

## ■ レーザー駆動分子注入の研究 — 有機機能性分子のナノスケール導入 —

■ 岸本 牧, 後藤真宏, Hoblely, Jonathan, 福村裕史 ■

### Laser-Driven Molecular Implantation

— Nanoscale space-selective doping of functional organic molecules —

Maki KISHIMOTO, Masahiro GOTO, Jonathan Hoblely and Hiroshi FUKUMURA

Research Group for Laser Induced Molecular Implantation

Functional organic molecules can be space-selectively implanted into polymer films by pulsed laser irradiation. This method has been developed for fabricating nano- and micro-scale fluorescent patterns on polymer surfaces. Two approaches employing scanning probe microscopy and conventional optical microscopy have been demonstrated. The former used a glass pipette having aperture of 100 nm, doped with fluorescent organic molecules at the tip. The distance between the tip and a polymer surface was controlled by a piezo driver to within a few tens of nanometer. Then nanosecond pulsed laser light was guided into the pipette with a glass fiber producing a nano-jet of organic molecules that is ejected towards the polymer surface, resulting in disk-like implantation with a diameter of a few hundred nanometers. It was also demonstrated that a conventional microscope is useful to manufacture micro-scale patterns with functional organic molecules. This mechanism of the microscopic implantation is discussed based on experimental parameters affecting implantation size.

#### 1 はじめに

レーザーによる物質加工は、機械、自動車、電子機器の製造において広く用いられるようになってきている。これは、非接触加工であるので工具交換が不要の上、加工に伴う機械的振動が小さいこと、高速プロセスが可能であることなど技術的要因によるものであるが、柔軟材料の加工も可能であること、光を吸収するもののみが反応を引き起こすこと、パルスレーザーを用いるときには単位時間あたりの出力が大きいわりにエネルギー総量が小さく加工領域の空間選択性が高いことなど、従来の手法ではできなかったことを成し得る材料加工および処理技術としても定着しつつある。

現在のレーザー加工において最も関心を持たれてい

るのは、ナノスケールを視野に入れた微細化技術であろう。走査型トンネル顕微鏡などの他の技術を用いれば、現在では原子レベルの操作は可能であるが、高真空、極低温の条件下でのみ可能であり、現状での実用化は難しいと考えられる。一方、半導体産業においては、真空紫外域のパルスレーザーによって100ナノメートル程度の加工が現実のものとなりつつある。短波長、短パルスのレーザーと組み合わせて、どこまで小さい加工が可能となるかはひとつの挑戦と思われる。

一方、有機材料は軟らかく熱に弱いいため、レーザーを用いることによって加工が容易になったが、その機能性の高さの割には使用が限定されてきた。既に各種の半導体素子と同等の機能を持つ化合物、発光性、光エネルギーの収集と蓄積などの機能を持つ分子、分子

の形態を認識する機能を持ちセンサーとして働き得る分子など、多様な機能が知られているにも関わらず、これらを有効に生かした素子の開発は遅れている。この原因は、有機物質が常に溶媒を用いるなどの製造工程を必要とすること、材料としての加工法が確立していないことが一因であると考えられる。

このような背景のもと、本プロジェクトではレーザーを用いて有機分子を高分子表面の微小空間に選択的に配置する技術を開発するとともに、その基礎となるレーザー誘起物質移動現象の物理化学的理解を目標とした。

## 2 高分子薄膜上における有機分子クラスター注入と操作

有機分子を位置選択的にナノメートルオーダーの領域に配置する技術の実現を目的とした新しい極微小領域分子注入法の開発を試みた。図1に極微小領域分子注入装置の概略を示す。有機分子をマイクロピペット（開口径は100~1000nm）の先端内壁部に結晶化させたものを注入源として使用し（図2）、そこに光ファイバーで導かれたパルスレーザー光（パルス幅3 ns、波長420~700nm）を照射し、先端部の分子を光励起する。この時、用いる有機分子の吸収波長に合わせてレーザーの波長を選択する。被注入膜には代表的な高分子であるポリメチルメタクリレート（PMMA）を使用した。マイクロピペット先端と被注入膜の距離は、走査型プローブ顕微鏡で使用されているシェアフォース

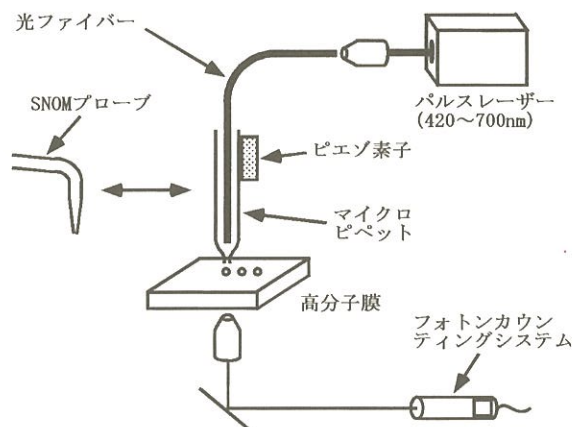


図1 極微小分子注入装置の概略図

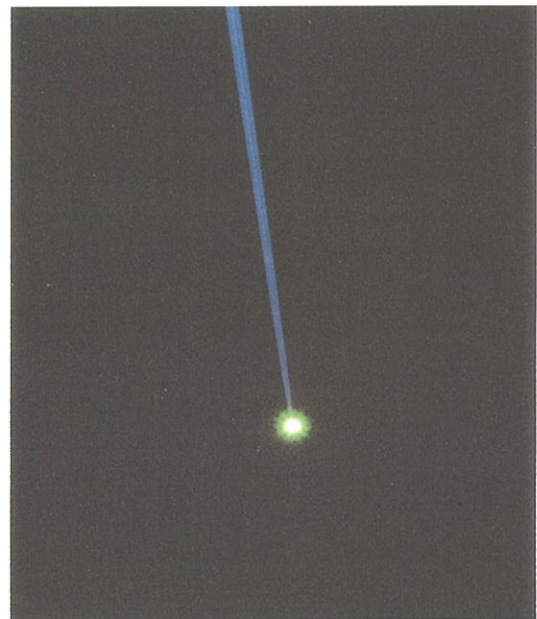


図2 ジシアノアントラセン分子が装填されたマイクロピペットの蛍光顕微鏡写真

検出法を利用し、その間隔を約35nmにした状態で注入を行った。さらに、被注入膜上のピペットの位置は、ピエゾ素子またはメカニカルステージを使用して移動することができ、分子注入位置の制御をすることができる。

次にクマリン545分子の注入例を示す。注入条件は、波長500nm、パルス幅3 ns、レーザー総エネルギー190~270  $\mu$  J/pulseである。ピペットの先端開口径は100nmのものを使用した。図3は被注入高分子膜の蛍光顕微鏡写真である。中央部にクマリン545分子からの蛍光スポットが見える。注入部位の表面形態を明らかにするために、合わせて近接場光学顕微鏡（SNOM）観察を行った（図4）。トポグラフィーの測定結果（図5）から、分子注入領域では表面が隆起することが明らかになった。クマリン545分子の注入量が少ない場

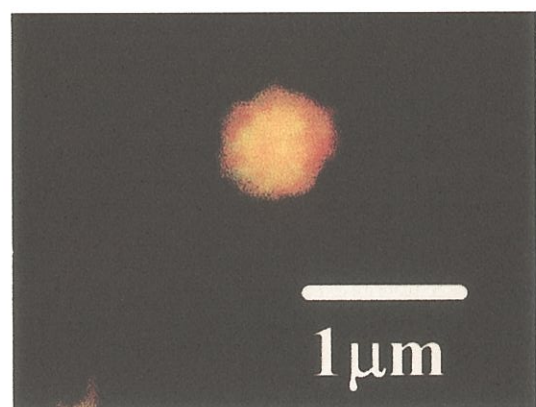


図3 被注入膜の蛍光顕微鏡写真

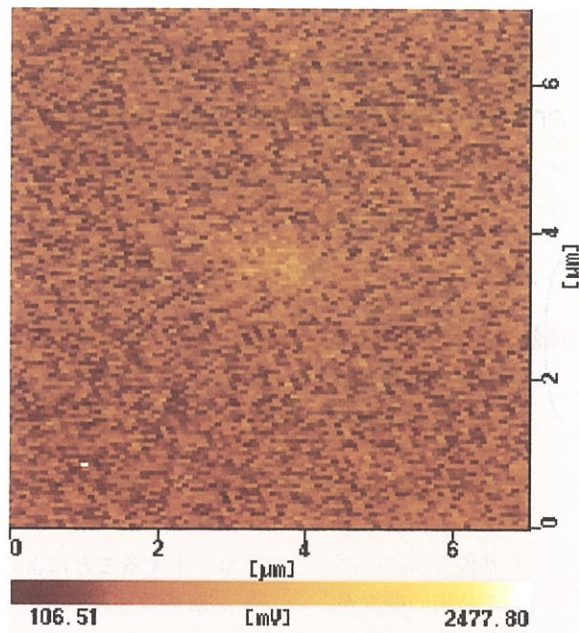


図4 クマリン545分子のSNOMイメージ

合、隆起部の最大高は約50nmである。また、注入量が多い場合、それは高さ800nmにもおよび、マイクロピペットを囲むように膨らむ。このように高分子表面の隆起の仕方の違いは注入された分子の量に依存し、励起された分子が高分子表面に入射した時、格子振動を介して周りの高分子にエネルギーを授与するが、そのエネルギー量の相違が高分子の体積膨張に影響し、表面隆起形態の違いとなって現れると考えることができる。さらに、ピペットを移動させ複数回注入を行うことにより、有機分子クラスターのパターンを高分子薄膜上に作製することができた<sup>1,2)</sup>。

このように有機分子をレーザー光で励起し、マイクロピペット先端のナノメートルスケールオーダーの開口から射出することにより、極微小領域に位置選択的に有機分子を注入することに成功した。本手法は、将来、有機分子を利用したデバイス作製のための新しいアプローチ方法の1つになるであろう。

### 3 顕微鏡下における固体ポリマー中への分子注入

次世代デバイスとして注目されている機能性有機分

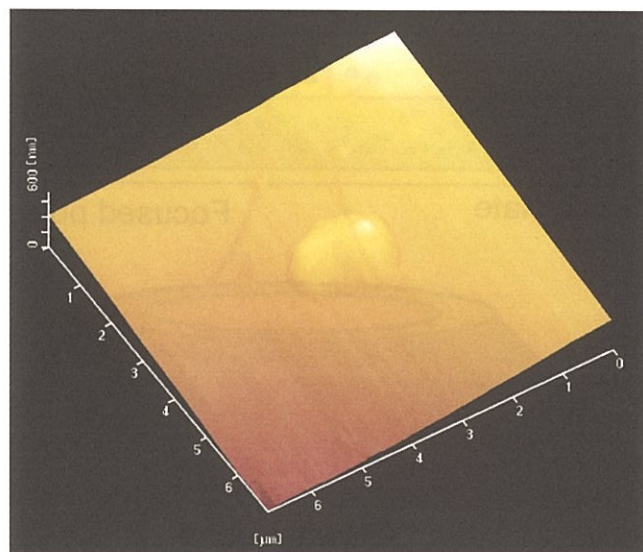


図5 クマリン545分子のトポグラフィーイメージ 3Dトポグラフィー像



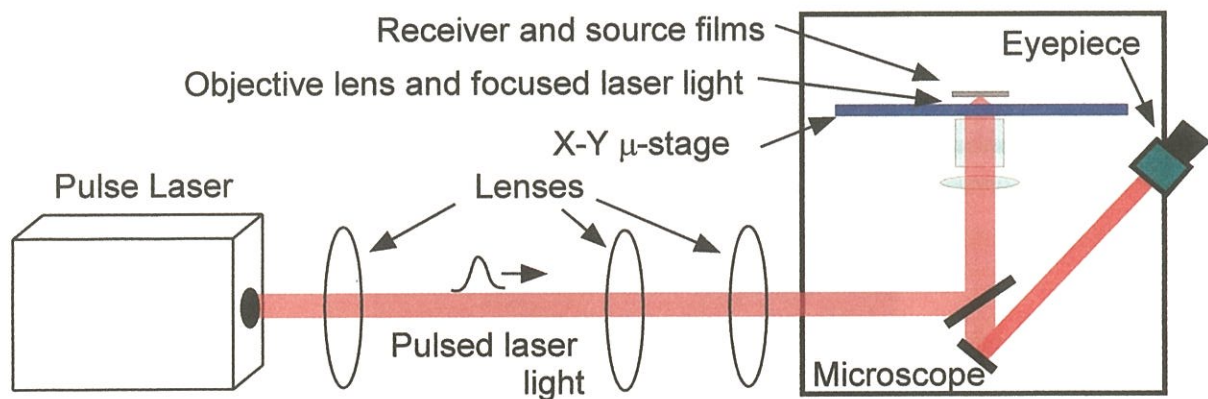


図6 倒立型顕微鏡を用いた分子注入実験システム

子素子の作製には、機能性有機分子を基板上的の任意の位置にミクロン・ナノサイズで配置する技術の確立が必要である。そこでレーザー光照射によって有機分子が非破壊的に高分子マトリックス中を移動する現象に注目した<sup>3-10)</sup>。まず倒立型顕微鏡と集光レンズを組み合わせて作製した微小領域分子注入システムにナノ秒パルスレーザー光（波長:355nm, パルス幅:3 ns）を導入し（図6）、パルスレーザー光を $1\ \mu\text{m}$   $\phi$ サイズ以下に集光してターゲットに照射する。ターゲットは、図7に示すように、機能性有機分子がドーパされたポリエチルメタクリレート（PEMA）やPMMAのソースフィルムと、分子注入基板であるレシーバーフィルムの2つから構成される。これらのフィルムは、厚さ約 $150\ \mu\text{m}$ のガラスプレート上に、PMMAなどをスピ

ンコートすることにより、表面が清浄・平滑な厚さ約 $2\ \mu\text{m}$ のフィルムとして作製される。これら2つのフィルムが合わさってできているターゲットを、 $\mu\text{m}$ 精度で位置制御可能なX-Y  $\mu\text{m}$ ステージの上に設置し、ステージ位置をコントロールする事によって、特定の位置にある機能性有機分子を位置選択的にソースフィルムからレシーバーフィルムに注入することが可能となる。

まず、注入する有機分子としてクマリン545という蛍光色素を使った分子注入実験を行い、最小4ミクロン $\phi$ の微小スポット領域に蛍光色素を注入することに成功した（図8）。さらに様々な分子注入条件で実験を行い、この分子注入現象がアブレーションによるものであること、そして最小注入スポットサイズがソース

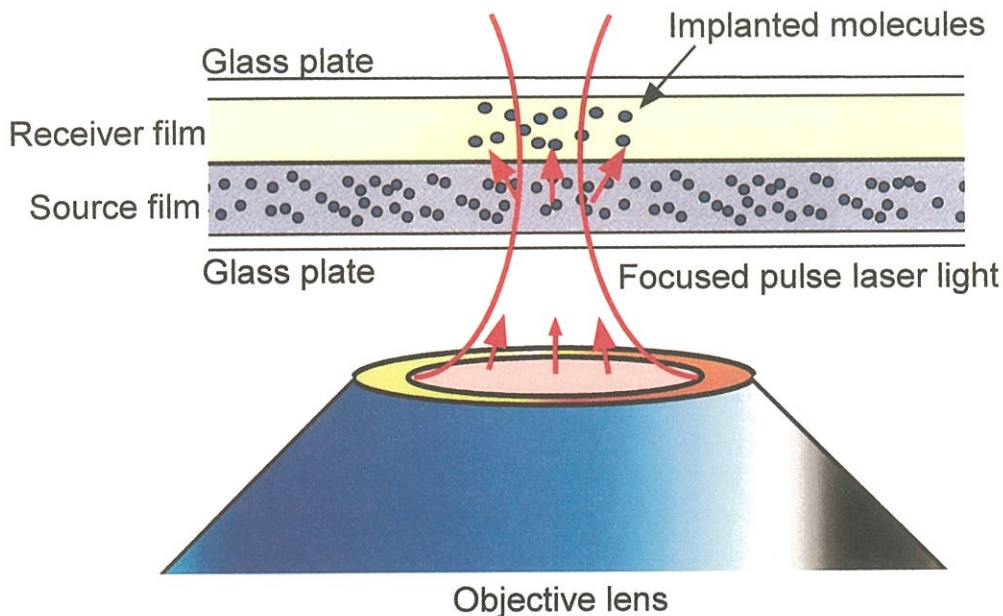


図7 ターゲット構造とパルスレーザー光による分子注入

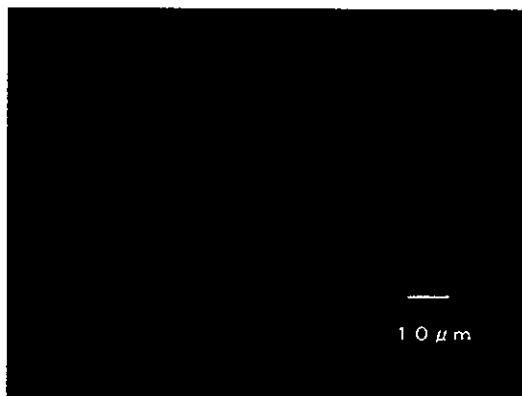


図8 実験で得られた最小注入スポット

フィルム材料のガラス転移温度に依存することを発見し、低いガラス転移温度を持つソースフィルムを使うことによりナノオーダーサイズ領域への機能性有機分子注入の可能性を示すことが出来た。また、 $\mu\text{m}$  ステージ位置を外部から制御することによって任意の位置に蛍光色素を注入して有機分子の二次元配置が可能であることを実証し(図9)、新しい機能性有機分子デバイスの作製に関する基礎技術を確立する事が出来た<sup>11)</sup>。

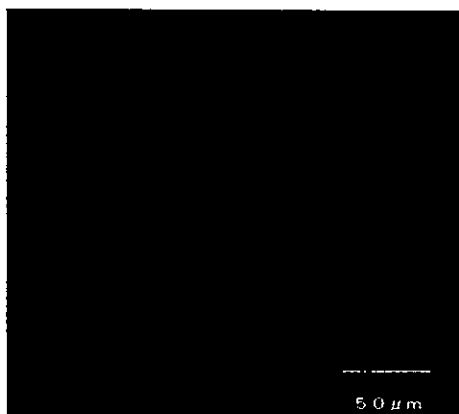


図9 蛍光色素注入スポットで描いた $\mu$ サイズ十字架の蛍光色

#### 4 まとめ

本研究によって、さまざまな機能性分子が未分解のままサブ・マイクロメートル領域に固定可能であることが示された。手法は簡便であり空気中でも行えるので、各種の半導体素子、光演算素子を誘起物質のみでつくる試み、表示素子、センサーなどへの応用の道が切り開かれたものと考えている。

また本研究の内容は、応用物理学、材料科学、物理化学などの分野の国際的雑誌に発表された。さらに、この研究内容に関して IUPAC (国際純正応用化学連

合) 光化学部会, ICP (国際光化学討論会), CLEO/EUROPE (欧州レーザー電子光学会議) などからも招待講演の依頼を受けた。現在, 国際的に評価の高い欧州の化学物理および物理化学関連の雑誌 CHEMPHYSICHEM 誌からも総説執筆の依頼を受けている。グループリーダーには日本光化学協会から「有機固体・表面のレーザー光化学」に関する業績に対して2000年度光化学協会賞が授与されるなど, 高い評価が得られている。

#### 参考文献

- 1) M. Goto, J. Hobley, S. Kawanishi and H. Fukumura, *Applied Physics A*, 69(1999)S257.
- 2) M. Goto, S. Kawanishi and H. Fukumura, *Applied Surface Science*, 154-155(2000)701.
- 3) H. Fukumura, H. Kohji, Y. Nagasawa, H. Masuhara, *J. Am. Chem. Soc.* 116(1994)10304.
- 4) K. Saitow, N. Ichinose, S. Kawanishi, H. Fukumura, *Chem. Phys. Lett.*, 291(1998)433.
- 5) D.M. Karnakis, M. Goto, N. Ichinose, S. Kawanishi, H. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.73(10), (1998)1439.
- 6) D.M. Karnakis, T. Lippert, N. Ichinose, S. Kawanishi, H. Fukumura, *Appl. Surf. Sci.*, 127-129(1998)781.
- 7) M. Goto, N. Ichinose, S. Kawanishi, H. Fukumura, *Appl. Surf. Sci.*, 138-139(1999)471.
- 8) J. Hobley, M. Goto, M. Kishimoto, H. Fukumura, H. Uji-I, and M. Irie, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 345(2000)299.
- 9) J. Hobley, H. Fukumura, M. Goto, *Appl. Phys.*, A, 69,(1999)S945.
- 10) T. Lippert, T. Gerber, A. Wokaun, D.J. Funk, H. Fukumura, M. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, 75(7), (1999)1018.
- 11) M. Kishimoto, J. Hobley, M. Goto, and H. Fukumura, accepted in *Advanced Materials*.(2001).