

■パルスレーザー照射による 有機分子の高分子固体内移動

レーザー駆動分子注入グループ

■福 村 裕 史 ■

Laser-Induced Transfer of Organic Molecules in Polymer Solids

Hiroshi FUKUMURA

Research Group for Laser-Driven Molecular Implantation

Research progress in implanting organic molecules into polymer surfaces with laser irradiation has been reviewed. Characteristics of laser-induced photo-thermal processes are described. On the basis of the photo-thermal processes, temporal changes of temperature and molecular concentration profiles in polymer solids are simulated. Some interesting experimental results on the implantation are introduced and discussed from both the mechanistic and application view points.

1. はじめに

レーザー技術の進歩とともに、基礎研究から実用に至るまで、さまざまな分野においてレーザー光の特性が生かされるようになった。レーザー光と物質との相互作用において、とりわけ重要な特徴は、光エネルギーが短い時間内に集中したパルス光出力であることである。このため、通常の光による合成・加工・分離などとは異なる結果が得られ、注目を集めるようになった。実用化は著しい勢いで進んでいるが、原子・分子レベルにおけるメカニズムなど基礎的なことは良くわかっていない。

最近、パルスレーザー光を用いて、分解しやすいと従来考えられていた有機分子を未分解のまま高分子表面層に注入できることが示された¹⁾。図1に示すように、有機分子を含む高分子フィルム（ソースフィルム）の上にレーザー光を吸収しない別の高分子フィルム（ターゲットフィルム）を重ね合わせ、その背面からパルスレーザーを照射すると、適当な条件では有機分子のみがターゲットフィルムの表面層に移動する。

これはレーザーによって駆動される物質移動と考えられるが、そのメカニズムは未解明である上、応用も検討されていない。この現象の研究をさらに推し進めるため、本研究グループは平成8年4月よりスタートした。

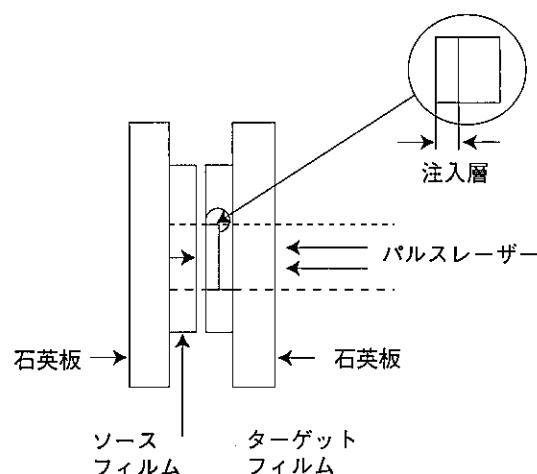


図1 レーザー駆動分子注入の概念図

具体的に本研究の目指すところは、以下の3点に集約される。

- 1) 現象のさらなる理解：どのような構造・物性を持った有機分子と高分子の組み合わせが適しているのか調べるとともに、メカニズムの解明を行う。
- 2) 微小領域への挑戦：走査型プローブ顕微鏡の技術と組み合わせ、光の波長よりも小さい空間へ有機分子の注入を試みる。
- 3) デバイス等への応用：空間選択的物質移動を応用し、光エレクトロニクス、センサー等のデバイスへの展開の可能性を探る。
1) については、メカニズム解明の立場から、レーザーパルス照射時のソースフィルムの形態変化を干渉画像法を用いて調べてきており、光熱的プロセスが支配的であると考えている。本稿ではこの光熱的プロセスの特徴と、これに基づいて得られた計算機シミュレーションの結果を紹介する。また幾つかの分子系について得られている興味深い実験結果についても記す。
2) については、まだ装置の検討を行っている段階である。3) については、光照射により可逆的に色の変化する分子がレーザー駆動注入できることが示された。この最近の成果を紹介し、デバイス応用への可能性について述べたい。

2. パルスレーザーによる光熱的過程

光熱的過程というと、ガスバーナーや半田ごて等で加熱するのと結局同じではないか、といった質問をよく受ける。パルスレーザー励起の場合の特徴は以下の通りである。1) 温度上昇に要する時間が大変短く、アブレーションの起こる場合には10 nsの間に1000 K程度まで上昇する。この温度上昇の速さは1000億度/秒に相当し、如何に凄まじいことが物体内で起こるのか想像できよう。2) 初期温度分布がランベルト・ペール則で決まるので、波長によっては数10 nmのごく表面のみが1000 K程度に上昇する。極表面層の固体の分解・昇華が速ければ、深い層は熱伝導による損傷を受けない。3) 物体に吸収される総エネルギー量は大変小さく、高分子のアブレーションの場合には、通常は1 J/cm²程度である。したがって、バルク全体の温度上昇は極めて小さい。このことも、熱損傷が顕著に表れない原因であろう。以上のように、パルスレーザー励起の場合には、たとえ光熱的過程によっても通常加熱とは異なった結果が得られることが予想される。以下に本研究グループによって得られた光熱過程の特徴を記す。

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)にレーザー光

を吸収する芳香族分子をドープして厚さ数マイクロメートルのフィルムをつくり、波長248 nm、パルス幅30 nsのレーザー光を照射すると、アブレーションに先だって数100 nmオーダーの表面膨張が見られる²⁾。この表面膨張はアブレーションが起らぬ程度の弱い照射光強度の時にも起こり、その復元時間は高分子フィルムの基板の熱伝導度に強く依存する。したがって、この過渡的膨張は光熱過程に起因するものと考えられている。このように、レーザー照射による過渡的温度上昇は、体積をはじめとしてさまざまの物性を瞬時にジャンプさせているものと考えられる。

銅フタロシアニン誘導体の凝集フィルムに波長351 nm、パルス幅30 nsのレーザー光を照射すると、極めて早い光熱転換が起こり、分子は分解せずにクラスター状で飛散することが明らかとなった³⁾。この分子の光吸収係数は十分に大きく、アブレーション時には試料表面温度が1500 K程度になっているものと考えられる。したがって、このような分子凝集フィルムを、レーザー駆動分子注入用のソースフィルムとして用いることも可能であることが示された。

3. 高分子固体内分子拡散のシミュレーション

レーザー照射によって瞬間に表面温度が上昇すれば、高分子内の物質拡散は早くなると考えられる。実験によれば拡散の温度依存性は、活性化エネルギーを要するアレニウス型によって近似される⁴⁾。この活性化エネルギーは、高分子鎖のセグメントが運動することによって、分子を通過させるのに必要な空間配置を取るのに要するエネルギーと考えて良いであろう。このような熱的活性化による物質拡散を仮定すると、レーザー照射による物質移動のシミュレーションを行うことができる⁵⁾。

図2(a)に示すように、レーザー照射直後の温度分布はランベルト・ペールの式にしたがい、表面ほど熱い。発生した熱は、接触しているターゲットフィルム表面とソースフィルムの基板(石英)に熱伝導によって拡散していく。このとき、分子拡散の活性化エネルギーが80 kJ/molであると仮定すると、二つのフィルム界面の温度は十分に高いので、ソース側からターゲット側に拡散が起こることになる(図2(b))。シミュレーションによれば熱拡散特性時間($t_d = 0.25$ (フィルム膜厚)²(拡散係数)⁻¹)のわずか十分の一の時間内に、全注入量の70%以上の分子が既に移動していることになり、極めて早い過程であることがわかる。このモデルは、レーザー光強度を上げれば移動量が多くなること、高分子のガラス転移点が低くて拡散

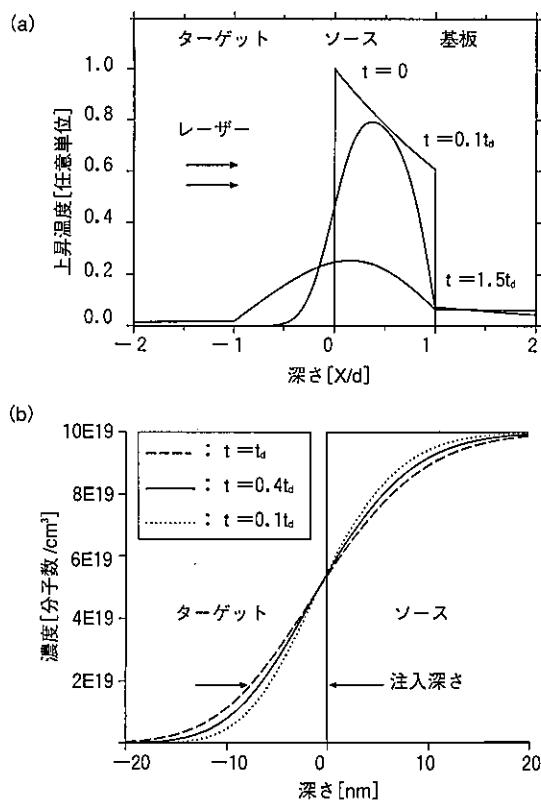


図2 热的活性化による拡散モデルに基づくシミュレーションの結果

(a) 温度分布の時間変化、(b) 濃度分布の時間変化 (最大上昇温度250k, フィルム膜厚100 nm, 拡散の活性化工エネルギー, 80 kJ/mol, $t_0=100 \text{ ns}$)

の起こりやすい高分子ほど移動量が多いこと、などの実験結果を説明できる。しかしながら、注入後のターゲットフィルム表面における有機分子の濃度は、元のソースフィルム濃度の半分を越えることはあり得ない。実験によれば、ターゲットフィルム表面に有機分子の凝集体が付着することがあり、これはシミュレーションによって説明できないように見える。また、注入量はソースフィルム基板の熱伝導度、フィルムの膜厚に依存するはずであるが、今までのところこれを支持する実験結果は得られていない。何か未知の因子があることは確かであり、今後の検討を要すると考えている。

4. マクロ系における実験例

この現象のメカニズムを解明するため、さまざまの系を用いて注入を試みている(スキーム1)。特に、移動する有機分子の構造との関連は大変重要である。ピレンはこれまでよく注入実験に用いられて来たが、

これにカルボン酸を含む酢酸基を置換した分子でもレーザー注入が起こることが明らかとなった⁶⁾。図3に示すように、蛍光スペクトルから分子が未分解のまま高分子表面に注入されたことがわかる。但し、注入量は元のピレンに比して1/20程度であり、得られる活性化工エネルギーはピレンのものよりも12 kJ/mol程度高い。分子容はほとんど同じであるから、ピレン酢酸-高分子間の水素結合様相互作用が、高分子内移動に関与しているものと考えられる。

金属を含む有機分子はデバイスへの応用ばかりでなく、さまざまな表面分析に適している。但し、高分子との相溶性が良くない場合にはソースフィルムの調製に工夫が必要。ソースフィルムとして亜鉛テトラポルフィリンとPMMAの混合圧縮ペレットを用いレーザー注入を試みたところ、未分解で亜鉛テトラポルフィリンが注入されることが吸収スペクトルにより確認された⁷⁾。この注入後試料の原子間力顕微鏡像を図4に示す。表面には塊状の盛り上がりが見られ、ポルフィリン化合物の付着したターゲットフィルム表面が融解し、ポルフィリン化合物を高分子内部に取り込んだように見える。これはポルフィリン化合物が、ソースフィルム中に一様に分散していない為に起こるものと推測される。現在、X線光電子分光法による表面分析を行っており、深さ方向の分布が解明されつつある。

微小領域への応用の際には、光熱過程のみならず光化学的に発生する気体の圧力を利用し、有機分子を高分子表面に打ち込む手法も有効と考えられる。これを確認するため、光化学的分解により瞬時に気体を発生するトリアゼン系の高分子にピレンを分散させたものをソースフィルムとして用い、レーザー注入実験を行った⁸⁾。この結果、適当なレーザー光強度の時には、気体中にさまざまな反応性ラジカル等が含まれると予想されるにも関わらず、未反応のピレンの注入が蛍光スペクトルより確認された。レーザー強度が強すぎると、発生した気体はフィルム間に隙間をつくって移動するため、注入量はむしろ減少する。光分解性高分子においても分解反応が発熱的であれば、発生する気体の温度は高く、接触するターゲット表面の温度を上昇させて高分子内部への拡散を容易にしているものと推測される。

5. デバイスへの応用をめざして

光によって可逆的に色が変化するホトクロミック分子をレーザー注入によって高分子フィルム表面に縞状に注入し、回折格子を作製すれば光による光の制御が可能になる。しかしながら、ホトクロミック分子は一

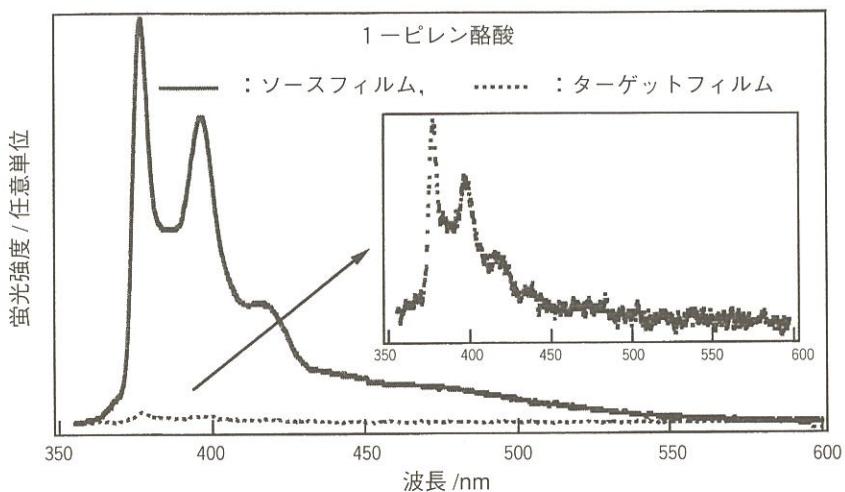


図3 1-ピレン酢酸の蛍光スペクトル
ソースフィルム中（実線）、レーザー注入後のターゲットフィルム中（点線）

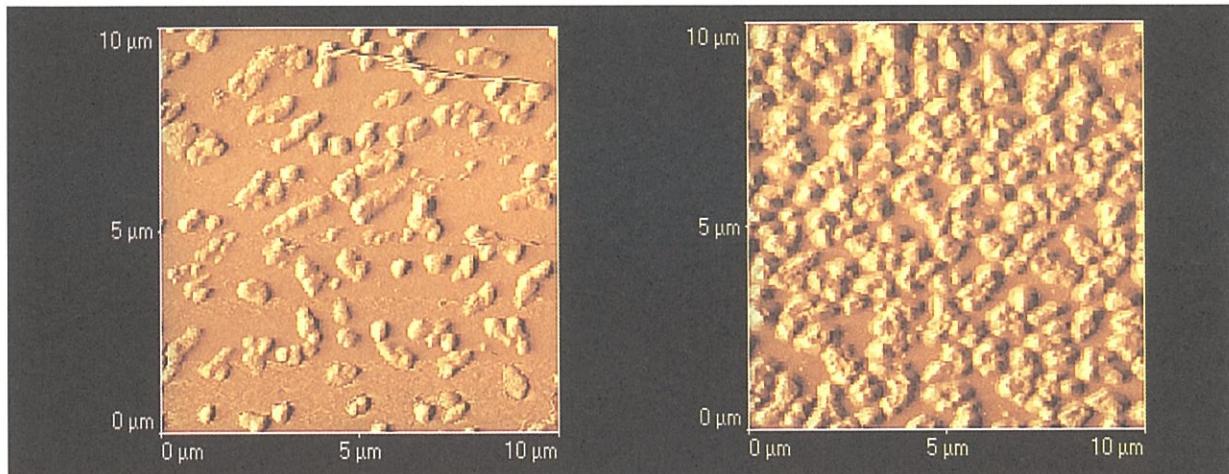


図4 原子間力問題顕微鏡による注入後表面の像
レーザー強度 150 mJ/cm^2 （左）、 210 mJ/cm^2 （右）（レーザー波長 248 nm , 1 Hz , 10回照射）

一般的に複雑な構造を有しており、強いパルスレーザー照射により分解してしまう可能性が高い。実際に、数種類の分子について試みた結果、分子注入後もターゲット表面において可逆的色変化の起こる分子を見出した⁹⁾。注入後の表面において紫外光と可視光の繰り返し照射により、蛍光強度が変化する様子を図5に示した。

この分子を用いて回折格子の作製を試みたが、回折効率の変化は数%程度に止まった。顕微鏡観察によれば縞状の注入パターンは明瞭であり、注入部の屈折率変化が大きいため、ホトクロミック分子の吸収スペクトルの変化による光強度の変化分が相対的に小さすぎるためであると考えられる。解決すべき課題は多いが、光スイッチ素子作製の可能性は開けたと考えている。

6. おわりに

メカニズムの解明さえ、まだまだ遠い道のりである。走査型プローブ顕微鏡、X線光電子分光などの表面分析的手法によって、注入後表面の様子がより詳細に明らかになりつつある。また、レーザー照射直後の表面温度を時間分解ラマン分光法などを用いて実時間測定をすれば、大きな進展が得られると考えている。これらの実験結果に基づいてメカニズムの見直しをする必要があるだろう。微小領域への展開は、今後の装置の組み立てによって進むものと期待している。

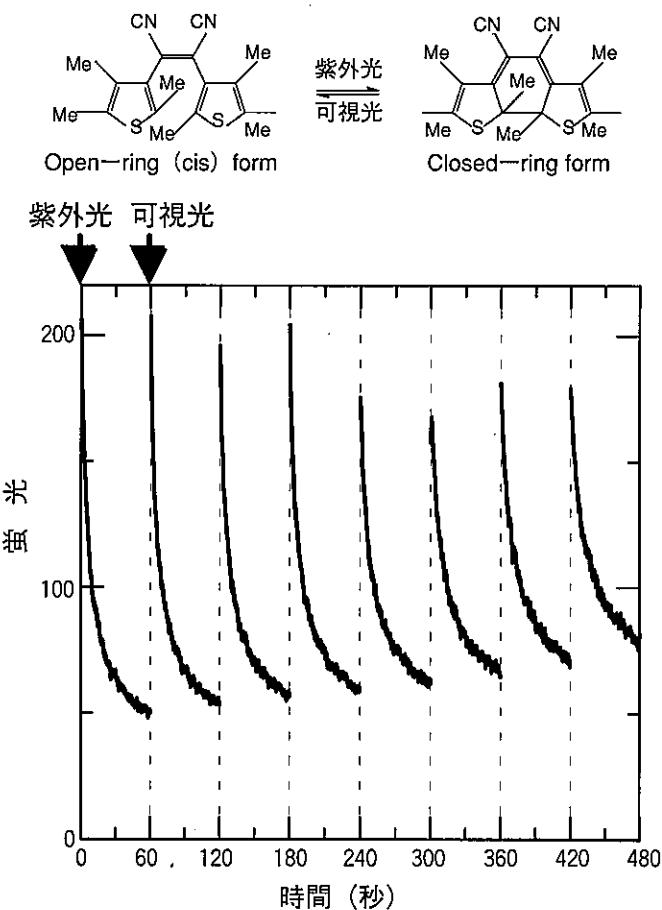


図5 レーザー分子注入後のホトクロミック分子の可逆的蛍光強度変化

紫外光(400 nm)照射60秒、可視光(500 nm)
照射5分の繰り返し、但し可視光照射時には時
間軸走査をしていない。

参考文献

- 1) H. Fukumura, Y. Kohji, K. Nagasawa, H. Masuhara : J. Am. Chem. Soc., 106 (1994) 10304.
- 2) 古谷浩志, 福村裕史, 増原宏: レーザー研究, 25(4) (1997) 288.
- 3) 細田昌宏, 古谷浩志, 福村裕史, 増原宏, 西井正信, 一ノ瀬暢之, 河西俊一: レーザー研究, 25(4) (1997) 306.
- 4) W. R. Vieth: Diffusion In and Through Polymers, (Hanser Verlag, Munich 1991).
- 5) D. M. Karnakis, N. Ichinose, S. Kawanishi, H. Fukumura : 光化学討論会講演要旨集(仙台, 1997)

p. 235.

- 6) K. Saitow, N. Ichinose, S. Kawanishi, H. Fukumura : Chem. Phys. Lett., submitted.
- 7) M. Goto, N. Ichinose, S. Kawanishi, H. Fukumura : in preparation.
- 8) D. M. Karnakis, T. Lippert, N. Ichinose, S. Kawanishi, H. Fukumura : Appl. Surf. Sci., in print.
- 9) H. Fukumura, H. Uji-i, H. Banjo, H. Masuhara, D. M. Karnakis, N. Ichinose, S. Kawanishi, K. Uchida, M. Irie : Appl. Surf. Sci., in print.