

平成14年度

卒業論文

2 光子吸収法によるマイクロ光造形

高知工科大学 知能機械システム工学科

光物性工学研究室

竹井 攻

目次

第 1 章 序論	1
第 2 章 光造形の原理	2
第 3 章 2 光子吸収法について	7
第 4 章 装置の製作	11
第 5 章 2 光子吸収法による構造物の作成	14
5.1 加温による、構造物の変化	17
5.2 走査回数による、構造物の変化	20
5.3 5 回走査, 5 時間加温での構造物の変化	21
第 6 章 まとめ	22
参考文献	23
謝辞	24

第1章 序論

レーザーマイクロ造形とは、光造形の原理を用い2光子吸収法で微小な構造物を作製することをいう。

光造形とは、液状の光硬化性樹脂をレーザー等の光ビームで一層ずつ硬化させて、それを積層することにより成形用の型や切削工具等を用いずにプラスチックの3次元立体物を精度良く作製する技術である。

本研究では、2光子吸収法を利用することにより、従来の光造形では不可能であった回折限界を超える分解能で構造物を作製することが可能となった。

また、従来の光造形では基準面からしか作製することが出来なかったが、今回の方法では近赤外レーザー光の非線形現象を利用することにより、高分解能で任意の位置から構造物を作製することが可能となっている。

高分解能で構造物を作製した際、洗浄後に縮小してしまう現象に対して、収縮を抑制する最適な条件を見つけ出すことに重点をおいて本研究を行った。

第2章 光造形の原理

構造物の作製手順

光造形の原理は前章で述べたように，液状の光硬化性樹脂をレーザー等の光ビームで一層ずつ硬化させ，それを積層することにより，成型用の工具や型などを使わずに3次元立体構造物を精度良く作製する技術である．

具体的には，コンピュータの3次元CADなどを用い立体デザインシステムにより任意の構造物の座標データを入力する．構造物の形状データは，所定の間隔にスライスされた座標データを順次パソコンに入力することによりレーザーを走査し光硬化性樹脂を硬化させ構造物を作製してゆく．

光硬化性樹脂の硬化プロセス

光硬化性樹脂は紫外線を吸収し硬化する．紫外光のレーザーはエネルギー密度が高く，スポット径を小さく絞ることが出来るため，精度の高い構造物の作製が可能となる．

光硬化性樹脂はモノマー，オリゴマー，光重合開始剤，添加物などで構成されている．モノマーとは重合して大きな分子となりプラスチックを形成する有機材料である．オリゴマーはモノマーを予め，ある程度反応させてある物でモノマーと同じようにプラスチックを形成する材料である．モノマーやオリゴマーは，それ単体では重合反応を起こしにくいいため光重合開始剤を配合し，これにより重合反応をスムーズに開始させる．光重合開始剤は光を吸収，活性し，開裂反応を起こし水素引き抜き，電子移動などの反応を起こす．これによりラジカル分子，水素イオンなどの反応を進める物質を生成する．生成したラジカル分子や水素イオンなどがオリゴマーやモノマー分子と反応して3次元的な重合や架橋反応を起こす．この反応により一定以上の大きさの分子になると，光を照射したスポットが液体から固体へと図 2-1 のように変化する．そして，安定や強度などの目的のために安定剤などの添加物が加えられている．

光硬化性樹脂の種類としてカチオン重合型光硬化性樹脂とラジカル重合型光硬化性樹脂に分類される．本研究ではラジカル重合系とカチオン重合系の混合物を使用している．

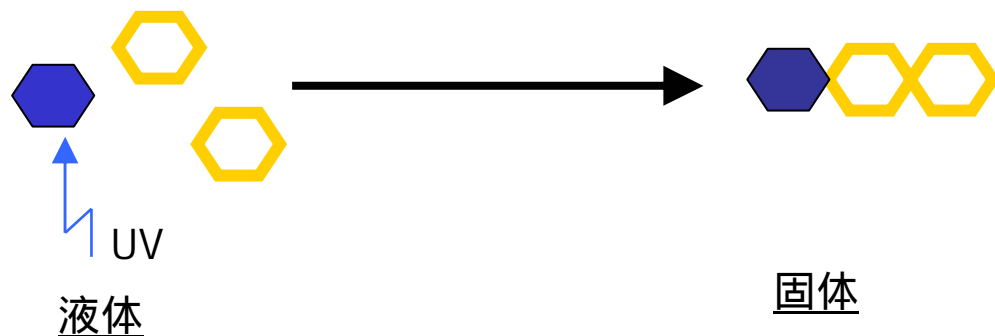


図 2-1；光硬化性樹脂の硬化モデル

光の吸収

光が分子や原子と相互作用すると光の吸収や放出が起こる。分子が光を吸収すると、その光のエネルギーに応じて分子は高エネルギー状態となる。その状態は不安定なので反応が起こりやすくなる。反応が起こらない場合は吸収したエネルギーが光や熱として放出される。そして光の吸収性とは、照射された光の強度や通過した光の強度の比率に依存する。しかし、吸収性が反応性と対応するのではなく、光硬化性樹脂の反応が起こるためには、主成分のモノマーやオリゴマーは紫外線領域では吸収性が大きくないため、光重合開始剤に依存することになる。そのため、光重合開始剤の化学構造、つまり光重合開始剤の種類により吸収の波長が異なる。

感光性樹脂の分類

光造形で用いられる液状紫外線硬化樹脂は一般的に、光重合性オリゴマー、光重合開始材が必須である。これらに必要なに応じて添加物などが配合されている。硬化の反応機構によって 2 つに分類することができる。1 つはラジカル重合反応により硬化するタイプで、もう 1 つがカチオン重合反応により硬化するタイプである。ラジカル重合反応で硬化するタイプはアクリロイル基やビニル基が官能基である。カチオン重合で硬化するタイプはエポキシ基やビニルエーテル基が官能基となる。また、使用される光重合性オリゴマーの種類によって分けると、以下のように分類できる。

- 1、 ウレタンアクリレート系
- 2、 エポキシアクリレート系
- 3、 エステルアクリレート系
- 4、 アクリレート系
- 5、 エポキシ系
- 6、 ビニルエーテル系

と、以上の 6 つに分けることができる。1～3はラジカル重合反応で硬化するタイプで、4～6はカチオン重合で硬化するタイプである。主に1，ウレタンアクリレート系と5，エポキシ系の感光性樹脂が主に使われている。両方の感光性樹脂には一長一短があり、その目的に応じて使い分けられている。

ラジカル重合型

ラジカル重合型は光硬化塗料やインキ用として、研究開発が始まり、アクリル系樹脂を主体とした応用開発が、もっとも進展している。プレポリマーとしては、ポリエステル、エポキシ、ウレタン系アクリレートなどで、非常に硬度の高いものなどの幅広い硬化特性が得られるが、アクリル系は特異臭や刺激性、酸素による表面の硬化阻害、構造物の収縮性などの問題がある。

カチオン重合型

カチオン重合型光硬化性樹脂はプレポリマーとしてエポキシ樹脂を主成分とするものが多く、カチオン重合開始材に特徴がある。空気中での速硬化性、保存安定性、硬化物の低収縮性などがあげられる。厚膜硬化性、塩基性物質との相性が欠点である。

カチオン重合系は酸を触媒とする連鎖反応で進行するため、微量の塩基性物質が混在すると重合が停止してしまう。そして、カチオン重合系はラジカル重合系と比較すると、反応速度が非常に遅い。

回折限界

まず回折とは光が、その波長程度の寸法を持つ穴を通り抜けると、広がろうとする性質のことである。光を凸レンズで集光しても、そのスポット径は波長程度以下にならない、したがって波長程度以下の寸法の小さな領域に光を閉じ込めることができない。この閉じ込めの下限を回折限界という。

NA（開口数）

対物レンズの性能を決定する最も重要な要素で，この値が大きいほど分解能の高い像を，観察することができる．分解能とは，どれだけ細かいものまで識別できるかということで，分解能は開口数により決定され開口数が大きいほど分解能が高いレンズといえる．

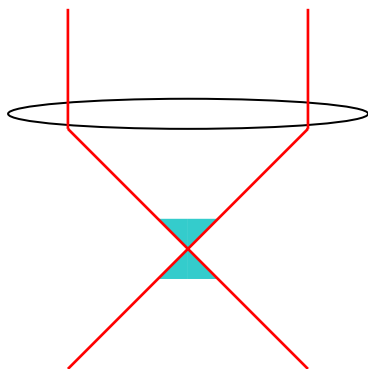


図 2-2 ; NA が大きい

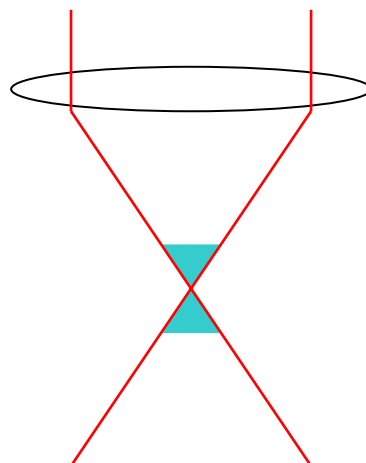


図 2-3 ; NA が小さい

従来型の光造形

従来の光造形法は液状の光硬化性樹脂の表面に直接，紫外線レーザーを照射し 1 層ずつ硬化させ，それを積層することにより成型用の型や切削工具を用いずに 3 次元構造物を作製する．具体的には，コンピュータにデータを入力し，図 2-4 のように光硬化性樹脂を充填したタンク内のステージに所定の厚みにステージを調整する．そして，前記のデータに基づいてレーザーを走査する．すると，レーザーで照射された部分が硬化し 1 層が形成される．次に，ステージを移動させ先程と同じ操作を繰り返すことで，構造物を作製するわけだが，問題点として，レーザーを照射させた部分が硬化してしまうため，作製過程が制約されてしまうことや，大量の光硬化性樹脂を使用すること，1 光子吸収なので光の回折限界までしか分解能をあげることができないなどの問題がある．

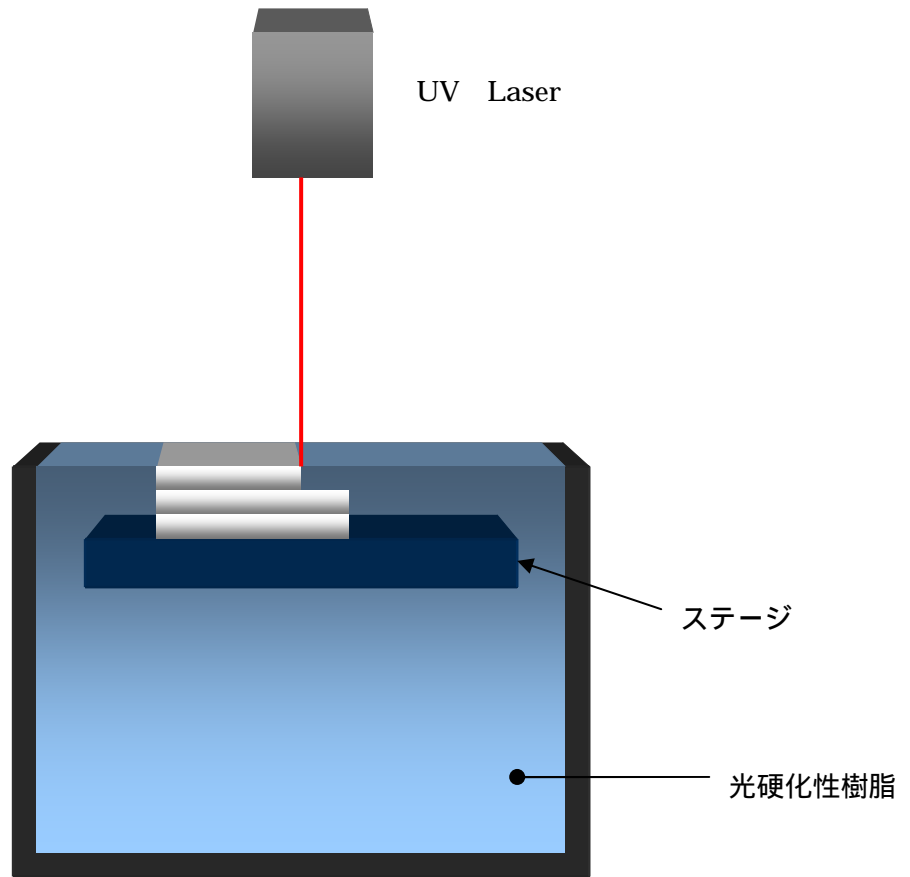


図 2-4 ; 従来型の光造形装置

第3章 2光子吸収法について

本研究では、2光子吸収法という原理を利用している。2光子吸収法というのは文字通り2つの光子を硬化に利用する方法で1つの光子を利用した場合の2倍のエネルギーに相当する吸収が生じる現象で、これらの現象は非線形現象の1つに含まれる(図3-1,2)。

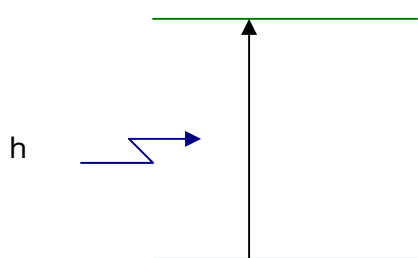


図 3-1 ; 1光子吸収過程

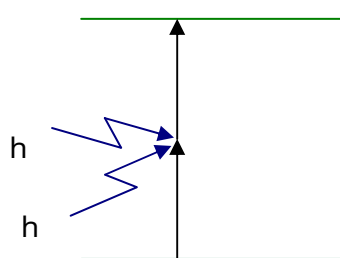


図 3-2 ; 2光子吸収過程

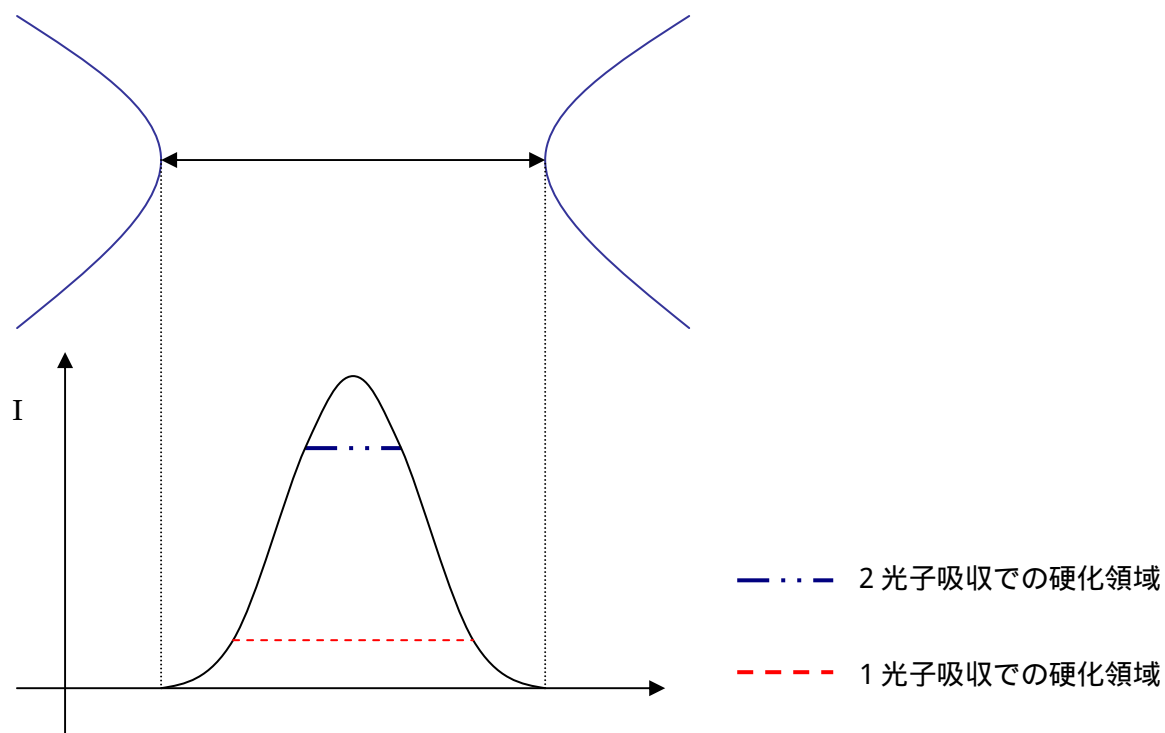


図 3-3 ; 硬化領域の比較

そして、この方法を利用すると焦点付近に光の吸収を限定し、1光子で硬化させるよりも小さいスポットで光硬化性樹脂を硬化させることが可能である。実際には、1光子吸収では越えることが出来ない回折限界を2光子吸収では越えることが可能である。

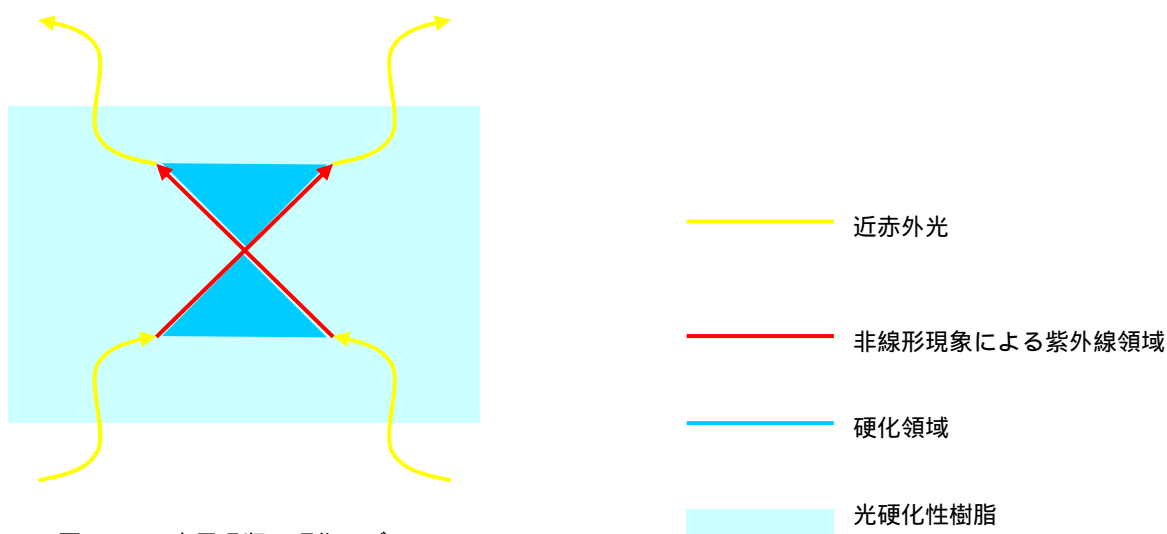


図 3-4； 2光子吸収の硬化モデル

本研究では Ti-サファイヤフェムト秒レーザーを使用している。このレーザーはパルス幅が 100 フェムト秒 [10^{-13} 秒] 位のレーザーで、パルス幅が非常に短いこと、ピーク時のパワーが非常に高いこと、短時間に大きなパワーを伝達できる点が特徴である。積分強度は、それほど強くなく温度が上がりにくいいため光硬化性樹脂を熱によって劣化させない。このレーザーは近赤外パルス光を発振する。その近赤外パルス光を集光することにより、非線形現象を誘発させ、光硬化性樹脂を硬化させ、ガルバノミラーで走査させることで任意の構造物を作製する。そして、近赤外パルス光であるためスポット付近でしか硬化しないため光硬化性樹脂を透過し任意の場所から構造物を作製することが可能である。

光硬化性樹脂

先にも述べたように，光造形に使用する光硬化性樹脂は紫外線のエネルギーを吸収し光重合反応によって固化する．図 3-5 は本研究に使用した光硬化性樹脂の光吸収度を表したものである．

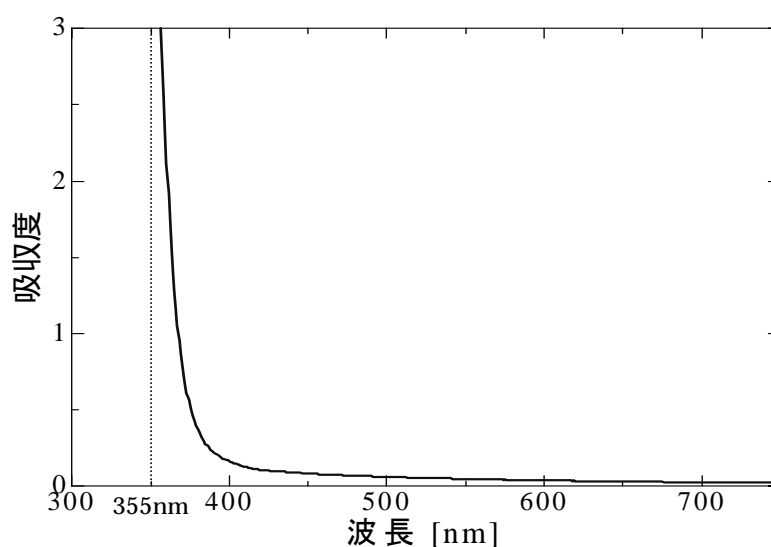


図 3-5:光硬化性樹脂の光吸収度

350nm から 360nm の領域で紫外線を吸収し光硬化性樹脂は硬化する．一方，Ti-サファイアレーザーの波長 710nm の領域では吸収がないことがわかる．焦点付近で非線形現象がおり紫外線領域の波長（710nm の半分の波長である 355nm）を発生させることで樹脂を硬化させる．

非線形現象

線形と非線形の違いを簡単に言えば、非線形方程式は未知数の 2 乗の項を含むこと、線形方程式は 1 乗の項しか含まないことである。例えば $dx/dy=y$ のように 1 次の項しか持たないため微分方程式は、解の重ね合わせが成り立つ、すなわち解の和も、その解となるので線形、 $dy/dx=y-y^2$ のように 2 次以上の高次項 (y^2 など) や (xy など) を含む微分方程式は解の重ね合わせの原理が成り立たないので非線形となる。

$$\mu \frac{d^2}{d^2} = -Q' \quad (1)$$

ただし、 $\mu = v^2 - c^2$ は固有値、 $Q'(\) = dQ(\)/d = q(\)$ である。

(5.1)式で x = 位置、 t = 時刻、 μ = 質量、 $Q(\)$ = ポテンシャルエネルギーである。| x | が、十分小さく、 $Q(\) \approx (\ /2)^2$ と近似できるとき、調和振動が起こる。この () は、線形波動の正弦波の解なのだが、振幅が大きくなると非線形効果によって、波形は正弦波から、ずれてくる。振動の周期は振幅に依存する。最大振幅を a と書き、 x に関する周期 (波長) を λ とするとき、 a と λ を固定して解を求めるには μ を、うまく調整すればよい。質量 μ を小さくすれば周期 λ は小さくなる。こうして 2 つのパラメーターで波の形を規定すると、その波の伝播速度 $v = \sqrt{\mu + c^2}$ が固有値として定められる。波の非線形波動関数は

$$u(x,t) = \text{Re} \left[S(a,k; \) ae^{i\{kx - (a,k)t\}} \right] \quad (2)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (a,k) = vk$$

と、書く事ができる。 $S(a,k; \)$ は波長のひずみを表す係数であり、 $\max |S| = 1$ とする (λ は速度 v で移動する) 最大振幅 a が十分小さいときは、波長は正弦波に近づくので $S \equiv 1$ となる。 (a,k) は波の角周波数を表す。線形波動の分散関係では (a,k) は k のみの関数だったが、非線形波動では (a,k) は波の振幅 a にも依存することがわかる。

第4章 装置の作製

光学系は本研究において重要な部分の一つで，これによって作製する構造物の優劣が左右される．本実験の光学系は下図に示したようになっており，特徴としてガルバノミラーで走査させたレーザーの像が最終的に，顕微鏡の瞳から，ずれないように配置されている．

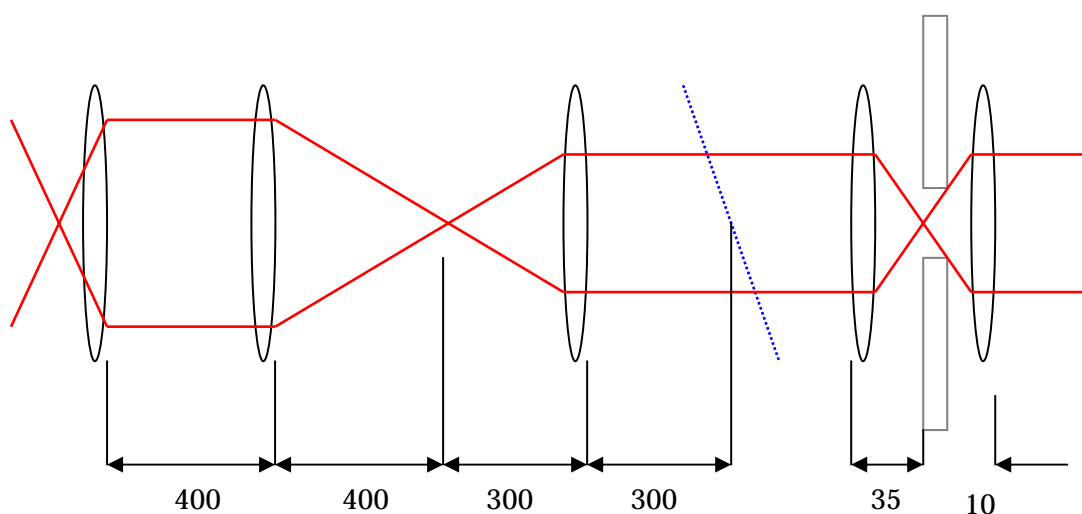


図 4-1 ; 光学系

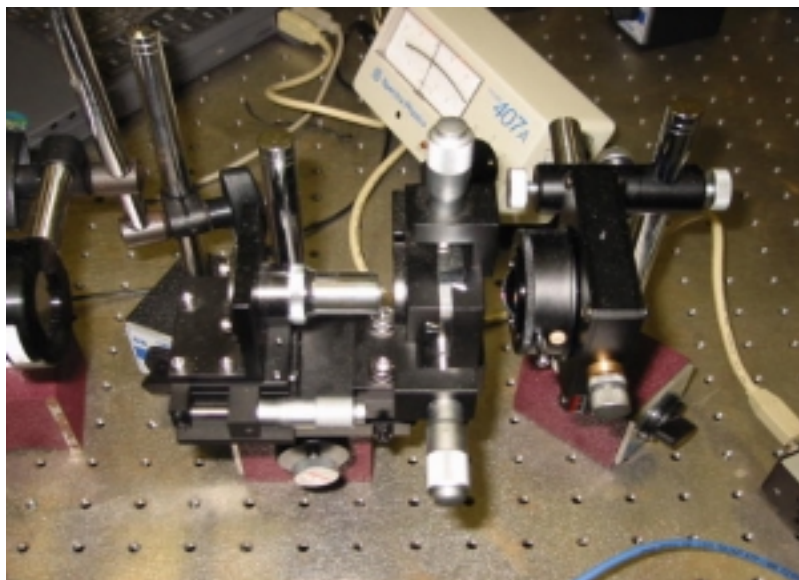


図 4-2 ; スペシャルフィルター

光学系に使用されているスペイシャルフィルター（図 4-2）は，レーザービームのノイズや歪みを対物レンズと精密ピンホールによって取り除きクリアな波面を作るために用いている．これによって構造物を作製する際に余計な光が入らずに，正確に構造物を作製することが出来る．

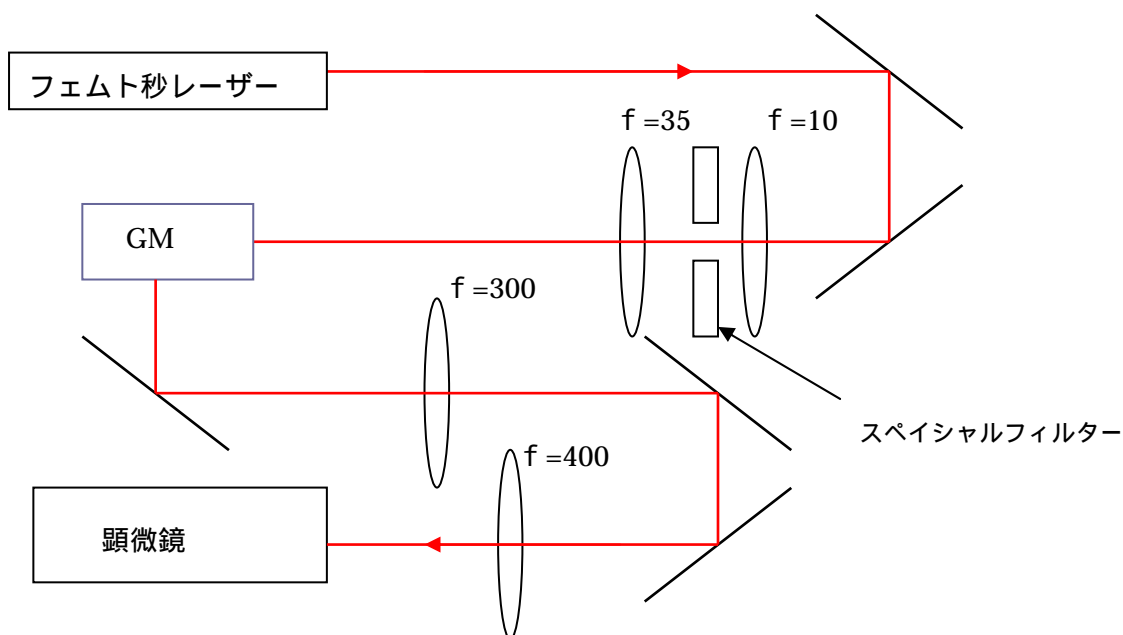


図 4-3 ; 光学系(2)

図 4-3,4 に示すガルバノミラー（GM）は，レーザー光を偏向走査するレーザーキャナ等に利用されるもので，ミラーに軸を付け，電気信号に応じてミラーの回転角を変えられるようにした偏向器で，のこぎり波形型の電気信号やランダムな信号で駆動できる．ミラーを利用した偏向器ではポリゴンミラーが多用されるが，ポリゴンミラーは複数のミラーを回転させるため，再現性よくスキャンさせるには補正する必要があるのだが，ガルバノミラーは単一のミラーを振動させるため補正をしなくても再現性の良いスキャンが出来ることが特徴である．本研究では X-Y 軸に移動させるために 2 つのミラーを用いてレーザーを走査させている．

図には示されていないが，顕微鏡にピエゾステージを用いて Z 軸方向にも移動できるようになっている．ピエゾステージは一定の電圧をかけることで移動し，パソコンと連動させることにより自動的に Z 軸に移動させ，構造物を作製する．

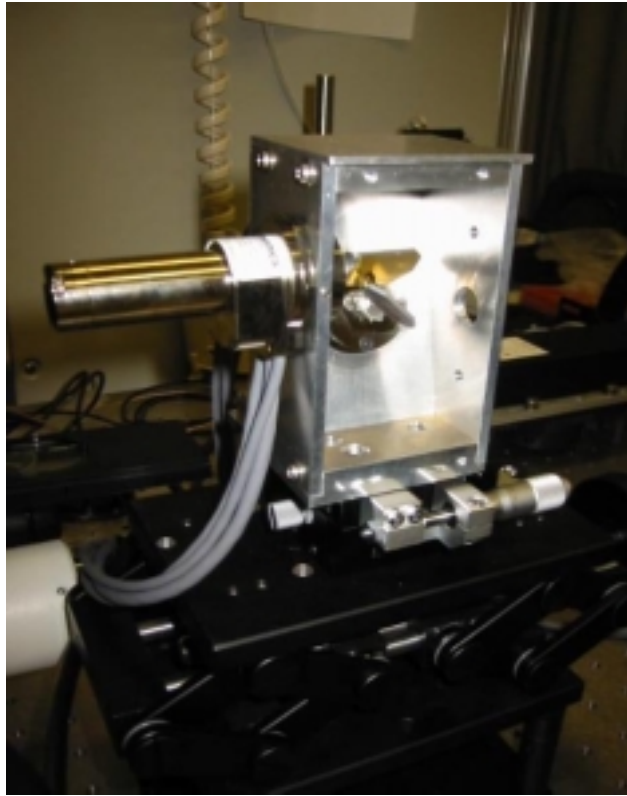


図 4-4 ; ガルバノミラー

第5章 2光子吸収法による構造物の作製

レーザービームを光硬化性樹脂中で走査することによって2次元の構造物を作製する。それをコンピュータ上で3次元CADなどの立体デザインシステムによって作りたい構造物の座標データを取り込みガルバノミラーなどでレーザーを走査させ構造物を作製する。

スキャンしたスポットのZ軸方向の分解能分の高さしか硬化させることが出来ないため、厚みの分だけZ軸方向に移動させる。これを繰り返すことにより3次元構造物を形成させる。

上記の過程において、課題となっていた問題が構造物を作製した後、洗浄液（エタノール）による洗浄後に縮小してしまう問題である。これは、構造物を作製する際に、より解像度の高い構造物を作製するために、光量を必要最小限に抑えて硬化させていたためである。それにより、光硬化性樹脂が硬化に必要な光量を吸収できておらず、未硬化成分が洗浄時に流れ出し、収縮してしまう事と、重合反応が完全に終了しきれてない事が、考えられる。

これを解決するためには、光重合開始材を十分に反応させる必要がある。ここでは図5-1,2のような構造物を作り洗浄後の収縮率を測定した。

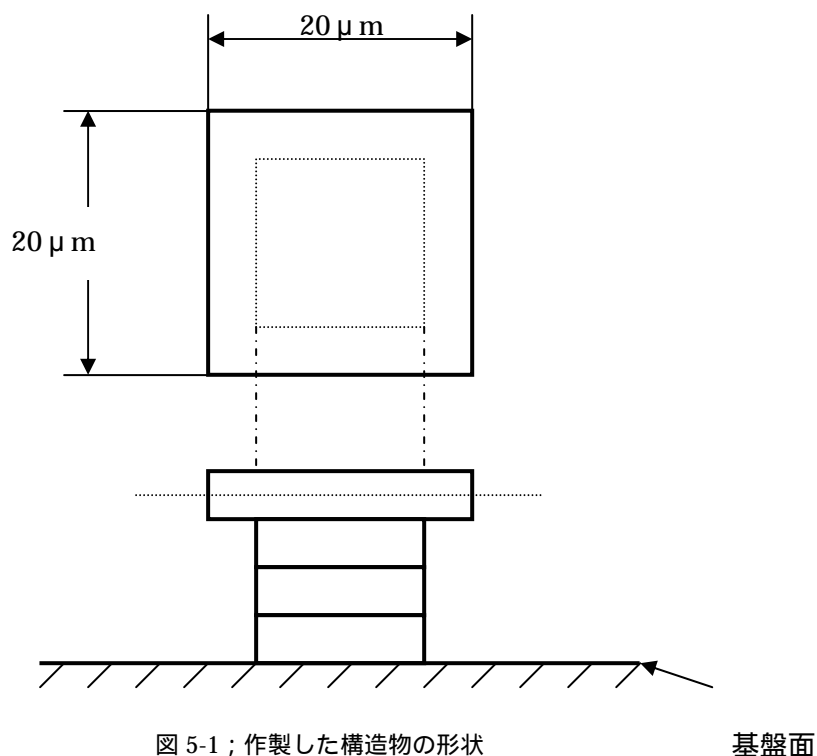


図 5-1 ; 作製した構造物の形状

基盤面

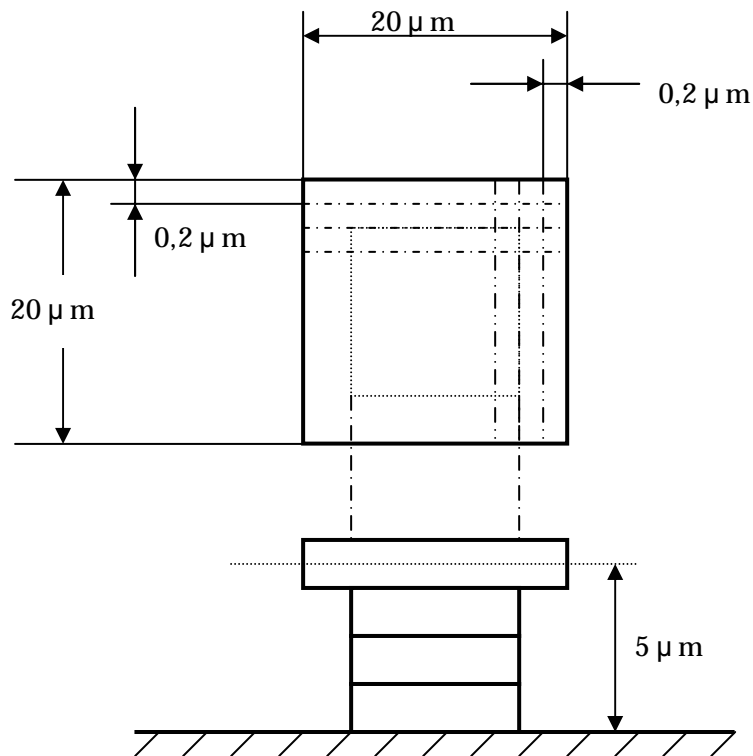


図 5-2；構造物のピッチ

図 5-1,2 の構造物を作製し，何もせずに洗浄した場合，収縮率が 26%と大きい(図 5-3)．これを解消するために，以下の方法で縮小率を最小にする最適な条件を見つけ出すことにした．

- ・ 走査回数を増やすことにより，硬化に必要な光量を補う
- ・ 加温することによって重合反応を促進させる

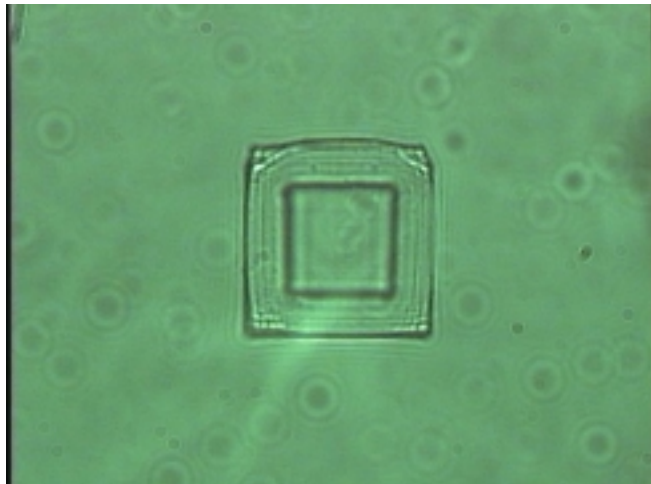
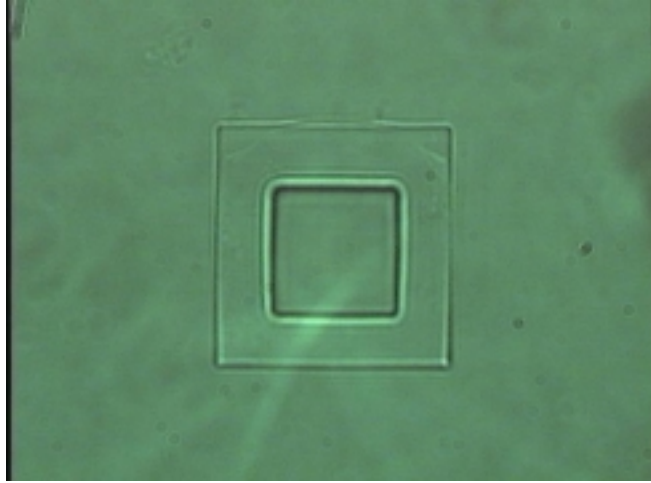


図 5-3 ; 構造物の収縮

5.1 加温による構造物の変化

図 5-3 を見ても分かるように，構造物は大幅に収縮してしまっている．これを抑えるために加温を，一つの方法と考え研究を行った．

それは，光硬化性樹脂のカチオン重合が完全に行われていないためだと考えられるからである．そのため，構造物を以下の条件で作製した．

レーザーの波長・・・710nm
 走査回数・・・1回
 レーザーパワー・・・9mW
 対物レンズ・・・100倍 (NA = 1,3)
 走査速度・・・42 μ m/s
 洗浄液・・・エタノール
 温度 (80)

以下の5通りの条件で，それぞれ10個の構造物を作製し，その平均の収縮率を測定した．

- | | | | | |
|----|-----|----|-----|----|
| 1、 | 3時間 | 作製 | 3時間 | 洗浄 |
| 2、 | 3時間 | 作製 | 5時間 | 洗浄 |
| 3、 | 3時間 | 作製 | | 洗浄 |
| 4、 | | 作製 | 3時間 | 洗浄 |
| 5、 | | 作製 | 5時間 | 洗浄 |
| 6、 | | 作製 | | 洗浄 |

上記の5通りの条件で洗浄した結果

	平均[μ m]		比率[横/ 縦]	標準偏差[μ m]		収縮率[%]	
	横	縦		横	縦	横	縦
基準	22.74	22.48	1.01				
①	18.74	18.81	1.00	1.51	1.97	17.6	16.3
②	18.92	18.58	1.01	2.01	2.22	16.8	17.3
③	17.86	17.74	1.01	1.71	1.70	21.5	21.1
④	17.47	17.42	1.00	0.36	0.23	23.2	22.5
⑤	19.69	19.46	1.01	0.41	0.30	13.4	13.4
⑥	17.07	17.06	1.00	0.28	0.34	24.9	24.1

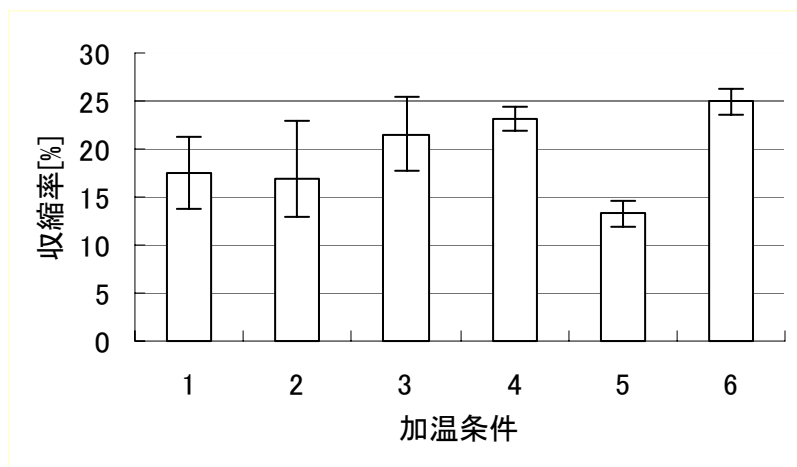


図 5-4 ; 加熱時間による変化

図 5-4 を見ても分かるように，作製後 5 時間加熱した場合が収縮率を抑えられることが分かった．

その結果を元に作製後の加熱時間を変化させることで，より収縮率が抑えられないか，加熱なし，3 時間加熱，4 時間加熱，5 時間加熱，6 時間加熱，8 時間加熱と加熱する時間を変化させて，収縮率を測定した．

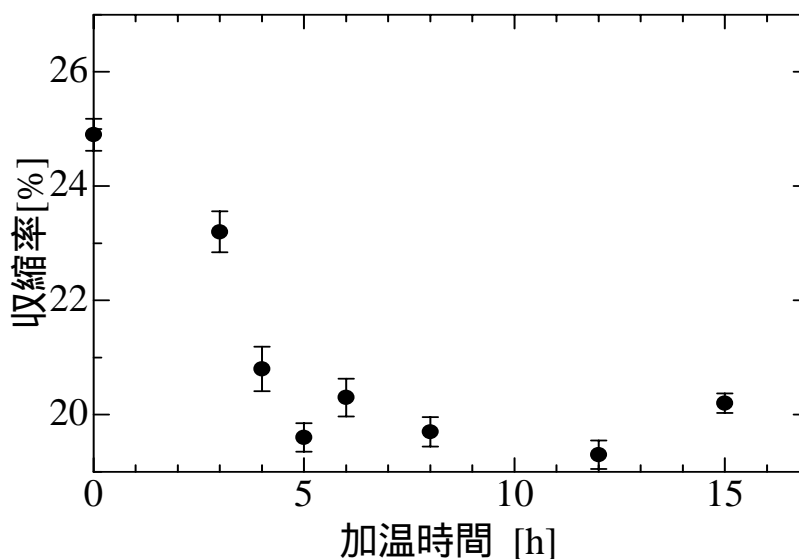


図 5-5 ; 加熱時間による収縮率

図 5-5 を見ても分かるように 5 時間以上加温することで収縮率を抑えられることが分かった。しかし、5 時間以上加温しても収縮率は、あまり変化がないので、作製後 5 時間加温という条件が最適な条件であると考えられる。

1 回の計測で 10 個の構造物を作製した結果、最高 13%まで収縮率を抑えることができた。

5.2 走査回数による構造物の変化

より解像度の高い構造物を作製するために、光量を硬化に必要な最小限に抑えて作製している。したがって重合反応が完全に終了してないため洗浄した際、縮小してしまうのではないかと考え走査回数を増やすことで不足していた光量を補うことにした。

レーザー波長・・・710nm
レーザーパワー・・・9mW
対物レンズ 100 倍 (NA = 1,3)
洗浄液・・・エタノール

以上の条件で走査回数を 1 回、3 回、5 回、7 回の条件で走査回数による収縮率の変化を測定した。

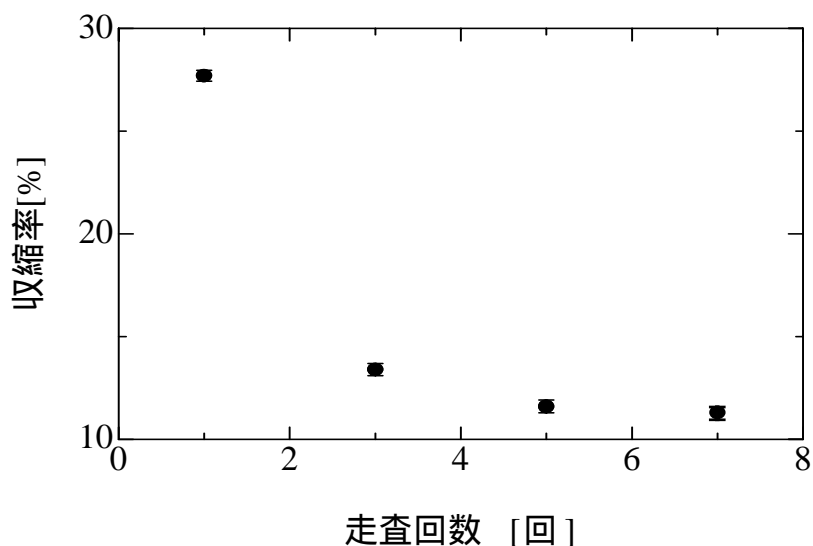


図 5-6 ; 走査回数による収縮率の変化

図 5-6 を見ても分かるように、5 回以上走査しても、収縮率に変化はなかったので、走査回数による収縮率の変化は 5 回走査が最も効果的であると考えられる。

走査回数 5 回での収縮率は 11%まで収縮率を抑えることができた。

5.3 5回走査，5時間加温での構造物の変化

5.1，5.2の結果より5回走査，5時間加温において最も収縮率を抑えられると考えられるので，以下の条件で構造物を作製し計測を行った．

波長・・・710nm

レーザーパワー・・・9mW

対物レンズ・・・100倍(NA=1.3)

加温温度・・・80

洗浄液・・・エタノール

測定した結果，表 5-1 を見てわかるように，構造物の収縮率を約 6%と今までで最も収縮率を抑えることができた．

	横[μm]	縦[μm]	横/縦
1	21.8	22.3	0.98
2	21.3	22.3	0.96
3	21.6	22.3	0.97
4	21.4	22.1	0.97
5	21	21.7	0.97
6	21.6	22.4	0.96
7	21	21.4	0.98
8	21.4	21.6	0.99
9	20.8	21.8	0.95
10	20.5	21.3	0.96
平均	21.24	21.92	0.97
標準偏差	0.41	0.41	0.01
収縮率	7.3	5.2	-

表 5-1；5回走査，5時間加温時の収縮率

第6章 まとめ

以上の結果より、5回走査で作製した後、80℃で5時間加温したとき、収縮率を、最も抑えられることがわかり、実際に作製し計測したところと表6-1の様な結果が得られた。表6-1を見ても分かるように、構造物の収縮率は約6%と最も収縮率を抑えられる。

本研究の目的でもあったエタノールが乾いた瞬間に構造物が収縮してしまう現象を抑えられ目標を達せたといえる。

今後の展望として、可動構造物の作製が考えられる。

参考文献

- 1) S.Kawata , et al, Nature, 412, 697 (2001).
- 2) S.Kawata , O plus E, 特集二光子科学(1), 20(1998)
- 3) 大石進一 , 非線形物理 , (1997)
- 4) S. Maruo and K. Ikuta, Appl. Phys. Lett. 76, no. 19, 2656-2658 (2000).
- 5) 大津元一, ナノ・フォトニクス, 米田出版, 千葉, 1999.

謝辞

終わりにのぞみ終始懇篤な御指導を賜り論文校閲の労をとられた木村正廣教授(現高知工科大学知能機械システム工学科教授)に心から感謝します。また、戸名正英氏(現高知工科大学知能機械システム工学科実験講師)に貴重な御指導、助言をいただきました。深く感謝しております。

本研究に際し、電子顕微鏡の使用など高知工科大学知能機械システム工学科河田耕一教授には心から深く御礼を申し上げます。同じくレーザー顕微鏡の使用において同学科、楠川量啓助教授にも心から深く御礼を申し上げます。

そして共同研究者である高市智市氏、日野聡一氏、交久瀬大五氏に深く感謝しています。