

## 2波長2レーザーによる三次元加工



技術解説

坂本 雅典\*, 真嶋 哲朗\*\*

Three-dimensional Fabrication using the Two-laser Beams with Different Wavelength

Key Words : Metal nanoparticle, photochemical reaction, three-dimensional processing, nanocomposite

### 1. はじめに

携帯電話や携帯情報端末に象徴されるように、現代社会における電子機器の高機能化、小型化、軽量化への要求はますます高まっている。フレキシブル材料の三次元加工技術は、電子機器の高機能化、小型化、軽量化を推進していく上で欠くことのできない重要な技術である。

折り曲げ自在の回路基盤であるフレキシブル基板は、すでに携帯電話など多くの製品の小型化、薄型化に寄与しており、三次元配線は二次元加工技術では不可能であった高密度配線を可能にする技術として多くの電子機器に取り入れられている。加えて、三次元配線は二次元配線と比較して配線長を短縮できるため、消費エネルギーを低減することができるという利点もある。

材料開発の分野では、三次元周期構造をもつフォトリソグラフィやメタマテリアルなどの機能材料やマイクロマシン(MEMS: Micro Electro Mechanical

Systems)の開発において、三次元加工は必要不可欠な技術になっている。

二次元構造を積み重ねることによっても三次元構造を構築することはできるが、光によって媒体中に直接的に三次元構造を形成する技術は、手間のかかる多段階過程を伴わずに複雑な加工を行うことが可能なため、三次元的な加工を必要とする様々な用途において有力な技術である。このような加工を可能とする代表的な技術としては、極短パルスレーザーを用いた多光子吸収による三次元光加工が挙げられる。<sup>1-3)</sup>しかしながら、極短パルスレーザーによる高密度の光の照射は、媒体によっては深刻な損傷を与える可能性があり、光損傷を受けやすいフレキシブル材料等の加工に関しては不向きであった。

我々は、独自の観点から三次元加工技術の研究開発を進め、波長の異なる2つのレーザーを用いた三次元光加工技術を開発した。<sup>4-6)</sup>我々の開発した技術は2つのレーザーの交点においてのみ光化学反応を起こすという原理に基づき、交点を動かすことによって媒体中に自在に金属ナノ粒子アレイを作成することができる他、レーザー強度を調整することにより、空孔やトンネルを作成することができる(図1)。



\* Masanori SAKAMOTO

1977年9月生  
大阪大学大学院工学研究科・分子化学専攻博士後期課程修了(2006年)  
現在・大阪大学産業科学研究所(真嶋研究室)特任助教 工学博士 光化学  
TEL: 06-6879-8496  
FAX: 06-6879-8499  
E-mail: saka45@sanken.osaka-u.ac.jp



\*\* Tetsuro MAJIMA

1952年7月生  
大阪大学大学院工学研究科・石油化学専攻後期課程修了(1980年)  
現在・大阪大学産業科学研究所 教授  
工学博士 光化学、放射線化学  
TEL: 06-6879-8495  
FAX: 06-6879-8499  
E-mail: majima@sanken.osaka-u.ac.jp



図1. 2つの異なる波長のレーザー(励起光1および2)を用いた三次元加工。

我々の開発した光加工法は2つのレーザーを用いるため加工領域の空間的な自由度が高く、レーザー光の重なり領域を調整することにより微細加工も、広範囲を一度に加工することも可能である。また、比較的弱いエネルギーのレーザーで加工を行うことが可能なため、光による損傷を受けやすい材料の内部に、表面損傷を抑えつつナノ粒子、空孔、トンネルを作成することが可能である。このような特長を兼ね備えた三次元光加工技術は他に例がなく、光損傷を受けやすいフレキシブル材料やソフトマテリアルの三次元加工などの用途に応用できると考えられる。

本稿では、我々の研究グループがこれまで行ってきた2つの波長のレーザーを用いた有機分子の高励起状態やラジカルの励起状態に関する研究からその原理を応用した三次元光加工技術の開発について概説し、応用性や将来性について紹介する。

## 2. 2つの波長の光照射によって誘起される光化学反応

分子が光を吸収すると励起状態が生じ、適切な条件下では励起状態からの反応によってラジカルやカチオンなどの反応中間体が形成される。通常、光化学反応は最も寿命の長い最低励起状態から進行するが、より高いエネルギーを持つ高励起状態からは最低励起状態からは起こり得ないような反応が進行する。同様にラジカルなどの中間体の励起状態も基底状態と異なる反応性を示すことが知られている。

高励起状態や中間体の励起状態の研究は、光化学におけるトピックスの一つであり、1970年代から様々な研究が行われてきた。<sup>7-17)</sup> 高励起状態や反応中間体の励起状態を研究するために様々な方法論が提案されてきたが、Scaiano, J. C. らによって提案された2波長2レーザーフラッシュフォトリシス (two-color two-laser flash photolysis) は、これらの短寿命活性種の挙動を調べるための有力な手法である。<sup>7,8)</sup> この手法は、2つの異なる波長のパルスレーザーをタイミングをずらして照射し、最初のレーザー (励起光1) 照射で励起状態もしくは中間体を作成し、続く第2レーザー (励起光2) の照射でそれらをさらに励起するというものである (図2)。励起光1によって生成した最低励起状態の分子や中間体はそれぞれ固有の吸収と寿命を持つため、励起



図2. 2波長2レーザーによるラジカルの励起状態の形成過程。

光2の照射のタイミングおよび波長を変えることによって選択的に励起することができ、高励起状態や中間体の励起状態を選択的に生成することができる。

我々のグループは2波長2レーザーフラッシュフォトリシスにより、励起三重項状態を励起して生成する高励起三重項状態や、ラジカルを励起して生成する励起ラジカルに関して研究を行ってきた。<sup>7-14)</sup> 一連の研究によって、我々は高励起三重項状態の反応性を包括的に研究し、様々な有機分子の高励起三重項状態からの光化学反応を明らかにした。<sup>9-11)</sup> 同様にラジカルの励起状態についても多彩な研究を行い、ラジカルの励起状態の示す特異な発光過程や、ある種のラジカルの励起状態が基底状態と比べて高い還元力を持つことを見出した。<sup>12-14)</sup>

## 3. 2つの波長のレーザーを用いた三次元加工

2波長2レーザーフラッシュフォトリシスを使用して有機分子の高励起状態やラジカルの励起状態の研究を行ううちに、我々はこの方法が三次元加工に応用できることに思い至った。すなわち、2波長2レーザー照射によって誘起される光化学反応は、レーザーの交点においてのみ空間選択的に誘起することができるため、三次元的な空間分解能を持つ。有機分子の高励起状態や中間体の励起状態は、最低励起状態や中間体と比べ高い反応性をもつため、高励起状態や中間体の励起状態からの反応を選択的に起こすことは比較的容易である。

我々は、一連の研究によりベンゾフェノンケチル

ラジカルの励起状態が基底状態と比べて高い還元力を持つという知見を得ていた。そこで、励起ベンゾフェノンケチルラジカルを利用し、金属イオンを還元することで高分子マトリクス中に金属ナノ粒子を三次元的に作成することを試みた。<sup>5)</sup>

高分子中に金属ナノ粒子を分散させた金属ナノ粒子/高分子複合材料は、光学材料、磁性材料、強化プラスチックなどの様々な用途への応用が研究されている。<sup>18,19)</sup> 金属ナノ粒子/高分子複合材料の作成方法としては両者を混合させる方法から熱反応を利用したその場作成法まで、様々な方法が考案されているが、2波長2レーザーを使用した方法は、それらの方法にはない三次元空間分解能を持つため有力な方法であると考えられる。

我々の用いた2波長2レーザー三次元加工装置を図3に、光反応のメカニズムを図4に示す。ベンゾフェノン、金属イオンを含むポリビニルアルコール (PVA) ブロックのサンプルを作成し、これに対しサンプル内部で交点を結ぶように紫外外および可視の連続発振 (CW) レーザーを照射する。サンプル中のベンゾフェノンは紫外レーザーによって励起され、励起三重項状態になる。この励起三重項状態がPVAから水素を引き抜くことによりベンゾフェノンケチルラジカルが形成される。サンプルは可視領域に吸収を持たないが、ケチルラジカルは可視領域に吸収を持つため、可視レーザーによって選択的に励起され、励起ケチルラジカルを生じる。基底状態のケチルラジカルによっては還元されず、励起ケチルラジカルによってのみ還元される金属イオンがサンプル中にあれば、2つのレーザーの交点においてのみ金属イオンの還元反応が起こり、金属ナノ粒子が形成される。

我々は、この反応が実際に進行することを確認するためにPVA中での金属ナノ粒子の形成過程を紫外-可視吸収スペクトルの変化から調べた(図5)。ベンゾフェノン、金属イオンを含むPVA薄膜に紫外外および可視レーザーを同時に照射した場合、金属ナノ粒子に特有のプラズモンバンドが観察された。これに対して、紫外レーザーのみ、もしくは紫外外および可視レーザーを段階的に照射した場合はプラズモンバンドの形成は観察されなかった。この実験事実、励起状態のラジカル金属イオンを還元することにより金属ナノ粒子が形成されるのに対し、基底

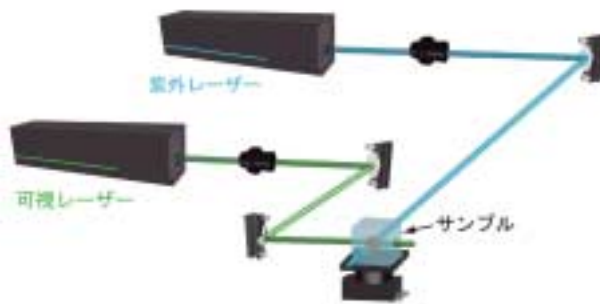


図3 . 2波長2レーザー三次元加工装置。

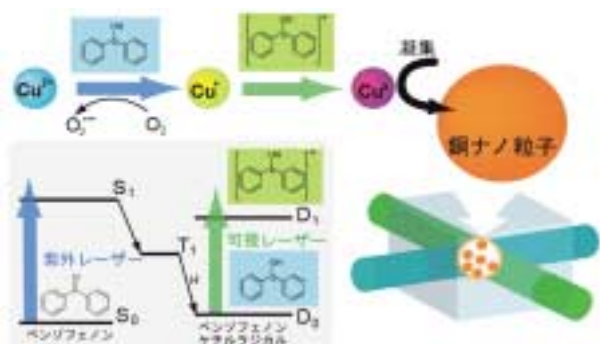


図4 . ベンゾフェノンケチルラジカルの励起状態を利用したPVA中での銅ナノ粒子形成のメカニズム。

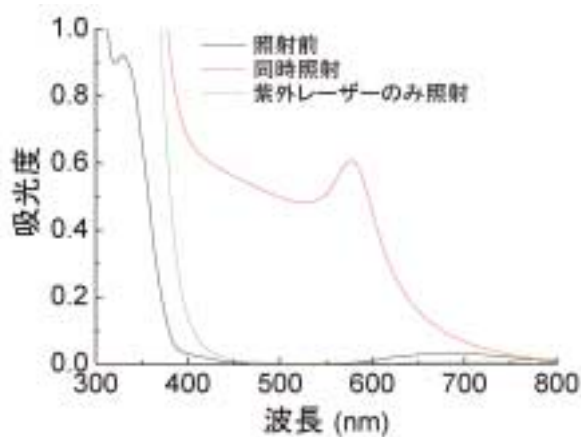


図5 . 光照射前後でのベンゾフェノン、銅イオンを含むPVA薄膜の紫外-可視吸収スペクトル。紫外外および可視レーザーを同時照射した場合にのみ銅ナノ粒子の形成に由来するプラズモンバンドが現れている。

状態のラジカルは金属イオンを還元できず金属ナノ粒子が形成されないことを示唆している。

実際に、2波長2レーザー三次元加工装置を用いてPVAブロックの内部で交点を結ぶように紫外外および可視レーザーを照射し、予想通り2波長2レー



ザーを用いて三次元的に金属ナノ粒子を形成することができることを実証した(図6)。

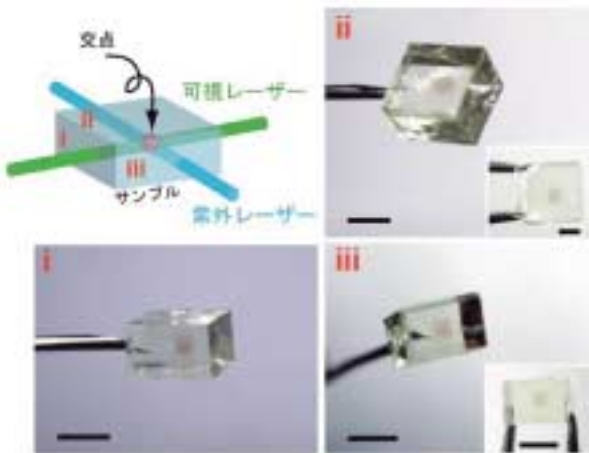


図6. PVAブロック中に三次元的に形成された金ナノ粒子(色の变化した部分)。模式図のローマ数字は写真撮影を行った方向に相当する。スケールバーは3ミリメートル。

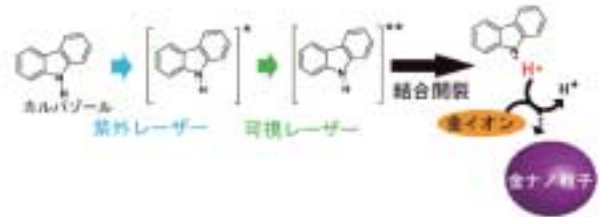
#### 4. 2波長2レーザー三次元加工法の改良

一連の研究により、励起ラジカルから金属イオンへの電子移動を利用することによって金属ナノ粒子を生成させ、PVA中に局所的に金属ナノ粒子を作成できることを実証したが、この方法にはいくつかの問題点も存在した。

一つは、励起三重項状態を経由する反応のため、反応が媒体中の酸素によって阻害されてしまう点である。次に、ケチルラジカルの形成のために高分子媒体からの水素原子引き抜き反応を利用するが、この反応を起こすためには媒体が水素原子供与能を持たなければならない、結果として利用可能な媒体は限られてしまうという点である。また、基底状態のケチルラジカル自身が還元力を持つため、還元されにくい銅イオンなどには適用可能であったが、基底状態のケチルラジカルによって還元されてしまう金イオンなどの金属イオンには適用不可能であった。

我々はこれらの問題点を解決すべく、カルバゾールの高励起一重項状態からの反応を利用した三次元加工法を開発した(図7A)。<sup>6)</sup>カルバゾールのN-H結合の開裂は最低励起状態からは起こらないが、高励起状態からは起こり、還元力の高い水素原子を生成する。この反応は高励起一重項を経由して起こるため、反応は酸素の影響を受けず、また、この反応は一分子反応で水素供与体の共存を必要としない

A)



B)

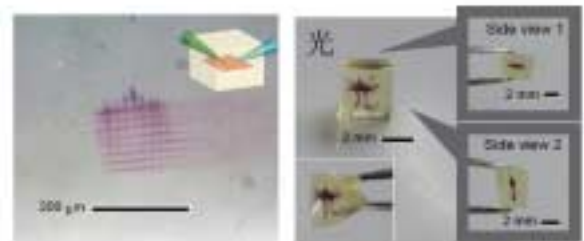


図7. A) カルバゾールの高励起状態からの反応を利用した三次元加工のメカニズム。

B) 2波長2レーザーによって高分子媒体中に作成された金ナノ粒子によって描かれた網目構造(線幅は約5マイクロメートル)および、「光」の文字。

ため、媒体の自由度が高い。

我々はこの反応メカニズムを利用し、ポリ酢酸ビニル(PVAc)およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)樹脂中に三次元的に金ナノ粒子を形成することを試みた。カルバゾール、金イオンを含むポリマーブロックを作成し、対物レンズを用いて絞った紫外および可視のCWレーザーをサンプル内部でそれぞれの焦点が交差するように照射した。その結果、レーザーの交点においてカルバゾールのN-H結合の開裂が起こり、開裂により形成された水素原子が金イオンを還元し、金ナノ粒子が三次元的に形成される様子を観察することができた。

使用したポリマーのうち、PVAcはガラス転移点が約29と低く、容易に光損傷を受けることが予想される。しかしながら、2波長2レーザーによる三次元加工法を用いることによって、表面損傷を伴わずに内部に三次元加工を行えることがわかった。

本研究においては、デモンストレーションとして高分子媒体中に金ナノ粒子により「光」の文字を書き、幅5マイクロメートルの線による網目構造を作成することに成功した(図7B)。加工装置の改良により、さらに微細かつ複雑な加工が可能になることが期待される。

5. 2波長2レーザーにより誘起される新現象

カルバゾールを用いた三次元加工を研究するうちに、我々は2波長2レーザーの照射が従来知られていなかった新しい光誘起現象を引き起こすことを発見した。

2つのレーザーの焦点を交差させ、可視レーザーの強度を上げていくと、可視レーザーの照射方向に向けて金ナノ粒子形成領域がまるで流れるように展開していく現象が観察された(図8)。この現象は今まで報告されていない光誘起現象であり、レーザー誘導形成と呼ぶことにした。興味深いのは、金ナノ粒子の形成される領域が可視レーザーの形状を正確にトレースする点である。例えば、マスクを用いて可視レーザーを三又の形状に変えると、形成される領域も三つに分かれる。さらには、いったん形成された金ナノ粒子形成領域に対し適切な強度の可視レーザーを照射することによって枝分かれ構造を形成することもできることがわかった。これらの現象を利用すると、光を用いて高分子媒体中の金ナノ粒子形成領域を自在に展開することができることから、光を用いた三次元マイクロ配線などの技術に応用できるのではないかと考えている。

レーザー誘導形成の起こる条件からさらに可視レーザーの強度を上げると、交点から微細空孔が形成されることも発見された(図9)。この空孔の直径は光照射時間によって制御でき、最小で直径10マイクロメートルのものを作成することができた。また、長時間光照射を行うことにより空孔が光照射方向に伸張し、トンネルが形成されることも分かった。これらの現象はMEMSや三次元マイクロ流路の作成などへの応用が考えられる。

6. 原理の解明

レーザー誘導形成や空孔の形成は、新しい三次元加工技術に発展することが期待される現象であるが、その原理はほとんどわかっていなかった。我々は、金ナノ粒子が高い光-熱変換効率を示すことに着目し、光-熱変換によって生じる熱の効果を検討するために、光照射下の金ナノ粒子の温度を計算によって求めることを試みた(図10)<sup>6,20)</sup>その結果、レーザー誘導形成及び空孔形成が誘起される金属ナノ粒子の温度は、それぞれ媒体のガラス転移点および熱分解温度に近いことが明らかになった。この事実

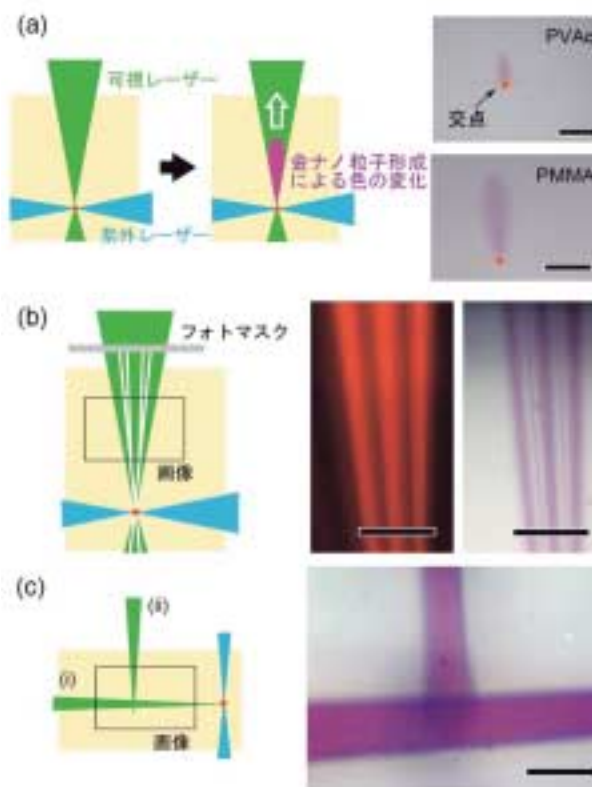


図8. レーザー誘導形成およびそれを利用した金ナノ粒子の三次元加工。左図は模式図。右図は加工の写真。  
 a) レーザー誘導形成。b) 三又に分けられたレーザー(写真左)により作成された三又の金ナノ粒子形成領域(写真右)。c) 枝分かれ構造。構造の作成には(i)レーザー誘導形成により高分子媒体中にナノ粒子を形成させ、(ii)金属ナノ粒子の形成された領域に対し側面から適切な強度の可視レーザーを照射した。スケールバーは200マイクロメートル。

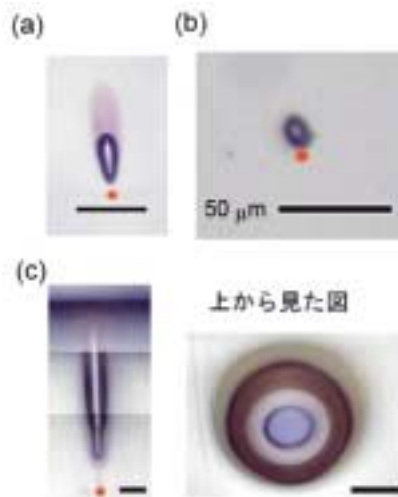


図9. 高分子媒体中に形成された微細空孔、およびトンネル。無表記のスケールバーは200マイクロメートル。

から、レーザー誘導形成および空孔形成の過程は以下のようなメカニズムで起こると推測できる。

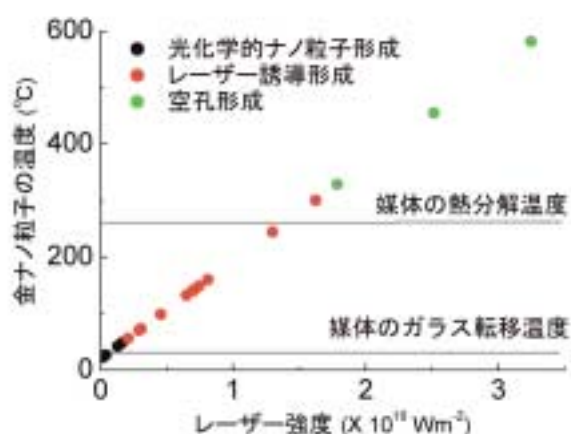


図10. 光誘起現象のおこる金ナノ粒子の温度と高分子媒体 (PVAc) のガラス転移点および熱分解温度との関係。レーザー誘導形成、細孔形成の誘起される温度と媒体のガラス転移点および熱分解温度は近似していることが分かる。

2波長2レーザーを照射すると、まず光化学反応により金ナノ粒子が形成される。その後、形成された金ナノ粒子が可視レーザーによって加熱され、周りのポリマーにガラス転移を生じさせると同時に熱的なナノ粒子形成を促す。この協奏的な現象がレーザー誘導形成として観測される。さらに高強度の可視レーザーを照射した場合、金ナノ粒子の温度がポリマーの熱分解温度を超え、ポリマーが分解されて気体が生じるためにその圧力によって空孔形成が誘起されるのである。

## 7. 総括

三次元加工技術は電子機器の発達や次世代材料の開発の上で欠くことのできない重要な技術であり、現在まで多種多様なアプローチでその開発が行われてきた。

我々は、2波長2レーザーという古典的な手法を大きく発展させ、媒体中に金属ナノ粒子からなる三次元構造を作成することに成功した。また、さらにこの方法を展開し、フレキシブル材料の三次元加工技術として新しい方法論を提示した。

現在では様々な三次元加工技術が提示されているが、我々の手法は光損傷を受けやすい媒体の内部に三次元加工を行うことができ、2つの光の重なりを制御することにより多様な体積および形状の加工を行うことができるといった特長を持つ。今後は、2波長2レーザー三次元加工の持つ特長を活かした新

規機能材料の開発を行うとともに、新たに発見された現象であるレーザー誘導形成、空孔形成のメカニズムについて、詳細な研究を行う予定である。

本稿に示した研究成果は、産業科学研究所の立川貴士助教、藤塚守准教授らと共同で行ったものであり、各氏に感謝致します。また、電子顕微鏡観察でご協力いただいた超高压電子顕微鏡センターの森博太郎教授、坂田孝夫博士、長谷川紀昭氏に感謝致します。なお、本研究は、一部、文部省科研費補助金(基盤研究(S)17105005など)の補助を受けて行いました。記して感謝致します。

## References

1. Lewis, J. A.; Gratson, G. M. *Materials Today*, **2004**, *7*, 32.
2. Stellacci, F.; Bauer, C. A.; Meyer-Friedrichsen, T.; Wenseleers, W.; Alain, V.; Kuebler, S. M.; Pond, S. J. K.; Zhang, Y.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 194.
3. Luo, Y.; Shoichet, M. S. *Nature Mater.* **2004**, *3*, 249.
4. Sakamoto, M.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 90.
5. Sakamoto, M.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2060.
6. Sakamoto, M.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 3427.
7. Scaiano, J. C.; Tanner, M.; Weir, D. J. *Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4396.
8. Scaiano, J. C.; Johnston, L. J.; McGimpsey, W. G. Weir, D. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 22.
9. Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9709.
10. Cai, X.; Sakamoto, M.; Hara, M.; Tojo, S.; Ouchi, A.; Kawai, K.; Endo, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7432.
11. Cai, X.; Sakamoto, M.; Yamaji, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 3143.
12. Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3702.
13. Sakamoto, M.; Cai, X.; Kim, S. S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 223.

- 14 . Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 10941.
- 15 . Wada, S.; Matsushita, Y.; Obi, K. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 2423.
- 16 . Hiratsuka, H.; Yamazaki, T.; Maekawa, Y.; Hikida, T.; Mori, Y. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 774.
- 17 . Tokumura, K.; Ozaki, T.; Nosaka, H.; Saigusa, Y.; Itoh, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4974.
- 18 . Balazs, C.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Science* **2006**, *314*, 1107.
- 19 . Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
- 20 . Pustovalov, V. K. *Chem. Phys.* **2005**, *308*, 103

