

光重合誘起相分離を用いた 酸化物フォトリソグラフィック構造形成

京都大学化学研究所

高橋 雅 英

Formation of oxide films with photonic structure through photopolymerization-induced phase separation

Masahide Takahashi

Institute for Chemical Research, Kyoto University

1. はじめに

光情報処理技術の進展に伴い、光デバイスに対する要求が高まっており、より高機能な材料が求められている。光波制御においては、光をつたえる、曲げる、止めると言った基本操作をおこなう際にも、高度に構造制御された透明媒質を用いて波長レベルのマイクロ構造を作り込む必要がある。近年では、フォトリソグラフィック結晶などを用いた光波の積極的な制御¹、あるいは非線形光学材料によるダイナミックな制御が主な研究開発課題となり、本格的な光情報処理を実現しようとしている²。このため、酸化物に代表される透明材料のマイクロ加工技術が精力的に研究されている³。フォトリソグラフィック・リフトオフテクニックを用いた、マイクロ構造形成はシリコンテクノロジーと結びついて工業的にも広く利用されており、確立された加工法として技術革新がめざましい⁴。しかしながら、一部の材料に対してはエッチャントの選択性が低いことや、プロセスが煩雑で多くの行程および長いプロセス時間を必要とすることなどから、より簡便なマイクロ構造形成に対するニーズも高い。シリコン樹脂などを鋳型とするソフトリソグラフィック技術も精力的に研究されており、ソフトな材料の簡便な加工法として期待される。ソフトモールドを用いたマイクロ構造形成は、ゾル-ゲル法などのウェットケミストリーとの相性も良く、ユニークな材料を用いたマイクロ構造が多く報告されている⁵。特に、機能性有機シロキサンなどのパターニングに用いられることが多く、今後の展開が期待できる。ソフトリソグラフィック技術を用いても、「硬い」酸化物材料をうまくパターニングすることはなかなか困難である。短パルスレーザーを用いた多光子吸収による透明材料のマイクロ加工も盛んに研究されており、様々な応用が期待されている⁶。しかしながら、加工時間が長いことや加工面積が制約されることなどから、簡便なプロセスによる大面積マイクロ加工技術へのニーズは依然として高い。

本稿では、光重合誘起相分離 (Photo-polymerization Induced Phase Separation: PIPS) を用いたマイクロ構造形成技術について紹介したい。重合誘起相分離とは、系内でモノマーが重合しポリマーを形成する際に、溶解度が低下し二相に分離することである。重合種として光重合性のモノマーを用いることにより、光を照射

〒611-0011 宇治市五ヶ庄
京都大学化学研究所 無機フォトリソグラフィック材料研究部門
TEL 0774-38-3131
FAX 0774-33-5212
E-mail: masahide@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

することにより相分離を誘起することが可能である。本稿では光重合性モノマーを用いて、光照射により相を誘起する手法を光重合誘起相分離 (PIPS) と呼ぶこととする。PIPSは液晶-光重合性モノマー混合系で液晶分散回折格子などの作製で多くの報告がなされている⁷。我々は、PIPSを酸化物薄膜のゾルーゲルコーティング技術に適用することにより、汎用性の高い大面積光加工技術の構築を目指し研究を行っている。ゾルーゲルコーティング法では、製膜直後から溶媒が急激に揮発し、系の状態が数十秒から数分のオーダーで変化するために、一般には構造形成は蒸発誘起プロセスをうまく利用しておこなわれている。分子鑄型技術を用いたメソ構造薄膜などはセンサー材料などへの応用が期待されている⁸。また、cmからインチスケールでの構造形成には、光重合性の官能基を有する前駆対を用いた有機-無機ハイブリッド系での報告がある^{9,10}。ゾルーゲル PIPS を用いることの利点は、製膜とパターン形成およびその後焼成過程のみで、cm オーダー以上の加工領域にマイクロ構造薄膜を形成できることから、簡便に酸化物フォトニック構造を作製する手法として期待している。

2. PIPS による構造形成

一般に混合系における成分 A の過剰化学ポテンシャルは¹¹,

$$\Delta\mu = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_A} \right) = kT \{ \ln \phi_A + (1 - r_A/r_B) \phi_B + r_A \chi_{AB} \phi_B^2 \}$$

ΔG : 混合自由エネルギー変化

n_A : 成分 A の分子数

r_A, r_B : 成分 A, B の鎖長度

ϕ_A, ϕ_B : 成分 A, B の体積分率

χ_{AB} : Flory パラメータ

と、表される。ここで、 χ_{AB} は異セグメント間の相互作用を特徴づけるパラメータであり、相溶するためには Flory パラメータ負またはゼロである必要がある。一般的に高分子では

Flory パラメータは正であり、重合とともに相相することが多い。(いわゆる重合誘起相分離)ここで、光重合によりポリマーが形成されると、 r_A, χ_{AB} が増大し、混合自由エネルギーに対する高分子化の寄与が増大する。重合が進行し余剰化学ポテンシャルが2相間で等しくなる点が均一状態と二相状態を分ける共存曲線となる。図1に示す相図に重合に伴う組成変化を実線で示している。縦軸はポリマーの溶媒への溶けにくさの指標と考えるとわかりやすい。光照射によるポリマー形成により化学的に共存曲線を越えて二相領域へクエンチされるのが PIPS の特徴である。

ゾルーゲルコーティング技術に PIPS を用いる場合、溶媒蒸発と相分離が協奏的に発現するために、コーティング液の蒸発制御がきわめて重要となる。次節では、コーティング液の蒸発と構造形成の関係について解説する。

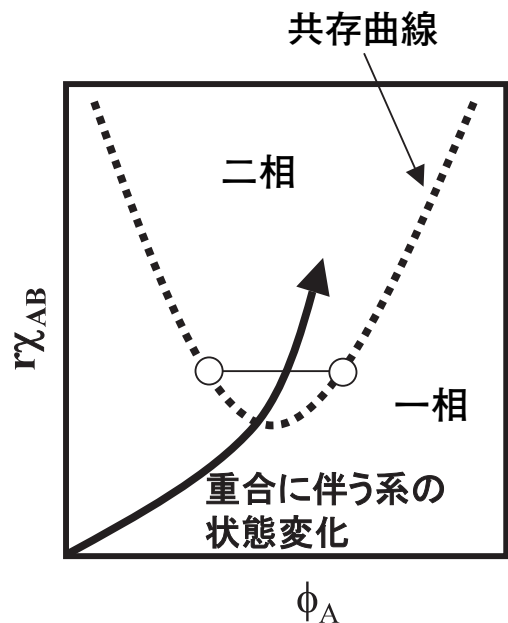


図1 重合に伴う溶媒-ポリマー系の相図の模式図と光重合に伴う系の組成変化

3. ゾルーゲルコーティングによる PIPS

図2は、一般的なチタニアコーティング溶液(チタンテトライソプロポキシド, 硝酸触媒,

エタノール、水からなる)を用いて、コーティング直後からの溶媒(エタノール)の蒸発を時間分解赤外吸収により測定した結果を示している。縦軸はエタノールの赤外吸収スペクトルピーク強度(コーティングの瞬間の強度で規格化している)をあらわし、横軸はコーティングの瞬間からの経過時間を示している。一般的なチタニアコーティング溶液の場合、約10秒で溶媒揮発が完了し、基板の上にゲル膜が形成される。完全にゲル化した場合、膜内での分子の移動が制約されるために、PIPSにより構造形成することは出来ない。また、10秒以内に光重

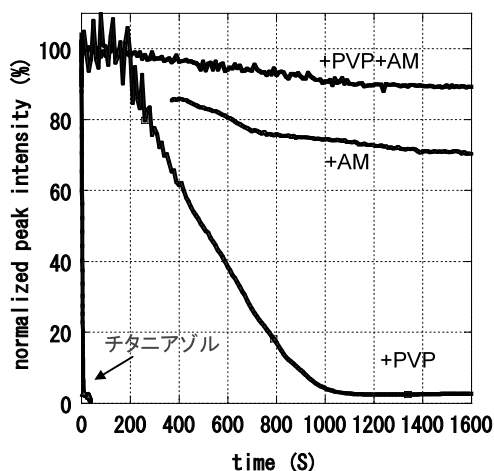


図2 時間分解赤外分光により測定したコーティング直後からの膜中エタノールの赤外吸収強度の相対変化

合を制御して分相を誘起することはコーティング操作上、実質的に不可能である。そこで、溶媒蒸発を抑制する必要がある。

水素結合相互作用の強いポリマー(例えばPVP:ポリビニルピロリドンなど)を添加すると溶媒揮発が抑制できることは報告されている¹²。実際、図2に示すようにPVPを添加するだけでエタノールの蒸発は大きく抑制できることが分かる(+PVPで示される曲線)。我々はフォトモノマーにもアミド基による水素結合相互作用の大きなアクリルアミド(AM)を用いて、PVPとAMを同時添加することによりさらに溶媒揮発を抑制することが可能となった(+PVP+AM)。得られたコーティング溶液を用いて作製した膜は最大で1時間以上もかけて溶媒を徐々に系外に揮発する特徴を有している。

図3には、ゾルーゲルPIPSの手順を示している。コーティング溶液は、チタンテトライソプロポキシド、硝酸触媒、エタノール、水からなるチタニアコーティング溶液に、PVP、フォトモノマーとしてアクリルアミド(AM)およびフォトイニシエータを混合して作製した。コーティング後に紫外光源(例えばブラックライト)を用いてPIPSを誘起する。その後の熱処理によりポリマー部を除去することにより表面レリーフ型のチタニア薄膜を得ることが出来

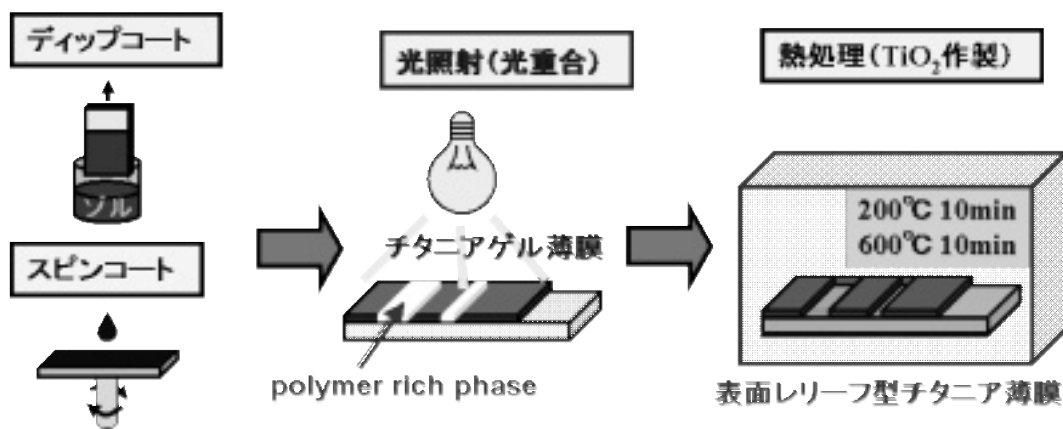


図3 ゾルーゲルPIPSによるマイクロ構造形成の模式図

600°C 熱処理後 (チタニア薄膜)

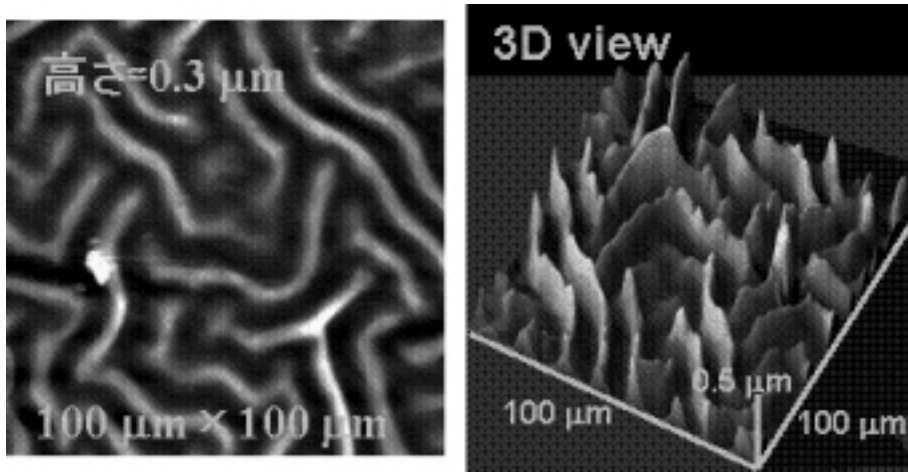


図4 ブラックライト均一照射により形成した表面レリーフ型チタニア薄膜の AFM 像 (チタニアの共連続構造が形成されている)

る。露光後、600 度で熱処理することにより、有機部を完全に除去することが可能である。図 4 には、得られた薄膜の AFM 像を示す。PIPS により共連続構造が形成されている。この構造はほぼ膜面内全域で均一であった。蒸発誘起による構造形成では不均一な膜が得られることが多いが、ゾルゲル PIPS 法ではきわめて良い再現性と均一性を得ることが出来ることは大きな利点である。図 4 から明らかなように得られた薄膜は多孔質チタニア薄膜であり、メチレンブルーの分解反応により見積もった光触媒活性は、通常の緻密なゾルゲルチタニア薄膜の数倍であった。分相を利用していることから、ドメイン間のコントラストを制御することも原理上可能であり、多孔質光触媒膜への応用が期待できる。

4. ゾルゲル PIPS によるフォトニック構造形成

ここまで紹介した PIPS は光により分相をトリガーしているために、ホログラフィックな露光をおこなうことにより周期構造を形成することが可能である。図 5 に示す光学系を用いて、ホログラフィック露光をおこなった結果を図 6

に示す。得られた薄膜の AFM 三次元像を示している。(a)は照射後 200 度で熱処理した薄膜、(b)は 600 度で熱処理した薄膜である。200 度の熱処理により、溶媒やモノマー成分が揮発し、ポリアクリルアミドとチタニアが基板に残存していると考えられる。600 度の熱処理によりグレーティング高さが 720 nm から 180 nm へ、大きく減少したが周期性は維持されていることが見て取れる。どちらの場合も、サイン型の入射光強度分布を忠実に再現したホログラフィックグレーティングが得られた。本手法で得られる最小周期は 600 nm 程度であった。それ以下では、十分な高低差によるコントラストを得ることが出来なかった。よって、600 nm ~ 20 μm 範囲での周期構造を得ることが可能である。

図 7 にはホログラフィック露光中に試料を 90 度回転させて作成した二次元フォトニック構造薄膜である。図 6 と同様に (a)200 度処理後、(b)600 度処理後である。200 度処理では井桁型の構造が得られているのに対して、600 度処理によりコントラストが反転していることが分かる。光照射部位で選択的にポリマー化が発現していることと併せて考えると、光強度の

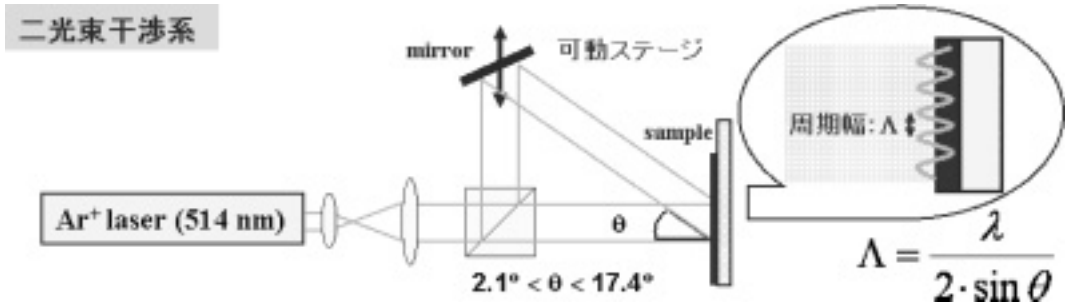
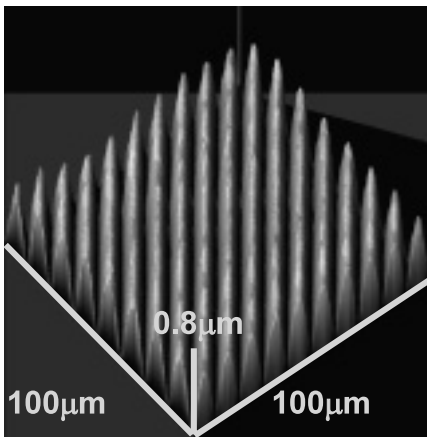
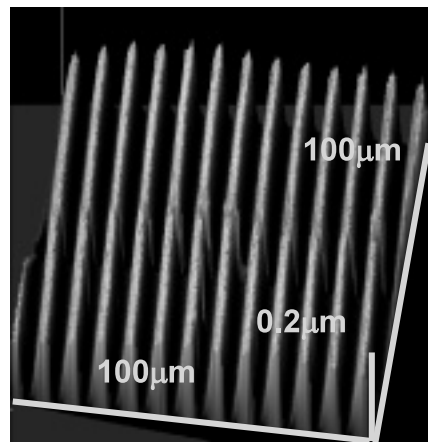


図5 二光束干渉光学系の模式図 光源は Ar⁺レーザを用いているが、He-Cd レーザを用いた構造形成も可能である



(a) 200°C 熱処理後



(b) 600°C 熱処理後

図6 ホログラフィック露光により形成した周期構造チタニア薄膜 (a)照射後 200°C で熱処理 (ポリアクリルアミド(凸)とチタニアゲル(凹)周期構造を形成) (b)600°C 熱処理後 (チタニアの表面レリーフ型グレーティングが形成)

強い部分にポリマーが、光強度の弱い部分にチタニアが凝集していることが分かる。よって、ポリマーを焼き飛ばすことによりネガポジ反転によりコントラストが反転する。本手法をうまく利用することにより、三次元構造を含む様々なフォトニック構造を形成できることが期待できる。

5. ゼルーゲル PIPS の利点と課題

ここまでゼルーゲルコーティング技術に PIPS を集積することによる酸化物多孔質薄膜、フォトニック構造薄膜形成について概説してきた。本手法はマスク露光も可能であること

からきわめて適用範囲の広いマイクロ構造形成技術として期待できる。しかしながら、ゾルーゲルコーティングの本質的問題として膜厚が数百 nm 程度 (せいぜい 1 ミクロン) に制限されることから、高アスペクト比のフォトニック構造を形成することが出来ない。屈折率コントラストを犠牲にして有機-無機ハイブリッド材料等を用いて厚膜を形成することは可能であるが技術的課題は多い。溶媒蒸発速度を広い範囲で制御できることから、今後は蒸発誘起自己組織化などの手法と併せて用いることにより、完全に制御された二重周期性を有する材料創製などが期待される。

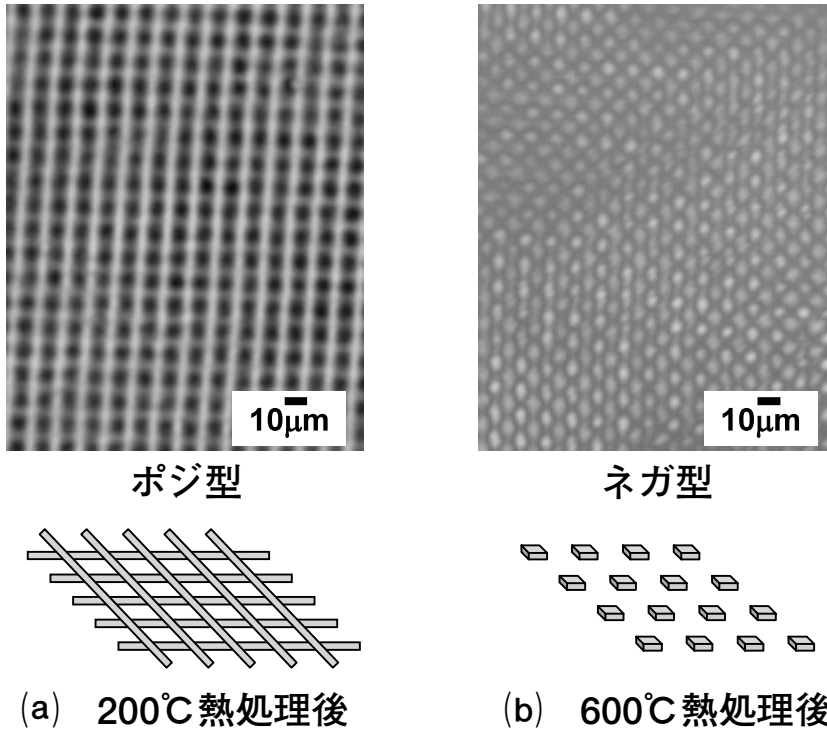


図7 多重ホログラフィック露光により形成した二次元周期構造チタニア薄膜 (a)照射後200°Cで熱処理(ポリアクリルアミド(凸)とチタニアゲル(凹)周期構造を形成) (b)600°C熱処理後(チタニアの表面レリーフ型グレーティングが形成)

6. 謝辞

時間分解赤外分光実験に協力いただいたササリ大学のInnocenzi教授, イタリア国立研究所のMarcelli教授, および研究協力者である京都大学化学研究所の前田峻宏君, Yao Jianxi博士, 横尾俊信教授に感謝します。

参考文献

1. Vos, W. L. ; Megens, M. ; vanKats, C. M. ; Boissecke, P. Langmuir 1997, 13, 6004-6008.
2. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J-P Boilot, , Advanced Materials, 15 (2003), 1969.
3. E.-Bernhard Kley, L.-C. Wittig, A. Tunnermann, "Microoptics", (Springer, 2004), Ch. 1.
4. E.-B. Kely, H. -J. Fuchs, K. Zoellner, Proc. SPIE 3879 (1999) 71.
5. Y. Xiaand, G. M. Whitesides, Angew. Chem. Int. Ed. , 37 (1998) 550
6. K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, Opt. Lett. , 21, 1729 (1996).
7. R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, Chem. Mater. 5 (1993) 1533.
8. C. Sanchez, H. Arribeat, M. M. G. Guille, Nature Mat. , 4 (2005) 227.
9. S. I. Najafi, T. Touam, R. Sara, M. P. Andrews, M. A. Fardad, J. Lightwave Tech. 16 (1998) 1640.
10. P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, L. Armelao, S. Pelli, G. C. Righini, G. C. Battaglin, J. Non-Cryst. Solids 259 (1999) 182.
11. 「ポリマーアロイ」日本高分子学会編, 東京化学同人.
12. T. Saegusa, Y. Chujo, J. Macromol. Sci. Chem. A 27 (1990) 163.