

2 光子励起を用いる導電性高分子のマイクロ光造形法

陳 軍^{*1} 堀 正和^{*2} 舘野 京子^{*3} 山田 勝実^{*4} 曾根 順治^{*5} 川畑 州一^{*6}

Microfabrication of conducting polymers by multi-photon excitation

Jun Chen^{*1} Masakazu Hori^{*2} Kyoko Tateno^{*3}
Katsumi Yamada^{*4} Junji Sone^{*5} Shuichi Kawabata^{*6}

Conducting polymers such as polypyrrole, polythiophene are useful materials for opto-electronic and nanotechnology. By using two-photon absorption photo-polymerization technique, we succeeded in fabrication of microscopic structures such as dots, wires of conducting polymers. By scanning a tightly focused spot of femtosecond laser pulses at 800nm from a mode-locked Ti:sapphire laser (pulse width: 150fs, repetition rate: 76MHz, peak power: 50kW) on a solution prepared using tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium complex, methylviologen, and pyrrole, microscopic patterns of polypyrrole were fabricated. During the fabrication, a confocal scheme was employed to control the position of the focusing spot on the substrate. Both the focused laser spot and fabricated pattern were monitored *in-situ* during the pattern formation process.

1. はじめに

光造形法は液状の光硬化樹脂に紫外線レーザ光を照射し硬化させ、積層することで設計データ通りの精密な立体構造物を短時間で作成する技術である。この技術は 1980 年代初頭に発明されてから急速に発展し、高速・高効率の製造技術として幅広く利用されている。1990 年後半、フェムト秒パルスレーザの著しい発展と相俟って、2 光子吸収という非線形光学現象を利用する内部硬化型マイクロ光造形が提案され、急速な発展を遂げてきた。¹⁻⁵⁾ 2 光子励起マイクロ光造形法は、回折限界を超える 3 次元の微細加工が可能であるため、新しい微細加工技術として注目を集めている。2 光子吸収光造形法では、光硬化性樹脂内部の 1 点のみを選択的に硬化させることが可能で、集光されたレーザ光を樹脂中で 3 次元的に走査することで立体造形が可能となる。造形終了後に未硬化の樹脂を取り除けば、レーザスポットの走査した軌跡として、任意の 3 次元構造が形成できる。現在、2 光子吸収マイクロ光造形法は 100nm に迫る加工分解能で任意の 3 次元造形が作成できるようになっている。⁵⁾ しかし、従来のマイクロ光造形に用いられている紫外線硬化樹脂は絶縁体であるため、造形されるデバイスの機能が大きく

制限される。

一方、導電性ポリマーなどの高分子材料は、作製された微細構造物に機能性を持たせることができるため光造形の材料として有望である。そこで、我々はルテニウム錯体の 2 光子吸収によるピロールの間接的な光重合を用いる導電性高分子のマイクロ光造形法の開発に取り組んだ。^{6,7)} ここで、開発した光造形システムと微細構造の光造形結果について述べる。

2. 2 光子吸収マイクロ光造形法の原理

光硬化性樹脂に集光されたレーザ光で照射すると、それに配合されている重合開始剤が入射光を吸収し電子を励起し、一連の重合反応を経て、液状の樹脂が硬化される。重合開始剤や増感剤による光の吸収は、1 光子吸収と 2 光子吸収に分けられる。1 光子吸収では、物質の基底状態にある電子が光子 1 つのエネルギーを吸収し、励起状態に移移する。これに対して、2 光子吸収では、光子 1 つのエネルギーは物質のバンドギャップの半分しかなく、そのまま吸収されず、光子密度が極端に高い領域において、二つの光子を同時に吸収することで電子の遷移が発生する。そのため、1 光子吸収は入射光が存在する空間の全体で起こるが、これに対し、2 光子吸

*1 東京工芸大学工学部メディア画像学科教授

*2 東京工芸大学大学院工学研究科光工学専攻大学院生 現 関ニコン

*3 東京工芸大学大学院工学研究科メディア工学専攻大学院生

*4 東京工芸大学工学部ナノ化学科准教授

*5 東京工芸大学工学部工学部コンピュータ応用学科准教授

*6 東京工芸大学工学部工学部基礎教育研究センター教授

収では光吸収の起こる確率は光強度のべき乗に比例し、高い光強度を有する集光スポット近傍でのみ起こる。マイクロ光造形は、このような2光子吸収を利用した光造形法である。パルスレーザ光を開口数の大きな対物レンズによって集光させると、集光スポットには入射光子が時間的また空間的に凝縮され、光子密度が極端に高い局所領域が形成される。図1にレンズによって集光されたレーザ光の強度とその2乗分布を示し、光強度の2乗の方が急峻な分布を有する。このように集光した赤外線のパルスレーザ光で紫外線に吸収帯を持つ硬化性樹脂を照射したとき、集光スポット以外の部分は光子密度が低いため、2光子吸収が起こらず、光子密度の高い焦点でのみ2光子が起こるため、三次元構造物の作成に有利である。それに加えて、2光子吸収のプロセスは吸収が開始する閾値が高く、光強度（光子密度）の高い部分でのみ起こるので、回折限界を超える光造形が可能となる。

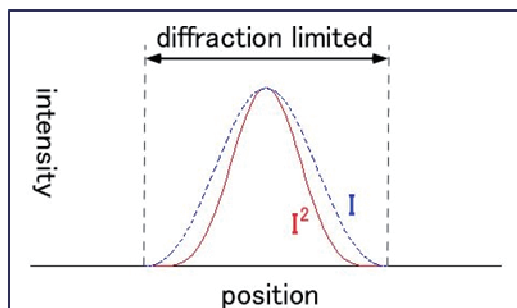


図1 集光スポットにおける光強度分布

3. マイクロ光造形光学系

2光子吸収マイクロ光造形の実験光学系を図2に示す。光源には波長可変チタンサファイアレーザ (COHERENT 社、波長 700~980 nm、パルス幅 150fs、繰返周波数 76MHz、最大平均出力 1.3W、ピーク出力 50KW)を用いた。フェムト秒パルスレーザ光は平均パワーが低くても、ピークパワーが大きいので、2光子吸収の誘起に有利である。光源からのパルスレーザ光はNDフィルタとスペシアルフィルタを通り、対物レンズによって重合溶液で満たされた基板に集光される。開口数0.8の対物レンズによる集光スポットの直径は1.22 μ mである。基板にはスライドガラスを使用した。従来の光硬化性樹脂を用いた2光子吸収マイクロ光造形では、樹脂の粘度

が高く、レーザ光で固化された部分はそのまま樹脂中にとどまるため、液状の樹脂中の任意の位置から造形を開始でき、集光スポットを走査させて所望の構造を造形してから基板に固定すれば回収が可能であった。しかし、導電性高分子の光造形用の光重合溶液は樹脂と違い粘度が低いので溶液中の造形物がその位置に留まらない。そのため、造形物を回収するために基板上から造形を行なう必要があり、基板表面にレーザ光を正確に集光させることが重要となる。そこで、基板からの戻り光を利用した共焦点機構を導入し焦点検出を行なえるようにした。基板からの反射光は対物レンズに入射し、入射光とは逆の光路をたどる。ビームスプリッターで反射したのち、もう一つの対物レンズによって集光し、ピンホールを通過させたのち光検出器に導く。この際、ピンホールと基板表面を共役の位置に設置し、検出光強度が最大になるように対物レンズの位置を移動させて、対物レンズの焦点が溶液と基板の界面に合わせることができる。さらに、光の検出に CCD カメラを用いることで造形物が形成できる段階での屈折率の変化を確認できるため、重合溶液の反応の確認にも利用が可能となっている。

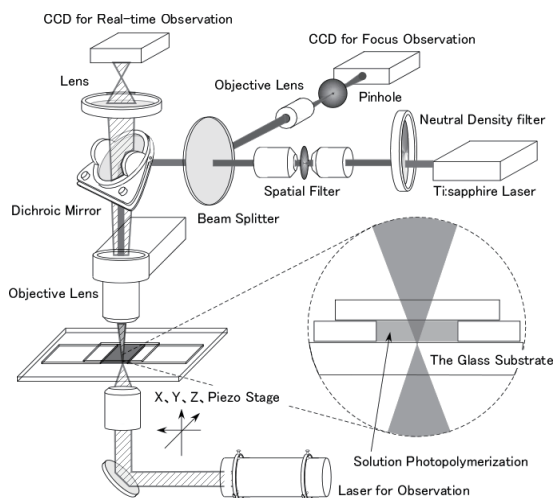


図2 マイクロ光造形光学系の構成

光重合溶液を入れたセルはXY ステージに固定され、XY ステージの制御にはパルスモータ（駿河精機製：KS101-20MS、分解能 0.5 μ m）とピエゾ素子（piezosystem-jena 社製：TRITOR 100SG、分解能 2nm）を用いた。また、対物レンズの位置制御には

ピエゾステージ (piezosystem-jena 社製 : MIPOS 100 SG, 分解能 3nm) を使用した。レーザ光の遮断は電磁シャッター (駿河精機製 : F77-4) を用いた。これらの装置は GPIB(General Purpose Interface Bus)を通してコンピュータによって制御される。制御ソフトは LabVIEW (National Instruments) を用いて開発した。

さらに、高分子析出の様子をその場で観察するため、実時間観察光学系を構成した。He-Ne レーザ(発振波長 632.8nm)の光を透過照明光として用い、光重合溶液セルの裏側から入射し、造形領域を照射する。造形領域は対物レンズによって観察用の CCD カメラに結像される。結像光路に配置してあるダイクロイックミラーは 800nm の光を反射させるが、He-Ne レーザからの 632.8nm の光を透過させる。光重合反応の様子や加工した造形物の大まかな様子を CCD カメラでその場で観察できるようにした。このように、2光子吸収による光重合反応の様子や造形で作成される構造物の大まかな様子をその場実時間で観察できるようにした。

4. 実験と実験結果

4.1 光重合溶液と重合プロセス

我々の用いた光重合溶液はモノマー、増感剤、電子受容剤、支持電解質からなる。増感剤としてトリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II)クロライド 0.1m Mol、電子受容剤としてメチルピオローゲン 0.1m Mol、支持電解質としてテトラフルオロほう酸リチウム LiBF₄ 0.1 Mol、モノマーとしてピロール 0.22 Mol を用いた。

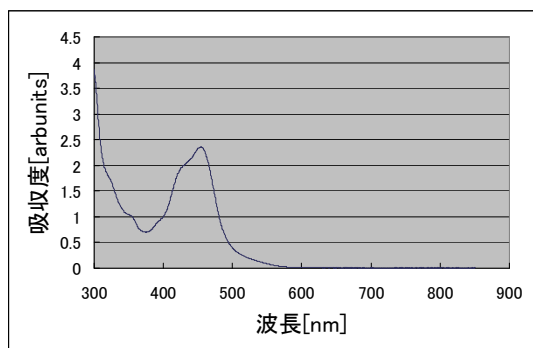


図3 ルテニウムの分光吸光度

増感剤のルテニウムの分光吸光度を図3に示す。ル

テニウムは 400nm-500nm の波長領域で吸収帯を持ち、波長 800nm のレーザ光に対して1光子過程による吸収は示さないが、光子密度が時空間的に極端に高められた集光点近傍で光吸収が誘起される。

光重合プロセスの概要を図4に示す。800nmの入射光子2つを同時に吸収したルテニウム電子は励起準位へと励起される。励起準位の電子はメチルピオローゲンに受け渡され、ルテニウムは電子が1つ足りない状態となる。そこで、より酸化還元電位の低いピロールから電子を引き抜く。この電子の引抜きによりピロール同士が重合しポリピロールとなる。電子を受け取ったルテニウムは再び基底状態に戻り、次の励起が可能となる。また、還元物であるメチルピオローゲンは水溶液中の酸素に電子を渡し、元の状態へ戻る。

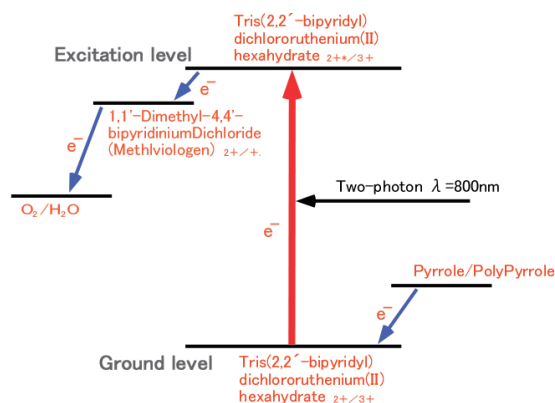
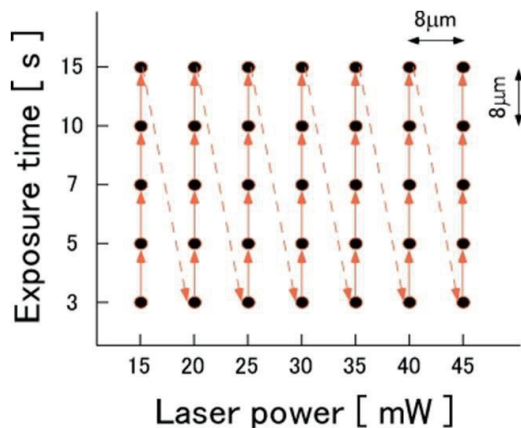


図4 光重合プロセス

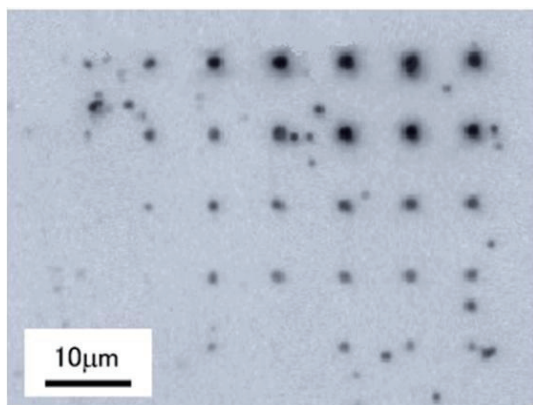
4.2 造形サイズと露光量との関係

光重合で形成される造形物体のサイズの露光量依存性を調べた。造形には、開口数 0.8 の対物レンズを用いて行った。露光時間とレーザ出力を変化させることにより露光量を調整しながら、一連の点造形を行った。造形に際して、重合溶液を満たしたセルの上に析出基板となるスライドガラスを置き、上部より対物レンズで集光したレーザ光を背面から照射させる。レーザ光の集光点を、前述共焦点法を用い境界面に調整し実験を行った。実験条件及び実験結果を図5に示す。露光条件と集光スポットの走査経路を図5(a)に示す。露光時間を3秒、5秒、7秒、10秒、15秒の順に変化させ、これを1セットとし、1セット毎にレーザ出力を5 mWずつ増加させる。造形後は、基板を純水で洗浄し乾燥させた。

造形結果の光学顕微鏡写真を図 5 (b)に示す。露光量の減少に従って、造形点のサイズが小さくなる。走査電子顕微鏡で調べた結果、最小の点の直径が 900nm で、対物レンズの回折限界を超えていることがわかった。



(a)



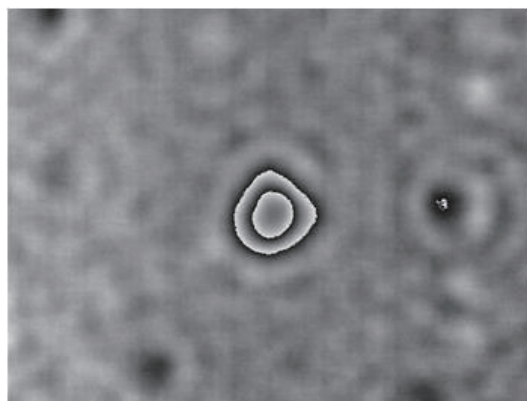
(b)

図 5 異なる露光条件で得られた点造形 (a)露光条件とスポット走査経路 (b)造形パターンの光学顕微鏡写真

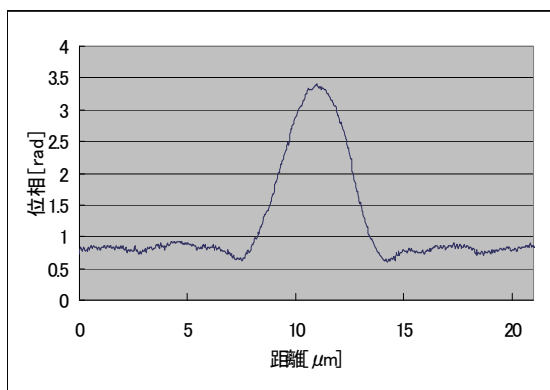
4.3 析出物の厚さの計測

マイクロ光造形で作製した微細構造のサイズは光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡などで観察できるが、厚さの分布の計測は困難である。そこで、微小な透過物体の光学的厚さ(厚さと屈折率の積)を定量的に測定できる透過型位相シフト干渉顕微鏡^{8,9)}を開発し、大きめに造形した点状の造形物体を計測した。計測結果を図 6 に示し、図 6 (a)に位相分布の $\pi/2$ ごとの等高線を示し、図 6 (b)に中心点を横切る位相分布のラインプロファイルを示す。ただし、

2π は 1 波長(0.633 μm)の光学的厚さに相当する。



(a)

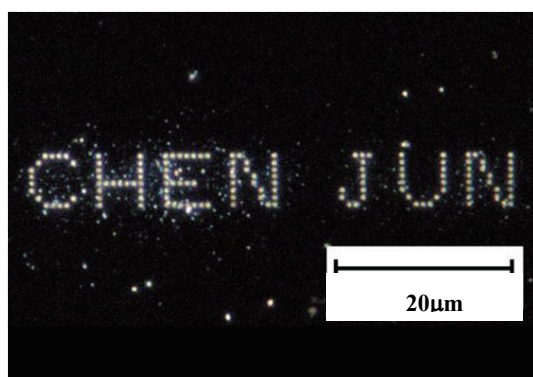


(b)

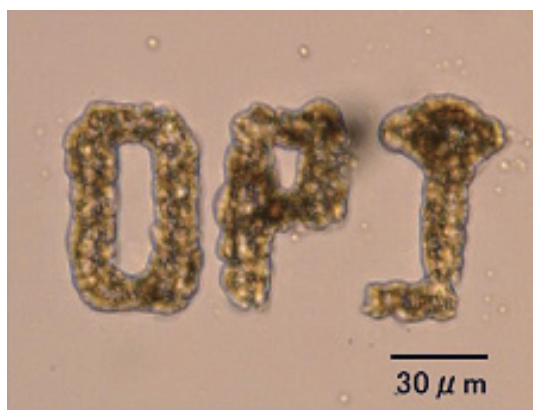
図 6 造形物の位相分布とそのラインプロファイル (a)位相分布の等高線 (b)位相のラインプロファイル

4.4 微小な文字パターンの作成

上記の実験で得られた露光量と析出サイズとの関係を基に、異なるタイプの文字パターンの作成を試みた。まず、独立した一連の点造形による文字パターンの造形を行った。対物レンズ透過後のレーザーパワーを 43mW、照射時間を 5 秒、シャッターの開閉とステッピングモータによるステージの移動を組み合わせる事により“CHEN JUN”の文字パターンを造形した。造形結果を図 7 (a)に示す。間隔 2 μm の独立した点が造形できることが確認できた。このような点列状の造形物は、マトリクス状の電極としての応用が期待できる。文字パターン周辺に見られるスポットは造形後の洗浄が不十分によるもので、洗浄溶液や方法を変えることで改善できる。



(a)



(b)

図7 マイクロ光造形で作成した文字パターン

次にシャッターでレーザー光を遮らず、析出溶液に連続照射させることで連続した線で構成する文字パターンの造形を行った。レーザー光の平均パワーを50mW、走査速度を2 $\mu\text{m}/\text{sec}$ として作製した文字パターンを図7(b)に示す。レーザーのパワーを変えることで、線幅をサブミクロン以下に細くすることが可能である。

4.5 細線の作成と導電率の計測

ミクロな領域における配線は導電性高分子のマイクロ光造形の最も基本的応用の一つと考えられる。そこで、パルスレーザーの発振波長を800nm、対物レンズ透過後の平均パワーを55mW、ステージの走査速度5 $\mu\text{m}/\text{sec}$ として、開口数0.4の対物レンズを用いて、カバーガラス上に細線を作成した。作成した細線の光学顕微鏡写真を図8に示す。作製したラインの幅は約4 μm で、回折限界2.44 μm より大きい、露光量の最適化で調整が可能である。細線上

の不連続点は、パルスステージの分解能によるもので、分解能の高いピエゾステージを用いれば改善可能である。



図8 光造形で作成した細線の光学顕微鏡写真

次に、ポリピロール細線の導電率の計測を試みた。造形された細線が細く、計測のための電極を取り付けることが困難である。ITO(Indium Tin Oxide)透明導電膜を利用した。適当な大きさのITOガラスを切り出し、そのセンターに幅110 μm 程度のITO膜を除去し、左右が断線した状態にした。次に、このITOガラスをマイクロ光造形の基板として用い、断線部を横切るようにレーザー光を走査し、橋のような細線を作製した。作製した細線の顕微鏡写真を図9に示す。両電極間の細線の長さは114 μm で、細線の平均直径は7 μm である。左右双方にあるITO膜を電極とし電圧をかけて、流れる電流値から導電率を求め、0.53 S/cmと得られた。このままでは、十分な導電性ではなく、化学的な方法でドーピングすることにより導電率を向上されることが可能である。

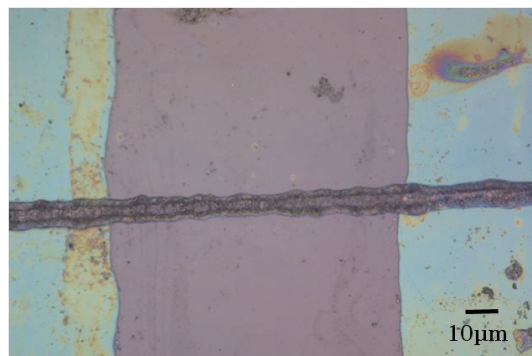


図9 導電率計測のために作成した細線パターン

5. おわりに

2光子吸収マイクロ光造形法を導電性高分子へ応用し、導電性高分子の微細パターンの光造形に成功した。造形に用いる光重合溶液の特性に応じて、共焦点法を応用した焦点検出系の導入によってレーザ光を溶液と基板の界面に正確に集光させることが可能となった。さらに、その場での実時間観察系の導入によって、マイクロ光造形の効率を格段に向上させた。実験に用いる重合溶液の露光条件や濃度条件を最適化し、回折限界を超える加工分解能での微細なポリピロールのパターンを作製することに成功した。このような微小な導電性パターンの作成技術は微小な三次元回路、マイクロマシン、フォトニック結晶デバイスの作成への応用が期待される。

謝辞

本研究の遂行には、大学院生として在籍した鈴木昇一氏（現在 NTT エレクトロニクス株式会社）や卒業研究生として在籍した斎藤創太氏（現在 株式会社インターアクション）などの多くの卒業生の貢献があったことを記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) James H. Stricker, and Watt W. Webb, "Two-photon excitation in laser scanning fluorescence microscopy", Proc. of SPIE **1398**, pp.107-118 (1990).
- 2) W. Denk, J. H. Stricker, W. W. Webb, "Two-photon excitation laser scanning fluorescence microscopy", Science **248**, pp.73-76(1990).
- 3) S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, "Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization", Opt. Lett. **22**, pp.132-134 (1997).
- 4) S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takeda, "Finer features for functional microdevices", Nature **412**, pp.697-698 (2001).
- 5) K. Takada, H. B. Su, S. Kawata, "Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting", Appl. Phys. Lett. **86**, 071122 (2005).
- 6) K. Yamada, Y. Kimura, S. Suzuki, J. Sone, J. Chen and S. Urabe, "Multiphoton-sensitized polymerization of pyrrole", Chem. Lett. **35**, pp.908-909 (2006).
- 7) J. Chen, M. Hori, K. Yamada, S. Kawabata, "Microfabrication of conducting polymers by two-photon excitation", invited paper presented at Photonics Aisa 2007, Beijing, China, 11-15 Nov. 2007.
- 8) J. Chen, J. Endo, Y. Niino, and H. Fujita, "Phase-shifting interference microscopy using a Fresnel's biprism", Proc. of SPIE **4416**, Optical Engineering for Sensing and Nanotechnology, pp. 158-161(2001).
- 9) J. Endo, J. Chen, D. Kobayashi, Y. Wada, and H. Fujita, "Transmission laser microscope using a phase-shifting technique and its application to measurement of optical waveguide", Appl. Opt. **41**, pp. 1308-1314(2002).