

< 1 > 超高密度フォトン利用実証レーザーシステムの開発

< 1 - 2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発

サブテーマリーダー：光科学技術研究振興財団 コア研究室 研究リーダー 青島紳一郎

応用のための計測・制御技術の開発

小テーマ： 非線形光学材料の計測・評価

研究従事者：静岡大学工学部助手 杉田篤史

光科学技術研究振興財団 コア研究室 研究員 青島紳一郎

### ( 1 ) 研究の概要、新規性及び目標

#### 研究の概要

フェムト秒光パルスの高密度光電場は、様々な光化学反応へ応用することで新たな可能性を切り開くことのできるものと期待される。そこで、高密度フォトンを用いた非線型分光計測法による光機能性ナノ分子の実験的検討を実施する目的で、共役高分子に高強度のフェムト秒パルスの照射を試行した。この際、予期しない新規な現象として、光重合反応により生成物が得られることが明らかになった。

#### 研究の独自性・新規性

チオフェン等の非線型光学特性を有する共役高分子が、低い光子エネルギーのフェムト秒パルスで重合し、反応生成物を形成するという新規な現象を発見し、非線形光学材料の計測・評価の研究としての研究成果を特許申請することができた。よって、独自性と新規性のある研究成果が得られた。

#### 研究の目標

高密度フォトンを用いた非線型分光計測法により、光機能性ナノ分子の調査を行う。ナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の光応答性について調査するとともに非線型光学効果について検証する。

### ( 2 ) 研究の進め方及び進捗状況

本共同研究は、平成 16 年度のみ、< 1 - 2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発の中で、小テーマ「非線形光学材料の計測・評価」として実施した。関連する研究として、別途報告する大阪市立大学橋本教授を中心にして実施した、フェーズ の平成 14 年度、< 1 - 2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発< 1 - 2 - b > 波長域拡大技術の開発、小テーマ「共鳴励起を用いたテラヘルツ波発生効率の向上」、フェーズ の平成 15 年度、< 1 - 2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発、小テーマ「非線形光学材料の計測・評価」がある。研究体制を見直しつつ研究を実施した過程で、一年間の独立した本共同研究が行われた。

高密度フォトンを用いた非線型分光計測法を検討する過程で、チオフェン等の非線型光学特性を有する共役高分子が、低い光子エネルギーのフェムト秒パルスで重合し、反応生成物を形成するという新規な現象を見出した。さらに、このナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の生成について詳しく実験し、新しい重要な知見を得ることができた。

以上より、一年間の研究成果としては充分であり、本テーマの目標達成度は 120 % である。

### ( 3 ) 主な成果

金属イオン部位と 電子密度の高い有機部位とが交互に配列する有機無機複合高分子の開発

高分子系非線型光学材料は、構造的な柔軟性ゆえに成型加工性に優れ、デバイス化のために必要不可欠な薄膜化が比較的容易であるため、長年その分子設計、合成そして物性評価にいたる一連の研究が活発に行われてきた。しかしながら、一部の例外を除き一般的に高分子系材料は電子密度が低いため無機酸化物と比較してそれほど大きな非線型光学特性を持たないという欠点がある。構造的柔軟性を持つ有機部位と電子密度の高い金属部位とを組み合わせた有機無機複合高分子はこのような問題点を解決する可能性を持ち合わせた材料であると考えられる。

金属イオン部位と 電子密度の高い有機部位とが交互に配列する有機無機複合高分子を開発したので報告する。新たに開発した有機無機複合高分子の化学式は図 1 に示す通りである。

ここでMは、Ti、Cu、Fe等の金属イオンである。これらは、電子密度が高いため、大きな物質と光との相互作用を与えるものと考えられる。Aは、酸素もしくは硫黄原子であり、これらが主鎖骨格中に導入されることにより構造的な柔軟性を示すことが予想される。また、Bはシアノ基(CN)もしくはカルボニル基(CO)であり、強い極性をもつ。これらが高分子主鎖中もしくは主鎖間で秩序的に配列すると大きなモーメントが生み出されるものと期待される。

図2に作成された有機無機複合高分子の薄膜の写真を示す。金属イオンとしてTiイオンを含み、ベンゼン部位とは酸素を介して結合されている。また、シアノ基を含んでいる。写真より明らかとなり、オレンジ色均一な薄膜が作成された。この高分子は、チタンアルコキシドとシアノベンゼンジオールと呼ばれる二種類の物質を縮合重合反応させることにより合成されるが、いずれの物質も無色である。したがって、高分子の示したオレンジ色は、金属イオンとベンゼンとの共有電子軌道に関係あるものと考えられる。また、この物質は、アルミニウム基盤にキャスト膜を作成したところ焦電性を示すことが記録された。これらのことを考えると、本研究にて開発された有機無機複合高分子は、可視もしくは近赤外の光と相互作用して非線型光学効果を示すことが期待される。

フェムト秒光パルス照射による高い電気伝導性を示す共役高分子(ポリチオフェン)の生成  
ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリフェニレン等の共役高分子は、高い電気伝導性を示す。共役高分子の中で主鎖に芳香族環を持つタイプのもは、電界重合法と呼ばれる方法により合成できることが知られている。この方法では、モノマー分子の電解質溶液に電界を印加すると電極付近に高分子重合反応が生じる。一方、紫外線照射により高分子化反応の生じることも実験的に示されている。ここでは、高密度フェムト秒光パルスをモノマー分子に照射することで、高分子重合反応を誘起できることを確認した。注目すべき点は、従来の実験とは異なり、光パルスの波長が、モノマー分子の吸収端よりはるかに長波長領域であるという点である。

チオフェン( $C_4H_4S$ )と呼ばれるモノマー分子の重合反応を試みた。液体状のチオフェンを光路長1mmの石英製セルに充填し、チタンサファイア再生増幅パルス光(中心波長810nm、パルス幅50fs、パルスエネルギー600 $\mu$ J、繰り返し周波数1kHz)を集光して照射した。試料中でのピーク強度は $1.5 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>程度である。図3はフェムト秒光パルス照射前後の溶液の写真を示す。照射前は無色透明の液体であったが、照射後は黄色く着色していることが分かる。また、溶液中には黒色の沈殿物が確認でき、この沈殿物はモノマー分子が重合することによって生じたポリチオフェンであることを確認した。

図4は、光パルス照射前後における溶液の吸収スペクトルを示す。250nmより短波長側の強い吸収帯は、モノマー自身の吸収である(ただし、光路長さ1mmでは吸光度が大きいため正確ではない)。照射後の溶液は、モノマーの吸収帯よりも長波長側に新たな吸収帯が観測される。この光照射効果により出現した吸収帯は、数個のモノマーの結合した数量体分子による吸収であると思われる。

共役系環状炭化水素分子(ベンゼン、ピロール、フラン、チオフェン)にフェムト秒光パルスを照射すると光重合反応が開始し、共役高分子の合成されることを明らかにした。

従来の研究より、一連の物質は、紫外線を照射することにより重合反応の開始することが明らかにされていたが、その場合、光反応は物質表面でのみ進行するため、その用途は非常に限られたものであった。本研究で明らかにされた光重合反応は本質的に単量体分子の吸収帯に依存しないことから、物質内の任意の場所での実現可能であるという利点がある。光源として利用しているチタンサファイア再生増幅器より発生するフェムト秒光パルスは、時間的なコヒーレンスが高いのみならず、空間的なパターンのよいことが特徴である。ここでは、プラスチック基板上にて重合反応を実施したところ、細線構造を堆積されることが確認された。

実験に用いた光源は、フェムト秒光パルス(中心波長800nm、パルス幅50fs、出力100 $\mu$ J、繰り返し1kHz)である。これをレンズで集光し、後述する試料に照射した。試料は、光路長1mmの合成石英セルに厚さ130 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを挿入し、更に被反応物であるチオフェン( $C_4H_4S$ )を充填させたものである。試料は、駆動ステージで一定の速度で移動させた。

図5は作成されたポリチオフェン細線の写真である。図6は、図5を顕微鏡にて観測したもの

である。試料の移動速度は 1 mm/min である。PET 基板上に均一な太さのポリチオフェン細線が描かれていることが分かる。細線の幅は、ほぼ光パルスの径と一致している。この結果は、光重合反応は、光照射のおこなわれている場所で選択的におこなわれていることを示すものである。

図 7 は、ポリチオフェン細線の断面図を示した。この細線の高さは試料の移動速度を変更することにより、任意の厚さに調整することが可能であった。

他の芳香族環状化合物であるフラン、ピロール、ベンゼンにおいても同様の実験を実施したところ、高分子化反応が進行することを確認した。

ポリチオフェンは、高い電気伝導性を示すことで古くより注目されてきた。したがって、例えば作成された細線は電子回路への応用が期待される。

ナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の生成過程を解明するための実験結果が得られた。

図 8 はフェムト秒光パルス(パルス幅 50 fs、波長 800 nm、照射密度  $1 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>)を照射する前後のチオフェンの写真である。光照射時間は 1 時間である。光照射前は無色透明な液体であったものが、光照射後は黄色く着色し黒色の沈殿物が生成されていることが確認できる。この生成物は、ナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子である。そこで、この生成過程を解明するために種々の実験的検討を実施した。

共役高分子は、ナノメートルスケールの量子細線構造をとることで古くから注目を集めている。特に注目すべき機能性は、電気伝導性と非線型光学特性であり、現在も、一連の共役高分子は分子機能性デバイスのプロトタイプ物質として活発な研究がおこなわれている。共役高分子の中でも主鎖中に芳香族環が含まれるポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の物質は、分子構造上の安定性から特に実用的に注目を集めている高分子である。これらの高分子はアニオン重合法やカチオン重合法等のイオン重合法や、電気化学的重合法の 1 種である電界重合法により合成されることが知られており、また、単量体分子の基礎吸収よりも高い光子エネルギーの光を照射することによっても高分子化反応が進行することも報告されている。しかし、これよりも低い光子エネルギーである波長 800 nm に対する重合反応は報告されていない。

図 9 に光照射前後のチオフェンの吸収スペクトルを示す。フェムト秒光パルスを照射することにより新たな吸収帯の生じていることが分かる。この新たな吸収帯は、2 つ以上のチオフェン分子が光照射効果により結合したオリゴマー分子によるものと思われる。

図 10 は、チオフェンに 400 nm ~ 2 μm までの様々な波長のフェムト秒光パルスを照射した場合の、波長 300 nm における吸光度の増加分を示す。この結果から、いずれの照射波長を用いた場合も光重合反応が生じることが明らかになった。また、照射波長に対して、吸光度の増加分はほとんど同じオーダーであったことから、重合効率の波長依存性は小さく、直接光電界強度が重合に寄与していることが示唆される。

前記の実験では、特定の波長(300 nm)における吸光度の増加分を調べたに過ぎない。そこで、重合反応自体に違いがあったのかをより明確に調べるため、重合物をさらに詳しく調べた。図 11 は沈殿物を取り出し、乾燥させた後ゲル浸透クロマトグラム法により分子量を測定した結果である。いずれの場合においても、おおよそ 20 量体程度の高分子成分が生成されたことが明らかになった。この結果から、重合反応生成物に違いは見られず、反応とその効率は照射波長に依存しないことが分かった。

図 12 は、励起光強度と吸光度変化の関係を示す。照射波長は 800 nm であり、波長 300 nm における吸光度変化量を示したものである。各測定における光照射時間は 4 分でおこなった。この図から、吸光度変化量は、照射強度に対して閾値を持ち、その後は線形に変化していくことが明らかになった。

以上のように、高密度フォトンを用いた非線型分光計測法を検討する過程で、チオフェン等の非線型光学特性を有する共役高分子が、低い光子エネルギーのフェムト秒パルスで重合し、反応生成物を形成するという新規な現象を見出した。さらに、このナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の生成について詳しく実験し、新しい重要な知見を得ることができ、目標通りの成果を上げることができた。

本テーマは平成 16 年度のみ実施した。非線形光学材料の計測・評価の研究として、上記の研究成果を特許申請するなど当初の目標を満足する十分な研究成果を得ることができた。  
以上より、一年間の共同研究としては十分な研究成果が得られた。

特許件数： 1      論文数： 7      口頭発表件数： 3 0

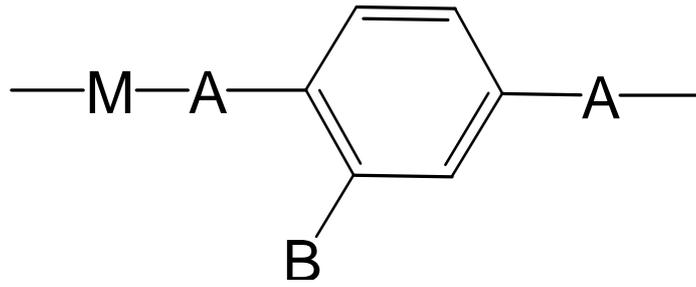


図 1 新たに開発した有機無機複合高分子の化学式



図 2 様々な金属原子、官能基を含む新規有機-金属複合



図 3 光照射前(左)と光照射後(右)のチオフェン溶液の写真

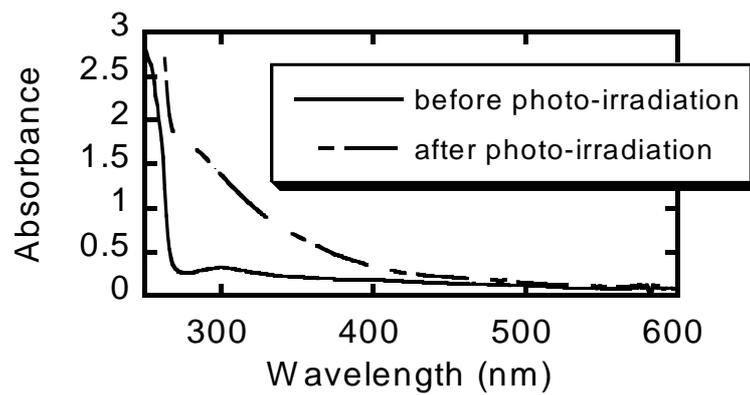


図 4 光照射前後のチオフェン溶液の吸収スペクトル

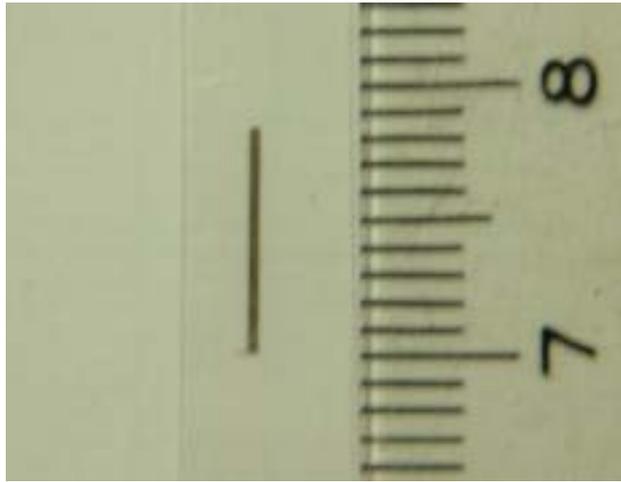


図 5 PET フィルム上に堆積されたポリチオフェン細線  
(ポリチオフェンはフェムト秒光パルスを照射する照射することにより合成した)



図 6 PET フィルム上に堆積したポリチオフェン細線の顕微鏡写真

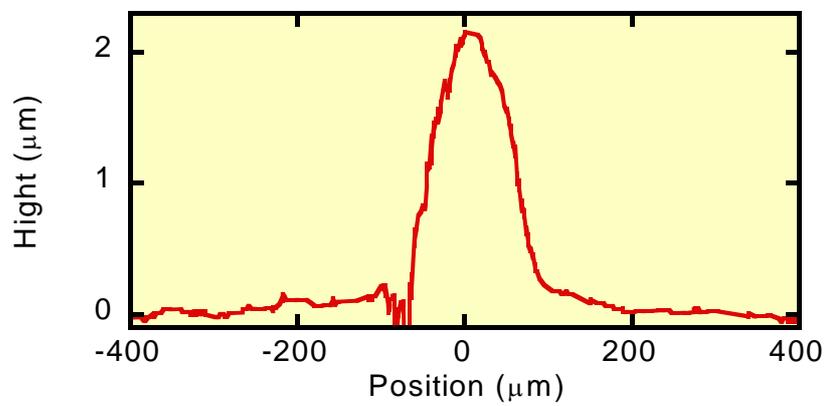


図 7 PET フィルム上に堆積したポリチオフェン細線の断面図



図 8 フェムト秒光パルス照射前後におけるチオフェン。左は照射前、右は照射後である。

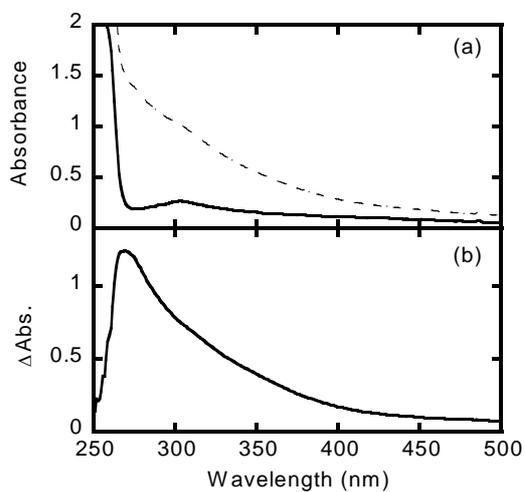


図 9 (a) フェムト秒光パルス照射前(実線)および後(破線)のチオフェンの吸収スペクトル  
(b) 光照射に伴う吸収スペクトルの増加分

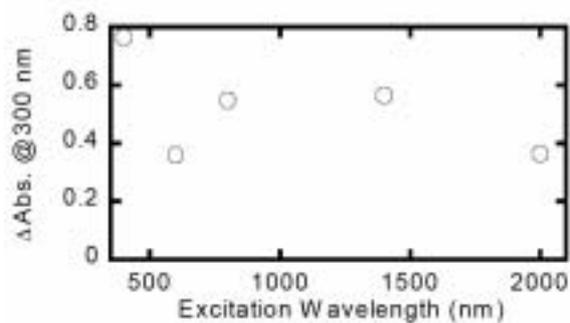


図 10 様々の照射波長に対するチオフェンの波長 300 nm における吸光度増加分  
(いずれの波長でも励起光強度は、 $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>であり、光照射時間は 30 分である)

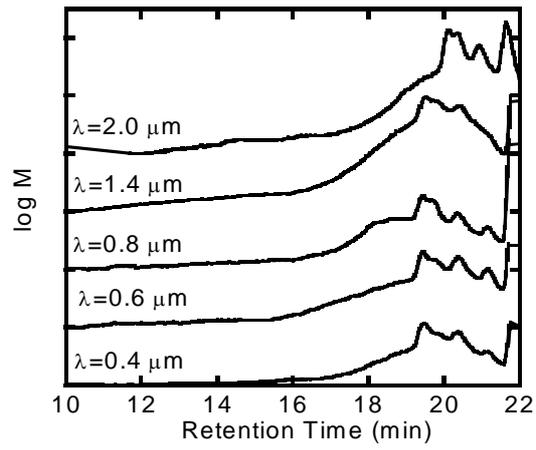


図 11 ゲル浸透クロマトグラム法による重合物の分子量測定結果

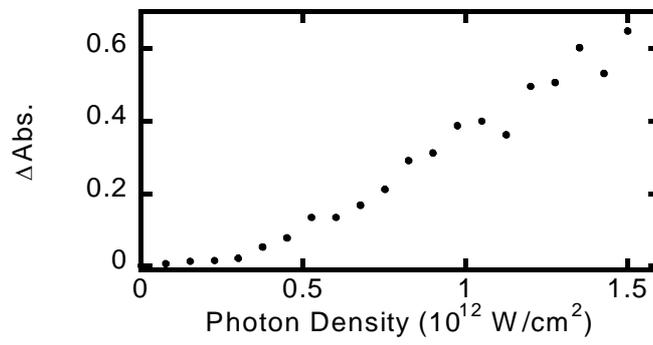


図 12 励起光子強度と吸光度変化量の増加分

(4) 研究成果に関する評価

国内外における水準との対比

高密度フォトンを用いた非線型分光計測法を検討し、チオフェン等の非線型光学特性を有する共役高分子が、低い光子エネルギーのフェムト秒パルスで重合し、反応生成物を形成するという新規な現象を見出した。さらに、このナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の生成について詳しく実験し、新しい重要な知見を得ることができた。このように、世界的にも高い水準の研究成果が得られた。

実用化に向けた波及効果

フェムト秒レーザーを用いた光重合反応により導電性のあるポリチオフェン細線を作製することができた。この原理を用いると、フェムト秒レーザー走査による3次元電子回路作製等へ応用することができるため、大きな波及効果が期待できる。

(5) 残された課題と対応方針について

特になし。