

光学的手法による有機薄膜構造変化の実時間観測と制御

京都大学 エネルギー理工学研究所
准教授 中嶋 隆
(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014202)

キーワード：有機薄膜，構造変化，実時間観測

1. 研究の目的と背景

有機材料とは言うまでもなく高分子材料の事であるが、近年、有機材料の開発が進み、様々な局面で利用されるようになってきた。高分子は大きく2つの種類に分けることができる。1つは非晶性高分子であり、ポリスチレン(PS)やアクリル(PMMA)などがこれにあたる。もう1つは結晶性高分子であり、ポリエチレン(PE)やポリエチレンテレフタレート(PET)などがこれにあたる。ただし、結晶性高分子といっても結晶度が100%というわけではなく、結晶成分と非晶成分が混在している場合がほとんどで、たとえばPEでもレジ袋に使われているものは結晶度が高いため機械的強度が強く、いわゆるビニール袋に使われているものは結晶度が低いため柔軟性はあるが機械的強度は弱い。つまり、結晶性高分子の様々な機械的、熱的、電気的性質等は、その構造(結晶度や結晶配向)によって決定づけられる。

従来、高分子材料の構造はFTIRやX線回折によって調べられることがほとんどであったが、これらの測定法はその場計測法ではなく、また時間分解能もほとんどない^{1,2)}。そこで、結晶性高分子の結晶度が変化する様子をその場で光学的に実時間で捉え、さらには積極的に制御できないかと考えた。有機薄膜の結晶度を変化させる方法としては、パルスレーザー照射による加熱溶融を採用した。

2. 実験方法

2.1 薄膜試料の作成

試料にはPE(融点約140℃)を用い、そのレーザー加熱および自然溶融に伴う構造変化を構造敏感な振動モード^{3,4)}(図1)に共鳴な中赤外レーザー光の過渡的な透過率変化から光学的に時間分解検出することを試みた。PEは極めて耐薬品性が高く、容易には溶解しないが、約150℃に加熱したジクロロベンゼン中では少し溶けたので、薄い濃度のPE溶液を作り、それを加熱したNaCl基板に滴下およびスピコートしてPE薄膜を作成した。得られたPE膜の厚さは約2μmである。PE自身は近赤外～可視域でほぼ透明であり、従ってNd:YAGレーザーの基本波(1064nm)や第2高調波(532nm)はほとんど吸収されず、加熱効率が悪い。そこで、1064nm近辺にピークがある吸収色素IR165⁵⁾(図2)をドーブしたPE薄膜を作成した。FTIRで赤外吸収を測定したところ、IR165色素をドーブしても、構造変化の検出に用いる13.7μm(730cm⁻¹)近辺の振動吸収ピークは影響を受けないことが確認できた。

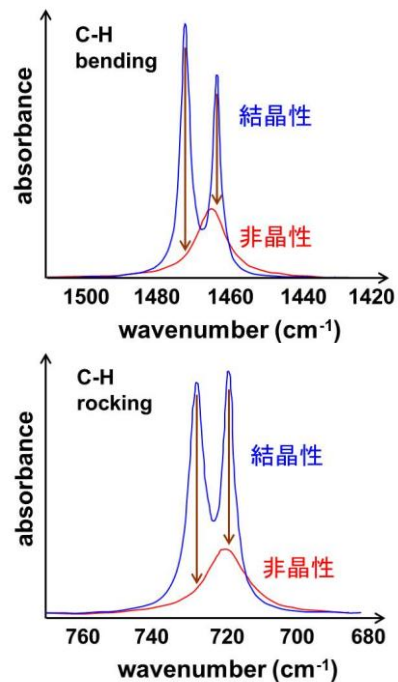


図1. 結晶性高分子(ポリエチレン)の構造敏感な振動モードの例。

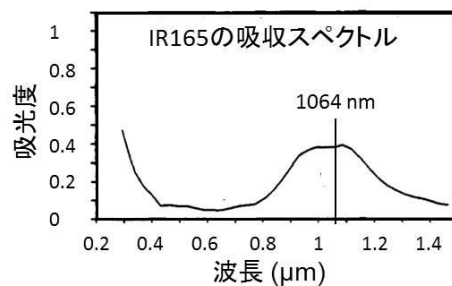


図2. 色素 IR165 の吸収スペクトル。

2.2 実験の概要

実験配置を図3に示す。中赤外レーザー光源には京都大学自由電子レーザー(KU-FEL)を用いた。構造変化に敏感な振動吸収波長(730 cm⁻¹)に共鳴となるよう調整した1 Hzで動作するFELパルス(マクロパルス時間幅約2 μs、ミクロパルス時間幅0.6 ps、ミクロパルス間隔350 ps)を色素ドーブPE薄膜に照射するが、FELパルスは0.6 psのミクロパルス時間幅を持つためスペクトル幅は約30 cm⁻¹

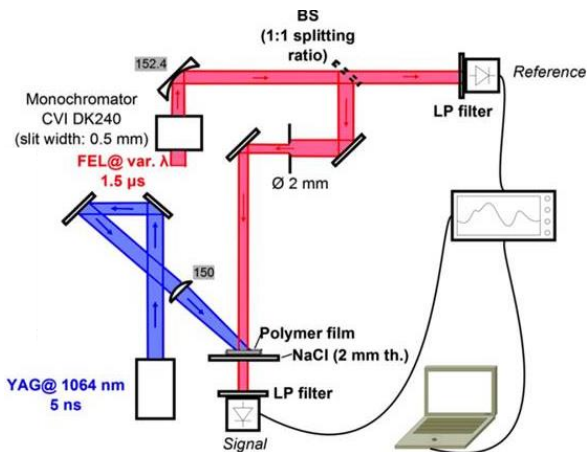


図 3. 実験配置.

と広く、 730 cm^{-1} と 720 cm^{-1} に近接する2つの振動吸収ピークを波長分解できない。そこで、分光器を使って FEL パルスを 5 cm^{-1} 程度に狭帯域化する。IR165 色素ドープ PE 薄膜の加熱に用いる YAG パルス (時間幅約 5 ns) については、FEL パルス強度がピークとなるタイミングで照射する。薄膜透過後の FEL パルス強度は MCT 検出器を用いて時間分解検出するが、ショット毎の FEL パルス強度や時間波形のばらつきの影響を最小限にするため、薄膜に到達する前の FEL パルスの時間波形も参照光として記録する。もし YAG パルスのフルエンスが十分で PE 薄膜の加熱溶融が起こった場合には、FEL パルスが構造敏感な振動モード (730 cm^{-1})と共鳴なら FEL パルス透過率の増大が過渡的に起こり (図 1)、共鳴でない場合には FEL パルス透過率の増大は起こらないはずである。もちろん、YAG パルスのフルエンスが不十分でして PE 薄膜の溶融が起こらない場合には、FEL パルスが構造敏感な振動モードと共鳴であろうとなかろうと FEL パルス透過率の増大は起こらないはずである。

3. 実験結果および考察

3.1 PE 薄膜の吸収スペクトル

まず最初に、分光器の導入によって狭帯域化した FEL パルスを用い、PE 薄膜の透過スペクトルを測定した。結果を図 4 に示す。分光器の導入によって C-H rocking 由来の振動バンド 2 本を波長分解して観測することができた。比較のため FTIR で計測した透過スペクトルも図 4 に示す。2本の振動バンドが同じ波長位置で現れ、FEL パルス波長が正しく較正されていることが確認できた。

次に、IR165 色素をドープした PE 薄膜がレーザー加熱に用いる YAG パルスのエネルギーをどれだけ吸収するかを調べるため、YAG パルスのフルエンスを変えながらパルス透過率を測定した。結果を図 5 に示す。面白いことに、数 mJ/cm^2 から $375\text{mJ}/\text{cm}^2$ までフルエンスを増加させながら透過率を測定した時と、その後フルエンスを減少させながら透過率を測定した時ではヒステリシスが生じているこ

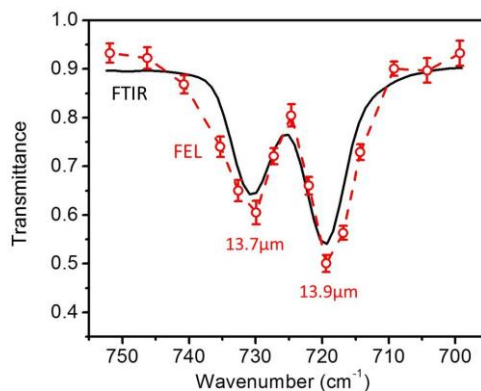


図 4. ポリエチレンの C-H rocking バンド. FTIR (実線) および FEL (破線) によって得られた吸収スペクトル.

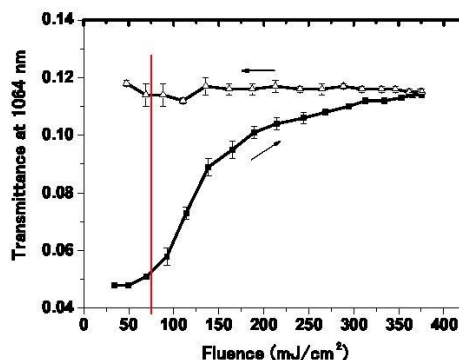


図 5. 1064nm における PE 薄膜透過率の YAG フルエンス依存性.

とがわかる。この原因として考えられるのは、全ての色素分子が YAG パルスに同一の反応をしているのではないという事である: 小さなフルエンスでおそらく熱分解によって反応しなくなる色素分子もあれば、 $375\text{mJ}/\text{cm}^2$ のフルエンスに耐えられる色素分子もある。また、一旦 $375\text{mJ}/\text{cm}^2$ のフルエンスに耐えられた色素分子は、その後フルエンスを減少させても全て生き残ることができる。この一見奇妙なヒステリシスは、全ての色素分子が孤立しているのではなく、一部凝集している色素分子もある、と考えれば理解することができる。

次にレーザー加熱用 YAG パルスを導入し、YAG パルスのフルエンスと FEL パルス波長を変化させた時の FEL 透過光強度の時間変化を図 6 (a)–6 (c) に示す。YAG パルスのフルエンスが十分で、かつ FEL パルス波長が構造敏感な振動バンド (730cm^{-1}) と共鳴である場合には、YAG パルスが照射された直後から FEL 透過光強度は増大する (図 6 (a))。これは YAG パルスの照射によって PE が加熱溶融し、その結果、結晶性→非晶性への構造変化が起こって吸収が減少したためと考えられる。しかし、YAG パルスのフルエンスが十分でない場合には PE 薄膜の溶融が起こらず、従って構造変化も起こらないので FEL 透過光強度の変化は見られない (図 6 (b))。また、YAG パルスのフルエンスが十分であっても FEL パルスが構造敏感な振動バンドと共鳴でない場

合には、YAG パルス照射後の FEL 透過光強度に変化は見られない(図 6(c))。すなわち、図 6 は我々が予想した通り、FEL 透過光強度の増大を観測するには YAG パルスのフルエンスが十分にあり、かつ、FEL 波長が構造敏感な振動モードと共鳴でなければならないことを示している。これらのことから、我々が観測したのは、確かに、加熱溶融に伴う PE の構造変化(結晶性→非晶性)であると結論付けることができる。

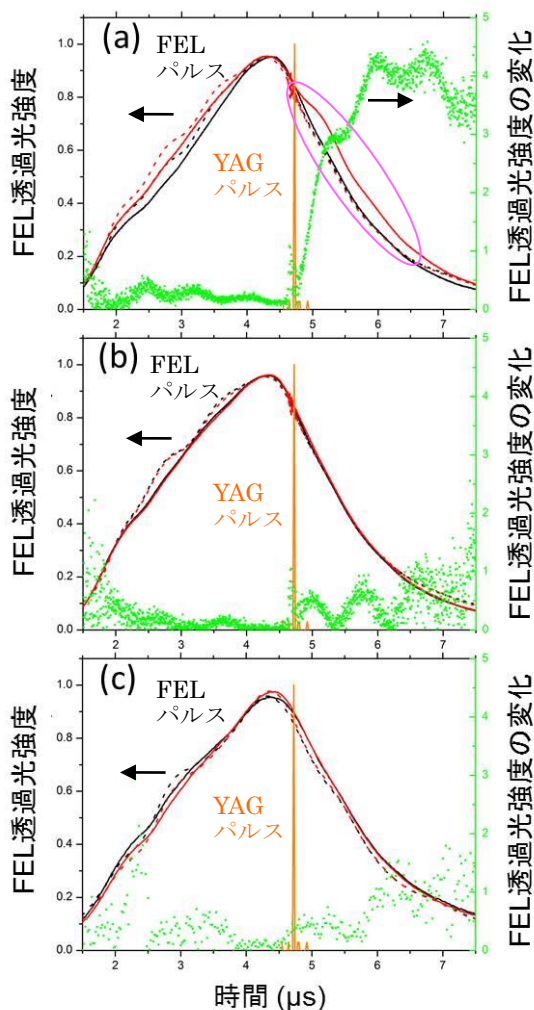


図 6. 薄膜加熱用 YAG パルス照射に伴う FEL パルス透過光強度の時間変化。(a) $\lambda=730\text{cm}^{-1}$, $F_{\text{YAG}}=390\text{mJ}/\text{cm}^2$, (b) $\lambda=730\text{cm}^{-1}$, $F_{\text{YAG}}=77\text{mJ}/\text{cm}^2$, (c) $\lambda=712\text{cm}^{-1}$, $F_{\text{YAG}}=390\text{mJ}/\text{cm}^2$. FEL 波長が吸収ピークに合わせてあり、かつ、YAG パルスのフルエンスが十分に高い時(a)のみ YAG パルス照射後に FEL 透過光強度が増大する。

4. 結論

本研究ではレーザー照射によって誘起される結晶性有

機薄膜の加熱溶融に伴う構造変化を時間分解透過分光法によって光学的に実時間観測することに世界で初めて成功した。用いたレーザー波長は中赤外であり、有機分子の構造敏感な振動モードに共鳴となるよう波長を調整して実験を行った。我々が観測した時間スケール(数マイクロ秒)では、加熱溶融に伴う構造変化、すなわち、結晶性→非晶性への変化を観測することはできたが⁷⁾、自然冷却に伴う非晶性→結晶性への構造変化は観測することができなかった。このことから、我々が用いたポリエチレン薄膜は膜厚わずか $2\mu\text{m}$ であるが、自然冷却には数マイクロ秒以上の時間を要すると考えられる。我々の最近の実験及び解析によると、自然冷却には数ミリ秒程度の時間がかかるという結果が出ている。これについては近い将来報告をしたい⁸⁾。

5. 将来展望

本研究では当初提案通り、パルスレーザー照射による瞬時の加熱溶融に伴う有機薄膜の構造変化(結晶性→非晶性)をその場で光学的に実時間観測することができた。しかし、自然冷却に伴う逆の構造変化(非晶性→結晶性)、すなわち再結晶化を観測することはまだできていない。これに関しては、YAG パルスと FEL パルスの時間遅延を数マイクロ秒から数ミリ秒まで拡大すれば解決することができるはずであるが、時間の都合上、そこまでの詳細な実験と解析をすることができなかった。今後は構造変化の全プロセス(結晶性→(加熱溶融)→非晶性→(自然冷却)→結晶性)を調べ、さらには電場の印加等を利用して結晶度や結晶配向制御を試みたい。また、レーザー加熱による有機薄膜の加熱溶融が起これば、薄膜表面にも何らかの形態変化が起こっても不思議はない。実際、本研究で用いたポリエチレン薄膜を熱アニールしたところ、薄膜の表面構造に変化が見られた⁹⁾。パルスレーザー照射によって加熱溶融する場合には、加熱はナノ秒の時間スケールでおこり、また、自然冷却もおそらくミリ秒という短い時間で起こっている。従って、熱アニールとレーザー加熱では、たとえ最高到達温度が同じでも、加熱冷却に要する時間スケールが全く違うため、表面構造にも大きな違いが現れることも予想できる。今後は薄膜表面の形態変化についても詳しく調べていきたい。

最後に、有機薄膜のレーザープロセッシングについて、本研究を通じて派生的に得た着想とその予備的な実験結果について述べたい。我々は、レーザー照射によって高分子マトリックス内に金属ナノ粒子をその場で生成できるのではないかと考えた。ここで詳細を述べることは差し控えるが、我々が考案したナノ複合膜の創成法は、従来から知られている化学還元法や電子ビーム還元法、熱還元法とは異なる、新しいナノ複合膜の創成法である。予備実験には既に成功したので、今後は新たなチャレンジとして、レーザーを用いたナノ複合膜のその場創成とその応用に関する研究にも力を入れていきたい。

謝 辞

本研究は天田財団の援助を得て行われた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) W. Uhlmann, A. Becker, C. Tarman, and F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* **45**, 390 (1991).
- 2) S. V. Shilov, H. Skupin, F. Kremer, T. Wittig, and R. Zentel, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1686 (1997).
- 3) R. G. Snyder, M. Maroncelli, H. L. Strauss, and V. M. Hallmark, *J. Phys. Chem.* **90**, 5623 (1986).
- 4) H. Hagemann, R. G. Snyder, A. J. Peacock, and L. Mandelkern, *Macromolecules* **22**, 3600 (1989).
- 5) S. Chen, I.-Y. Sandy Lee, W. A. Tolbert, X. Wen, and D. Dlott, *J. Phys. Chem.* **96**, 7178 (1992).
- 6) H. Ohgaki, T. Kii, K. Masuda, H. Zen, S. Sasaki, T. Shiiyama, R. Kinjo, K. Yoshikawa, T. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **47**, 8091 (2008).
- 7) E. Ageev, K. Mizobata, T. Nakajima, H. Zen, T. Kii, and H. Ohgaki, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 041904 (2015).
- 8) S. K. Maurya, K. Mizobata, T. Nakajima, H. Zen, T. Kii, and H. Ohgaki (unpublished)
- 9) Y. Uto, K. Mizobata, S. K. Maurya, T. Akiyama, and T. Nakajima, *Surf. Interface Anal.* (2016). DOI 10.1002/sia.6195