



M. Mizoshiri

非線形光吸収を利用した酸化物銅ナノ粒子の金属還元 3 次元微細加工法の基礎的研究

溝尻 瑞枝 *

1. 研究の目的と背景

フェムト秒レーザパルスが誘起する非線形光吸収は、感光性樹脂の 3 次元直接描画法として注目されている^{1,2)}。この手法では、感光性樹脂に対して高い透過率を有する、近赤外光フェムト秒レーザパルスを利用する。これらのパルスを感光性樹脂の内部で集光すると、焦点近傍のみで主に 2 光子吸収を基本とする非線形光吸収が生じ、光化学反応による重合が生じる。この原理を利用して、集光スポットを感光性樹脂内部で 3 次元的に走査することによって、3 次元微細構造を直接描画形成することが可能である。2 光子吸収の場合、焦点近傍で生じる光吸収は、光強度の 2 乗に比例する。つまり、パルスエネルギーを制御することによって、スポット径以下の高空間分解能の加工が可能である。従来の 1 光子吸収を利用する光重合において、その加工分解能は回折限界によって制限される。一方、非線形光吸収を利用する場合、その回折限界を超えた、高い加工分解能を達成する。このような 3 次元直接描画法は、3 次元マイクロポンプなどの描画形成をはじめ、多くの Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) デバイスの作製への応用が報告されている³⁾。

近年では、金属イオンの光還元を利用した、Au や Ag の貴金属 3 次元微細構造の直接描画にも応用されている⁴⁻⁶⁾。これらの研究では、Au や Ag イオンが分散されたポリマー溶媒内部にフェムト秒レーザパルスを集光し、その焦点近傍のみで生じる非線形光吸収を利用することによって、ポリマー溶媒内部に貴金属を還元析出し、3 次元微細構造を直接描画形成することができる。しかしながら、現状の金属微細構造形成への応用は、Au や Ag に限定されている。その理由として、Au や Ag は、Cu やその他の金属に比べて還元しやすいこと、更に、Cu イオンの吸収が近赤外光において大きいことが考えられる。特に、Cu イオンの光還元に応用する際、近赤外光フェムト秒レーザを集光照射すると、近赤外光の 1 光子吸収係数が大きいいため、照射したフェムト秒レーザパルスは、Cu イオン含有溶媒の表面から線形的に光吸収が生じる。その結果、2 光子吸収をはじめとする、非線形光吸収による内部描画が困難であると考えられる。

Cu は導電率が高く、これまで 3 次元微細構造形成の報告がある Au や Ag に比べて安価な材料である。もし Cu

の 3 次元微細構造の直接描画形成に、非線形光吸収が誘起する内部描画を利用できれば、MEMS やマイクロデバイスの作製プロセスにおいて、大変有用な加工技術となると期待できる。

一方で我々はこれまでに、フェムト秒レーザ還元直接描画法に関する研究を行ってきた⁷⁾。本手法では、CuO ナノ粒子と還元剤の混合溶液にフェムト秒レーザパルスを集光し、レーザ光が誘起する熱還元を利用することによって、Cu 微細構造を直接描画形成することができる。これまでに、2 次元 Cu 微細構造の直接描画と、それらを積層造形することによって、3 次元 Cu 微細構造の作製を行ってきた⁸⁾。本手法では、バンドギャップ 1.2 eV の CuO ナノ粒子を原料粉末として用いるため、波長 1033 nm 以下のレーザ光は、すべて CuO ナノ粒子に吸収される⁹⁾。つまり、近赤外光フェムト秒レーザ (波長~800 nm) を照射した場合、基本波の 1 光子吸収が大きく、内部描画は不可能である。一方で、Cu₂O のバンドギャップは 2.1 eV (波長~590 nm) である。つまり、近赤外光フェムト秒レーザの基本波長における光吸収が小さく、その半波長で大きな吸収があれば、非線形光吸収を利用して、内部描画を行える可能性がある。更に、還元剤に分散させることで、非線形光吸収と、それに誘起された還元により、3 次元 Cu 微細構造の直接描画も期待できる。

本研究では、近赤外光フェムト秒レーザパルスが誘起する非線形光吸収を利用し、3 次元 Cu 微細構造を直接描画形成するための基礎検討を行った。具体的には、初めに Cu₂O ナノ粒子を、ポリオール法を用いて調製し、その線形及び非線形吸収特性を評価した。次に、Cu₂O ナノ粒子をガラス基板上に塗布し、近赤外フェムト秒レーザパルスを集光照射することによって、描画形成されたパターンの結晶構造評価を行った。

2. 実験方法

2.1 提案するプロセス

図 1 に、実験プロセスを示す。初めに Cu₂O ナノ粒子を、ポリオール法を用いて調製する。次に Cu₂O ナノ粒子を含む懸濁液から Cu₂O ナノ粒子を遠心分離によって洗浄を行った後、脱イオン水 (DI) に分散させ、Cu₂O ナノ粒子溶液を作製する。次に、ガラス基板上に、作製した Cu₂O ナ

* 長岡技術科学大学 産学融合特任准教授

ノ粒子溶液をスピコートし、ベイクを行って不要な水分を蒸発させる。作製された Cu_2O ナノ粒子膜上に、近赤外フェムト秒レーザーパルスを集光照射し、所望のパターンを描画形成する。最後に、未照射部の Cu_2O ナノ粒子を除去する。それぞれのプロセスにおける詳細を下記に示す。

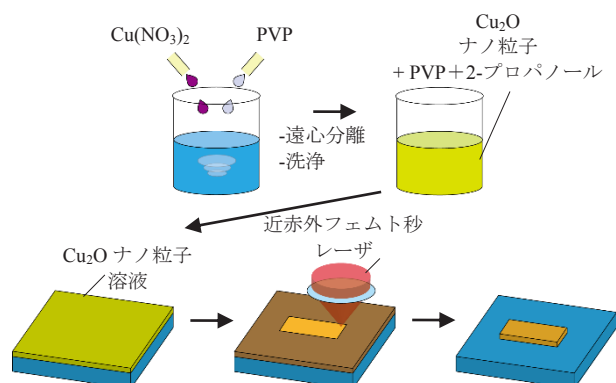


図1 提案するプロセス

2.2 材料調製と基板塗布

Cu_2O ナノ粒子は、ポリオール法を用いて合成した¹⁰⁾。 Cu_2O ナノ粒子原料として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を、保護安定化剤としてポリビニルピロリドン (Mw ~ 55000, polyvinylpyrrolidone, PVP) を、還元剤としてエチレングリコールを用いた。初めに、72 mM の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と 288 mM の PVP を、シリンジポンプを用いてエチレングリコール中に同時に加えた後、マグネティックスターを用いて攪拌した。混合速度は 45 mL/h とした。次に、遠心分離機を用いて Cu_2O ナノ粒子を分離し、エタノールを用いて洗浄した。分離条件は、14500 rpm で 30 分間とした。続いて、 Cu_2O ナノ粒子を 0.09 g の PVP と 3.6 mL の 2-プロパノールに分散し、ガラス基板、もしくはガラス基板に Cu 薄膜 (約 200 nm) をスパッタ成膜した基板にスピコート塗布した。最後に、80°C のホットプレートで加熱した。

2.3 フェムト秒レーザー描画装置

フェムト秒レーザー描画には Nanoscribe 社の 3 次元マイクロ・ナノ光造形 3D プリンタ装置 (Photonic Professional GT) を用いた。レーザー波長、パルス幅、繰返し周波数はそれぞれ、780 nm, 120 fs, 80 MHz であった。フェムト秒レーザーパルスは開口数 0.75 の対物レンズを用いて集光し、サンプルをピエゾステージによって走査させることでパターン描画を行った。最後に、未照射部の Cu_2O をエタノールで除去した。

2.4 材料の評価方法

ガラス基板に塗布した Cu_2O ナノ粒子溶液膜の吸収特性は、紫外・可視分光光度計 (UV2600, 島津製作所社製)

を用いて評価した。測定は、レーザー半波長とレーザー波長を含む紫外・可視領域で行った。

調製したナノ粒子は、電界放出型電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) を用いて形状観察を行った。更に、ナノ粒子の結晶構造解析は、イメージングプレート型エックス線回折 (X-ray diffraction, XRD) 装置を用いて行った。

描画したパターンは、顕微レーザーラマン分光光度計 (NRS-1000, 日本分光社製) を用いて行った。レーザー波長は 532 nm, スポット径約 2 μm とした。

3. 実験結果

3.1 Cu_2O ナノ粒子の合成

調製したナノ粒子をガラス基板上に塗布し、FE-SEM により観察を行った。図 2 にナノ粒子の FE-SEM 像を示す。球状の単分散ナノ粒子が得られ、その直径は約 100 nm であった。図 3 にナノ粒子の XRD スペクトルを示す。 Cu_2O に起因する回折ピークのみが観察されたことから、調製したナノ粒子は Cu_2O ナノ粒子であることが明らかであり、これは参考文献と一致した¹⁰⁾。

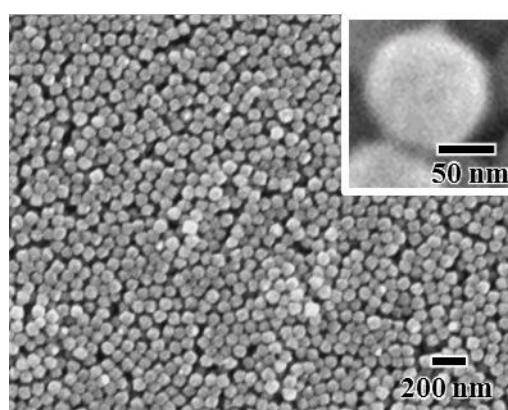


図2 ナノ粒子の FE-SEM 像

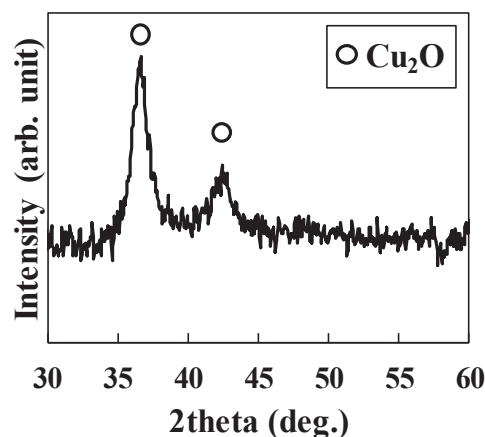


図3 合成ナノ粒子の XRD スペクトル

3.2 吸収特性

Cu₂O ナノ粒子膜の紫外可視吸収特性を評価した。図 4 に吸収スペクトルを示す。近赤外フェムト秒レーザ波長 780 nm においては吸収が小さく、その半波長以下で大きな吸収を有することが分かった。このことは、フェムト秒レーザパルスが誘起する非線形光吸収により、回折限界以下の加工分解能、内部描画の可能性を示唆している。

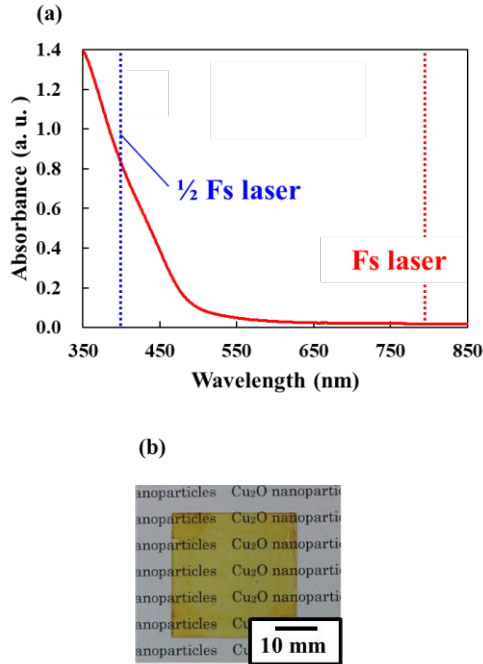


図 4 ガラス基板上へ塗布した Cu₂O ナノ粒子溶液膜の(a)紫外・可視吸収スペクトルと(b)その写真。

3.3 描画線幅特性

レーザ描画条件と、描画形成されるラインパターン幅の関係を調べた。図 5 に代表的なラインパターンの FE-SEM 像を示す。図 5(a)はガラス基板上的パターン、図 5(b), 5(c)は Cu 薄膜上のパターンであり、描画条件はそれぞれ、パルスエネルギー 0.117, 0.059 nJ、描画速度 100 μm/s としたときのものである。ガラス基板上においては、すべてのパターンで溶融し、焼結部も合わせた線幅はスポット径以上となった。一方、Cu 薄膜上に塗布した Cu₂O ナノ粒子溶液膜へラインパターンを描画した場合、照射エネルギーの大きな描画条件においては、レーザスポット部の溶融部とその周囲の焼結部が見られた。一方で、低エネルギー条件では溶融せず、1 層目の Cu₂O ナノ粒子のみがライン状に残った。このことから、ガラス基板上への描画の場合、Cu 薄膜/ガラス基板上と比較して、熱伝導率が低いためにレーザ照射中に熱蓄積が生じ、レーザスポット中心部において溶融が生じたと考えられる。一方、Cu 薄膜上へのパターンニングの場合、Cu 薄膜の熱伝導率が高いために熱蓄積が抑制でき、更に Cu と誘電体 Cu₂O ナノ粒子の間に局在的な電場増強が生じることによって、Cu₂O ナノ粒

子と Cu 薄膜が接合されていると考えられる。これは、塗布された Cu₂O ナノ粒子溶液膜の膜厚は約 300 nm であることから、ナノ粒子が数層積層されているにも関わらず、ライン状に残る Cu₂O ナノ粒子は単層であることから推察される。Cu 薄膜上へのレーザ描画においては、低エネルギー条件において内部描画が可能であることがわかった。

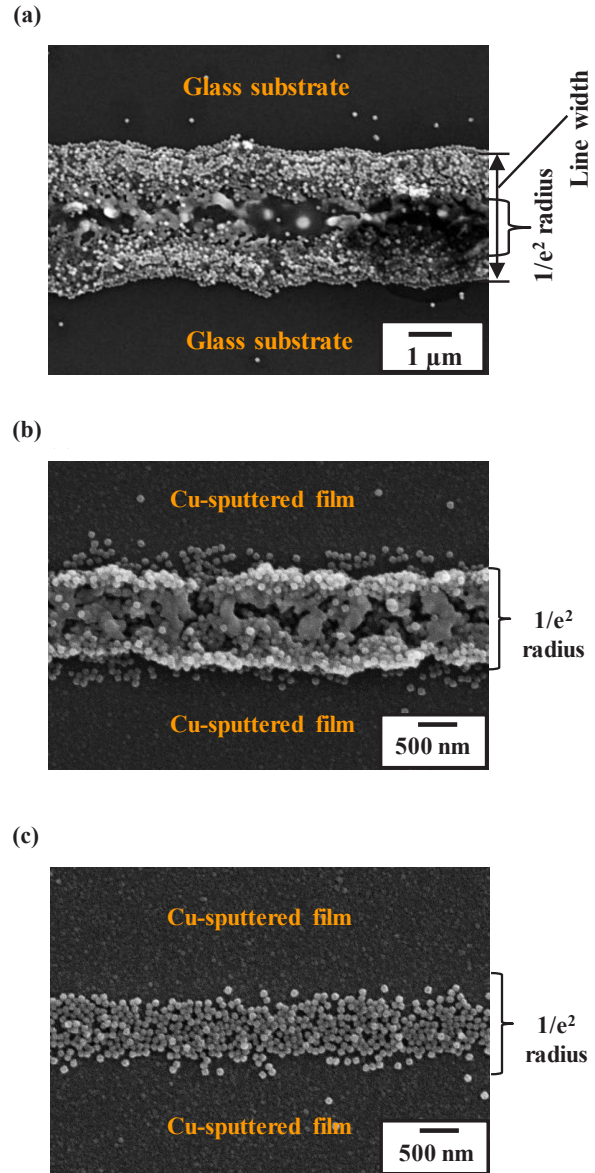


図 5 ラインパターンの FE-SEM 画像。(a)ガラス基板上的ラインパターンと、Cu 薄膜上のラインパターンのうち(b)高エネルギーと(c)低エネルギー描画条件。

図 6 にラインパターン幅とレーザ描画速度の関係を示す。パルスエネルギーを 0.023–0.117 nJ としたとき、0.078 nJ 以下ではすべての描画条件において、レーザスポット径以下のラインパターンが得られた。図 4(a)の吸収スペクトルと、回折限界以下のラインパターン幅が得られた結果から、フェムト秒レーザパルスに誘起された Cu₂O ナノ粒子の非線形的光吸収が生じていると考えられる。

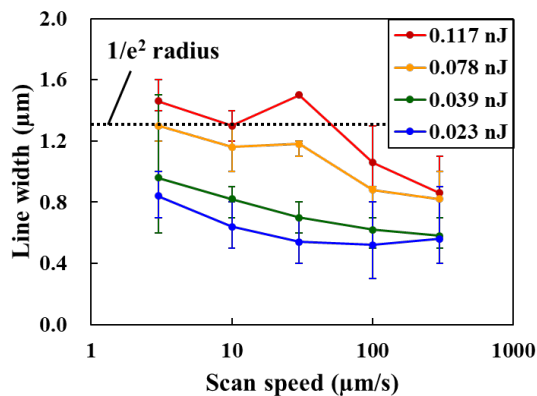


図6 ラインパターン幅とレーザ走査速度の関係. パルスエネルギーは0.023–0.117 nJ.

3.4 内部描画を用いた段差構造の描画

内部描画を利用して、段差構造を描画形成した. 図7にFE-SEM像を示す. 1層目のみ形成できる条件(0.039 nJ, 100 $\mu\text{m/s}$)で描画した100 $\times$ 100 μm^2 パターンと, その中心に2層目まで残る条件(0.078 nJ, 100 $\mu\text{m/s}$)で描画した30 $\times$ 30 μm^2 パターンが形成された.

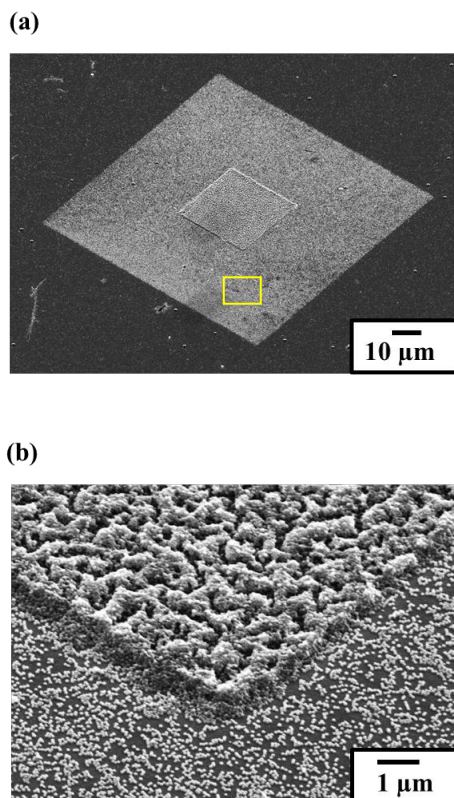


図7 内部描画を利用して形成した段差構造のFE-SEM画像. (a)全体像と(b)拡大像.

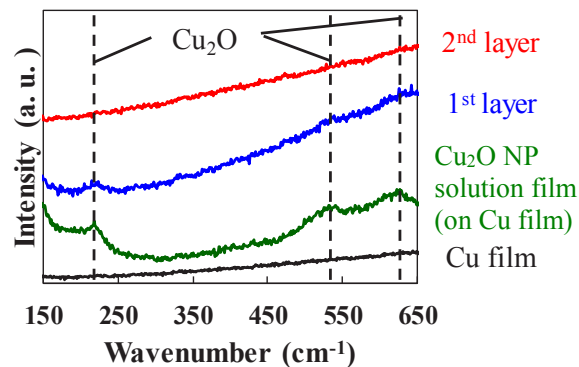


図8 段差パターンのラマンスペクトル.

図8に図7の段差構造において, 1層領域と多層領域のラマンスペクトルを示す. 比較のため, Cu 薄膜上に塗布したCu₂O ナノ粒子溶液膜とCu 薄膜のみの場合のスペクトルも示す. Cu₂O ナノ粒子溶液膜と比較して, 描画形成したパターンは, 1層領域と多層領域ともにCu₂O 起因するピーク強度が小さいことから, 形成されたパターンはCu-rich と考えられる. これは, Cu₂O ナノ粒子溶液に含まれるPVPと2-プロパノールが反応してギ酸が生じ, それを還元剤としてCuが還元生成されたと考察される¹¹⁾.

4. まとめ

本研究では, 非線形光吸収を利用した3次元Cu微細構造の直接描画形成をめざし, Cu₂O ナノ粒子溶液の調製と, フェムト秒レーザ描画特性を評価した. 更に, 内部描画を利用して, Cuの段差構造の描画に成功した. 今後, Cu₂O ナノ粒子をより厚膜に堆積させることによって, より複雑な3次元Cu微細構造形成に取り組む予定である.

謝 辞

本研究の一部は, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(微細加工プラットフォーム)の支援により名古屋大学で実施されました. また, 本研究は, JSPS 科研費16H06064の助成と, 公益財団法人 天田財団2014年一般研究開発助成(AF-2014206)の助成を受けて実施されたことを記し, 心より謝意を示します.

参考文献

- 1) S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata: "Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization", Optics Letters, Vol.22, No.2 p.132 (1997)
- 2) S. Kawata, H. B. Sum, T. Tanaka, K. Takada: "Finer features for functional microdevices", Nature, Vol.412, No.6848 p.697 (2001)
- 3) S. Maruo and H. Inoue: "Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication",

Applied Physics Letters, Vol.89, No.14 p.144101 (2006)

- 4) T. Tanaka, A. Ishikawa, and S. Kawata: "Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure", Applied Physics Letters, Vol.89, No.8, p.081107 (2006)
- 5) A. Ishikawa, T. Tanaka, and S. Kawata: "Improvement in the reduction of silver ions in aqueous solution using two-photon sensitive dye", Applied Physics Letters, Vol.89, No.11 p.113102 (2006)
- 6) S. Maruo and T. Saeki: "Femtosecond laser direct writing of metallic microstructures by photoreduction of silver nitrate in a polymer matrix", Optics Express, Vol.16, No.2 p.1174 (2008)
- 7) M. Mizoshiri, S. Arakane, J. Sakurai, and S. Hata: "Direct writing of Cu-based micro-temperature detectors using femtosecond laser reduction of CuO", Applied Physics Express, Vol.9, No.3 p.036701 (2016)
- 8) S. Arakane, M. Mizoshiri, J. Sakurai, and S. Hata: "Direct writing of three-dimensional Cu-based thermal flow sensors using femtosecond laser-induced reduction of CuO nanoparticles", Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol.27, No.5 p.055013 (2017)
- 9) B. Kang, S. Han, J. Kim, S. Ko, and M. Yang: "One-Step Fabrication of Copper Electrode by Laser-Induced Direct Local Reduction and Agglomeration of Copper Oxide Nanoparticle", The Journal of Physical Chemistry C, Vol.115, No.48 p.23664 (2011)
- 10) M. H. Kim, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia: "Polyol synthesis of Cu₂O nanoparticles: use of chloride to promote the formation of a cubic morphology", Journal Materials Chemistry, Vol.18 p.4069 (2001)
- 11) H. Lee and M. Yang: "Effect of solvent and PVP on electrode conductivity in laser-induced reduction process", Applied Physics A, Vol.119 p.317 (2015).