

## 研究成果

堤直人

大学院 工芸科学研究科  
高分子機能工学部門 教授

### 【研究目的】

現在、フェムト秒レーザーやピコ秒レーザーを励起源とする材料のサブミクロンスケールの加工と光デバイスの構築を意図して研究を進めている。これらに関連して現在進めている研究テーマと今までに得られた成果は以下のとおりである。

#### 1) パルスレーザー（ピコ秒やフェムト秒パルスレーザー）照射によるレーザー誘起周期表面構造（LIPSS）の形成とその応用

われわれの研究グループは、アゾベンゼンポリマーの表面に単パルスレーザーを繰り返し照射することによってレーザー誘起周期表面構造（Laser Induced Periodic Surface Structure, LIPSS）が形成され成長していくことを見出し報告してきている [1、2、3]。LIPSS は照射パルスレーザーの偏光方向に依存して形成されていく [1、2]。すなわち、直線偏光ではそれに沿った直線的な LIPSS が形成され、円偏光では同心円状の LIPSS が形成されていく。LIPSS は、試料内を伝播する光導波モードの光と照射光との干渉によって形成され、従って LIPSS のピッチ間隔は、照射レーザー波長と試料のその波長での屈折率によって決まってくる。本研究では、光照射による LIPSS 形成の際のアゾベンゼンポリマーの分子構造の変化を検討した。

#### 2) フェムト秒パルスレーザー励起の多光子吸収に基づく 3 次元のサブマイクロ構造の構築

フェムト秒レーザーでは多光子励起が容易にできることから、ここ十数年の間にそれを用いた 3 次元のマイクロ構造ファブリケーションの研究が大きく進展してきている。マイクロ構造ファブリケーションでは、多くの場合フォトレジスト材料を用いた構造構築がよく行われているが、本研究グループはフェムト秒レーザー照射による銀イオンの還元と 3 次元ナノ細線配線を目標とする研究を推進している [4]。

#### 3) ロイドミラー法による干渉露光に基づく有機薄膜光導波路の分布帰還（distributed laser, DFB）レーザー素子や分布ブラッグ反射（distributed Bragg reflection, DBR）レーザー素子の構築とそれらの性能評価

有機光導波路レーザー素子も作製の容易さと簡便な測定により評価できることなどから、数多くの研究例が報告されている [5]。われわれの研究グループも分布帰還（distributed feedback, DFB）構造を誘起できるロイドミラー法などを用いた波長可変有機レーザー素子 [6、7、8、9] および表面レリーフ構造を用いて DFB 構造が誘起できるレーザー素子 [10、11] などを既に報告してきている。

#### 4) 基本波と 2 倍波の干渉露光を用いた光ポーリング（all-optical poling）による非線形光学双極子の非対称中心構造 ( $\chi^{(2)}$ 構造) 構築 [12-18]

本報告では、1) と 2) の研究テーマに関して本年度に進めた結果を報告する。

【研究成果】

1) レーザー誘起周期表面構造とキラル構造の構築 [3]

直線偏光による LIPSS 構造の形成では、Fig. 1 に示すように偏光方向に沿った LIPSS が形成され、その方向に分子鎖軸が配向した構造が得られた。互に直交した偏光板 (クロスニコル下) の間にサンプルを挟みこみ、サンプルを 15° ごとに回転させて得た透過光強度のプロットを Fig. 2 に示す。図中の破線は、式(1)

$$I = A^2 \sin^2(2\theta) \sin^2 \frac{\pi\Gamma}{\lambda} \quad (1)$$

に基づく理論曲線である。ここで  $\Gamma$  はレターデーションと呼ばれる分子の配向の程度を表す尺度であり、 $\Gamma = d(n_{\parallel} - n_{\perp})$  で定義される。ここで  $d$ : 光の行路長、 $n_{\parallel}$ : 偏光方向に沿った屈折率、 $n_{\perp}$ : 偏光方向と直交の方向の屈折率である。この結果より、アゾベンゼン分子が偏光方向と直交した方向に選択的に配向していることがわかる。

分子の配向の程度を式(2) で評価する。

$$r = \frac{1 - D}{1 + 2D} \quad (2)$$

ここで、 $D = A_{\parallel} / A_{\perp}$ : 二色比、 $A_{\parallel}$ : レーザー光の偏光方向に平行な方向の吸収、 $A_{\perp}$ : レーザー光の偏光方向に垂直な方向の吸収である。Fig. 3 より  $r = 0.03$  が求まる。

Fig. 4 に円偏光照射により誘起された LIPSS の AFM 像を示す。同心円状の LIPSS が形成していることがわかる。Fig. 5 にこの試料の円二色 (circular dichroism, CD) スペクトルを示す。右円偏光照射によって誘起された LIPSS 試料からの CD スペクトルを実線で示し、左円偏光照射によって誘起された LIPSS 試料からの CD スペクトルを破線で示す。両者はよい鏡像関係にあり、キラル構造が試料内に誘起されていることを示している。このことは円偏光照射によって非キラルアゾベンゼン分子が集合して超分子構造的なキラル構造を形成していくことを示している。さらに 587 nm に鋭い吸収スペクトルが観測され、これは円 Bragg 反射であり、この波長よりキラルピッチ ( $\Lambda$ ) が計算でき、 $\Lambda = \frac{m\lambda}{n} = \frac{587}{1.740} = 337 \text{ nm}$  が得られた。

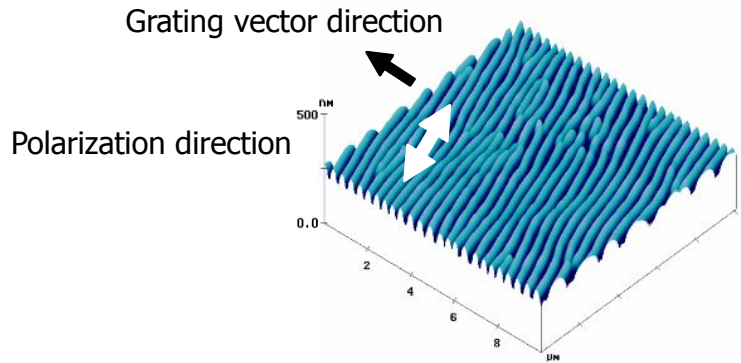


Figure 1. AFM image of LIPSS induced by linearly polarized laser.

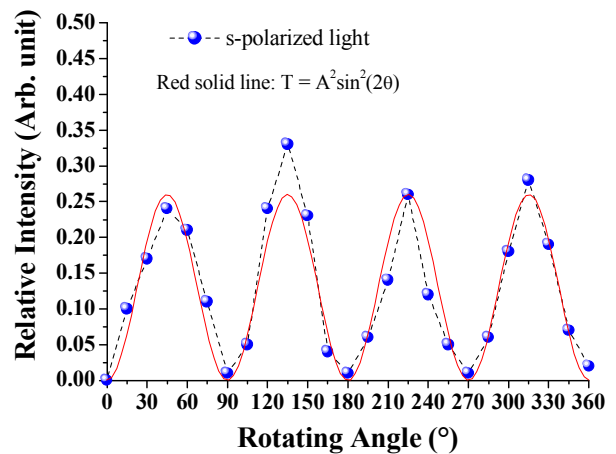


Figure 2. Change of transmitted He-Ne laser light under cross nicol condition when sample is rotated.

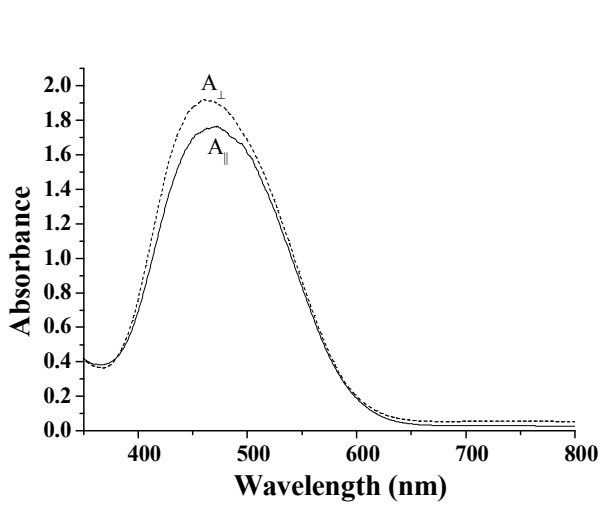


Figure 3. Polarized absorption spectra of LIPSS sample.

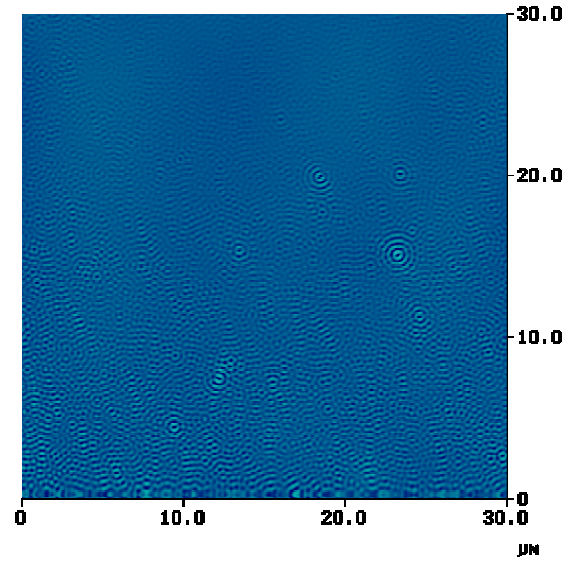


Figure 4. AFM image of LIPSS induced by circularly polarized laser.

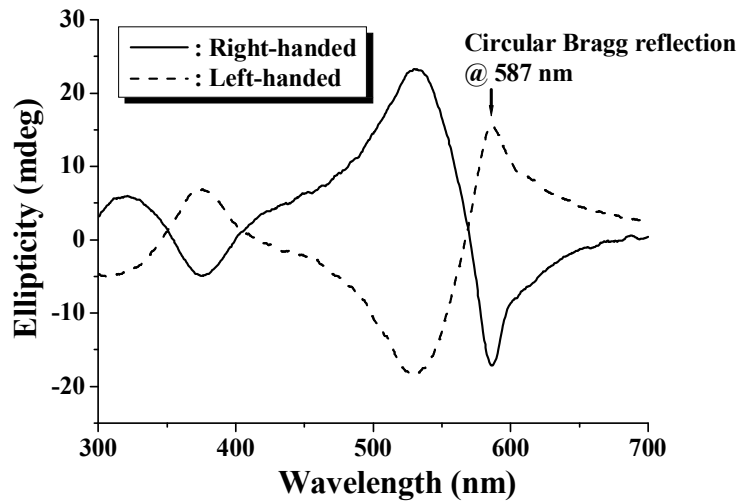


Figure 5. CD spectra of the sample irradiated by the circularly polarized beam.

## 2) フェムト秒レーザー照射による銀イオンの還元とナノ細線配線の構築 [19]

前回の報告 [4] に続き、フェムト秒レーザー照射による2光子吸収励起に基づく銀イオンの還元を検討した。フェムト秒レーザーでは単位時間当たり非常に大きなエネルギーを注入でき、2光子吸収励起を容易に起こさせることが可能である。本研究では、銀イオンの還元に対する2光子吸収色素濃度およびレーザー照射条件などを検討した。励起レーザーとして、Ti:Sapphire レーザー Mai Tai (パルス幅: 100 fs、発振波長: 800 nm、繰り返し周波数: 80 MHz) および Hurricane (パルス幅: 100 fs、発振波長: 800 nm、繰り返し周波数: 1 kHz) を用いた。硝酸銀/polyvinylpyrrolidone (PVP)/safflomin 溶液から厚さ約 70 ミクロン前後の厚膜をキャストした。油浸対物レンズ (100×, NA = 1.30) を用いて試料膜にフェムト秒パルスレーザー光を集光照射し、2光子吸収励起により銀イオンを還元した。Mai Tai では連続した均一な銀イオンの還元が得られなかった。それに対して、Hurricane では均一な銀イオンの還元を形成できた。

2光子吸収色素 (safflomin) 濃度を 1, 2, 3 wt% と変えた試料を作製した。Safflomin 色素濃度を変えた試料の吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。色素濃度に比例して 400 nm の吸収が増加していく。レーザー照射後に構築された構造物を顕微鏡観察したところ、2光子吸収色素濃度の違いによる大きな差異は認められなかった。

Fig. 7 に Safflomin 3 wt% の試料に誘起したスター型銀細線を示す。レーザーエネルギーは、(a) 100  $\mu$ W、(b) 200  $\mu$ W、(c) 300  $\mu$ W であり、走査速度は 0.05 mm/s である。顕微鏡像より 200  $\mu$ W が最適な照射エネルギーであることがわかる。

### 【今後の展開】

キラル構造をもたないアモルファス材料に円偏光照射により高度なキラリティーをもつヘリックス構造を誘起できた。

2光子励起を用いることで材料内の任意の場所に銀ナノ細線配線が可能となり、これを用いることにより次世代の3次元立体構造半導体デバイスのためのナノ細線配線の構築が容易になると期待できる。特に、寄生容量および配線インダクタンスを減らすことが求められている超高周波デバイスの実装分野への本手法の応用を検討する。

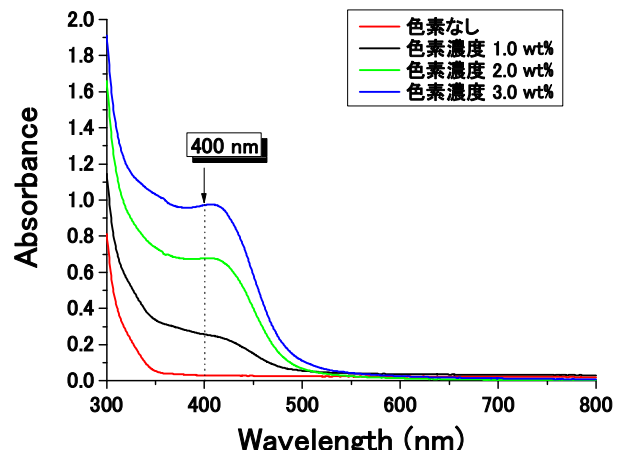


Figure 6. Absorption spectra of sample films.

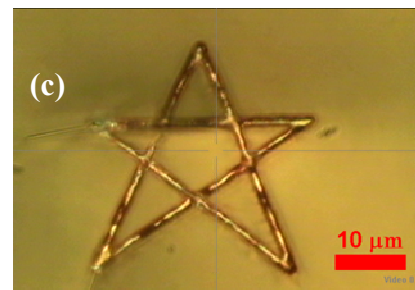
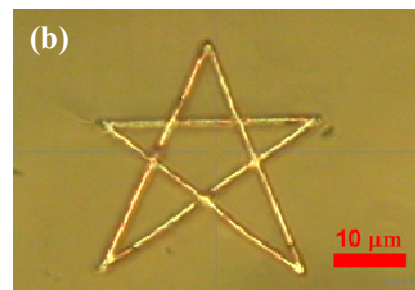
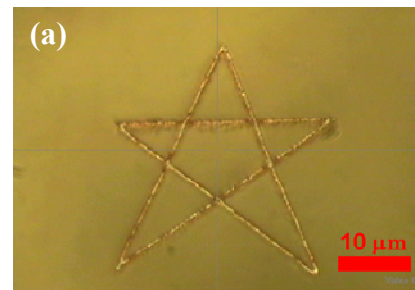


Figure 7. Optical microscope image of silver wire induced by two photon absorption.

本実験は、大学院 高分子機能工学専攻 M1 永田和也君の研究成果に基づく。

#### 参考論文

- 1) N. Tsutsumi, A. Fujihara, “Pulsed laser induced spontaneous gratings on a surface of azobenzene polymer”, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (20), pp.4582-4584 (2004).
- 2) N. Tsutsumi, A. Fujihara, “Self-assembled Spontaneous Structures Induced by a Pulsed Laser on a Surface of Azobenzene Polymer Film”, *J. Appl. Phys.* 101, 033110 (5 pages) (2007).
- 3) N. Tsutsumi, A. Fujihara, K. Nagata, “Fabrication of laser induced periodic surface structure for geometrical engineering”, *Thin Solid Films* 517, pp.1487-1492 (2008).
- 4) 堤 直人「光誘起ナノ構造による光子の制御とそれに基づく新規な有機光電子デバイスの開発」平成19年度教育研究推進事業成果報告書 pp. 8 - 12 (2008) .
- 5) I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Chem. Rev.* 107, 1272 (2007).
- 6) N. Tsutsumi, T. Kawahira, W. Sakai, “Amplified spontaneous emission and distributed feedback lasing from conjugated compound in various polymer matrices”, *Appl. Phys. Lett.* 83 (13), pp. 2533-2535 (2003).
- 7) N. Tsutsumi, A. Fujihara, “Tunable Distributed Feedback Lasing with Narrowed Emission Using Holographic Dynamic Gratings in Polymeric Waveguide”, *Appl. Phys. Lett.* 86 061101 (3 pages) (2005).
- 8) N. Tsutsumi, A. Fujihara, D. Hayashi, “Tunable distributed feedback lasing with threshold in the nJ range in an organic guest-host polymeric waveguide”, *Applied Optics* 45(22) pp. 5748-5751 (2006).
- 9) N. Tsutsumi, M. Yamamoto, “Threshold reduction of tunable organic laser using effective energy transfer” *J. Opt. Soc. Am. B* 23 (5), pp. 842-845 (2006).
- 10) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, “All-plastic organic dye laser with distributed feedback resonator structure”, *Thin Solid Films* 516, pp. 2783-2787 (2008).
- 11) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, “Ti-sapphire femtosecond pulse pumped laser emission from all-plastic organic waveguide with distributed feedback resonator”, *Optics Commun.* 281, pp. 2179-2183 (2008).
- 12) N. Tsutsumi, Y. Ikeyama, W. Sakai, “Self-organized phase-matched second harmonic generation from all optically induced  $\chi^{(2)}$  polar structures”, *Nonlinear Optics* 22, pp.63-66 (1999).
- 13) N. Tsutsumi, J. Yamamoto, W. Sakai, “Diffraction measurement for grating formed in optically poled polymeric materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, pp.2264-2268 (2001).
- 14) N. Tsutsumi, M. Imamura, W. Sakai, Y. Nagase, N. Nemoto, Y. Tian, J. Abe, “All optically induced  $\chi^{(2)}$  polar structures and their optical anisotropy in betaine dispersed in polymer matrix”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41(8), pp.5247-5253 (2002).
- 15) N. Tsutsumi, C. Odane, “Phase-matched noncentrosymmetric structures induced by nonresonant all optical poling in polymeric waveguide” *J. Opt. Soc. Am. B* 20 (7),

pp.1514-1519 (2003).

- 16) N. Tsutsumi, T. Shingu, “ $\chi^{(2)}$  Holography Induced by All-Optical Poling” *Chem. Phys. Lett.* 403(4-6) pp.420-424 (2005).
- 17) N. Tsutsumi, K. Nakatani, “ $\chi^{(2)}$  polarization induced in molecular glass of conjugated compound by all-optical poling” *Optics Commun.* 259(2), pp.852-855 (2006).
- 18) N. Tsutsumi, Y. Ikegami, “Second-order optical nonlinearities from  $\chi^{(2)}$  gratings induced by holographic all-optical poling” *Optics Commun.* 281, pp. 5905-5909 (2008).
- 19) K. Nagata, W. Sakai, N. Tsutsumi, *Polymer Preprints Japan* 58(1) in press.