

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6344756号
(P6344756)

(45) 発行日 平成30年6月20日(2018.6.20)

(24) 登録日 平成30年6月1日(2018.6.1)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 S 3/17 (2006.01) HO 1 S 3/17
 CO 8 G 61/12 (2006.01) CO 8 G 61/12

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2014-9724 (P2014-9724)	(73) 特許権者	504171134
(22) 出願日	平成26年1月22日 (2014.1.22)		国立大学法人 筑波大学
(65) 公開番号	特開2015-137312 (P2015-137312A)		茨城県つくば市天王台一丁目1番1
(43) 公開日	平成27年7月30日 (2015.7.30)	(74) 代理人	100112874
審査請求日	平成29年1月13日 (2017.1.13)		弁理士 渡邊 薫
		(72) 発明者	山本 洋平
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立 大学法人筑波大学内
		(72) 発明者	田畑 顕一
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立 大学法人筑波大学内
		(72) 発明者	アクセル ロルケ
			ドイツ連邦共和国 47057 デュース ブルク ロタールシュトラーセ1 ユニバ ーシテート デュースブルク-エッセン内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウィスパリング・ギャレリー・モード発振発現用球状ポリマー粒子及び光学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

発光性高分子からなる球状又は略球状の粒子であり、
電子顕微鏡により測定した粒子径が2 μm以上であり、かつ、
励起光の照射により内部でウィスパリング・ギャレリー・モード発振が生じる、 ウィス
 パリング・ギャレリー・モード発振発現用球状ポリマー粒子。

【請求項2】

前記発光性高分子は、共役系交互共重合体である請求項1に記載のウィスパリング・
ギャレリー・モード発振発現用球状ポリマー粒子。

【請求項3】

蒸気拡散法により形成されたものである請求項1又は2に記載のウィスパリング・ギャ
レリー・モード発振発現用球状ポリマー粒子。

【請求項4】

C₆₀、Au、Cu、Ti、及びAlからなる群のいずれか1以上の高屈折率材料が真
 空蒸着法により蒸着された請求項1～3のいずれか1項に記載のウィスパリング・ギャレ
リー・モード発振発現用球状ポリマー粒子。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のウィスパリング・ギャレリー・モード発振発現用
球状ポリマー粒子を用いた光学素子。

【請求項6】

励起光を照射して、ウィスパーリング・ギャレリー・モード発振を球状ポリマー粒子の内部に生じさせる方法であって、

前記粒子は、発光性高分子からなる球状又は略球状の粒子であり、かつ、電子顕微鏡により測定した粒子径が2 μm以上である方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、球状ポリマー粒子及びこれを用いた光学素子に関する。より詳しくは、発光性高分子を用いて形成されたマイクロ球状粒子及びその発光特性を利用した光学素子に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ナノサイズやマイクロサイズの微粒子を集積して作製するコロイド結晶は、新たな光機能を示す三次元フォトリック結晶の観点から、注目されている。例えば、従来、単分散球状メソポーラスシリカのメソ細孔内に発光性の有機色素、有機金属配位化合物、高分子発光材料又は半導体ナノ粒子などを導入したコロイド結晶が提案されている（特許文献1参照）。

【0003】

また、ポリスチレンなどのポリマービーズに色素を添加したり、発光性有機分子や発光性高分子を塗布したりすることによって、ウィスパーリング・ギャレリー・モード（Whispering Gallery Mode: WGM）発振を発現させる研究も行われている（例えば、非特許文献1～3参照。）。そして、このような発光特性を有する球状粒子は、光共振器、光増幅器及びセンサーなど種々の光学デバイスへの応用が期待されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-87489号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Makoto Kuwata-Gonokami, 外1名, “Polymer whispering gallery mode lasers”, Optical Materials, 1998年、第9巻、p. 12 - 17

30

【非特許文献2】M. Humar, 外3名, “Electrically tunable liquid crystal optical microresonators”, NATURE PHOTONICS, 2009年10月、第3巻、p. 595 - 600

【非特許文献3】Van Duong Ta, 外1名, “Tuning Whispering Gallery Mode Lasing from Self-Assembled Polymer Droplets”, SCIENTIFIC REPORTS, 2013年、3: 1362

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、WGM発振が確認されている従来の球状粒子は、色素などの発光材料を併用する必要があり、製造工程が煩雑であるという課題がある。

40

【0007】

そこで、本発明は、色素などの発光材料を併用しなくても、ウィスパーリング・ギャレリー・モード発振を発現可能な球状ポリマー粒子及び光学素子を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、前述した課題を解決するために、鋭意実験検討を行った結果、発光性高分子によりマイクロ球状粒子を形成することができれば、単一材料で、WGM発振を行う球

50

状ポリマー粒子を実現できることを見出し、本発明に至った。

【0009】

即ち、本発明に係る球状ポリマー粒子は、発光性高分子からなる球状又は略球状の粒子であり、励起光の照射により内部でウィスパリング・ギャレリー・モード発振が生じるものである。

前記発光性高分子には、例えば 共役系交互共重合体を用いることができる。

本発明の球状ポリマー粒子は、例えば電子顕微鏡により測定した粒子径を2 μm以上である。

また、本発明の球状ポリマー粒子は、例えば蒸気拡散法により形成することができる。

【0010】

本発明に係る光学素子は、前述した球状ポリマー粒子を用いたものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、色素などの発光材料を使用しなくても、単一材料で、ウィスパリング・ギャレリー・モード発振を発現する球状ポリマー粒子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】 共役交互共重合体 F8TMT2 からなる球状ポリマー粒子（直径2.3 μm）の発光スペクトルを示す図である。

【図2】 球状ポリマー粒子からの発振を示す模式図である。

【図3】 共役交互共重合体 F8TMT2 からなる球状ポリマー粒子を示すSEM写真（図面代用写真）である。

【図4】 共役交互共重合体 2,7-CTMT2 からなる球状ポリマー粒子を示すSEM写真（図面代用写真）である。

【図5】 共役交互共重合体 PTMT2 からなる球状ポリマー粒子を示すSEM写真（図面代用写真）である。

【図6】 共役交互共重合体 AZOANI からなる球状ポリマー粒子を示すSEM写真（図面代用写真）である。

【図7】 共役交互共重合体 F8TMT2 からなる球状ポリマー粒子の発光スペクトルを示す図である。

【図8】 共役交互共重合体 2,7-CTMT2 からなる球状ポリマー粒子の発光スペクトルを示す図である。

【図9】 共役交互共重合体 PTMT2 からなる球状ポリマー粒子の発光スペクトルを示す図である。

【図10】 共役交互共重合体 AZOANI からなる球状ポリマー粒子の発光スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態について、添付の図面を参照して、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【0014】

[全体構成]

本発明の実施形態に係る球状ポリマー粒子は、発光性高分子からなる球状又は略球状の粒子である。そして、本実施形態の球状ポリマー粒子は、特定波長の光（励起光）を照射すると、内部でWGM発振が生じる。

【0015】

[発光性高分子]

本実施形態の球状ポリマー粒子を形成する発光性高分子は、励起光により発光が生じるものであれば、特に限定されるものではないが、発光性及び導電性の両方を備える 共役系高分子が好適である。また、種々の 共役系高分子の中でも、主鎖に立体障害を導入し

10

20

30

40

50

た 共役交互共重合体は、球状粒子を形成しやすく、球状ポリマー粒子用材料として、特に好適である。

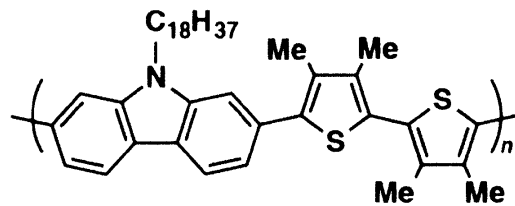
【 0 0 1 6 】

共役交互共重合体の具体例としては、下記化学式 1 に示す構造の 2, 7 - C T M T 2、下記化学式 2 に示す構造の F 8 T M T 2、下記化学式 3 に示す構造の P T T M T 2、下記化学式 4 に示す構造の A Z O A N I、下記化学式 5 に示す構造の 3, 6 - C T M T 2、下記化学式 6 に示す構造の F 8 E D O T、下記化学式 7 に示す構造の D O P T M T 2 などが挙げられる。これら 共役交互共重合体の中でも、2, 7 - C T M T 2 (化学式 1)、F 8 T M T 2 (化学式 2)、P T T M T 2 (化学式 3) 及び A Z O A N I (化学式 4) は、真球に近く、均一な内部構造を有し、形状安定性に優れた球状ポリマー粒子が得られるため、特に好適である。

10

【 0 0 1 7 】

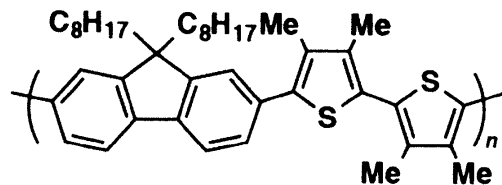
【 化 1 】



20

【 0 0 1 8 】

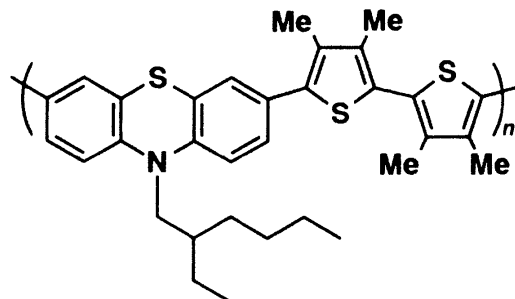
【 化 2 】



30

【 0 0 1 9 】

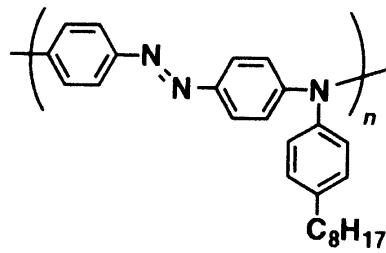
【 化 3 】



40

【 0 0 2 0 】

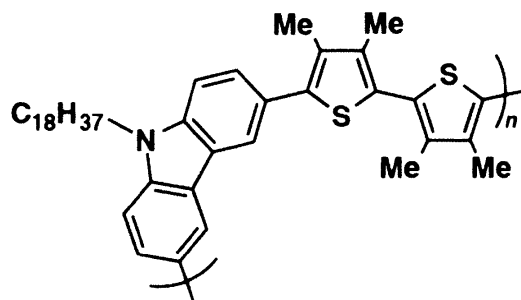
【化4】



10

【0021】

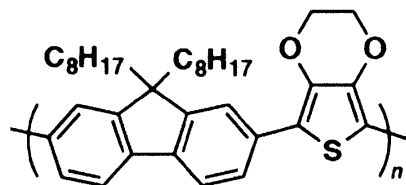
【化5】



20

【0022】

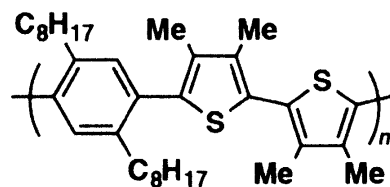
【化6】



30

【0023】

【化7】



40

【0024】

〔粒子径〕

本実施形態の球状ポリマー粒子の大きさは、発光波長やポリマー材料の物性などに応じて適宜選択することができるが、粒子径（直径）が2 μmよりも小さい場合、WGM発振が発現しにくくなる傾向がみられる。そこで、球状ポリマー粒子の大きさは、直径で2 μm以上とすることが好ましい。なお、ここでいう粒子径は、顕微鏡観察により撮影した画像から算出した値である。

50

【 0 0 2 5 】

[製造方法]

本実施形態の球状ポリマー粒子は、例えば、蒸気拡散法により形成することができる。蒸気拡散法は、貧溶媒蒸気中に整置することにより、良溶媒に溶解しているポリマーを結晶化させる方法である。その際、貧溶媒にはトリクロロメタン (CHCl_3)、ジクロロメタン (CH_2Cl_2)、クロロベンゼン (PhCl)、テトラヒドロフラン (THF) 及びトルエンなどを用いることができ、良溶媒にはメタノール、アセトン及びヘキサンなどを用いることができる。

【 0 0 2 6 】

なお、蒸気拡散法で用いる溶媒は、前述したものに限定されるものではなく、ポリマーの種類に応じて、適宜選択し、組み合わせて使用することができる。また、本実施形態の球状ポリマー粒子の製造方法も、蒸気拡散法に限定されるものではなく、球状又は略球状のマイクロ粒子を作製可能な各種方法を適用することができる。ただし、球状ポリマー粒子の製造しやすさの観点から、蒸気拡散法が好適である。

【 0 0 2 7 】

[動作]

図1はF8TMT2からなる球状ポリマー粒子の発光スペクトルを示す図であり、図2は球状ポリマー粒子からの発振を示す模式図である。本実施形態の球状ポリマー粒子は、例えばレーザー光を照射すると、図1に示すような複数のスパイク状のピークが発光スペクトルに重なる波形が観察される。これは、球状とせず、バルク状態で測定した場合には観察されない現象である。

【 0 0 2 8 】

この特異な波形は、WGM発振によるものであり、図2に示すように、レーザー励起により球状ポリマー粒子内部で発生した光が、外部(空気)との屈折率の違いによって界面近傍で全反射し、球状ポリマー粒子内に閉じこめられるために生じる。そして、球状ポリマー粒子内に閉じこめられた光の波長の整数倍が光路長に一致するとき、発光強度が増大し、ピークとなって現れる。特に、球状ポリマー粒子の側面部分を光励起すると、基板との接触面を通らずに光が球状粒子内部で旋回することができるため、光の漏れによる発光効率の低下を軽減し、発光を増強することができる。

【 0 0 2 9 】

ここで、図1に示す各ピークの指数 n は、球状ポリマー粒子の直径を d 、球状ポリマー粒子の屈折率を η 、ピーク波長 λ としたとき、下記数式1から算出した値である。

【 0 0 3 0 】

【 数 1 】

$$\eta \times \pi \times d = \lambda \times n \quad (\text{ただし、} n \text{ は自然数である。}) \quad \dots \quad (1)$$

【 0 0 3 1 】

この発光スペクトル中に現れるスパイクの数や位置は、球状ポリマー粒子の直径 d や屈折率 η に依存して変調する。従って、これらの値を変えることにより、任意の発光特性を有する球状ポリマー粒子を設計することが可能となる。

【 0 0 3 2 】

例えば、球状ポリマー粒子の直径 d が大きくなると、光路長も長くなるため、発光スペクトルにより多くのスパイクが観察される。また、直径 d が小さい球状ポリマー粒子に比べて、直径 d が大きなものの方が、 Q 値が大きくなる。これは、直径 d が大きくなるに従い、球状ポリマー粒子の曲率半径が大きくなるため、光の全反射がより起こりやすくなるためと考えられる。

【 0 0 3 3 】

[光学素子]

本実施形態の球状ポリマー粒子は、光共振器、光増幅器、発光型コロイドフォトニック

10

20

30

40

50

結晶、光センサー、レーザー発振素子及び電界発光素子など種々の光学素子への応用が考えられる。

【0034】

本実施形態の球状ポリマー粒子は、発光体としての機能と、光共振器としての機能を併せ持つため、従来の球状粒子のように複数の材料を組み合わせる必要がなく、単一の材料でWGM発振を実現することができる。その結果、簡易な工程で、球状ポリマー粒子や光学素子を製造することが可能となる。

【0035】

特に、共役系高分子により形成された球状ポリマー粒子は、発光特性だけでなく、導電特性も有しているため、電荷注入による発光が可能となるため、新たな発光デバイスの実現が期待できる。

10

【実施例】

【0036】

以下、本発明の実施例により、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、上記化学式1～4に示す共役交互高重合体を用いて、球状ポリマー粒子を作製し、その発光特性を調べた。

【0037】

具体的には、F8TMT2（化学式2）、2,7-CTMT2（化学式1）、PTMT2（化学式3）及びAZOANI（化学式4）を、それぞれ室温下で、蒸気拡散法により、特定の溶媒の組み合わせで3日間静置し、ポリマー粒子を析出させた。

20

【0038】

得られたポリマー粒子について、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope；SEM）及び断面走査型透過電子顕微鏡（Cross Sectional Transmission Electron Microscope；XSTEM）により観察を行い、内部構造などを確認した。図3～6は各共役交互共重合体を用いて形成した球状ポリマー粒子の顕微鏡写真である。図3～6に示すように、本実施例で形成したポリマー粒子は、いずれも均一な内部構造をもった球状粒子であることが確認された。

【0039】

次に、シリコン基板上に、球状ポリマー粒子を含む溶液を滴下し、スピコーターにより、1000rpmの速度で、1分間回転させて、各球状ポリマー粒子を分散させ、各球状ポリマー粒子が単体で存在するようにした。その後、大気下で溶媒を蒸発させて、発光特性を測定用試料とした。

30

【0040】

各粒子の発光特性は、励起波長407nmをレーザー光を、球状ポリマー粒子の端の部分に照射して顕微フォトルミネッセンス（ μ -PL）測定を行い、その結果により評価した。ここで、レーザー光を、球状ポリマー粒子の端に照射する理由は、球状ポリマー粒子の中心部を励起してしまうと、励起光の光路がシリコン基板との接触点からリークしてしまうためである。

【0041】

μ -PLの測定は、室温及び低温（10K）において、光学顕微鏡を用いて、直径dが1 μ m～10 μ mの球状ポリマー粒子の中から1つを選択し、レーザー光を照射することにより行った。この μ -PL測定の結果に基づいて、測定温度及びサイズによるWGM発振の違いを比較した。

40

【0042】

図7～10は各共役交互共重合体を用いて形成した球状ポリマー粒子の発光スペクトルを示す図である。図7～10に示すように、いずれの球状ポリマー粒子もWGM発振が確認された。特に、直径dが2 μ m以上の球状ポリマー粒子では、明確なスパイクが確認された。そして、球状ポリマー粒子の直径dが大きくなるに従い、スパイクの数が増加した。

【0043】

50

更に、よりシャープなWGM発振を得るため、球状ポリマー粒子の周囲に、真空蒸着法により高屈折率の材料(C₆₀、Au、Cu、Ti、Al)を蒸着した。その際、蒸着層の厚さは5nm及び20nmとした。そして、高屈折率の材料で被覆された球状ポリマー粒子と、被覆されていない球状ポリマー粒子について、 μ -PL測定を行い、発光特性の違いを比較した。

【0044】

その結果、高屈折率材料で被覆された球状ポリマー粒子は、被覆されていないものに比べてQ値が上昇しており、この傾向は、屈折率がより高い金属材料を蒸着したものが特に顕著であった。これは、球状ポリマー粒子の内部と外部(空気)との比屈折率が大きくなったことで、球状ポリマー粒子内部における光の全反射の効率が高まり、光の閉じこめ効率が向上したためと考えられる。

10

【0045】

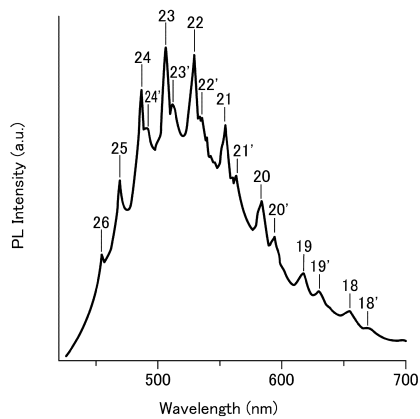
以上の結果から、本発明によれば、色素などの発光材料を併用しなくても、WGM発振を発現可能な球状ポリマー粒子を実現できることが確認された。

【符号の説明】

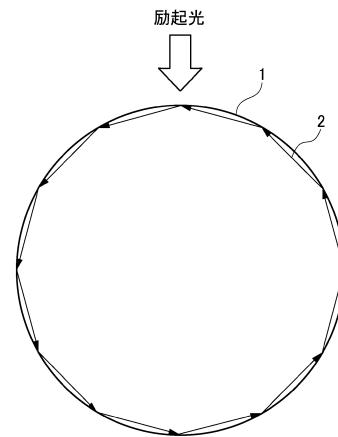
【0046】

- 1 球状ポリマー粒子
- 2 光

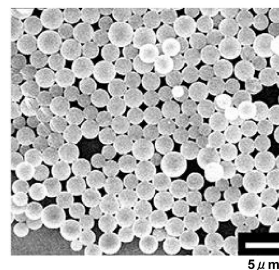
【図1】



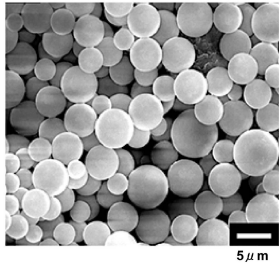
【図2】



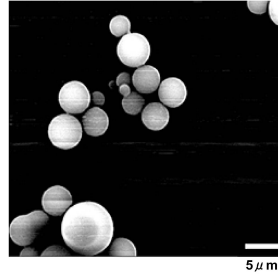
【図3】



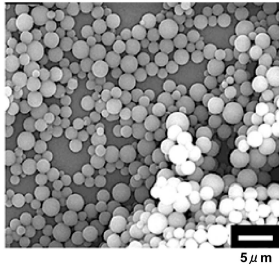
【 図 4 】



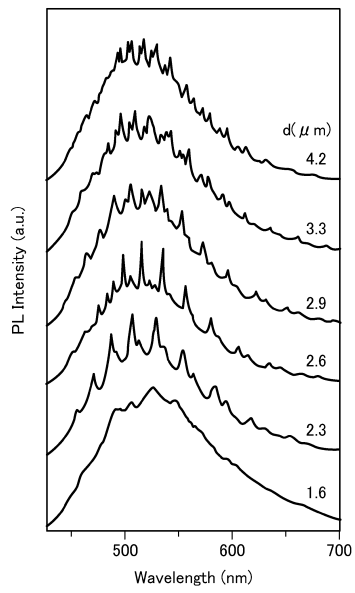
【 図 6 】



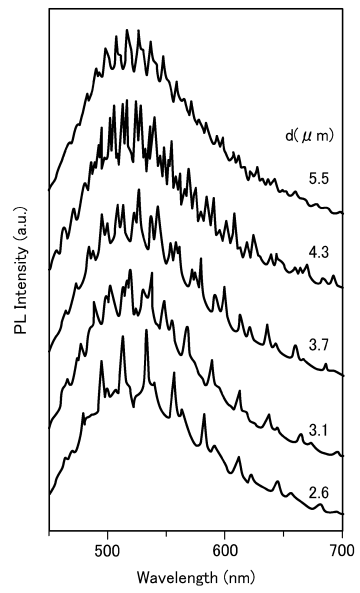
【 図 5 】



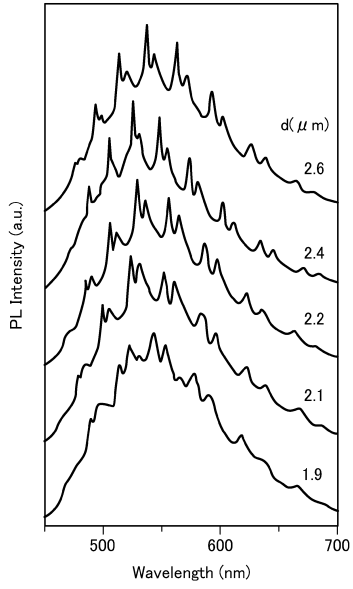
【 図 7 】



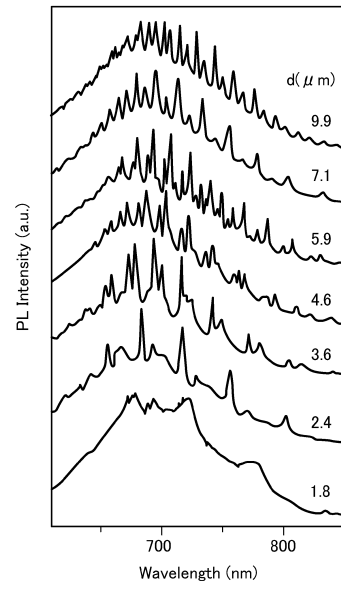
【 図 8 】



【 9 】



【 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 ダニエル ブラーム

ドイツ連邦共和国 47057 デュースブルク ロータルシュトラッセ1 ユニバーシテート
デュースブルク - エッセン内

審査官 尾立 信広

(56)参考文献 ADACHI, T. et al., Spherical Assemblies from π -Conjugated Alternating Copolymers: Toward Optoelectronic Colloidal Crystals, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2012年12月28日, vol.135, pp.870-876

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00 - 61/12

H01S 3/00 - 3/30

CAplus/REGISTRY(STN)