotech.*, **3**, 365 (2003).
- 18) H. Kasai *et al.*: *Chem. Lett.*, 1392 (2000).
- 19) H. Kasai *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L 221 (1996).
- 20) A. Masuhara *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L 1129 (2001).