光近接場を利用した高分子表面のレリーフ構造

アゾポリマーの光照射により誘起される変形の機能を近接場光との相互作用の観点から検討し、回折限界以下のレリーフ構造を表面上に作製可能であることを示した。また、その変形機構についてアゾポリマー表面と近接場光を発生している誘電体近傍の電場強度分布との関連で論じ、放射圧による変形の可能性を示した。

渡 辺 修
井 川 泰 爾

1. はじめに

光を用いた加工あるいは記録ではその回折限界からせいぜい照射波長の半分程度までのサイズがその限界となる。加工サイズを微細にするため紫外、真空紫外光といった短波長光源の利用、あるいは材料の非線形応答を利用した超解像技術の利用など多くの努力がなされている。一方、回折限界とは無関係に利用が可能な近接場光によっても、より微細な加工、光記録は可能であり、すでにいくつかのアプローチが始まっている¹⁾。とくに近接場光顕微鏡に使用するハイスループットのファイバースコープの開発により近接場光の効率的な利用が実証され、より現実的な技術として期待が高まっている²⁾。

近接場光は微小物体あるいは微小開口に光を照射したときに伝播成分とは別に、物体あるいは開口周辺に生じている光電場であり、その広がり物体あるいは開口周辺とほぼ同程度の大きさとなる。したがって、微小な物体あるいは開口を用いることにより、その大きさに応じた回折限界以下の光源としての利用が可能となる。高分子材料の観点から近接場光の利用を考えると、表面近傍での光による挙動の理解が重要となる。

光に应答する高分子の中でとくにアゾ色素を構造中に含んだアゾポリマーは単なる光異性化にとどまらず分子配向などの応答特性の多様性により基礎から応用へと広範囲に研究されている³⁾。とくに、光照射により表面が変形する

現象が2つのグループから^{4), 5)}同時に発表されてから、その挙動のユニークさに注目が集まっている。筆者らは、このアゾポリマーの変形挙動を近接場光との相互作用といった点から着目し、微小球をアゾポリマー表面に接触させた状態で光照射することにより、表面へ100 nm以下の微細なパターンニングが可能であることを見いだした。アゾポリマー表面上の微小球が光照射によりその形態を微小球周辺に生じた近接場光により認識された結果と考えている。本報では近接場光を利用したアゾポリマー表面のレリーフ形成についてこれまで筆者らのグループで行われた内容を中心に概説しその将来を展望する。

2. レリーフ構造形成

2.1 配列微小球によるパターンニング^{6), 7)}

ポリスチレン、シリカをはじめとした各種微粒子は簡単に入手することができ、直径もそろっているため自己配列により規則正しく並べることが可能である。この微粒子に光照射を行い、微粒子周辺に発生した近接場光による加工を試みた。図1に本報で紹介する各種アゾ化合物の化学構造をまとめた。アゾポリマー1(吸収極大475 nm, T_g (ガラス転移点)145°C)を用いて、図2に示したような手順でパターンニングを行った。ガラス基板上に厚さ0.5 μm 程度にスピンコート法で1を薄膜化した。薄膜表面をあらかじめ原子間力顕微鏡(AFM)で観察したところ、ほぼ平滑

WATANABE, Osamu (左)

(株)豊田中央研究所フロンティア研究部門第9グループ(480-1192 愛知県長久手町)・リーダー、工学博士。1984年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程修了。専門は有機光機能性材料。

IKAWA, Taiji (右)

(同上)・研究員。1994年京都大学大学院工学研究科高分子化学修士課程修了。専門は高分子化学、光化学。

Relief Structure on a Polymer Surface by Means of Optical Nearfield

図1 各種アゾポリマー (1~4) とアゾ含有ゾルゲル原料 (5, 6) の化学構造

図2 配列微小球によるパターニングのプロセス

で構造はあらかじめ形成されていないことを確認した。次にポリスチレン微小球の懸濁液をアゾポリマー表面上に滴下した後、端より吸い上げることで単層配列構造を得た。つづいて波長 488 nm の Ar レーザーの青色光を側方より照射した。照射後、水洗で、必要に応じてベンゼン中に浸漬して微小球を取り除いた後、得られたサンプル表面を AFM で観察した。

図3は得られた表面の AFM 像である。微小球の直径が 1,000, 500, 100 nm では、六方の配列構造をそのまま凹みとしてアゾポリマー上に転写・加工できていることがわかる。28 nm では構造に乱れはあるものの凹みとして転写・加工できている様子がわかる。微小球が残存した試料で走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、微小球のポリマー表面への接触点を底とする凹み構造であることがいずれの微小球のサイズにおいても確認された。100, 28 nm いずれも照射光の回折限界以下の大きさであり、微小球周辺の近接場光による変形が示唆される。

図3 各種大きさのポリスチレン微小球を用いた場合アゾポリマー表面に凹みとして形成された微小球配列構造の AFM 像

2.2 ファイバープローブによる加工⁸⁾

このような近接場光を利用した加工プロセスでは、必ずしも近接場光を生じる物体と接触する必要はなく、実用上からはむしろ非接触であることが望ましいことが多い。近接場光顕微鏡用のプローブとして開発された先端を細くした光ファイバーを金属で被覆し先端部分に微小開口をあけたプローブを用いて加工実験を試みた。アゾポリマー 2 (吸収極大 470 nm, $T_g=147^\circ\text{C}$) を用いて同様にガラス基板上に薄膜化した試料を用い、図 4a に示した光学系で波長 488nm のレーザー光をファイバーに導入しプローブ先端 (図 4b) に近接場光を発生させ加工を試みた。距離制御はシェアフォース AFM 制御で近接場光顕微鏡 (OMICRON 社製 TwinSNOM) を用いて行った。プロー

図4 ファイバープローブによる加工
a. 用いた光学系, b. ファイバープローブ先端 SEM 像, c. 加工後の表面 AFM 像

ブの開口径は 100 nm で、プローブ-表面間の距離は 2 nm になるように制御し、1 パルスごとに位置を変えて加工記録した。図 4c に表面変形した構造を示す。ほぼ 100 nm 程度の大きさの加工が位置を制御して可能であることを示している。プローブ先端と表面の距離を変化 (2~50 nm) して加工したところ距離を離すに従って加工深さは浅くなった。この結果はプローブ先端の近接場光の光強度に依存して変形が生じていることを示すものである。高効率のプローブを用いると高速にも加工することが可能となり、現在 50 ns までの高速加工を確認している。

3. アゾポリマーの光応答

前述のアゾポリマーを用いた光照射による表面変形に関していくつかの変形メカニズムが提案されている⁹⁾。近接場光を利用した変形ではどのようなメカニズムで生じているのだろうか？ これまでの検討結果を中心に以下に述べる。

3.1 光異性化

図 5 にアゾポリマー 1 を用いたときの微小球を用いた変形における照射波長依存性を示した。吸収極大でもっとも効率的な変形が生じ、光吸収による異性化が近接場光を利用する場合でも重要であることがわかる。プローブを用いた実験でも同様の波長依存性を確認した。一方、吸収極大位置がほぼ同じ (吸収極大 474 nm, $T_g = 134^\circ\text{C}$) であるアゾポリマー 3 を合成し、同様の実験を行った。変形は生じるものの、その深さは 1 に比較するとかなり浅く (1/10 以下) になった¹⁰⁾。

図5 a. アゾポリマー 1 の吸収スペクトルと光照射した波長位置; b. 変形深さの波長依存性 (500 nm の微小球を用いた場合)

図6 アゾ色素の光誘起配向の概念図

この変形効率の違いはアゾポリマーの光異性化の挙動に強く関係している。光異性化の挙動は偏光照射による吸収特性変化で確認することができる。1 に偏光照射を行うと図 6 に示すようなアゾ色素部分が配向して吸収異方性が生じるいわゆる光誘起配向を起こすことはよく知られている。これは 1 のような分子内電荷移動型アゾ色素は熱的に不安定で、光照射中にトランスからシスへ異性化後、すぐにトランスへ熱異性化で戻る異性化を繰返す現象により説明される。一方、3 のシス状態は 1 に比べるとかなり安定で異性化の繰返し現象は生じていないことを吸収スペクトルの変化から確認した。すなわち、光照射中の異性化の繰返しが変形を効率的に生じるためのポイントであることがわかる。このようにして光異性化による内部ひずみ、あるいは異性化の繰返しによる可塑化が生じ、ポリマーが動きやすくなることが重要と考えられる。また、表面変形を考える上で表面での T_g の低下¹¹⁾ も考慮すべき重要な因子と考えられる。

3.2 表面変形

それでは、実際に微小球の配列構造をそのまま転写する力は何であろうか？ 筆者らは微小球近傍の近接場光の電場強度計算を行い変形メカニズムを推定した¹²⁾。図 7 は 500 nm と 100 nm の微小球での計算結果と変形部分を模

図7 微小球近傍の電場強度分布，変形部分と微小球に働く力の模式図

式的に重ね合わせて示したものである。回折限界以下の直径の微小球では側方部の光強度が強く，それ以上の微小球ではポリマー表面との接触部分の強度が強くなる。変形部分は単純に光強度の分布とは対応していないことがわかる。また，模式図から明らかなように微小球の表面に沿った変形でないことも明らかである。変形の光照射時間依存性を評価したところ，照射時間とともに深さが増大する一方で，直径の時間変化はわずかであった。すなわち照射初期からはほぼ同じ直径で深さが深くなっていく変化である。この変形の形の現象から表面張力あるいは沈降による変形だけでは単純に説明できない。

アゾポリマーの変形の研究は前述したように干渉露光による変形に端を発しており，このメカニズムについて多くの研究者から提案がなされておりまだ決着がついたとは言えないのが現状である。その中で，偏光ホログラムに対する挙動をうまく説明できるものとして光の勾配力が提案されている¹³⁾。上述の実験結果を踏まえて，筆者らは微小球近傍での3次元的な勾配力とさらにアゾポリマーへの吸収による散乱力を含めた光の放射圧による変形の機構を考えると微小球近傍での変形現象がうまく説明できると考えた。光電場の中で誘電体にはその電場勾配に依存した勾配力と光強度に依存した散乱力を合わせたいわゆる放射圧が働く。図7に示したように微小球の大きさが変わると微小球近傍の近接場の電場強度分布は大きく変化し，またその強度の絶対値も大きく変化する。したがってアゾポリマーへの勾配力，散乱力の大きさも微小球の大きさに依存して大きく変化する。その大きさを見積もって図7中に矢印でその力の働く方向とともに示した。図中下向きが散乱力で上向きが勾配力である。100 nm 微小球のときは勾配力のほうが大きく，したがってアゾポリマーは上方に移動，逆に500 nm 微小球のときは散乱力が大きく，したがってアゾポリマーは下方に移動するという描像を描くことができる。もちろんほかにもいくつかの変形要因がからみ合っていると思われるが，この描像により定性的には解釈可能と考えている。

3.3 化学構造依存性

光近接場を利用したレリーフ構造の形成ではこれらのアゾ色素の構造をわずかに変えたり，主鎖骨格の構造を変え

ることによりその変形効率が大きく変わる。アゾポリマー1では，アゾ色素のベンゼン環にメチル基を導入することにより変形効率が低下した¹⁴⁾。アゾポリマー4は側鎖にバルキーなシリル基を導入したものでその量が減少するにつれ T_g が低下する。1:1 共重合体では，変形が容易になり室内で微小球を配列，放置しておくだけで変形を誘起することができるようになる¹⁵⁾。

また，ポリマーだけでなく，5あるいは6のような原料を用いて，ゾルゲル法により作製した有機-無機ハイブリッドでも，表面硬度が高くなるにもかかわらずレリーフ構造を作製することが可能である¹⁶⁾。このように，構造を変化させることにより変形挙動，機械的あるいは熱的特性を変えることができるので，応用面からは適切な材料選択が可能となる。

4. 今後の展望

近接場光を利用したアゾポリマー表面へのレリーフ形成について筆者らの研究を中心に報告した。近接場光の利用は光の回折限界を超える新しい手法として産業上期待が高い。また物質近傍でのポリマー表面との相互作用の観点から今後さらに新しい現象発見の期待ももてる。一方，アゾポリマーでは可逆的な物質移動による加工でそのプロセスが室温で簡単であるところに特色がある。これらの特徴を活かしてさらに新しい領域が広がることを期待している。

文 献

- 1) 渡辺 修: 光学, **31**, 745 (2002)
- 2) T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2612 (1996)
- 3) a) 市村國宏, 関 隆広: 表面, **35**, 63 (1997)
b) 池田富樹: 液晶, **2**, 257 (1998)
- 4) P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn: *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995)
- 5) D. Y. Kim, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy: *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995)
- 6) Y. Kawata, C. Egami, O. Nakamura, O. Sugihara, N. Okamoto, M. Tsuchimori, O. Watanabe: *Opt. Commun.*, **161**, 6 (1999)
- 7) M. Hasegawa, T. Ikawa, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Y. Kawata: *Macromolecules*, **34**, 7471 (2001)
- 8) T. Ikawa, C.-D. Keum, H. Takagi, M. Tsuchimori, O. Watanabe, W. Mori, M. Harada, M. Tawata, H. Shimoyama: *IEICE, E85-C*, 1287 (2002)
- 9) 福田隆史: *OplusE*, **24**, 287 (2002)
- 10) C.-D. Keum, T. Ikawa, M. Tsuchimori, O. Watanabe: *Macromolecules*, **36**, 4916 (2003)
- 11) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara: *Macromolecules*, **30**, 280 (1997)
- 12) T. Ikawa, T. Mitsuoka, M. Hasegawa, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Y. Kawata: *Phys. Rev. B*, **64**, 195408 (2001)
- 13) J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D.-Y. Kim, T. S. Lee, S. Tripathy: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2096 (1998)
- 14) M. Hasegawa, T. Ikawa, M. Tsuchimori, O. Watanabe: *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 17 (2002)
- 15) 高木秀樹, 成田麻美子, 井川泰爾, 琴 昌大, 土森正昭, 渡辺修: 第52回高分子学会予稿集, p. 848 (2003)
- 16) 高木秀樹, 成田麻美子, 井川泰爾, 琴 昌大, 土森正昭, 渡辺修: 第51回高分子学会予稿集, p. 683 (2002)