

導電性高分子のマイクロ-ナノ 3D プリンティングの加工精度

山田 勝実^{*1}、秋本 紗希^{*2}、馬郡 優里^{*3}

Process Resolution of Conductive Polymer Micro-Nano 3D Printing

Katsumi Yamada^{*1}, Saki Akimoto^{*2}, Yuri Magori^{*3}

For the obtained polypyrrole (PPy) line-shaped deposition in the Nafion sheet, the line width (w) on the surface view and the height (h) on the cross sectional view were measured from the optical microscope image, the aspect ratios (h/w) were calculated to evaluate the process resolution in the 3D printing system. The aspect ratio was improved obviously by using a lower repetition rate of the pulse laser. Our experimental results suggested that the non-radiative deactivation process (heat generation) took place accompanying the oxidative deactivation in the photo-fabrication by a higher repetition rate such as 8 MHz. The total process resolution of this system at 8 MHz would be lowered by the thermal polymerization around the focused laser spot. The evaluation of the process resolution under 500 nm could be realized by the observation of the cross section with field emission scanning electron microscopy (FE-SEM).

1. 緒言

ポリピロール、ポリチオフェンおよびポリアニリンなどの導電性高分子は、電子、光学、バイオなど様々な分野で応用が期待されている材料である。しかしながら、これらの材料は基本的に溶媒に対して不溶であり、加工成型に不向きである。そのような理由で、平面薄膜や二次元パターンが加工後の主な形態である。

私たちの研究グループは、2003 年から導電性高分子の微細 3D プリンティングシステムを提案しはじめ、初期のシステムを 2007 年の本学工学部紀要で紹介した。¹⁻³⁾ この系の要素は主に二つ存在する。一つ目は、近赤外波長のフェムト秒パルスレーザーを集光させ、光増感物質のルテニウム錯体を多光子過程で励起させ、その後の電子移動失活により生じた酸化力でモノマーを酸化し、焦点位置に導電性高分子を得ること。二つ目は、その焦点を三次元的に走査し、それらの結果として導電性高分子の三次元パターンを得るというものである。2007 年当時は、レーザーの集光にドライな対物レンズ (NA0.8) を用いており、オーリングを介してスライドガラスで重合溶液を挟んだ密閉容器を用いていた。そのため、対物レンズを出たビームは、空気、ガラス、重合溶液と異なる屈折率の領域を通過する必要があり、焦点をあまり小さく絞れなかった。Nafion シート (三次元的な析出の支持体) の表面からの観察で明らかとなったこの系での加工精度は、再現性のある値としては 1 μm 前後であった。

その後、様々な実験条件の検討により、加工精度を向上させることができた。しかしながら、それに伴い光学顕微鏡による観察・測長は非常に困難となった。ここでは、加

工精度を向上させる方法の一部と新しい方法による加工精度の評価について述べる。

2. 方法

重合溶液の代表的な組成は以下のようなものである。すなわち、1 mM のトリスビピリジルルテニウム錯体塩化物、1 mM のメチルピオローゲン塩化物、0.2 M のピロール、0.1 M のパトトルエンスルホン酸ナトリウムの水溶液である。形成される導電性高分子の三次元的なサポートとして、Nafion117 (シート厚 200 μm)、および Nafion212 (シート厚 50 μm) が用いられた。

波長 532 nm の CW ポンプレーザーを、チタンサファイア結晶に照射し、波長 850 nm のフェムト秒パルスレーザーを発生させる。その出力は 1.1 W、パルス幅は 150 fs である。音響光学効果を利用したパルス間引き装置により、80 MHz の元の繰り返し周波数は 8 MHz から 10 KHz まで可変できる。最終的に、レーザービームは水浸対物レンズ (NA:1.20) を介して、重合溶液に浸された Nafion シート内部で集光され焦点を結ぶ。繰り返し周波数が 8 MHz 時の入射光強度 (Pow) は、偏光子アッテネータにより、0 mW から約 20 mW となる。焦点の走査は、重合溶液が入ったシャーレを固定したピエゾステージを三次元的に移動させることで行い、一点の待機時間 (Wait) と次の点への移動距離 (Pitch) を設定して、PC プログラム上の描画デザインに沿って実行される。(図 1 参照)

露光後の Nafion シートは、洗浄および乾燥され、光学顕微鏡または走査電子顕微鏡 (FE-SEM) にて観察・測長を行う。特に、線状析出物の高さに関しては、マイクロマニピュレ

^{*1} 東京工芸大学工学部生命環境化学科 教授 ^{*2} 東京工芸大学大学院工学研究科

^{*3} 東京工芸大学大学院工学研究科

2016 年 9 月 27 日 受理

ータの先端に取り付けられたナイフにより、Nafion 膜を切断し、断面を露出させてから観察を行った。

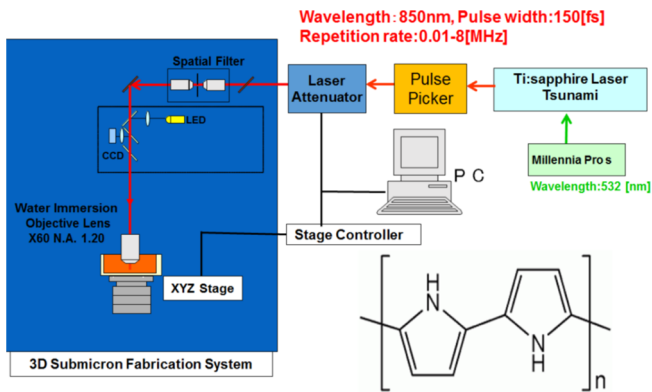


Fig.1 Setup for illumination and chemical structure of polypyrrole.

3. 結果および考察

3.1 水浸対物レンズの導入

前述の理由から水浸対物レンズを用いたレーザー照射方法を採用した。それに伴い、重合溶液は Nafion シートを固定化したシャーレに注がれ、対物レンズは重合溶液に直接浸すことになった。(図 1 参照) ドライ系から水浸系への移行で、回折限界に関連した理論的な焦点スポットの直径は、1220 nm (NA:0.8, 波長 800 nm) から 864 nm (NA1.20, 波長 850 nm) と狭く絞ることができるようになった。さらに、加工精度を評価する場合には、線幅と線の高さの両方を考慮する必要がある。紫外線硬化樹脂による造形においては、線幅に対して線の高さは大きくなる傾向がある。線幅は Nafion シートの表面側からの観察により計測できる。一方、線の高さを光学顕微鏡で評価することは通常は困難である。そこで、造形物をマイクロマニピュレータの先端に付けたナイフで切断し、造形物の断面方向から観察することにした。水浸対物レンズを用いた造形のデモとして、メビウスリングの再現を試みた。図 2 には、レーザー焦点の走査パターン、得られた造形物の表面からの観察結果を示した。Nafion シートの表面方向からの観察では、水浸レンズの方が線がはっきりしているようである。両レンズの差は断面方向からの観察で明らかである。図 3 に断面方向からの観察結果を示した。すなわち、ドライレンズでは形状が不明瞭で三次元構造を再現できているか確認できない。それに対して水浸レンズでは、はっきりと三次元構造を確認できる。しかしながら、本来であれば線状の造形物の断面は円形となるが、図 3 の水浸レンズでの断面の形状は、光路方向に伸びていることが明らかとなった。^{4,5)} このような歪みは、形状の正確な再現の障害となる。

3.2 繰り返し周波数の影響

ここでは、加工精度の指標の一つであるアスペクト比を用いて評価した。その値は、線状物体の高さ(h)を幅(w)で割ったもので、1 に近いほど断面が円形で、1 より大きくなると歪みが大きくなる。予備的な実験では、入射光強度の増加とともにアスペクト比は減少し、断面形状は改善し

た。しかしながら、入射光強度を増やすことで、線幅も同時に増大してしまうので、問題は解決しない。次のレーザー側の条件として、加工精度に対するパルスの繰り返し周波数を検討した。繰り返し周波数とは、一秒間に何回パルスが入射されるかを示している。これまでの実験では、80 MHz で行われてきた。本系では、音響光学間引きの導入により 8 MHz から 10 KHz までの周波数を選択できるよ

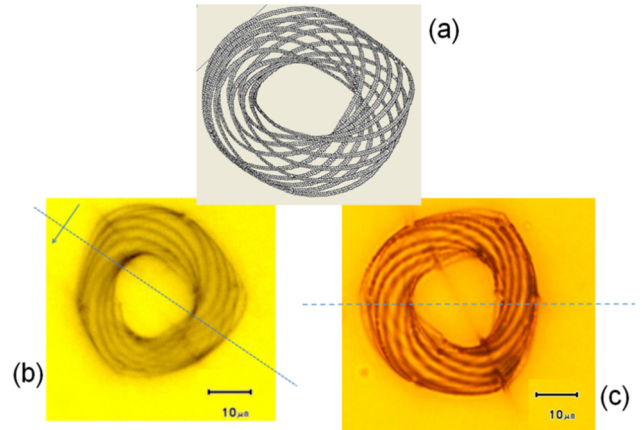


Fig.2 Design of 3D structures (a), surface optical view (b : Dry objective, c : Water immersion objective) of PPy depositions in the transparent polymer sheet.

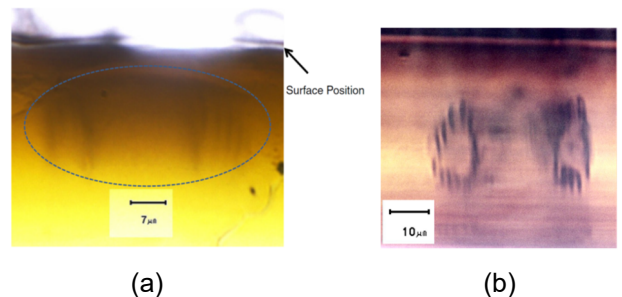


Fig.3 Cross sectional optical view (a : Dry objective, b : Water immersion objective) of PPy depositions in the transparent polymer sheet.

Table 1 Laser illumination conditions.

Repetition Rate(KHz)	Typical Power(mW)	Wait(s)	Pulse Interval(μs)
10	0.025	8	100
800	2	0.1	1.25
8000	20	0.01	0.125

うになった。間引きで周波数を変えているので、周波数の減少とともに、光量（入射強度）も減少する。ここでは、実験条件として露光量を揃えて造形を行い、アスペクト比に対する繰り返し周波数の影響を検討した。表 1 に各繰り返し周波数でのパルス間隔および焦点移動条件を記した。繰り返し周波数が 10 分の 1 になると、光量も 10 分の 1 なので、待機時間 (Wait) を 10 倍にすることで、一点の露光量を揃えることができる。ただし、その場合露光量は同じ

であるが、次のパルスが入射されるまでの時間も 10 倍異なっている。繰り返し周波数が 8 MHz と 10 KHz でのアスペクト比の比較を図 4 に示した。8 MHz の場合、アスペクト比は約 5 から 2 という結果であった。一方、10 KHz の場合は、3 から 1.5 という結果となった。これより、繰り返し周波数を低くすることで、断面形状のひずみを改善できることが明らかとなった。また、低い繰り返し周波数では、同じ露光量においても線幅が小さくなっており、全体的な加工精度も向上していることが明らかとなった。表

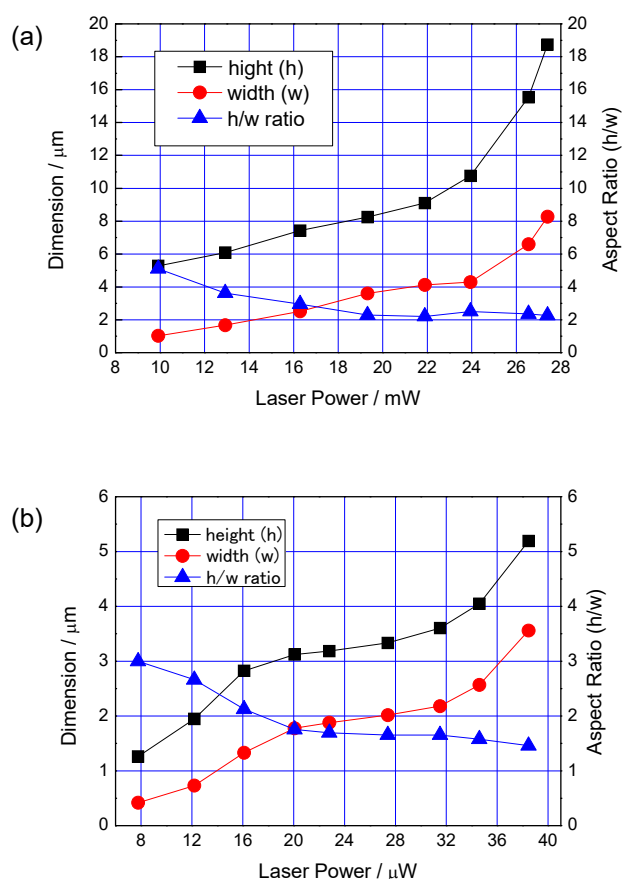


Fig.4 Relationships between laser power and dimensions of the PPy line deposition. The PPy line depositions were formed by the pulse laser illumination with the repetition rate of 8 MHz (a) and 10 KHz (b).

1 に示したように増感物質にパルスが到達する時間間隔は、8 MHz で 125 ns、10 KHz で 100 μs である。Nafion 内部でのルテニウム錯体の励起寿命は、数 μs におよぶ場合があり⁶⁾、8 MHz では励起寿命内に次のパルスが入射されることになる。このような過励起状態からの失活では、熱放射による重合が頻繁に起こる可能性がある。一方、10 KHz では、励起寿命が終わってから次のパルスが来るので、熱重合を最小限に抑制できる。このため、アスペクト比を含めた空間的な加工精度が向上したものと考えられる。⁷⁾ 本系では、繰り返し周波数が減少するとレーザーパルスが間引かれ、光量も同時に減少する。そのため、露光

量を揃えるために待機時間を長くとる必要があるが、造形全体の時間も長くなり、単純にこれも解決策とは言えない。加工時間と加工精度を両方考慮した他の方法が必要である。

3.3 走査電子顕微鏡による観察

前述のような実験条件の改善により、加工時間を無視すれ

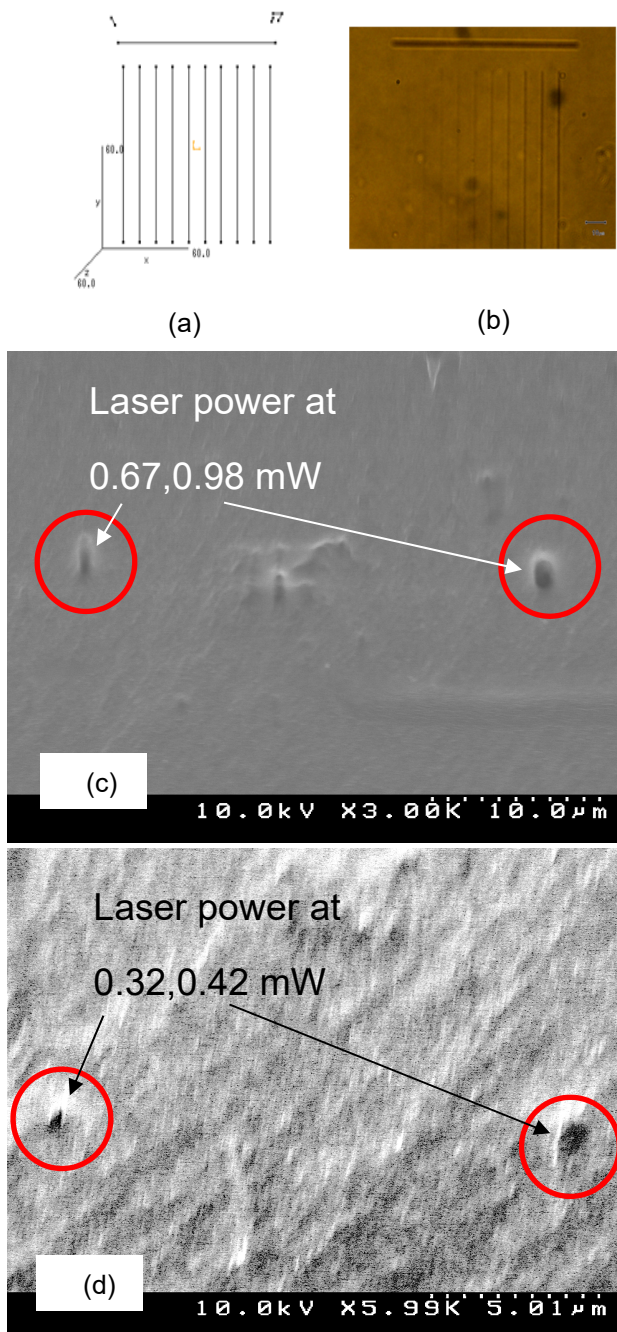


Fig.5 Design of 3D structures (a), surface optical view (b), and cross sectional FE-SEM views of PPy depositions in the transparent polymer sheet (c) (d).

ば本系での加工精度の向上方法は見出された。それと同時に、造形物の測長という新たな課題が生じた。光学顕微鏡の解像度は、理想的な照明条件およびサンプル条件で数百 nm と

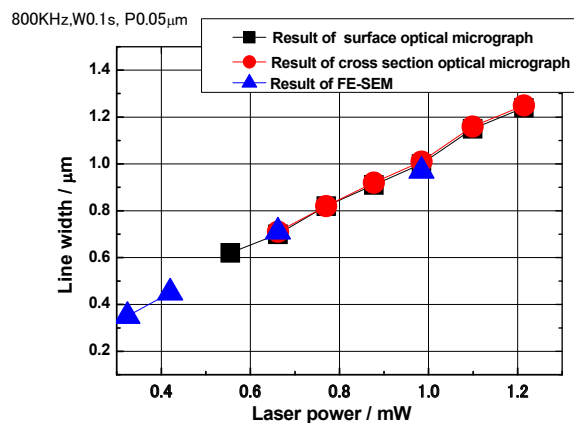
われているが、実際には 500 nm 以下の測長は再現性が低下する。本系でもこの寸法以下の造形物ができているが、測長できない状況がたびたび発生する。Nafion シート内部に深さ数 μm 以上の位置に存在する造形物なので、電子顕微鏡では観察できなかったが、断面を露出すれば観察できるようになると考えた。同じ造形物を、今までの光学顕微鏡での測長と電子顕微鏡による測長とで比較を行った。その結果として観察画像を図 5 に示した。また、入射光強度と線幅の関係を各観察方法で比較したものを図 6 に示した。繰り返し周波数 800 KHz では、ルテニウム錯体の励起寿命とほぼ同じパルス間隔であるが、加工時間を短くするためにこの条件で実験を行った。基本的に Nafion とポリピロールの断面ではわずかな凹凸の差が出るはずで、表面状態の違いにより観察前に固定化した白金の電気伝導性にも差が出る可能性がある。画像上の明暗の差は確かに表れており、光学顕微鏡画像での造形物の位置と一致している。電子顕微鏡での測長結果では、光学顕微鏡で測長可能な線幅の大きい領域ではほぼ一致しており、光学顕微鏡で測長できない線幅領域においても 800 KHz において 400 nm 以下の線幅を得られていることが明らかとなった。

4. まとめ

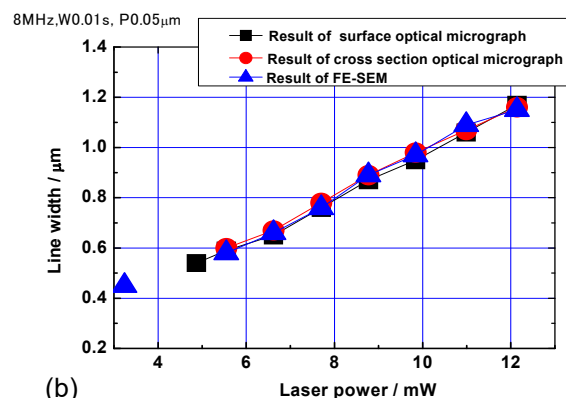
本系によるマイクロ-ナノ 3D プリンティング技術により、光学系の回折限界をはるかに超える加工精度で導電性高分子の三次元構造を得られることが確かめられた。このような加工精度の向上は、水浸対物レンズの導入、パルスレーザー繰り返し周波数の最適化、観察方法の工夫等のさまざまな実験条件の再検討により達成されたものである。今後、造形物の電気伝導性等の各物性を最適化した実験条件の検討を進め、メタマテリアル等の応用展開を図る予定である。

参考文献

- 1) 山田 勝実, 高梨 令, 曾根 順治、東京工芸大学工学部紀要、30 (2007) 9
- 2) 特願 2004-219390 多光子吸収増感反応による導電性高分子の微小パターン形成法
- 3) 特願 2007-281152 導電性高分子からなる微小立体構造物の製造方法及び導電性高分子からなる微小構造物を含む機能素子
- 4) K. Yamada, J. Sone and J. Chen: Opt. Rev. 16 (2009) 208
- 5) K. Yamada, A. Kyoya, J. Sone and J. Chen: Opt. Rev. 18 (2011) 162
- 6) M. Yagi, K. Nagai, A. Kira and M. Kaneko: J. Electroanal. Chem. 394 (1995) 169
- 7) K. Yamada, M. Watanabe and J. Sone: Opt. Rev. 21 (2014) 679



(a)



(b)

Fig.6 Relationships between laser power and line width of the PPy line deposition. The PPy line depositions were formed by the pulse laser illumination with the repetition rate of 800 KHz (a) and 8 MHz (b).