自己組織多孔膜のナノ秒パルスレーザー照射による構造制御

松村 行真¹, 居波 渉^{2,3}, 川田 善正^{1,3}

¹静岡大学創造科学技術大学院 (〒432-8561 静岡県浜松市中区城北3-5-1)

²静岡大学 若手グローバルリーダー育成拠点 (〒432-8561 静岡県浜松市中区城北3-5-1)

³科学技術振興機構CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町5)

Control of Self-Organization Microporous Structure by The Laser Irradiation

Yukimasa MATSUMURA,¹ Wataru INAMI,^{2,3} and Yoshimasa KAWATA^{1,3}

¹Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561

²Division of Global Research Leaders, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561

³JST-CREST, 5 Sambancho, Chiyoda-ku, Tokyo 103-0075

(Received October 21, 2010)

We have developed a technique that uses laser irradiation to control microporous structures during self-organization processes. A polymer solution is dropped on a substrate in high humidity conditions and a honeycomb structure of regularly aligned pores on the film is fabricated by attaching water droplets to the solution surface. We demonstrate that it is possible to prevent pores forming in the laser irradiated area and that a flat surface and small pores can be fabricated. This microfabrication processing technique combines the advantages of bottom-up and top-down techniques. This method is expected to be applicable to fabricating photonic crystals and culturing biological cells and to surface science and electronic applications.

Key Words: Laser processing, Microfabrication, Self-organization, Microporous honeycomb film

1. はじめに

超微細加工技術の需要とともに、ナノ構造を作製するための多くの手法が提案、開発されてきた¹⁾。微細加工は、トップダウン方式とボトムアップ方式の二つに分類することができる。トップダウン方式としてフォトリソグラフィがよく知られており、高精度な加工を高い再現性で実現できるという特徴を有する。しかし、一般的に高価な装置を必要とし、多くの工程を行い加工時間が長くなるという欠点を有する²⁾。

一方、ボトムアップ方式としては自己組織化が知られている。ボトムアップ方式の利点は低コストでかつ加工時間も短く、規則的な構造を大面積に作製できるという点が挙げられる。しかし、一部分のみを任意の構造にすることは困難である。

我々は、自己組織化プロセスで規則的な構造を作製する過程においてレーザー光を照射し、自己組織化を制御する手法を提案する。自己組織化過程のレーザー制御が実現できれば、規則的な周期構造の中に、任意の構造を作り込むことが可能となる。

本研究における自己組織化プロセスには、水支援成形成高分子溶液キャスト法を用いる。本手法は、高湿度大気下で基板の上に高分子溶液を滴下することで多孔構造薄膜を作製する手法である³⁻¹³⁾。この技術を用いて、

フォトリソグラフィや細胞培養基板、超撥水性素材、フィールドエミッタ等への応用の研究がなされてきた¹⁴⁻²⁶⁾。我々の手法により多孔構造を制御し、応用範囲の広い高機能多孔薄膜を作製することが可能になるものと考えられる。

2. 自己組織プロセスのレーザー制御

2.1 自己組織多孔膜の作製

自己組織プロセスを用いてハニカム多孔構造高分子薄膜を作製する手法の原理および作製手順を以下に説明する³⁾。揮発性の高い有機溶媒に、親水基を備えたポリマーを溶解させ、この溶液を高湿度大気下でガラス基板に滴下する。溶媒が蒸発するのに伴い、溶液表面近傍の空気は気化熱により冷却される。溶液表面が冷却されたことにより、水滴が溶液表面に結露して付着する。これらの水滴は、溶液表面の冷却により発生した液滴内部の対流により、一部が液滴内部に侵入する。溶液表面の水滴は、溶液の三相界面(溶液-基板-空気の界面)に向かって作用する毛管力によりハニカム状の配列にパッキングされる。溶媒と水滴が完全に蒸発すると、溶液表面に存在していた水滴の部分が孔となり、規則的に配列したハニカム多孔構造を自己組織化により得ることができる。

我々は、親水基としてカルボキシル基を端部に備えたポリスチレン(Mw: 50,000, Scientific Polymer Products, Inc.製)をクロロホルム(関東化学(株)製)に溶解させた。この溶液を、相対湿度を75%に制御した状態でカバーガラス(24 mm×40 mm, 松浪硝子工業(株)製)に滴下した。これにより得られた自己組織高分子多孔膜は走査型電子顕微鏡(SEM; JSM-6390, JEOL)にて観察を行った。

2.2 自己組織プロセスのレーザー制御

Fig. 1に自己組織多孔膜作成過程をレーザー照射により制御した光学系を示す。光源にはQ-switched Nd:YAGレーザー(波長: 532 nm, パルス幅: 3-5 ns, 繰り返し周波数: 1-15 Hz)を用いた。倍率20倍、開口数0.40の対物レンズによりカバーガラス上の溶液にレーザーを集光させた。自己組織化プロセスにおいて溶液厚さは溶媒の蒸発と共に減少していくため、CCDカメラで溶液表面の観察を行いながら、カバーガラスのを光軸方向にステージを操作して移動させた。自己組織化プロセス完了直前にレーザー光を1パルス照射した。

3. 自己組織化のレーザー制御結果及び考察

3.1 1パルス照射による多孔構造制御

Fig. 2にレーザー照射により自己組織化を制御して得られた高分子薄膜のSEM画像を示す。Fig. 2 (a)にレーザーを照射した領域の全体像を示し、Fig. 2 (b)に自己組織化による多孔構造とレーザー照射による平面構造の境界部分の拡大像を示す。レーザー照射により水滴が取り除かれ、平面構造となった領域を得ることができた。この実験ではカバーガラスに溶液を滴下してから53秒後にレーザーを溶液表面に照射した。溶液濃度は40 g/L、滴下量は25 μ L、レーザーパルスエネルギーは20 μ Jで、1パルスレーザー照射を行なった。

自己組織化プロセスにおいて水滴が付着し多孔構造を形成している過程にレーザーを照射することで、レーザー光の照射領域から、水滴を除去し多孔構造と平面構造の共存した高分子薄膜を得ることができる。Fig. 2 (c)に53秒よりも早くレーザー照射した場合、ま

Fig. 1 Self-organization control optical setup.

Fig. 2 SEM images of self-organization control microporous polystyrene film by laser irradiation (a) entire picture, (b) magnified picture, (c) microporous film because of early irradiation of laser pulse, and (d) broken film because of later irradiation of laser pulse.

たFig. 2 (d)に53秒よりも遅くレーザー照射した場合の結果を示す。レーザーを照射するタイミングが早すぎると、照射した領域の水滴を取り除いても、毛管力のはたきにより周囲からの水滴で覆われてしまい、平面構造を得ることはできない。また、タイミングが遅い場合には、自己組織化が完了してしまい、得られた多孔構造をレーザー照射により破壊してしまうこととなる。

3.2 レーザー照射による照射部の温度上昇

レーザー照射により水滴が除去される原理について考察するため、レーザー照射部の温度上昇を検討した。

物体に一樣なパワーのレーザーを照射した際に、その

物体がレーザー光を吸収したときの温度上昇は、

$T =$

$$\frac{2P}{\pi a^2} \cdot \frac{\sqrt{kt}}{K} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \left\{ \frac{1}{\pi} e^{-\frac{a^2}{2\sqrt{kt}}} - \frac{a^2}{2\sqrt{kt}} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{a^2}{2\sqrt{kt}}} e^{-x^2} dx \right) \right\} \right] \quad (1)$$

で表される²⁷⁾。ここで、 P ：吸収されたレーザーパワー[W]、 k ：熱拡散率[m²/s]、 K ：熱伝導率[W/(m・K)]、 t ：レーザー照射時間[s]、 a ：ビーム半径[m]である。また、吸収されたレーザーパワーは

$$P = \frac{P_0}{t} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (2)$$

で表される²⁸⁾。ここで、 P_0 ：レーザーパルスエネルギー[J]、 α ：吸収係数[1/m]、 l ：レーザー透過距離[m]である。実験条件より、照射したレーザーパルスエネルギーは20 μ J、照射時間はパルス幅の5 nsとする。また波長530 nmのとき、純水の吸収係数は $4.2 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ であり、レーザー透過距離は集光した際の焦点深度とする²⁸⁾。理論的に取りうる最大の温度上昇として、シングルモードビームが理想的に集光された場合の値を用いると、開口数0.40のレンズで、波長532 nmのレーザーを集光した際の焦点深度は3.3 μ m、同様にレーザービーム半径は0.81 μ mと仮定できる。これらの値を式(2)に代入すると、吸収されたレーザーパワーは $5.6 \times 10^{-8} \text{ W}$ となる。純水の熱拡散率および熱伝導率はそれぞれ $1.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、593 W/(m・K)である²⁹⁾。以上の値を(1)式に代入すると、レーザー照射部の温度上昇は $1.9 \times 10^{-5} \text{ K}$ となる。以上のことから、自己組織化プロセスにおけるレーザー照射による構造制御では、熱による水滴の蒸発が主要因ではないと結論できる。

3.3 レーザー照射衝撃波による水滴除去

3.2で議論したように、レーザー光の吸収による熱の上昇がほとんどないことから、我々は水滴除去の主要因をナノ秒パルス光の照射によるアブレーション圧力によるものであると考えている。レーザー集光におけるアブレーション圧力は

$$P_a = 0.86 \left(\frac{I}{\lambda} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

で表される³⁰⁾。ここで、 I ：吸収されたレーザー光強度[W/m²]、 λ ：レーザー波長[m]である。前節で求めた吸収されたレーザーパワーおよびレーザースポットより、吸収されたレーザー光強度を2.7 W/cm²と仮定する。波長は532 nmであるので、これらの値を式(3)に代入すると、レーザー照射によるアブレーション圧力は12 MPaである。集光部にてレーザーアブレーション誘起による衝撃波が発生したと考える。クロロホルムの表面張力は

27.1 mN/mである[†]。レーザー集光部から発生する力はレーザーアブレーション圧力とレーザースポットの円周長から61 N/mと仮定でき、水滴が周囲より押し寄せる力を上回り、照射部の水滴を取り除いたと考える。Fig. 3にレーザーアブレーション誘起の衝撃波による自己組織化プロセス制御の模式図を示す。溶媒の蒸発が完了する直前にレーザーパルスを照射することで、照射した部分に再び水滴が付着する時間がないため水滴が取り除かれた平面な部分が多孔構造中に作製することができる。

3.4 液滴内部の集光による孔径の制御

我々は、レーザーの集光位置を溶液表面ではなく、溶液内部に集光することにより、多孔構造の孔径を制御することに成功した。Fig. 4に、液滴内部レーザー集光により微細な多孔構造を得られたSEM画像を示す。画像右側がレーザー照射により、周囲に比べて微細な多孔構造を得られた領域である。集光位置を溶液表面から液滴内部、溶液表面から約30 μ m内部に変更しレーザー照射を行なった。この実験ではカバーガラスに溶液を滴下してから120秒後にレーザーを照射した。溶液濃度は35 g/L、滴下量は25 μ L、パルスエネルギーは25 μ Jで1パルスだけの照射を行なった。レーザーを照射した領域は孔径が1.6 μ m、孔の中心間距離が2.8 μ mであり、レーザー照射の周辺の領域は孔径が4.4 μ m、孔の中心間距離が7.3 μ mである。つまり、レーザー照射により照射して

Fig. 3 Side view pattern diagram of solution surface with laser irradiation.

Fig. 4 SEM image of fine microporous polystyrene film by laser irradiation self-organization control.

[†] 信越化学工業(株)HP「信越クロロホルム」製品情報」

Fig. 5 Side view pattern diagram of inner laser focus of solution droplet.

いない領域に比べて約3分の1の大きさへと制御することができた。

我々は、溶液内部へレーザーを集光することにより孔径を制御できる理由を、溶液内部の水滴がレーザー照射により表面に移動したためと考えている。Fig. 5に滴下溶液内部に集光した際の、微小水滴浮上による微細多孔構造作製の模式図を示す。自己組織化過程において、ガラス基板に溶液を滴下し、溶媒の蒸発により液滴表面の温度は下がり、結露により発生した水滴が溶液表面に付着する。溶液表面の温度が下がったため、液滴内部にて対流が発生し、溶液表面の一部の水滴は液滴内部に侵入する。液滴表面の水滴は、空気中から水分が供給されるため、時間と共に水滴の大きさは大きくなる。一方、液滴内部に侵入した水滴は大きさが成長することなく孔径が小さい状態である。そのため、自己組織化完了直前に溶液内部にレーザーを集光することで、レーザーアブレーション誘起による衝撃波が発生し、集光位置の前方に向かって作用する力と共に、液滴表面に微小水滴が浮上したと考える。その微細な状態のまま自己組織化が完了し、レーザーを照射した周囲よりも微細な孔構造を得ることができたと考える。

4. まとめ

我々は自己組織化プロセスにおいてレーザーを照射することで微細多孔構造の制御が可能であることを示した。滴下した溶液表面にレーザーを集光することで、レーザーアブレーション誘起の衝撃波を発生させ、多孔構造中に平面構造を作製することができた。また、滴下溶液内部にレーザーを集光することで、液滴内部の微小水滴を浮上させ、レーザーを照射した周囲よりも微細な多孔構造を作製することができた。これらの構造は、自己組織化プロセスだけでは作製することができず、本手法のボトムアップ手法とトップダウン手法の融合によるものである。本技術により得られた薄膜はフォトニック結晶、バイオテクノロジー分野、超撥水性素材、エレクトロニクス分野等への応用が期待できる。

参考文献

- 1) M. Madou: Fundamental of Microfabrication (CRC Press LLC, 1997).
- 2) 川合 知二：図解ナノテクノロジーのすべて(工業調査会, 2002)。
- 3) G. Widawski, M. Rawiso, and B. Francois: *Nature* **369** (1994) 387.
- 4) N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, T. Sawadaishi, X. Cieren, K. Ijiri, O. Karthaus, and M. Shimomura: *Thin Solid Films* **327-329** (1998) 854.
- 5) B. de Boer, U. Stalmach, H. Nijland, and G. Hadziioannou: *Advanced Materials* **12** (2000) 1581.
- 6) M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, A. G. Fane, and V. Chen: *Angewandte Chemie* **113** (2001) 3428.
- 7) M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, and S. Patel: *Science* **292** (2001) 79.
- 8) L. Song, R. K. Bly, J. N. Wilson, S. Bakbak, J. O. Park, M. Srinivasarao, and U. H. F. Bunz: *Advanced Materials* **16** (2004) 115.
- 9) L. V. Govor, I. A. Bashmakov, F. N. Kaputski, M. Pientka, and J. Parisi: *Macromolecular Chemistry and Physics* **201** (2000) 2721.
- 10) Y. Tian, S. Liu, H. Ding, L. Wang, B. Liu, and Y. Shi: *Polymer* **48** (2007) 2338.
- 11) Y. Xu, B. Zhu, and Y. Xu: *Polymer* **46** (2005) 713.
- 12) O. Pitois and B. Francois: *Colloid Polymer Science* **277** (1999) 574.
- 13) H. Yabu, M. Kojima, M. Tsubouchi, S. Onoue, M. Sugitani, and M. Shimomura: *Colloids and Surfaces A* **284-285** (2006) 254.
- 14) X. Zhao, Q. Cai, G. Shi, Y. Shi, and G. Chen: *J. Appl. Polymer Science* **90** (2003) 1846.
- 15) O. Pitois and B. Francois: *The European Physical Journal B* **8** (1999) 225.
- 16) J. Peng, Y. Han, J. Fu, Y. Yang, and B. Li: *Macromolecular Chemistry and Physics* **204** (2003) 125.
- 17) B. Francois, Y. Ederle, and C. Mathis: *Synthetic Metals* **103** (1999) 2362.
- 18) J. Ping, H. Xiao-Yong, Y. Hong, and G. Qi-Huang: *Chinese Physical Letters* **23** (2006) 1813.
- 19) A. Tsuruma, M. Tanaka, N. Fukushima, and M. Shimomura: *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **3** (2005) 312.
- 20) H. Yabu, M. Tanaka, N. Fukushima, and M. Shimomura: *Langmuir* **21** (2005) 3235.
- 21) Y. Hirai, H. Yabu, and M. Shimomura: *Colloids and Surfaces A* **313-314** (2008) 312.
- 22) S. Matsushita, R. Fujiwara, and M. Shimomura: *Colloids and Surfaces A* **313-314** (2008) 617.
- 23) M. Tanaka, K. Nishikawa, H. Okubo, H. Kamachi, T. Kawai, M. Matsushita, S. Todo, and M. Shimomura: *Colloids and Surfaces A* **284-285** (2006) 464.
- 24) H. Sunami, E. Ito, M. Tanaka, S. Yamamoto, and M. Shimomura: *Colloids and Surfaces A* **284-285** (2006) 548.
- 25) Y. Fukuhira, H. Kaneko, M. Yamaga, M. Tanaka, S. Yamamoto, and M. Shimomura: *Colloids and Surfaces A* **313-314** (2008) 520.
- 26) K. Arai, M. Tanaka, S. Yamamoto, and M. Shimomura: *Colloids and Surfaces A* **313-314** (2008) 530.
- 27) レーザー学会：レーザーハンドブック(オーム社, 2005)。
- 28) E. O. Hulburt: *Journal of the Optical Society of America* **35** (1945) 698.
- 29) 大塚 徳勝：そこが知りたい物理学, (共立出版, 1999)。
- 30) A. Benuzzi, T. Lower, M. Koenig, B. Faral, D. Batani, D. Beretta, C. Danson, and D. Pepler: *Phys. Rev. E* **54** (1996) 2162.