

ゾル-ゲルハイブリッド薄膜における 光誘起非平衡状態を利用した自己組織的微細構造形成

大阪府立大学大学院工学研究科

高 橋 雅 英

Self-organized formation of microstructures on sol-gel thin hybrid films by use of the photo-induced nonequilibrium states

Masahide Takahashi

Osaka Prefecture University

ゾル-ゲルハイブリッド薄膜に紫外光を入射することにより、光活性化過程を活用した非平衡状態を生成することができる。本稿では、光誘起非平衡状態を活用した微細構造形成について、最近の我々の成果を紹介したい。光照射により空間選択的かつ自己組織的に微細構造を形成できることから、半導体プロセスで確立しているリソグラフィ技術との融合も可能であり、ユニークな表面構造形成による新たな応用展開が期待される。

1. はじめに

海水浴で日焼けした肌の表面にはしわが目立つ。また、老化により筋肉がやせてくるとしわが増える。これらのしわ形成は、人間の皮膚と内部の筋肉（あるいは脂肪）との力学定数が異なり、内部で起こった体積変化を表面の皮膚が

吸収できず、その形を変えることで「しわ」となって観測される。図1に示すように、皮膚をつねることにより、比較的周期のそろった規則構造（グレーティング構造）を形成することが可能である。このような周期的表面しわ構造形成は、バックリング（座屈）と言われている。「しわ」の周期は、皮膚と筋肉の力学特性の差で決定される。図1のように一軸圧縮すると圧縮方向に垂直に周期構造が形成される。人間の皮膚では表面状態や内部の筋肉の状態が空間的に均一ではないので、ある程度分布を持った周期性となる。ナノ～ミクロン領域で同様な現象を誘起してやれば、図2に示すように自己組織的に非常に周期のそろった微細構造を形成できる¹⁾。実際、シリコーンゴムを200℃程度の温度で表面酸化あるいは金属膜を蒸着することにより表面膜（内部のゴムとは力学特性が異なる）を形成し、室温に冷却する。表面硬化層あるいは金属膜とシリコーンゴムのヤング率が異なるために、シリコーンゴムの熱膨張係数に従って圧縮するさいに、表面に μm スケールのし

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1

TEL 072-254-9309

FAX 072-254-9309

E-mail: masa@photomater.com

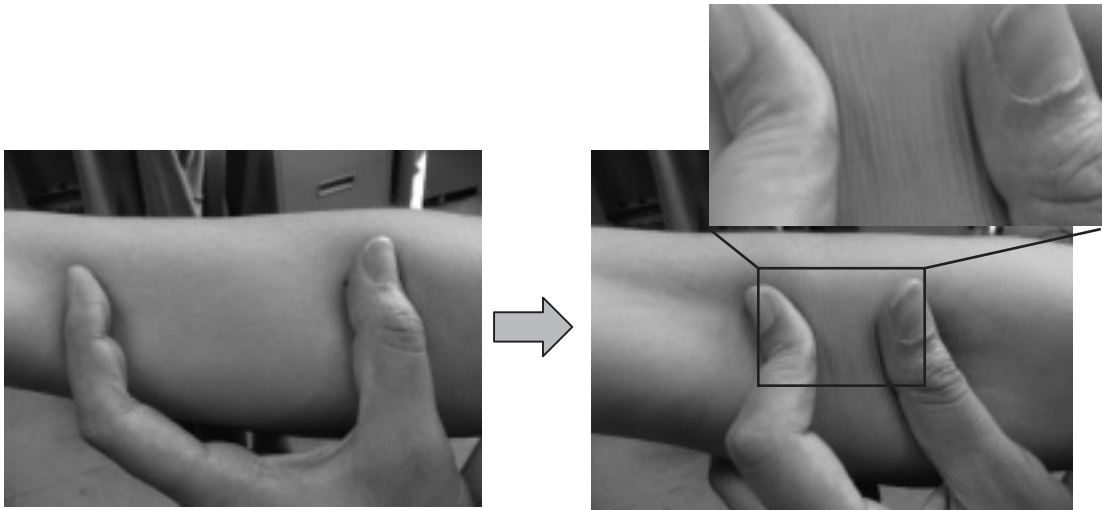


図1 人間の皮膚をつまむ（一軸圧縮）ことにより皮膚状に周期構造を形成できる。光誘起非平衡状態を用いたバックリングによる表面しわ形成は、人間で言うところに日焼けとほぼ同じである。

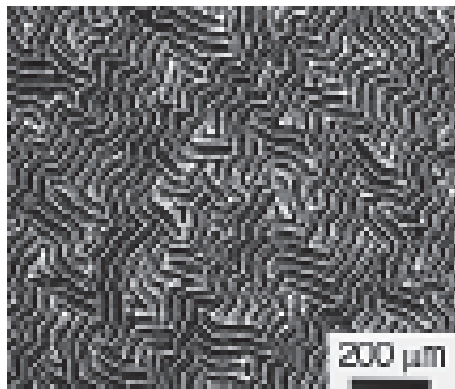


図2 PDMS表面に金属膜を蒸着し（@200℃）室温に冷却することにより表面しわを形成できる（左）。PDMSに溝を形成し応力蓄積に異方性を付与することによりグレーティング構造を形成できる（右）。(Ref. 1)

わ構造を形成できることが報告されている^{2)~9)}。また、ゾル-ゲル成膜法による機能性薄膜形成中にもまれに観測されることがある¹⁰⁾。微細加工により表面に溝を形成することにより、圧縮に伴うストレスの蓄積に異方性を付与することにより、長期的に周期性を持ったグレーティングを形成できる（図2（右））¹⁾。本稿では、ゾル-ゲル法で作製した有機-無機ハイブリッド薄膜に光照射により非平衡状態を誘起することによる周期的しわ構造形成を紹介する^{11), 12)}。

2. 光誘起非平衡状態を利用した自己組織的な周期構造形成

光硬化性のモノマーと酸化物前駆体を含有するハイブリッドコーティングに、光重合のために光を照射する。このときに表面のみでポリマーが形成するように薄膜組成・光照射条件を制御すると、表面ポリマー膜が形成する。その後のゲル化による内部の収縮により、人間の皮膚のしわ形成と同じ機構でハイブリッドコーティング表面に周期的なしわ構造が形成される。

光誘起しわ形成プロセスを図3に示す。形成されるしわの周期は、表面ポリマー膜と内部のゲルの力学定数のミスマッチにより決定されるので、化学組成や照射条件をうまく設計することにより、しわの周期を数ミクロンからサブミリメートルまで連続的に制御できる。図4には、フォトモノマーとしてアクリルアミドを用いたチタニア-アクリルアミドハイブリッド薄膜に、ブラックライト（カー用品店で売っているようなもので十分）を照射することにより形成した表面しわ構造を有するチタニア薄膜の顕微鏡写真を示す。紫外光照射により表面にポリアクリルアミド層が形成する。その結果、ゲル膜中での縮合反応が促進され（詳細は参考文献¹¹⁾を参照。光入射をトリガーとして一連の化学プロセスがスムーズに進行するように系全体をデザインする必要がある）薄膜全体を均一に露光した場合、表面膜形成とその後のゲル化が面内方向に均一に生じるために、形成するしわは数ミクロンの周期性を有するがその方位はランダムになる。しかしながら、基板の端を観察すると、広範囲にわたり周期性と方位がそろった周期構造（グレーティング構造）が観察される。これは、基板の端ではゲル化に伴う収縮によるストレスの蓄積が異方的に生じるためである。構造形成後、熱処理により有機成分を除去すると表面周期構造を有する酸化物薄膜を得ることができる。図4に示している顕微鏡画像は、すべて熱処理により有機成分を除去したチタニア（アナターゼ型）薄膜である。

本手法を用いると光波処理デバイスとして付加価値が高いグレーティング構造を、レーザ等のコヒーレントな光源を用いることなく、自己組織的に形成可能である。図5にそれらの例を示す。(a)基板上にあらかじめ溝を形成しておけば、溝に垂直な方向と平行な方向でのストレス蓄積に異方性が生じ、薄膜全体に均一に紫外光を照射することにより、溝に垂直にグレーティング構造が形成される、(b)液滴状のコーティングに紫外光を照射すると、コーティング／

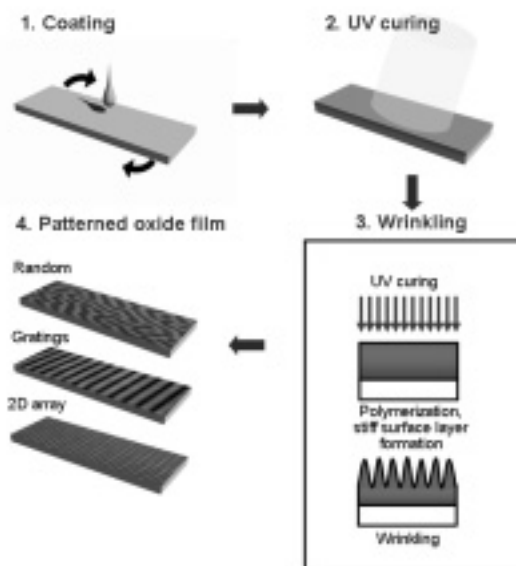


図3 光誘起非平衡状態を制御した自己組織的の微細構造形成

1. アクリルアミド-チタニア前駆体コーティング, 2. アクリルアミドの表面重合, 3. 表面しわ構造形成, 4. 必要に応じて熱処理することにより表面パターンを有する酸化物薄膜を得ることができる

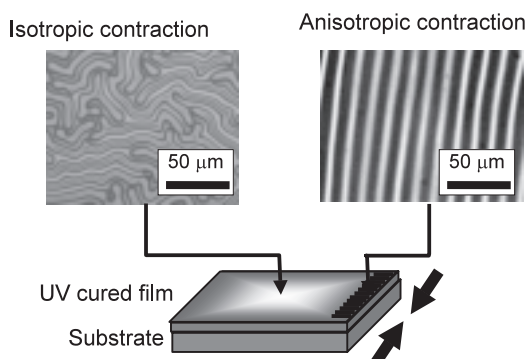


図4 アクリルアミド-チタニア前駆体コーティングによる光照射により作製した表面微細構造チタニア薄膜の光学顕微鏡写真：(右)基板中央部、(左)基板端
どちらの場合も微細構造周期は同一である
光照射をしない場合、表面微細構造は形成されない

空気界面からグレーティングが形成されるので、写真に示すような放射状のパターンを形成できる、(c)コーティングの一部をシリカガラ

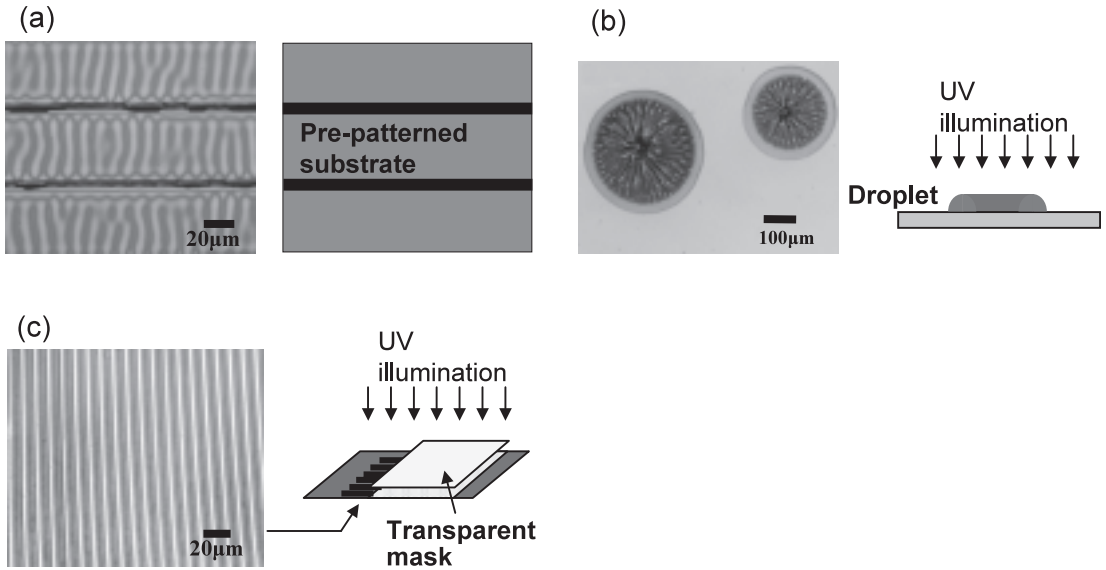


図5 種々の方法により作製したグレーティング構造を有するチタニア薄膜

(a) 微細加工を施した基板上に作製, (b) 液滴状コーティングに紫外光照射, (c) コーティング上にシリカマスクを挿入

ス（マスク）でカバーすることにより、シリカマスクのエッジに垂直に周期構造が形成される。シリカガラスは紫外光を透過するために、ポリアクリルアミド膜はコーティング全面にわたって形成されるが、マスク下の領域では散逸プロセス（蒸発など）が抑制されることになる。その結果、マスクの端に垂直な方向に重合度の分布が形成される。すなわちストレスの蓄積がマスク端で異方性が生じ、図のような周期構造を形成することができる。図5(a)と(c)のプロセスを融合することにより、図6に示すような二次元周期構造を形成することも可能である。まず、(c)のプロセスによりグレーティング構造を形成する。得られた周期構造に第2層をコーティングし、全面照射する。このとき、第1層の周期構造によりストレス蓄積に異方性が生じ、第一層の構造に垂直に第二層が形成される。本手法は、レーザ光源などを用いる必要が無く、非常に安価にリソグラフィと同等レベルの周期的構造を形成できる手法として注目されている。

最後に、トップダウンとボトムアップをうま

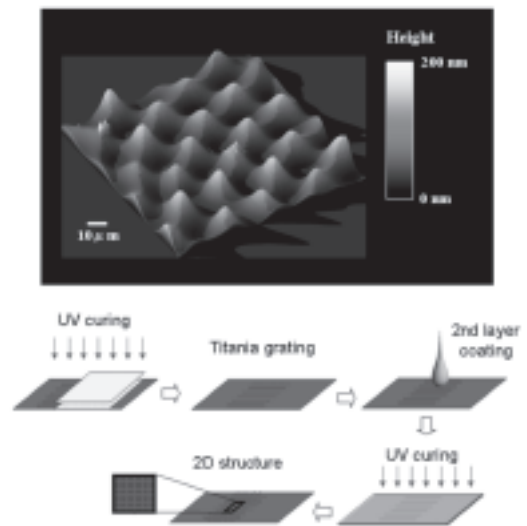


図6 二次元周期構造を有するチタニア薄膜の AFM 像とその形成手法

く融合した例を紹介する。He-Cd レーザを用いた干渉光学系と UV ランプの同時照射により、図7に示すような二次元周期構造を得ることができる。図中の水平方向の周期構造は干渉

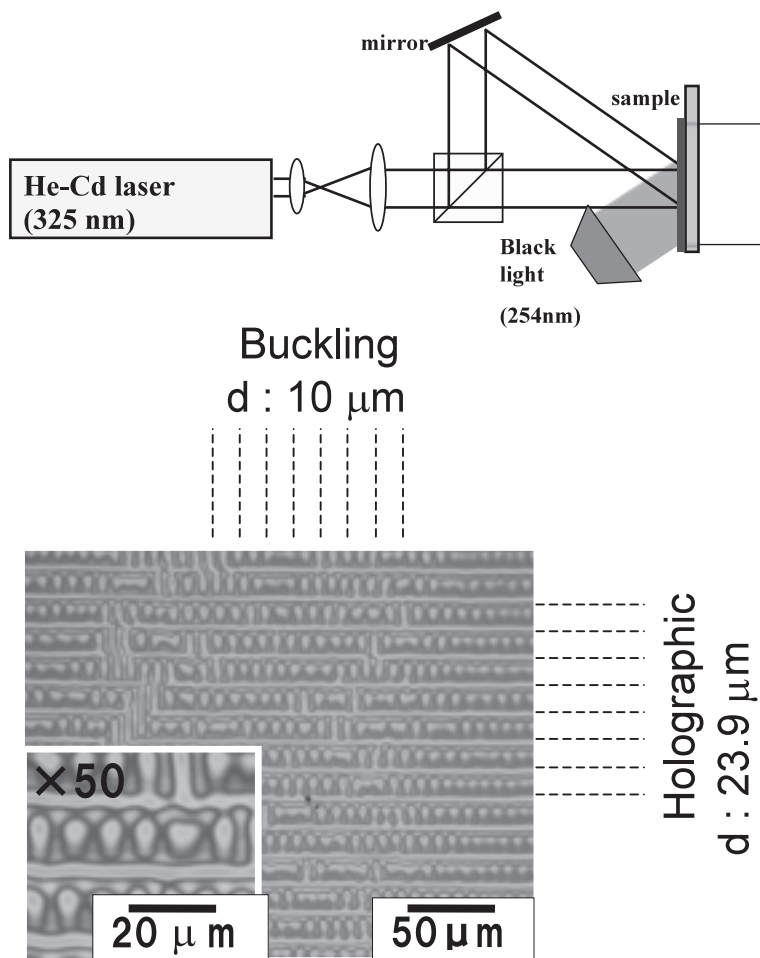


図7 ホログラフィックに入射した He-Cd レーザと UV ランプの均一露光の同時照射により形成した二次元周期構造チタニア薄膜（光学系図を上示す）

光学系によるホログラフィック露光によりトップダウンで形成されている。(フォトマイグレーションによる，表面構造形成である。詳細は Ref. 12 参照) その周期構造間に観測されるドット状の周期構造は，バックリングにより形成されている。このように，本手法の光誘起非平衡状態を巧妙に利用する事より，複数の光活性化過程を誘起し，トップダウンとボトムアップをシームレスに接続したユニークな構造形成プロセスを実現できる。

3. 今後の展開

今回紹介したような微細構造形成手法は，物理化学的なパラメータを制御することにより実現している。すなわち，化学システムと構造形成プロセスを最適化することにより，原子や分子の個性が反映されない空間領域であるシングル nm 以上のスケールで構造形成することが可能である。実際，ポリマーを用いた理想的な実験条件では，10 nm～100 μm までほぼ相似的に周期構造形成が可能であることや，階層的に

周期構造が形成されることが示されている。ゾルゲル法をベースとする我々の手法では、実際のところサブ μm 程度が現状での限界である。しかしながら、プロセスや化学組成をさらにファインチューニングすることにより、 $<100\text{ nm}$ 以下の加工精度が実現できると期待している。シングルナノ～メソ領域においてこのような加工が実現できれば、種々のナノ粒子、カーボンナノチューブ、タンパク質などの特異吸着基板として利用可能であり、これらを用いて方位と配列を制御した機能性超格子の実現などへの展開が期待できる。また、最近の研究では、作製した微細構造が外部環境に応答して消去／再生できることも分かってきた。非常に広い空間スケール (nm～mm) で構造形成可能であるという特徴だけでなく、プロセスに依存した新たな機能性の開拓も期待される。

参考文献

- ¹⁾ P. J. Yoo, K. Y. Suh, S. Y. Park, H. H. Lee, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1383.
- ²⁾ N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. Hutchinson, G. W. Whitesides, *Nature* **1998**, *393*, 146.
- ³⁾ K. Efimenko, M. Rackaitis, E. Manias, A. Vaziri, L. Mahadevan, J. Genzer, *Nature Mat.* **2005**, *4*, 293.
- ⁴⁾ N. Bowden, W. T. S. Huck, K. Paul, G. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2557.
- ⁵⁾ M. -W. Moon, S. H. Lee, J. -Y. Sun, K. H. Oh, A. Vaziri, J. W. Hutchinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2007**, *104*, 1130.
- ⁶⁾ E. P. Chan, A. J. Crosby, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3238.
- ⁷⁾ E. P. Chan, A. J. Crosby, *Soft Matter*, **2006**, *2*, 324.
- ⁸⁾ T. Ohzono, M. Shimomura, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 132202.
- ⁹⁾ R. Huang, S. H. Im, *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 026214.
- ¹⁰⁾ K. Zalamova, N. Romà, A. Pomar, S. Morlens, T. Puig, J. Gàzquez, A. E. Carrillo, F. Sandiumenge, S. Ricart, N. Mestres, X. Obradors, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5897.
- ¹¹⁾ Takahashi M., Maeda T., Uemura K., Yao J., Tokuda T., Yoko T., Kaji H., Marcelli A., Innocenzi P., *Adv. Mat.*, **19**, 4343 (2007).
- ¹²⁾ Takahashi M., Uemura K., Maeda T., Yao J., Tokuda Y., Yoko T., Costacurta S., Malfatti L., Innocenzi P., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **48**, 182 (2008).