

レーザー加工による透明酸化物導波路の作製と色素超薄膜・微粒子の発光制御

大阪電気通信大学 工学部 電気電子工学科
教授 富岡明宏
(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012212)

キーワード：レーザープロセッシング, ナノ粒子, 透明酸化物導波路

1. 研究の目的と背景

(A) パルスレーザーを用いて、機能を失活させることなく有機発光材料のナノ粒子を作製することと、(B) これを希望の空間パターンで配置するためのナノ溝をつけた TiO₂ 超薄膜の作製の両方に挑戦した。

(A) の研究課題については、従来行われてきた紫外光パルスレーザーを用いるレーザーブレイション法では、材料を一旦原子クラスターに分解し、これを基板に堆積することにより材料の構造を再構築するが、有機材料には適用できないという問題があった。すなわち、一般に有機材料は同一の材料組成からでも多数の構造が可能であり、ある機能を発現させるためには、特定の順序に複数種の原子を結合して、特定の 3 次元構造を構築させる必要があり、高度に選択的な化学合成を行う必要がある。本研究では、このようにして化学合成された機能性分子の構造を破壊することなく、孤立状態の分子からナノ粒子を短時間で作製することに挑戦した。溶液中で分子分散（孤立）している有機色素に可視光パルスレーザーを照射して、色素を共鳴励起して分子振動を誘起し、溶媒を短時間に蒸発させる新手法である。光子エネルギーの低い可視光を用いるので、紫外光のように化学結合を切断することはなく、有機材料の機能が保持されると期待できる。マイクロ液滴を水中に分散し、これに可視光パルスレーザーを照射すれば、溶媒の蒸発とともに「裸」の有機分子が不溶性水中に放り出され、急速に冷却されナノ粒子が形成されるだろう¹⁾。これまで、水の冷却効果をねらった「液相レーザーブレイション法」が提案されているが²⁾、光照射ターゲットがスピコート膜などの固体であり、分子が強く凝集していたためナノ粒子化しても機能・性質はマクロ状態と何も変化がなかった。本研究では、バラバラの分子から凝集体であるナノ粒子を再構成するため、条件によっては機能・性質を変化させることが期待できる。この点に新規性がある。本研究では、機能・性質の転換が期待できるタイプと機能・性質が変化しないタイプの異なる有機材料でこの新規「液滴レーザープロセッシング」を試し、この手法の有効性を検証する。この方法では、液中でレーザープロセッシングを行うので、作製した全ナノ粒子を容易に回収することができ、資源の有効活用に資することができる。真空チャンバーで行う従来のレーザーブレイションでは、堆積用基板以外の真空チャンバー内壁にも多量の材料が堆積し無駄になってしまう欠点もっていたが、この点が大きく改善されるだろう。

将来的には、バイオ応用で急速に進化しているマイクロ流路デバイスと結合して、「液滴レーザープロセッシング」により作製したナノ粒子を懸濁状態のまま搬送して、バイオアッセイなどに利用する付加価値を検討することもできよう。

(B) の研究課題については、このようなバイオアッセイ応用への準備として、位置選択的に発光性有機ナノ粒子を配置し、単一ナノ粒子やその複合体の光学的なアッセイを検討するものである。本研究では、まずそのためのナノ溝をつけた TiO₂ 超薄膜を作製する。TiO₂ は可視光領域で透明で、屈折率が高く、表面プラズモンを用いた光学アッセイに適している。また紫外光照射により光化学的に遊離電子を発生させ、電気化学的なアッセイの可能性も視野に入る。本研究では、サブマイクロメートルの溝パターン作製の試行として、市販の DVD ディスクの記録トラックを使って、直接その上に TiO₂ 超薄膜を作製する。バイオアッセイ応用を念頭に置き、同じ形状の溝パターンを短時間に大量かつ安価に作製する手法として、DVD ディスクの記録トラック面にアルコキッド溶液を塗布し、ゾルゲルプロセスを使って TiO₂ 超薄膜を形成する手法を開発する。最近短い基のメトキッドやエトキッドではなく、*t*-ブトキッドを使ってナノメートルオーダーで平坦かつ忠実な微細構造を形成できるゾルゲルプロセスが提案されている³⁾。本研究でもこれを採用することにより、ナノメートルオーダーで DVD ディスクの記録ピットを TiO₂ 超薄膜に転写できるかを試す。1/0 の 2 値データ配列を適切に設計して、これを DVD-R ディスクに記録すれば、希望する様々なサイズの窪みを希望通りのパターンで配置した鋳型を DVD-R ディスク面上に作製できる。これを忠実に TiO₂ 超薄膜に転写して、うまく剥離できれば、ナノメートルオーダーで忠実な微細構造をもつ TiO₂ 超薄膜が作製できる可能性が高い。この手法は、(A) の研究課題で作製した発光性有機ナノ粒子をバイオアッセイ用途で配置する基板を、短時間に大量かつ安価に作製する道を拓くと期待できる。

2. 実験方法

2. (A) 液滴レーザープロセッシング法の開発と発光性有機ナノ粒子の作製

色素試料として大きな光吸収・発光を示す π 共役系高分子 MEH-PPV (Aldrich, Mn=40,000-70,000) および Polyfluorene (F8, Aldrich, Mw>20,000) を用いた。両者とも以

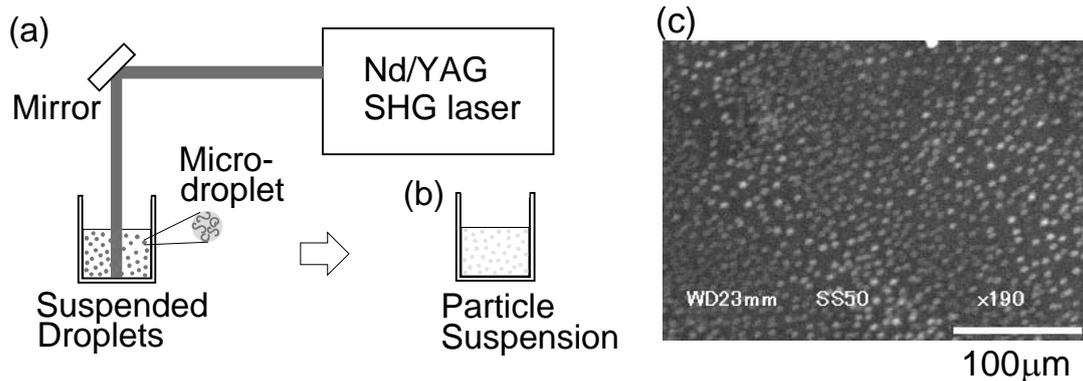


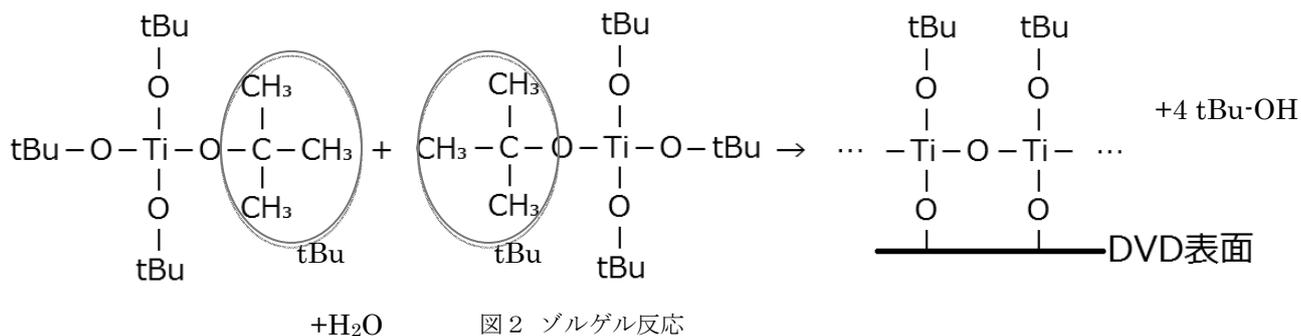
図1 (a) 高分子溶液の微小液滴を不溶な水に懸濁したものをターゲットとして、低光子エネルギーをもつ緑パルスレーザーを照射する液滴 LP 処理の配置図. (b) 水に懸濁した状態で生成した高分子微粒子とその走査電子顕微鏡写真(c). スケールバーは 100 μ m.

下記処方箋に従った. MEH-PPV のクロロホルム, ジクロロメタン, クロロベンゼン, またはトルエン溶液 200 μ l を 2 ml の純水 (MEH-PPV は不溶で, かつ有機溶媒も水と混じらない) 中に, ホモジェナイザで超音波処理しながら微小液滴として水中に均一分散させる. 見かけの色は透明な橙色から, 光散乱による濁った橙色に変わる. 試料の損傷を避けるため, 紫外光ではなく, Nd/YAG ns パルスレーザーの SHG 光 (波長 532 nm, 25 mJ 5 ns pulse, 10 Hz, Minilite II, Continuum) を用いて, MEH-PPV 試料を 30 分間共鳴励起した (液滴 LP 処理) [図 1 (a)]. 有機色素を強励起すると, π 共役系の強い電子・格子結合⁴⁻⁶⁾ を通じて分子振動が引き起こされ, これが高分子のコンフォメーション変化⁷⁾ を誘導することが期待できる. レーザ照射による熱的効果のため, 微小液滴中の溶媒は短時間に揮発し, 裸になった MEH-PPV 高分子が水により急速に冷却されて凝集体を形成すると期待される. 比較のため, MEH-PPV スピンコート膜を水中に沈め, Nd/YAG SHG laser 光を 30 分間照射した場合 (従来法の液相 LP 処理) も試みた. いずれの手法の場合も, 生成した MEH-PPV 微粒子の懸濁液 [図 1 (b)] を Si 基板に載せて乾燥, コントラストを得るため Au をプラズマコートした後, 低加速電圧 20 kV で SEM 観察を行い, 微粒子の生成を確認した. またフォトルミナッセンス (PL) を観測する場合には, 懸濁液をガラス基板上に載せて気密チェンバーに入れ, N₂ 雰囲気乾燥し, 200°C まで加熱してアニーリング処理を行った.

2. (B) ナノ溝をつけた TiO₂ 超薄膜の作製

(A) の研究課題で作製した発光性有機ナノ粒子を, 液体に懸濁された状態のままマイクロ流路を使って搬送し, 希望通りのパターンで基板上に配置できれば, バイオアッセイ用途に有用である. つまり予め基板の凹凸に各種リガンドをパターン配置し, マイクロ流路を使ってこのリガンドに発光性有機ナノ粒子を結合させ, 同じくマイクロ流路を使って検査対象バイオ試料を全体に流しこんだ後, 反応の有無を発光の差異として光学的に検証する, 簡便な手法が可能になる. 各種リガンドの結合サイトとして, 同時に流路デバイスとして機能させるため, 基板にはサブマイクロメートル幅の溝やナノサイズの凹凸が必要となり, 同時に光学的検出感度を保証する透明性とバックグラウンド蛍光の低い光学的性能が求められる. 本研究では, 光触媒作用のある TiO₂ 超薄膜を基板材料に採用することにより, 将来 (紫外光で電子を遊離させ) 電気化学的なアッセイも行える利点をもたせた. また, 今回はナノ溝をつけた TiO₂ 超薄膜の試作として, ナノサイズの凹凸をもつ DVD-R 記録面上にゾルゲル法により TiO₂ 超薄膜を作製後, プラスチック基板にはがしとり, TiO₂ 超薄膜に DVD-R 記録面の凹凸が転写できたかどうかを確認した.

TiO₂ 超薄膜は 2 段階のゾルゲル法で作製した. 1 段目のゾルゲルプロセス (図 2) では, 揮発性のメトキシドやエトキシドではなく, *t*-ブトキシドをゆっくりと離脱させる



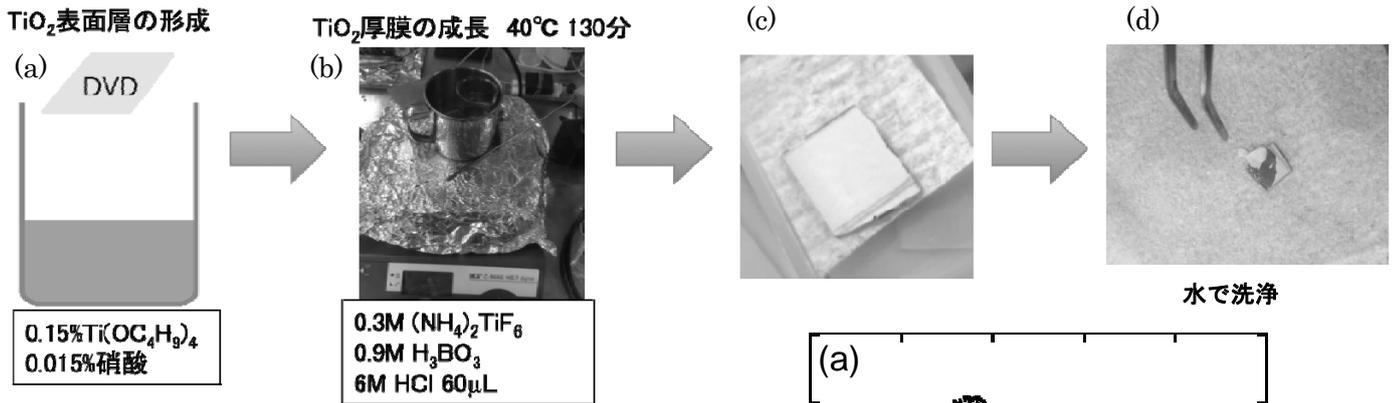


図3 TiO₂ ナノ溝薄膜作製

ことにより緻密な TiO₂ 層を鋳型表面に形成させる。この1段めゾルゲルプロセスで凹凸転写の忠実度が決定される。2段めの反応では、さらにゾルゲルプロセスを進めてこの TiO₂ 層を連続的な薄膜に成長させる (図3)。

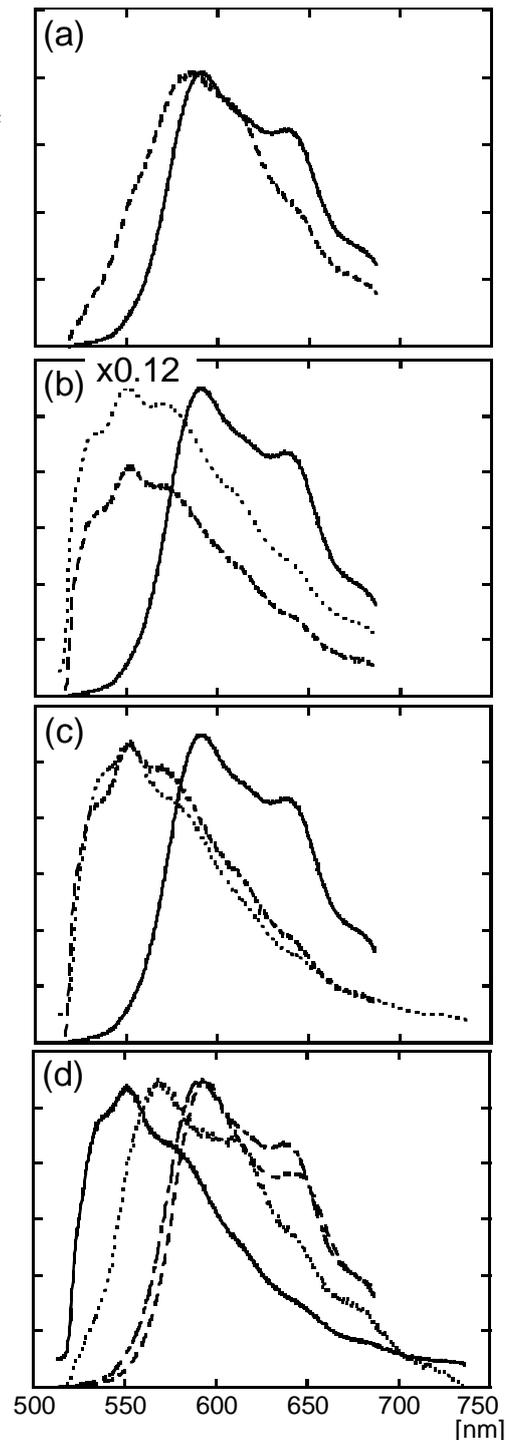
3. 実験成果

3. (A) 液滴レーザプロセッシング法の開発と発光性有機ナノ粒子の作製

まず比較のため、従来提案されている固体をターゲットとする液相レーザプロセッシング法では、 μm サイズの微粒子が生成したが、その吸収スペクトル・発光スペクトルとも、もとのスピコート膜とピーク波長の変化はなかった [図4 (a)]。これは、MEH-PPV 高分子のエネルギー状態が液相レーザプロセッシングでは変化しなかったことを示している。

次に我々の提案している液滴レーザプロセッシングでは、短波長シフトした光吸収・発光 (以降タイプ B と呼ぶ) を示すことが判った [図4 (b)]。遠心分離による分画により、レーザ処理が不十分な数 μm サイズの粒子は溶液状態と同じ光吸収・発光 (以降タイプ A と呼ぶ、図5) を示すらしいこと、サイズ1 μm 未満の微粒子 (光散乱測定から推定した粒径分布は単分散であり、平均粒径は200nmであった) は短波長シフトした光吸収・発光 (タイプ B) を示すことが判った [図4 (b)]。これはナノ粒子中では、MEH-PPV のエネルギー状態が変化している (タイプ B) ことを示しており、液滴 LP 処理により初期の目標が達成できたことを示している。

図4 発光スペクトルの比較。(a)クロロホルム溶液から作製したスピコート膜 (実線) と液相 LP 処理したスピコート膜 (破線) (b) スピコート膜 (実線) と液滴 LP 処理微粒子 (アニーリング前, 破線), 同アニーリング後 (点線, 0.12 倍に縮小)。初期溶媒はクロロホルム。(c)クロロホルム溶液から作製したスピコート膜 (実線) と液滴 LP 処理微粒子 (アニーリング後, 破線)。ジクロロメタン



溶液から作製したスピコート膜と液滴 LP 処理微粒子 (アニーリング後) は完全に重なっている (点線)。(d) 溶液の発光。実線はジクロロメタン溶液, 点線はクロロベンゼン溶液, 1点鎖線はクロロホルム溶液, 破線はトルエン溶液。

ジクロロメタンでは溶液状態ですでにタイプ B の発光を示し [図 4 (d)], MEH-PPV 1 分子だけでもタイプ B のエネルギー状態を取りうる事が判った. ジクロロメタン溶液を液滴 LP 処理したところ, 微粒子はタイプ B エネルギー状態のまま, 変化がなかった [図 4 (c)]. また, クロロベンゼン溶液はタイプ A とタイプ B のエネルギー状態の混合状態を示唆する結果となった. いずれの場合も一度タイプ B に転移した試料をさらに液滴 LP 処理しても, タイプ A に戻ることはなかった. これは, タイプ A よりもタイプ B のエネルギー状態 (基底状態) の方がエネルギーが低いことを示唆している [図 5]. 励起状態のエネルギー変化が小さければ, 発光エネルギー (遷移エネルギー) がタイプ B の方が大きいことと首尾一貫していると云える.

パルスレーザにより π 共役結合が切断され, 発光が短波長化している可能性について. ジクロロメタン溶液の示す光吸収・発光と液滴 LP 処理で得られた微粒子の光吸収・発光が同一であることは, これらのエネルギー状態も同一であり, 化学的な損傷に起因する可能性を否定している. 分子がバラバラのジクロロメタン溶液がタイプ B のエネルギー状態をとる事は, これが分子の集合によってもたらされる状態ではなく, ジクロロメタンの溶媒和により 1 分子のコンフォメーション変化として起きうる事を示している.

ジクロロメタンの溶媒和が, MEH-PPV 高分子をタイプ B 安定化エネルギー状態に到達させると云える. だが, ジクロロメタン溶液から作ったスピコート膜を 200°C までアニーリングしてジクロロメタン溶媒を完全に除去しても, 発光スペクトルはタイプ B から全く変化しなかった. これは, タイプ B への変化がいわゆる「溶媒効果」ではない, つまり溶媒がなくなった後も「維持される」効果であり, 非可逆変化であると云える.

他方側鎖のタイプが異なるポリフルオレンでもナノ粒子が作製できた. だが粒子サイズを変えても, 溶液状態と

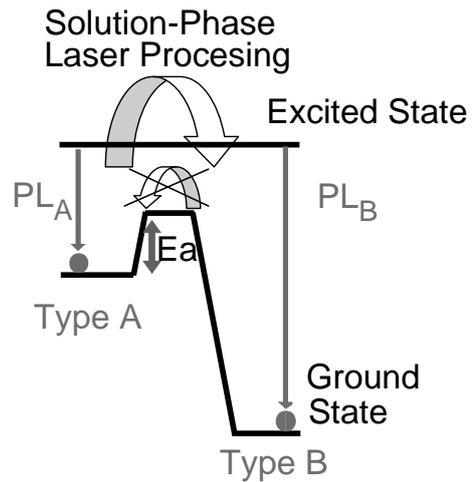


図 5 相転移のエネルギーダイアグラム. 液滴 LP 処理は MEH-PPV のタイプ A 状態を基底状態エネルギーのより低いタイプ B 状態に不可逆的に転移させる. この安定化は, タイプ B 状態の方が短波長化した発光を示すことと首尾一貫している. 2 状態間の活性化エネルギーは 200°C での熱エネルギー kT よりも大きい.

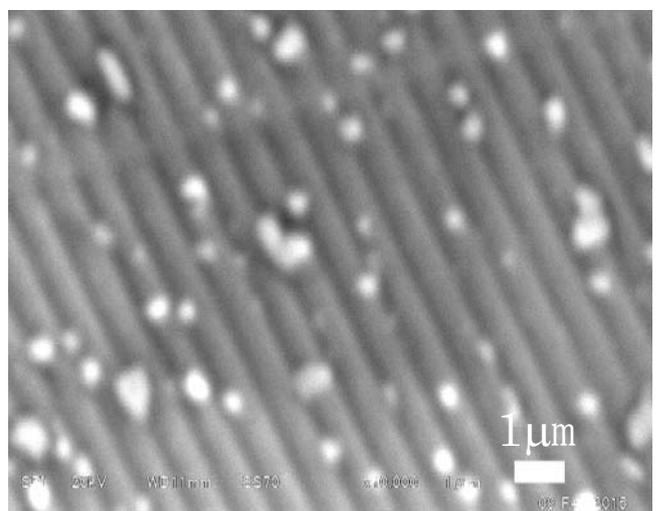
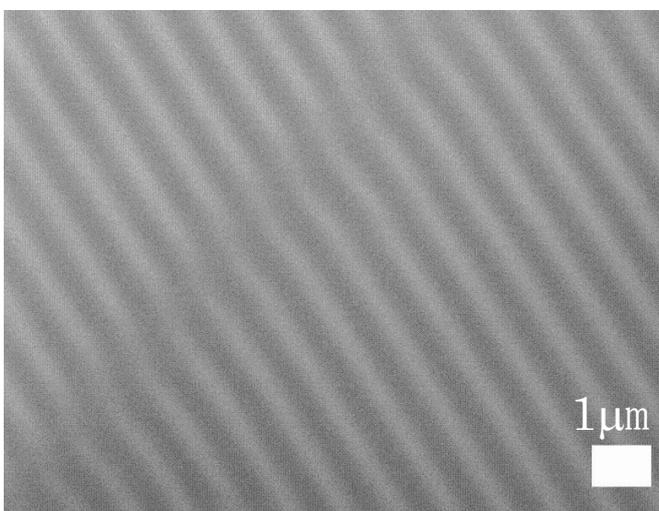
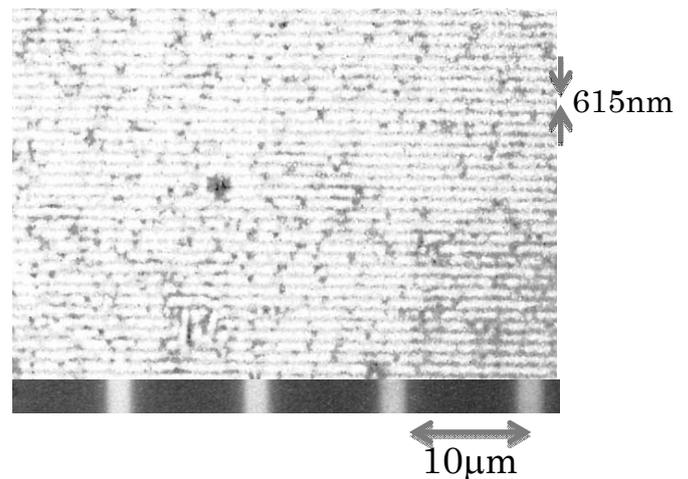


図 7 (a) 露出させた DVD 記録面と (b) TiO_2 超薄膜転写面の SEM 画像

吸収・発光ピークが変わらず、ナノ粒子化による状態変化は起きなかった。図5に表したタイプA・Bの状態変化には側鎖が寄与している可能性が高いと云える。

3. (B) ナノ溝をつけたTiO₂超薄膜の作製

DVD-Rディスクの保護層を剥がして、記録面を露出させた後、2段階のゾルゲルプロセスによりDVD-Rディスク記録面にTiO₂超薄膜を形成させた。超薄膜が形成されたら、透明プラスチック基板にエポキシ剤を用いて接着し、DVD-Rディスクを剥がしてプラスチック基板に接着されたTiO₂超薄膜を200°Cで10分間アニーリングした後、光学顕微鏡、および(金をスパッタ後)SEM観察した。光学顕微鏡(図6)でもピッチ615nmのナノ溝が形成されていることが確認できる。

金スパッタ後のSEM画像でも、DVD表面の記録トラック[図7(a)]の溝間隔と同じストライプパターンが明瞭に見え[図7(b)], 615nmの溝間隔が転写されたTiO₂薄膜が出来ていることが確認できた。TiO₂薄膜の表面に載っている微小な破片はTiO₂の過剰固化物であると思われる。ゾルゲルプロセスのさらなる最適化が必要と考えられる。図7(b)の中央部分は周囲より少し暗く写っているが、溝がある以上この部分もTiO₂薄膜が存在すると考えられる。コントラストの違いはTiO₂薄膜の厚さや表面平坦性の違いを反映したものではないかと思われる。この部分が光学顕微鏡画像では表面の違いが強調されて黒く見えており、光学像の印象ほどTiO₂薄膜は「荒れた構造」にはなっていない事を図7(b)は物語っている。

我々が開発したナノ溝をつけた透明TiO₂超薄膜基板は現在ナノエレクトロニクス応用にも活用を検討している。例えば金属中で伝導性の最も高い銀ナノワイヤー⁸⁾をマイクロ電極として利用すると、我々が開発した有機ナノ粒子が半導体としてどのような性能を示すかが今後検証できるだろう。すなわち、TiO₂超薄膜の凹部に有機ナノ粒子を捕捉し、ナノ溝に銀ナノワイヤーを流し込んで有機ナノ粒子と電氣的に接触させると、個々の半導体有機ナノ粒子の電気特性が評価できると期待できる。

4. 結論

冷却効果のある水中に懸濁した有機色素溶液の微小液滴を照射ターゲットとしてレーザープロセッシングを行う、

新規な「液滴レーザープロセッシング法」を開発した。機能を保持した発光性ナノ粒子の作製に成功しただけでなく、サイズを系統的に変えることや、色素高分子の側鎖の種類によって、発光波長が変わる場合と変わらない場合があることも実証した。次に、バイオアッセイ応用をめざしてこれらの発光性ナノ粒子を位置選択的に配置するための、ナノ溝をつけた透明TiO₂超薄膜基板作製にも挑戦し、ナノ凹凸転写の忠実度を評価した。

謝辞

本研究は公益財団法人 天田財団 一般研究開発助成(AF-2012212)の援助を受けて実施された。ここに深い謝意を表します。また、研究の遂行にあたり、研究室の卒研究生・大学院生には多大の協力を頂きました。重ねてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Takada and A. Tomioka: J. Phys. Conf. Ser., 358 (2012), 012012, 1-7.
- 2) D. Baeuerle: "Liquid-Phase Deposition, Electroplating", in Chap. 11 of "Laser Processing and Chemistry", Springer-Verlag, (2000).
- 3) S. Nishimura, N. Abrams, B. A. Lewis, L. I. Halaoui, T. E. Mallouk, K. D. Benkstein, J. V. de Lagemaat and A. J. Frank: J. Am. Chem. Soc., 125 (2003), 6306-6310; K. L. Purvis, G. Lu, J. Schwarz and S. L. Bernasek: Langmuir, 15 (1999), 7092-7096.
- 4) M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding and T. Barton: Phys. Rev. B., 56 (1997), 15712-15724.
- 5) S. Abe: J. Phys. Soc. Jpn., 58 (1989), 62-65.
- 6) T. Ogawa, and T. Takagahara: Phys. Rev. B, 44 (1991), 8138-8156.
- 7) J. Zhang, Z. Wang and T. Kobayashi: Phys. Rev. B, 77 (2008), 153202 1-4.
- 8) A. Tomioka, K. Ozasa, M. Hirayama, H. Tsukamoto, A. Masuda, S. Maeda and M. Kawabata: Proc. of the 9th IEEE Int. Conf. Nano/Micro Eng. Mol. Sys., (2014) 660-663.