



研究ノート

近接場光による有機微結晶のナノスケール光加工

伊藤 正*

Optical Nanoprocessing of Organic Microcrystals with Near-Field Light

Key Words : Near-Field Light, Surface Science, Photo-Induced Structural Change, Organic Microcrystal

1. はじめに

無機物、有機物に限らず、光を照射すると、結晶構造や分子構造が変化することがあり、この現象は光誘起構造変化と呼ばれている。光誘起構造変化には2種類あって、光照射による物質の局所的な温度上昇を利用した熱的構造変化と、光照射による電子励起が引き起こす励起状態構造変化に大別される。我々は、6員環が5個平面状に結合した芳香族化合物の一種であるペリレン分子性結晶のミクロンサイズの薄板微結晶において、光マイクロプローブを用いると、その表面に回折限界以下の数10nmの光スポットサイズで穴を開けられるという特異な現象を偶然発見した。^[1] これは、通常の光学顕微鏡では見えない光波長以下のスケールで起こる光学現象であり、近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope : SNOM) により初めて捉えられた。これを利用すると表面のナノスケール加工や光記録といったナノテクノロジーへの応用が拓けるばかりでなく、光照射による結晶表面の励起状態構造変化の原因を探ると、そこには物理と化学の間にある特異なナノサイエンスが存在することを紹介したい。

2. ペリレン微結晶の作製と表面構造

ペリレン微結晶は改良型再沈法により作製された。この方法は、ペリレンをアセトンに溶かしておき、

その溶液をマイクロシリッジを使って、攪拌した水の中に置かれた石英ガラス基板上に噴出させると、はじめ水中にアセトンの微少液滴が発生する。アセトン自身は水に混じり急速に拡散するために、溶解できなくなったペリレンが基板上で微結晶化して析出する。この方法の特徴は、基板上に密着性の良い微結晶を生成できることである。図1の原子間力顕微鏡像に示すように、差し渡しがミクロンからサブ

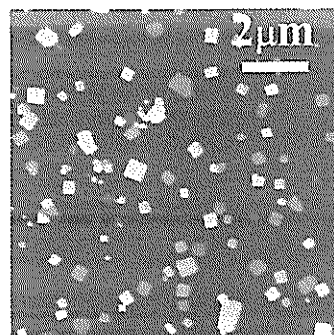


図1 改良型再沈法によりガラス基板上に析出させたペリレン微結晶のAFM像

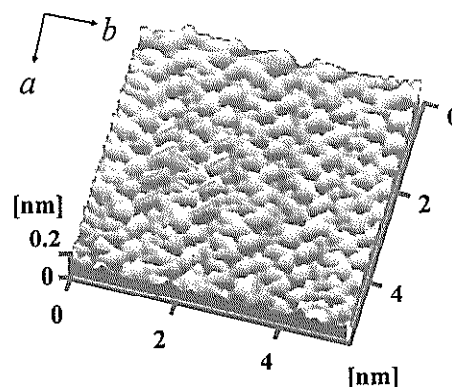
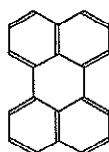


図2 ペリレン微結晶表面のペリレン分子(左側)の配列を示す高解像度AFM像



* Tadashi ITOH
 1946年9月生
 昭和49年大阪大学大学院・基礎工学
 研究科・物理系専攻修了
 現在、大阪大学・大学院基礎工学研
 究科・物質創成専攻・未来物質領域、
 教授、工学博士、レーザー光物性実験
 TEL 06-6850-6506
 FAX 06-6850-6509
 E-Mail itoh@mp.es.osaka-u.ac.jp

ミクロンサイズで厚さ数10nmの正方形(実際には斜方晶系の結晶構造を反映してわずかに菱形)の形状を持った α -ペリレン微結晶が多数析出している。^[2] 1つの微結晶について空間分解能の限度まで拡大して観測すると、図2に示すように、対をなしてジグザクに配列したペリレン分子像を捉えることができる。紫色より波長の短い吸収(励起子吸収)領域の光を照射すると配列分子対の間隔が狭まることにより、格子歪を伴う励起状態(エキシマー)を作り、エキシマー発光と呼ばれる黄色のスペクトル幅の広い発光帯を生じる。以下に述べる特異な光誘起構造変化は、表面で対をなすペリレン分子が光励起により表面エキシマーを形成することから始まる。

3. 近接場光学顕微鏡

通常の光学顕微鏡では光が波であることを反映した回折効果のために、波長の半分程度の解像度しか持てない。すなわち可視光では2~300nmが限度である。これに対して、光ファイバーの先端を先鋭化し、開口部を100nm以下に絞ると、光ファイバーを伝わってきた可視光はこの開口部をほとんど抜けられなくなり、近接場光と呼ばれるファイバー先端部に局在化した“見かけ上波長の短い”光となる。この結果、近接場光を使うと横方向の解像度は増すが、局在化している光(表面減衰波)なのでこれを利用して物を見るには、ファイバー先端部を観測したい物体表面に対して数10nmの距離まで近づける必要がある。これを実現しているのが、近接場光学顕微鏡(SNOM)であり、光ファイバーをマイクロプローブとして原子間力顕微鏡(AFM)の原理を用いてプローブ先端部を試料に接近させて近接場光を試料表面に照射している。SNOMは局所光学特性が分かるだけでなく、その付近の表面構造が同時に測定できるところに特徴がある。^[3]

4. 近接場光照射によるペリレン微結晶の表面構造変化の観測

さて、差し渡し数100nmのペリレン微結晶の集合体では、平均微結晶サイズが減少するとエキシマー発光スペクトルが変化することが知られており、^[4] 私たちは近接場光学顕微鏡によって個々の微結晶を選択して大きさと発光スペクトルの関係を室温下で調べることを試みていた。その際に光プローブを微

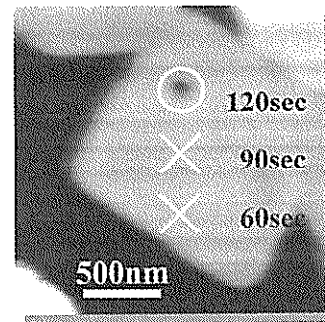


図3 ペリレン微結晶の近接場光加工の様子。光照射後に光を遮断した光プローブで測定したAFM像。時間は近接場光の照射時間を示す。

結晶上に静止させて光を照射し続けたところ、図3のAFM像に示すような特異な光構造変化を引き起こすことが見出された。^[1] 観測しているペリレン微結晶は差し渡しが1ミクロン、厚さが65nmのものであるが、光プローブを結晶表面で静止させて、波長457.9nmの近接場光を位置を変えながら60, 90, 120秒間照射し続けた後に、光を遮断して同じ光プローブでAFM像を測定したところ、120秒照射した場所にもみ結晶に穴があいていることが分かった。この光加工穴の差し渡しは120nmであり、光プローブ先端の開口径に一致する。光プローブ先端は光が漏れることを防ぐために厚さ100nmのアルミニウムコーティングがされており、仮にプローブ先端部の光ロスによる熱が原因であればもっと大きな穴が開くはずである。さらに照射光の波長依存性、偏光依存性からペリレン結晶の電子励起が光加工の出発点であり、熱による単純な加工ではないことが確かめられた。さらに、励起波長依存性を詳しく調べると、バルク結晶の第一吸収ピーク波長付近では光加工は顕著には起こらず、その効率ピークは短波長側にシフトしていることが分かった。同じ芳香族のアントラセンで知られているように表面第一層には表面励起子状態が存在し、そのエネルギーは通常の励起子状態よりも高エネルギーシフト(短波長シフト)している。^[5] 表面励起子状態は表面減衰波となるため、通常の光とは相互作用しない(光を吸収しない)はずであるが、同じ表面減衰波である近接場光とは相互作用し、光吸収できる。従って、近接場光照射によって表面第一層から順次効率よく光加工が進行するわけである。光照射時に表面に形成されるエキシマー状態はバルク状態よりも歪が大きいと予想される。

この状態が緩和する際に放出される歪エネルギーによって、ペリレン分子のまま表面から蒸発するのか、ペリレン分子の6員環の一部が壊れてより小さな芳香族分子に変化してから蒸発するのか、解答は今のところ分かっていない。

さて、ペリレン微結晶表面に穴を開けるとその構造は時間とともに変化する。^[1] 図4(a)に示すように微結晶に光加工を使って500nm×100nmの矩形の貫通穴と丸い窪みを開けておく。次に光を切って20分ごとに表面構造を測定すると、(b),(c),.....の順に丸い窪みは消えていく。同時に矩形の穴は表面積を最小にするように丸い形状に変化していく。形状変化の速度は1nm/min程度である。この結果は、揮発性の少ない室温のペリレン結晶でも、表面では分子が結構動き回るといふ証拠を実空間かつ実時間で捉えたことになる。

5. ナノ光記録への応用の可能性

再沈法で作製された微結晶の中には、その表面に小さな10~20nm程度の薄い板状の微結晶が2重に重なった構造をしているものがしばしば見受けられる。光プローブで近接場光を照射し、透過方向から発光を観測すると、図5(a)に示すように2重層部分は発光しない。この理由は現在のところ分かっていないが、図(b)に示すように2重層部分の中央に光加工で穴を開けると、その部分が発光しはじめる。この場合、発光点の大きさの半値幅は82nmであり、発光波長の1/7の光記録が可能であることを示している。^[1]

6. おわりに

この研究は、現在物質材料研究機構ナノマテリアル研究所研究員である新妻潤一氏が博士課程のペリレン微結晶の近接場分光研究の中で偶然発見したも

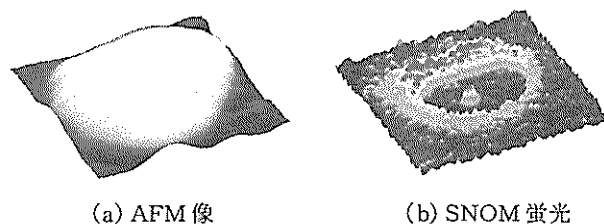


図5 ペリレン微結晶二重層構造の中心部に光加工を行った場合の(a)AFM像と(b)SNOM蛍光像。二重層部分は発光しないが、穴が開くと蛍光点が生じる。

のである。このような基礎研究では、往々にして本来の目的や期待とはまったく違った結果が得られることがある。ここに学際感覚を加味すると、その解釈は時として意義深く、成果はブレイクスルーにつながることも少なくない。このような学際性・萌芽性の宝庫であるナノサイエンスが次世代の人々にとって役に立つ科学技術を生み出す1つの源泉となりうるのであろう。

本研究の試料作製法に関してご指導いただいた東北大 多元研 中西八郎研究室の皆様へ感謝します。

文 献

- [1] J.Niitsuma and T.Itoh, *Nonlinear Optics*, 29(2002)635.
- [2] J.Niitsuma, H.Kasai, T.Fujimura, S.Okada, H.Oikawa, H.Nakanishi and T.Itoh, *Int. J. Mod. Phys. B*, 15(2001)3901.
- [3] E.Bezig and J.K.Trautman, *Science*, 257(1992)189.
- [4] T. Onodera, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, K. Mizuno, M. Fujitsuka, O. Ito and H. Nakanishi, *Opt. Mat.* 21(2002)595.
- [5] J.M.Turlet and M.R.Philpott, *J. Chem. Phys.*, 62(1975)2777.

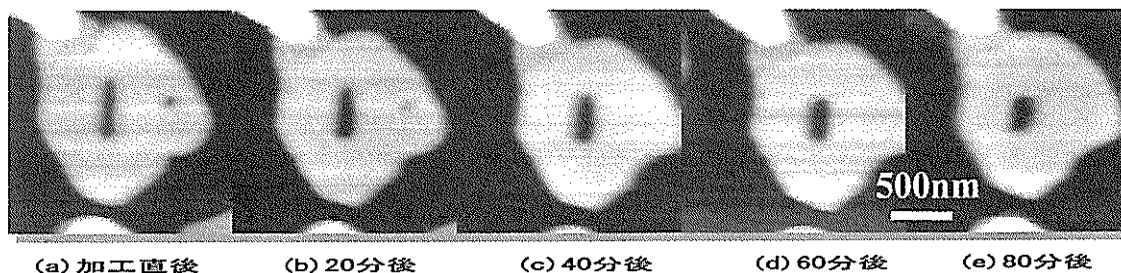


図4 光加工後の形状変化。光照射後に光を遮断した光プローブで測定したAFM像。時間は光遮断後の経過時間を示す。

この記事をお読みになり、著者の研究室の訪問見学をご希望の方は、当協会事務局へご連絡ください。事務局で著者と日程を調整して、お知らせいたします。

申し込み期限：本誌発行から2か月後の月末日

申し込み先：生産技術振興協会 tel 06-6395-4895 E-mail seisan@maple.ocn.ne.jp

必要事項：お名前、ご所属、希望日時(選択の幅をもたせてください)、複数人の場合は
それぞれのお名前、ご所属、代表者の連絡先

著者の都合でご希望に沿えない場合もありますので、予めご了承ください。

