

色素ナノ粒子を捕捉するための ナノ溝のついた TiO₂ 薄膜の作製

Fabrication of Thin TiO₂ Film with Nanogrooves to Trap Organic Dye Nanoparticles

伏井 章*, 富岡 明宏*, 松葉 吉孝*

Sho Fushii*, Akihiro Tomioka* and Yoshitaka Matsuba*

Thin TiO₂ films were formed by a two-step, sol-gel process on the exposed surface of a commercially available DVD-R disk's recording layer, with nanogrooves being transcribed from the DVD-R disk's surface. Organic dye nanoparticles (NPs), fabricated by the laser processing of dye solution droplets, were successfully trapped inside the transcribed nanogrooves. This will open up a new way of luminescent NP deposition with a predefined pattern, in view of the mass production printing of static images "digital signage devices". For this application, all the NPs need to be placed between and in contact with two line electrodes. As a test pattern, we have tried to deposit silver nanowires in parallel arrangement in the nanogrooves of TiO₂ film using the doctor blade method.

1. はじめに

溶液プロセスで固体薄膜を作製するゾル-ゲル法[1-4]は、表面にサブマイクロメートルオーダーの凹凸を付けた薄いセラミックフィルムを安価かつ効率的に作製できることが報告されている[5]. ゾル-ゲル法は複数の化学反応から成り立つ。まず特定の固体表面にゾルである多価アルコキシドが選択的に結合する。反応に寄与しなかった残余アルコキシド基どうしが横方向に縮合結合して、拡張したナノサイズのゲル、あるいはゲル膜が成長してゆく。アニーリング、または焼結によって最終的に安定したガラス体を生成させる。本研究では、第1段としてナノ粒子コロイドゲルを低濃度ゾル溶液から析出させ、固体表面への結合反応によって鋳型表面からそのナノ溝形状を転写する。第2段として、高濃度ゾル溶液により、ナノ粒子コロイドゲルから連続体の薄膜を成長させる(図1の青色薄膜)。次にその表面に生成したナノ溝に沿うように発光性有機色素ナノ粒子([6], 図1の赤色微粒子)や銀ナ

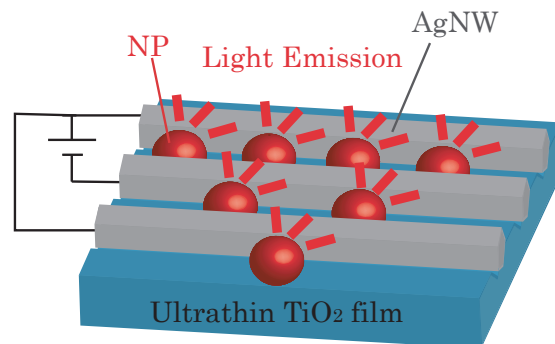


図1 極小プロジェクター応用へ向けた、基本的なデバイス構造の概念図。容易に表面を親水化可能な透明TiO₂薄膜上に規則的なナノ溝を形成し、この中に電極銀ナノワイヤーを平行堆積させる。発光性有機色素ナノ粒子は銀ナノワイヤーと接触するよう、かつ指定された図形(ここでは三角形)を描く位置に堆積させ、ELデバイス画素を形成している。試験的な「デジタルサイネージ・デバイス」として機能するためには、静止面をかたどるように堆積した全ての有機色素ナノ粒子が無選択に発光すればよく、画素選択のTFT回路は不要となる。

*大阪電気通信大学 大学院工学研究科 電子通信工学専攻 tomioka@osakac.ac.jp

ノワイヤー（[7-10]、図1の灰色棒状構造体）を堆積させ、将来的には平行配置した銀ノワイヤー間に発光性有機色素ナノ粒子を配置させて、銀ノワイヤー間に電圧をかけることにより有機色素ナノ粒子を発光させる。このような極小の画素サイズをもつ投影型ディスプレイチップの基礎技術を開発することが、最終的な目標である。溶液プロセスのみを用いて印刷法で静止画面ディスプレイチップを安価かつ環境低負荷で作製できれば、広告用途に多数の同一静止画面ディスプレイチップを大気雰囲気下で簡便に大量生産できるようになると期待できる。投影型ディスプレイチップは、据え置き型のスクリーンを持たず、壁やショーウィンドウのガラス面をスクリーンとして利用するので、専用の大きなスペースが不要で、壁からの投影距離を長くすることでスクリーンサイズを連続的に大きくしたり、逆に投影距離を短くすることで光源としての必要消費電力を小さくしたりすることも可能となる。

本論文ではこの将来の目標に向かって、(1)有機色素ナノ粒子を指定パターンに従って配置する方法と、(2)銀ノワイヤーをナノ溝に沿って平行配置する方法を追及する。有機色素ナノ粒子を銀ノワイヤーと接触するよう、しかも静止画をかたどるように配置することは、次の段階の研究で挑戦する予定である。本研究では試験的に、市販の同心円状に連続したナノ溝がついたDVD-Rディスクを鋳型として用い[11]、TiO₂薄膜表面にナノ溝を転写する。

公共スペースで多用されている巨大フラットパネルディスプレイは、重くて移動が困難である。固定的に設置された巨大ディスプレイは設置面積が大きく、表示の必要がないときにもその設置場所を他の目的に転用することは困難である。代替選択肢として、図1で提案するディスプレイチップを利用して、壁面やショーウィンドウのガラス面に投影するタイプのディスプレイを構成すれば、容易に移動可能で、かつ壁面との距離を変えることにより投影画像サイズも容易に変更できるメリットがある。色々な向きから3D物体の曲面上に投影するなど、展示方法もデザインの選択肢が広がる。既に、スマートフォン直接接続型の「ナノプロジェクター」や「ピコプロジェクター」という名称の、個人や友人など少数で楽しむ画像投影装置が市販され、インターネットで広告され始めている。スマートフォンと一緒に持ち歩くと、いつでもどこでも壁に動画を写してみんなで楽しむことができる。ただバッテリーの持続時間によって投影時間が制限される。消費電力を抑制するためには、画素選択のためのTFT回路が不要な、静止画専用のプロジェクターも一定の社会的需要があろう。すなわち、これまで紙に印刷された印刷広告や手書きの案内板が使われてきた、ショッピングモール店頭やレストランに置かれる商品広告、セレモニーホール入口に置かれる催し物案内に代わり、高画質画像を低消費電力で表示すれば集客力向上がはかれ、より訴求力の高い広告表示に最適であると考えられる。

目標とする極小のプロジェクターへ向けて、第一歩としての基本的なデバイス構造が図1である。全面に透明導電膜を塗布する代わりに、極細の銀ノワイヤーを電極として堆積させ、これに接触するように、かつ表示したい画像をかたどるように発光性有機色素ナノ粒子を位置選択的に堆積させる。この両堆積プロセスを印刷技術により実現できれば、真空環境やクリーンルームを使わずに、薄いプロジェクターシートを安価かつ低環境負荷で作製できる展望がひらける。複数のプロジェクターシートを差し替えることにより、ユーザーは展示する画像を容易に変更できる。このような背景から、本研究では有機色素ナノ粒子を指定パターンで配置する試みと高導電性銀ノワイヤーの平行配置をナノ溝を用いて実現することを目的とする。

2. 試料作製と測定方法

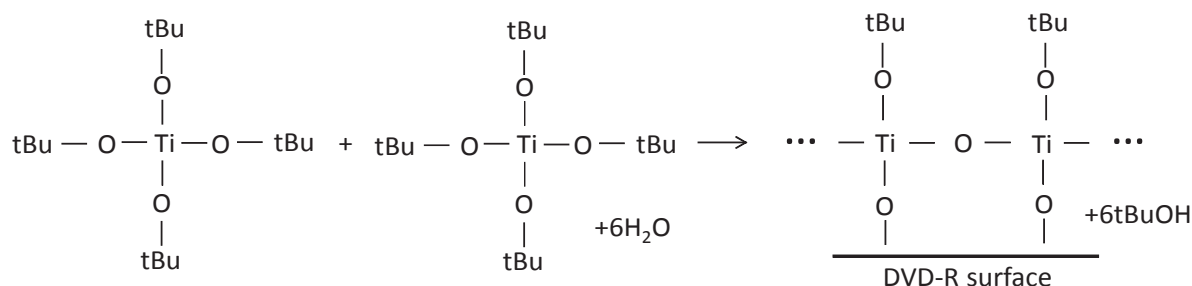


図2 ゼル-ゲル・プロセスの化学反応スキーム

ナノ溝付き TiO_2 薄膜は2段階のゼル-ゲル反応によって作製した[12]. まず, 鋳型となる DVD-R ディスクの記録面を露出させた後, 極めて希薄なチタンアルコキシド溶液 (0.015% $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)$, 0.0015% HNO_3 エタノール溶液) に数秒間浸すことで, ナノ溝がついた DVD-R ディスク表面に TiO_2 薄膜層を析出させた(図2). 次に2段階目として, TiO_2 薄膜の連続膜を生成させるため, 濃いチタン塩ゾル水溶液(0.15M $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, 0.45M H_3BO_3 , pH 調整のため 36mM HCl を含有) に 40°C 130 分間浸した. ゼル溶液から取り出した DVD-R ディスクを洗浄して表面の過剰堆積物を除去した後, 120°C で 15 分間電気炉中で加熱した. 熱硬化型接着剤を使って DVD-R ディスク両面に2枚のガラスプレートを接着した後, 両ガラスプレートを力学的に引きはがすことにより, DVD-R ディスクから TiO_2 薄膜を剥離した. 容易に剥離できるよう, DVD-R ディスク表面には予め 1/5 希釈した離型剤 (DAIFREE GW-4500, ダイキン工業) をスピコートした. 片側のガラスプレートには TiO_2 薄膜が接着されており, その表面には転写されたナノ溝が露出していると期待できる. TiO_2 薄膜表面に有機色素ナノ粒子懸濁液や銀ナノワイヤー懸濁液を塗布し, 光学顕微鏡(Eclipse 80i, Nikon Corp.)や電子顕微鏡 (SEM, JSM-6510SLV, JEOL) で観察した. SEM で観察する際はチャージアップを避けるため, イオンスパッタ装置 JFC-1100 (JEOL) で金を蒸着させてから観察した. 深さプロファイルをレーザ顕微鏡(VK-8500, KEYENCE)と原子間力顕微鏡 (AFM, JSPM-5410, JEOL)を用いて解析し, TiO_2 薄膜の表面形状や膜厚を計測した. 視認が困難な透明 TiO_2 薄膜の存在を確認するため, 共焦点ラマン顕微鏡($\alpha 300\text{M}$, WITec Instruments Corp.)での観察と波長 633nm のダイオードレーザ励起でのラマン顕微分光を行った.

3. 結果と議論

3.1 ナノ溝付き TiO_2 薄膜の作製

作製した TiO_2 薄膜表面を光学顕微鏡で見たとこ
ろ(図3), DVD-R ディスクの元々同心円状のナノ溝
は, 局所的にはほぼ平行な 740nm 間隔の縞状に転
写されているのが観察された. この間隔は DVD-R
ディスクの規格と一致しており, ナノ溝の転写に成
功したことが判った. しかし, DVD-R ディスク上
に書き込んだ"0"/"1" のデータに対応する凹凸の差
は確認できなかった. 次に, TiO_2 薄膜を DVD-R デ
ィスクから剥離, ガラス基板へ転写に成功した領域

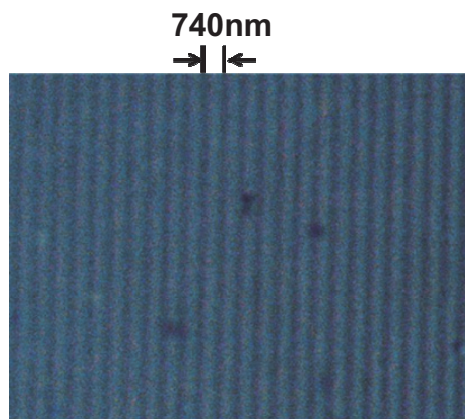


図3 作製した TiO_2 超薄膜の光学顕微鏡画像

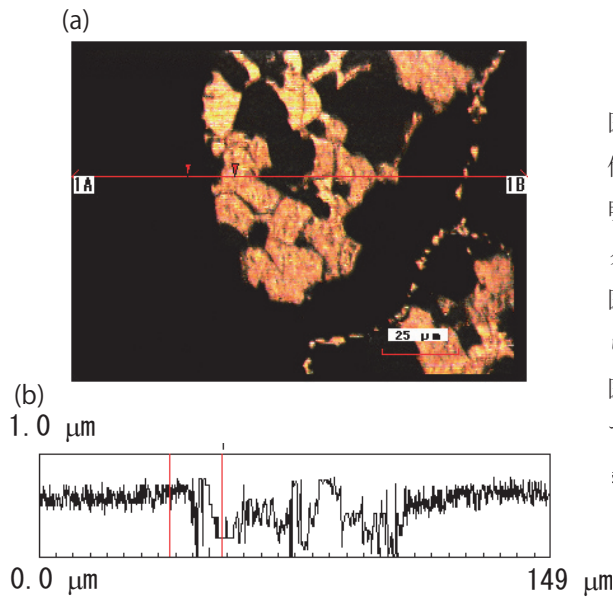


図4 (a) TiO_2 超薄膜の表面を光学顕微鏡で観察した画像. TiO_2 超薄膜が存在しているところが, 暗領域に対応. 明領域では, DVD ディスクを剥離する際に DVD ディスク側に TiO_2 超薄膜がくっついて剥がれてしまい, この図では TiO_2 が存在しない欠陥領域となっていると考えられる. 下地が露出し, 光反射が大きくなっている. (b) 図(a)の赤線に沿う断面プロファイル. 図(a)の赤三角印で表示している2点の高さデータの差を取って膜厚を求めた.

と, 剥離に失敗して TiO_2 薄膜が存在しない欠陥領域との高さの差を, レーザ顕微鏡にて計測した. この差から TiO_2 薄膜の膜厚は約 510nm であることが判明した(図4). 図4(a)の明るい領域は, TiO_2 薄膜から DVD-R ディスクを剥離した際, TiO_2 薄膜がはがれて下地が露出し, 強く光を反射していると考えられる. 平行なナノ溝は CCD カメラによって観察できたが, レーザスキャン画像では面内の測定間隔が 150nm である為か揺らぎが大きく, 確認できなかった. ナノ溝の忠実な転写がどの程度成功しているか, ナノ溝深さを測定するため, 原子間力顕微鏡で観察した(図5). 鋳型 DVD ディスク表面に離型剤を塗布せずに作製した TiO_2 薄膜(図5(f))は, 元のナノ溝がついた DVD ディスク表面(図5(d))と比べて, 凸部頂上が平坦になっていることが判る. これは TiO_2 薄膜表面にあるナノ溝の凸部頂点付近が DVD ディスクから剥がれず, 欠損した事を示唆している. 離型剤を用いた場合の TiO_2 薄膜表面(図5(e))は元のナノ溝を忠実に再現していることが判明した為, 今後の実験では離型剤を用いて TiO_2 薄膜を作製すること

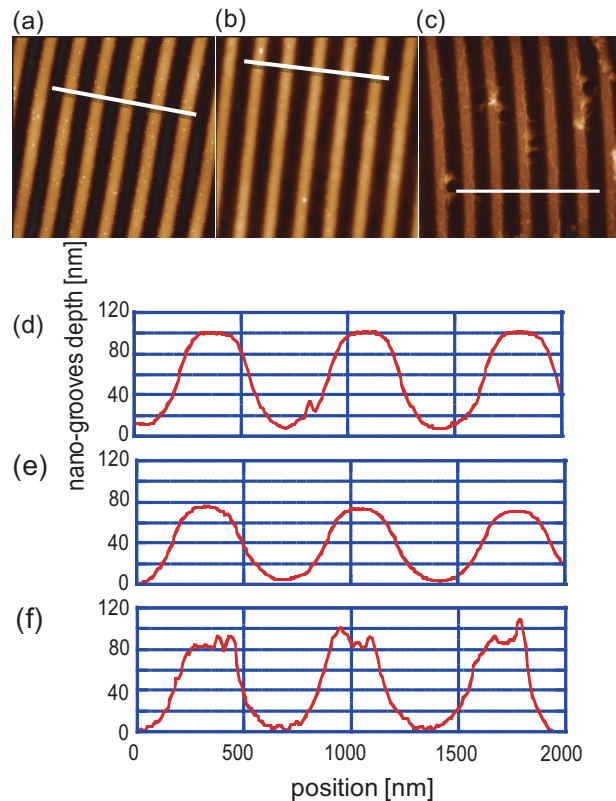


図5 (a) DVD-R ディスク金属層をポリカーボネイト保護層から剥離した時の表面, (b)離型剤を塗布した DVD-R ディスクから剥離した後のナノ溝付き TiO_2 超薄膜表面, (c) 離型剤なしで DVD-R ディスクから剥離後のナノ溝付き TiO_2 超薄膜表面, をそれぞれ原子間力顕微鏡で観察した画像. (d)~(f)は, それぞれ(a)~(c)のナノ溝の高さプロファイル. 測定したナノ溝の位置は図(a)~(c)中の白線で示す.

とした。ただナノ溝の深さは75nmであり、15nm浅くなっているが、これは離型剤を塗布した際にDVD ディスク・ナノ溝の底に「たまり」、その分TiO₂薄膜のナノ溝が浅くなったと考えられる。

次に、剥がし取った薄膜がTiO₂から構成されることを確かめるため、共焦点ラマン顕微鏡で観察した(図6)*。120°Cで加熱したTiO₂薄膜は化学シフト量484, 638 cm⁻¹にピークを示し、これはルチル相TiO₂のラマンピークE_g振動モードとA_{1g}振動モードにそれぞれ一致する[13]。同時に243 cm⁻¹にもピークを示し、これは帰属が不明だが、産業技術総合研究所で公開されているルチル相TiO₂のラマンピークと一致する。更に550°Cで加熱した後に、再度ラマン測定したところ、145, 396, 517, 638 cm⁻¹に4ピークが観測され、アナターゼ相TiO₂のラマンピークE_g振動モード、B_{1g}振動モード、A_{1g}(513 cm⁻¹)とB_{1g}(519 cm⁻¹)の近接振動モード、およびE_g振動モードにそれぞれ一致する[13]。以上の結果は、120°Cで加熱したTiO₂薄膜がルチル相から成り立っており、550°Cで追加加熱することによりアナターゼ相に転移して安定化したことを示している。この結果は、TiO₂結晶について報告されている相転移と一致している：即ち高温焼結によって表面エネルギーのより大きなルチル相から、表面エネルギーのより小さなアナターゼ相へと相転移するという観測である[14]。

120°Cで加熱したTiO₂薄膜がルチル相から成り立っており、550°Cで追加加熱することによりアナターゼ相に転移して安定化したことを示している。この結果は、TiO₂結晶について報告されている相転移と一致している：即ち高温焼結によって表面エネルギーのより大きなルチル相から、表面エネルギーのより小さなアナターゼ相へと相転移するという観測である[14]。

3.2 有機色素ナノ粒子の捕捉

発光性高分子 MEH-PPV のナノ粒子懸濁液[6]をナノ溝付き TiO₂ 薄膜上に塗布して光学顕微鏡で観察したところ、図7の画像が得られた。MEH-PPV ナノ粒子の発光像を疑似カラー表示し、発光領域のみを切り取ってグレースケールの明視野像に重ね書きすることで、ナノ粒子が堆積している領域を判別可能にした。同定されたナノ

* 波長633nmのダイオードレーザー励起で測定したが、レーザー発振ピークの裾野が広く、図6のスペクトルの0~80cm⁻¹はHe-Neレーザー用ラマンフィルターにより励起光が遮断されているものの、80~120cm⁻¹は励起光が漏れ出ている。

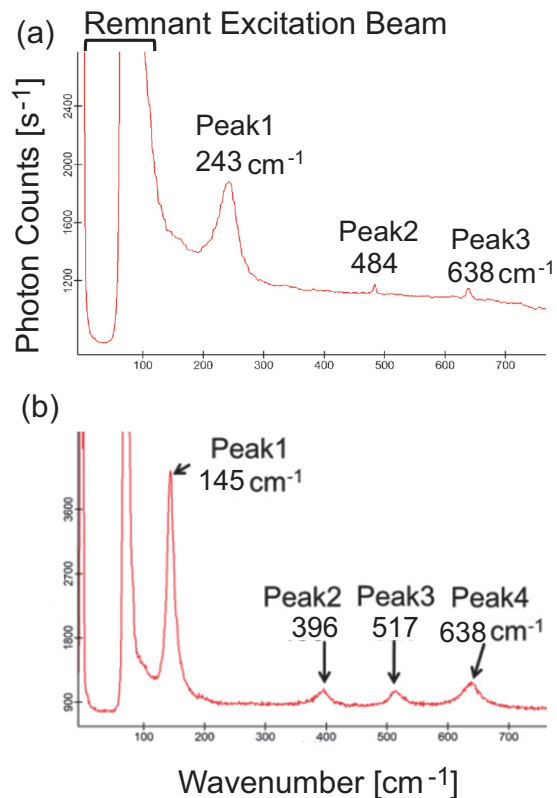


図6 (a) 120°C, (b) 550°C, でアニーリング処理したナノ溝付きTiO₂超薄膜のラマンスペクトル。

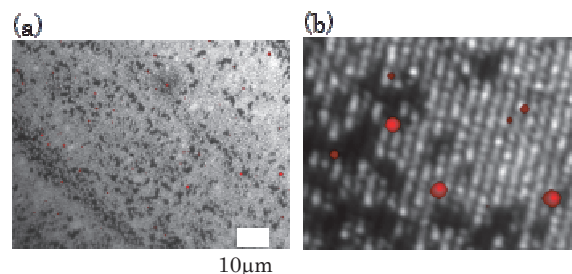


図7 ナノ溝付きTiO₂超薄膜表面(a)に堆積させたMEH-PPVナノ粒子(b)の光学顕微鏡画像。

表1 TiO₂超薄膜表面の各領域にナノ粒子が堆積した比率

Origin	Feature	Number	Percent(%)
Guide Track	Black Line	31	60
	White Dot	6	12
Recording Track	Black Dot	6	12
	White Dot	6	12
Defect	Black Region	9	16

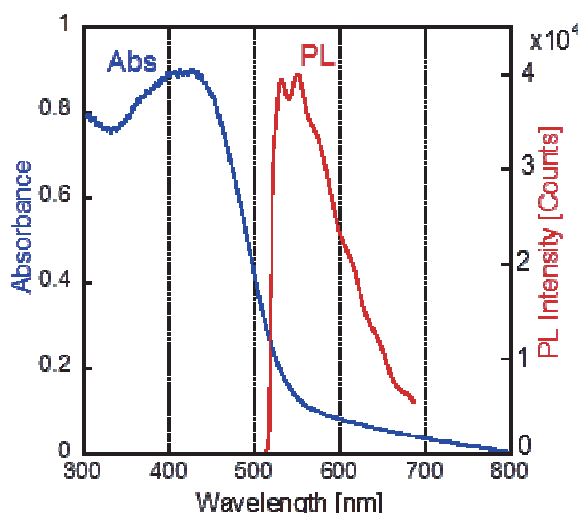


図8 MEH-PPV ナノ粒子の吸収スペクトル（青線）と発光スペクトル（赤線）。

粒子の直径は、動的光散乱装置で測定した粒径サイズ ([6], 100~200 nm) と一致していることが分かる。MEH-PPV ナノ粒子の吸収は青色領域 (420 - 490 nm) にあるので (図8), 青色励起下での発光像を顕微鏡下で観察し, ナノ粒子の堆積位置を高い信頼性で同定した (図7)。ナノ粒子が堆積している領域を確認すると, 80%以上のナノ粒子をナノ溝へ捕捉することに成功している (表1)。ただ, 最終目標である「デジタルサイネージ・デバイス」に求められる静止画像表示には, 捕捉できたナノ粒子数が少なすぎるため, ナノ粒子懸濁液を濃縮するなどして粒子数密度を高くする必要がある。表1は, DVD ヘッド位置を制御するためのガイドトラック (図7 (b) の黒線) 転写位置に堆積したナノ粒子が 60%と多く, 1/0 データを記録した記録トラック (図7 (b) の白黒交互領域) 上には 24%と少数しか捕捉できていないことを示している。これは図7 (b)が示すように, 主要な凹凸がガイドトラックによる凹凸であり, ここに優先的にナノ粒子が捕捉されることを示唆している。図7 (b)の白点と黒点の並びは, 記録トラック転写位置表面に元データの「1」と「0」の違い (記録用レーザー照射の有無) に起因する何らかの違いがTiO₂ 薄膜表面にも生じている可能性を示唆するが, 表1はこれら白点と黒点にナノ粒子が捕捉される確率には違いがないことを示している。予備の結果ではあるが, 色素溶液をドクターブレード法で塗布すると, ある程度の再現性で記録トラック転写位置に元の「1」と「0」データを反映するパターンで色素を「塗り分けられる」ことを示唆する結果が得られている[15]。原子間力顕微鏡で観察する限り元の「1」と「0」データを反映する凹凸は形成されておらず (図5), これは基板表面の「濡れ性」がパターン化している, と解釈している。

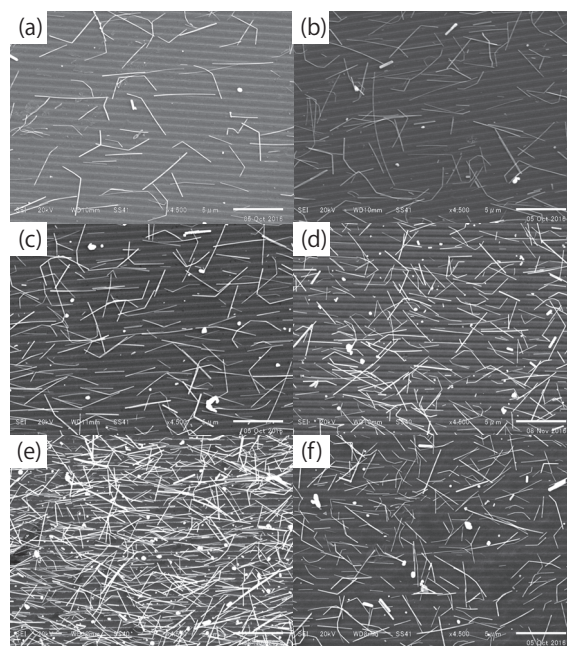


図9 DVD-R ディスク表面に(a) 2回, (b) 3回, (c) 4回, (d) 5回, (e) 6回, 各 20 μ l の懸濁液を繰り返して塗布して堆積した銀ナノワイヤーと, (f) TiO₂ 超薄膜上に3回繰り返して塗布した後の SEM 画像。

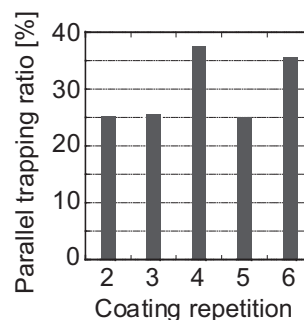


図10 TiO₂ 超薄膜のナノ溝に平行に捕捉された銀ナノワイヤーの比率

もしも、ディスクに書き込んだ”1”/”0”データ領域の片方にだけナノ粒子を堆積させることができれば、これを静止画表示に活用可能となる。これを実現するためには、ナノ溝転写方法にもう一工夫が必要である。最終的な「静止画用ディスプレイチップ」構造作製のためには、ナノ粒子堆積を次項「銀ナノワイヤーの配置」に続けて行う必要があり、この2段階塗布をどう行うかも含めて、今後検討したい。

3.3 銀ナノワイヤーの平行配置

銀ナノワイヤー（直径 100nm 程度）の懸濁液[10]を、それぞれにナノ溝がついた DVD-R ディスク（図 9 (a)~(e)）と TiO₂ 薄膜（図 9 (f)）表面にドクターブレード法を用いて塗布した。銀ナノワイヤーはナノ溝にはまるように配置される傾向があることが判った。銀ナノワイヤーがナノ溝に堆積している比率は1回塗布では不十分であった。そこで、複数回塗布を繰り返して SEM 観察した。4回繰り返し塗布した試料では堆積した銀ナノワイヤー全体の約 1/3 が平行に配置されており、平行捕捉率が最大になることが判明した（図 10）。他方、更に塗布回数を増やしても、平行配置された銀ナノワイヤーの割合は増加せず、飽和することが判明した。図 5 が示すナノ溝の深さは銀ナノワイヤー直径よりやや浅いため、平行捕捉率を増加させるためにはナノ溝をより深くすることが必要と思われる。

4. まとめ

鋳型からの転写法により、表面に規則的なナノ溝配列をもつ TiO₂ 薄膜を溶液プロセスにより作製することに成功した。市販の DVD-R ディスク上に存在するガイドトラックが有効なナノ溝鋳型として機能することが、DVD-R ディスク表面での二段階ゾル-ゲル・プロセスによって証明された。作製した厚さ 510nm の TiO₂ 薄膜は透明で、表面に形成されたナノ溝は元の DVD-R ディスク上のガイドトラックの溝形状をほぼ忠実に転写できていた。溝深さは 75nm、我々が作製した有機色素ナノ粒子の粒径とほぼ一致しており、ナノ溝にナノ粒子を捕捉する試みにも 80%を超える捕捉率を達成し、成功した。しかし、「デジタルサイネージ・デバイス」応用に向けた静止画の形成のためには、2次元的な精密位置制御が必要であり、更にナノ溝を深くするか、ナノ粒子懸濁液の濃度を濃くする必要がある。また、電極のテスト配置として行った銀ナノワイヤー塗布は、懸濁液を4回繰り返し塗布した時に平行捕捉率が最大の 1/3 になった。平行捕捉率の向上のためには、ナノ溝をより深くする必要がある。

謝辞

大阪府立大学教授 遠藤達郎先生に2段階ゾル-ゲル反応による TiO₂ 薄膜の作製に関してご助言いただきましたことを深く感謝いたします。また、この研究は大阪電気通信大学 工学部 電気電子工学科 富岡研究室の皆様をサポートしていただきました。銀ナノワイヤーは増田啓宏様、池田宣幹様、上原優一様に、有機色素ナノ粒子は松葉吉孝様にそれぞれ提供していただきました。本研究の一部は学内大学院修士課程研究補助費の支援を受けて実施したものです。

参考文献

- [1] For TiO₂ sol-gel process: D. P. Macwan, P. N. Dave and S. J. Chaturvedi, “A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications”, Mater. Sci. **46**, 3669-3686 (2011).

- [2] As a recent review: R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Bland, L. M. Ilharco, “The Sol Gel Route to Advanced Silica Based Materials and Recent Applications”, *Chem. Rev.* **113**, 6592-6620 (2013).
- [3] As a historical review: L. L. Hench and J. K. West, “The sol gel process”, *Chem. Rev.* **90**, 33-72 (1990).
- [4] For reviews specifically on high temperature superconducting oxides:
 M. Kakihana, “Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**, 7-55 (1996).
 S. Hirano and T. Hayashi, “Chemical processing of the high-temperature superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ through solution routes and thermal behaviour on pyrolysis”, *Thermochimica Acta* **174**, 169-183 (1991).
 S. Sakka, H. Kozuka, and H. Zhuang, “Superconducting Oxides Prepared by Sol-Gel Process”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **184**, 359-367 (1990).
 B.G. Bagley, W.E. Quinn, S.A. Khan, P. Barboux, and J.M. Tarascon, “Dielectric and high T_c superconductor applications of sol-gel and modified sol-gel processing to microelectronics technology”, *J. Non Cryst. Solids* **121**, 454-462 (1990).
- [5] T. Endo, M. Sato, H. Kajita, N. Okuda, S. Tanaka, and H. Hisamoto, “Printed two-dimensional photonic crystals for single-step label-free biosensing of insulin under wet conditions”, *Lab Chip* **12**, 1995-1999 (2012).
- [6] Y. Matsuba, S. Fushii, M. Kawabata and A. Tomioka, “Patterned deposition of luminescent organic nanoparticles fabricated by visible laser processing”, *Phys. Status Solidi B* **254**, 1600725, 1-6 (2017).
- [7] A. Tomioka, K. Ozasa, M. Hirayama, H. Tsukamoto, A. Masuda, S. Maeda and M. Kawabata, “Lowered Melting Point of Polyvinyl Pyrrolidone Bound 1D Silver Nanowires”, *Proc. of the 9th IEEE Int. Conf. Nano / Micro Eng. Mol. Sys.* 660-663, (2014).
- [8] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart and B. J. Wiley, “Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors”, *Adv. Mater.* **26**, 6670-6687 (2014).
- [9] A. Zhang, G. Zheng, C. M. Lieber (eds.), “Nanowires: Building Blocks for Nanoscience and Nanotechnology” (Springer, Switzerland, 2016).
- [10] A. Tomioka, A. Masuda, S. Fushii, Y. Matsuba, and Y. Haru, “Role of polyvinylpyrrolidone bound on silver nanowire surface: Balancing among electrical conductance, sulfuration resistance, and flexibility”, *Phys. Status Solidi B* **254**, 1600717, 1-5 (2017).
- [11] S. Sriwichai, A. Baba, S. Phanichphant, K. Shinbo, K. Kato and F. Kaneko, “In Situ Study of Electropolymerized Poly(3-aminobenzoic acid) Thin Film on BD-R and DVD-R Grating Substrates by Electrochemical-Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy”, *Int. J. Polym. Sci.* **2015**, 650516, 1-7 (2015).
- [12] S. Nishimura, N. Abrams, B. A. Lewis, L. I. Halaoui, T. E. Mallouk, K. D. Benkstein, J. van de Langemaat and A. J. Frank, “Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic

- Crystals”, *J. Ame. Chem. Soc.* **125**, 6306-6310 (2003).
- [13] T. Ohsaka, F. Izumi and Y. Fujiki, “Raman Spectrum of Anatase, TiO_2 ”, *J. Raman Spect.* **7**, 321 - 324 (1978).
- [14] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation”, *J. Mater. Sci.* **46**, 855-874 (2011).
- [15] 新井秀治, “青色発光有機材料の発光特性評価：加熱ラビングによる高発光性超薄膜の作製とシリコンゴムスタンプによるパターン作製”, 大阪電気通信大学大学院工学研究科 修士論文 (2015).

