

# 非線形光吸収を利用した酸化銅ナノ粒子の金属還元

## 3次元微細加工法の基礎的研究

名古屋大学大学院 工学研究科 マイクロ・ナノ機械理工学専攻

助教 溝尻 瑞枝

(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014206)

キーワード：フェムト秒レーザー，非線形光吸収，還元描画，微細加工

### 1. 研究の目的と背景

フェムト秒レーザー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<sup>1-2)</sup>。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ーパルスを利用する。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<sup>3)</sup>。

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<sup>4-6)</sup>。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ーパルスを集光し、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ーを集光照射すると、近赤外光の1光子吸収係数が大きいため、照射したフェムト秒レーザーパルスは、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、フェムト秒レーザー還元直接描画法に関する研究を行ってきた<sup>7)</sup>。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ーパルスを集光し、レーザー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<sup>8)</sup>。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以下のレーザー光は、すべてCuOナノ粒子に吸収される<sup>9)</sup>。つまり、近赤外光フェムト秒レーザー(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、Cu<sub>2</sub>O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ー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ー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Cu<sub>2</sub>O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、Cu<sub>2</sub>O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ー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 of 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Cu<sub>2</sub>Oナノ粒子を、ポリオール法を用いて調製する。次にCu<sub>2</sub>Oナノ粒子を含む懸濁液からCu<sub>2</sub>O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、Cu<sub>2</sub>Oナノ粒子溶液を作製する。次に、ガラス基板上に、作製したCu<sub>2</sub>Oナ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<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>O 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。

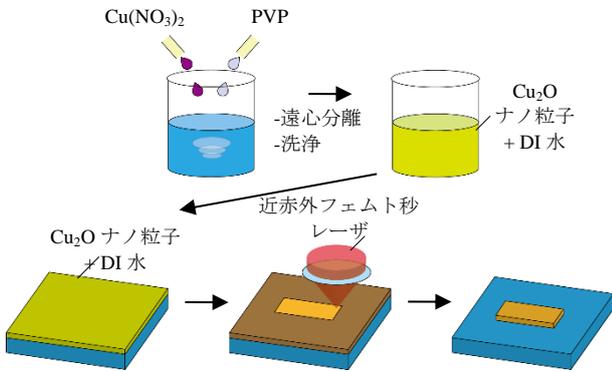


図1 提案するプロセス

## 2・2 材料調製と基板塗布

Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子は、ポリオール法を用いて合成した<sup>10)</sup>。Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子原料として Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を、保護安定化剤としてポリビニルピロリドン (M<sub>w</sub>~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 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O ナノ粒子を DI 水に分散し、ガラス基板の上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、水分を蒸発させることによって、ガラス基板の上に Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子を膜状に塗布した。

## 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<sub>2</sub>O をエタノールで除去した。

## 2・4 光吸収特性評価方法

ガラス基板の上に塗布した Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子膜の透過率は、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。更に、非線形光吸収特性は、Open-aperture Z-scan 法を用いて評価した。Z-scan 法は、光軸 (z 軸) 上

に集光スポットを走査し、そのときの透過率と z 位置の関係から非線形光吸収特性を評価する方法である<sup>11)</sup>。透過率 T と z の関係は、次式で表される。

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\beta I_0 L_{eff})^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (1)$$

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0} \quad (2)$$

ここで  $\alpha_0$  は 1 光子吸収係数、 $\beta$  は 2 光子吸収係数、 $L$  は膜厚である。

## 2・5 パターニング評価

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。

## 3. 実験結果

### 3・1 Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子の合成

調製したナノ粒子をガラス基板の上に塗布し、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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O 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<sup>10)</sup>。

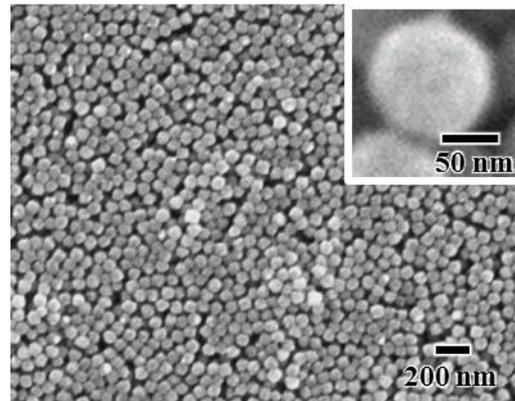


図2 ナノ粒子の FE-SEM 像

### 3・2 線形吸収特性

Cu<sub>2</sub>O 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ー波長 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、フェムト秒レーザー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。

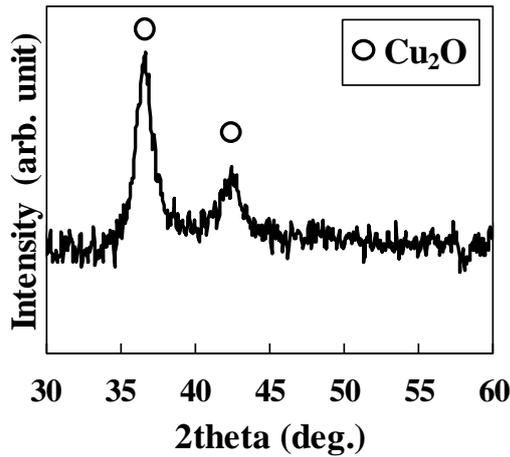


図3 合成ナノ粒子のXRD スペクトル

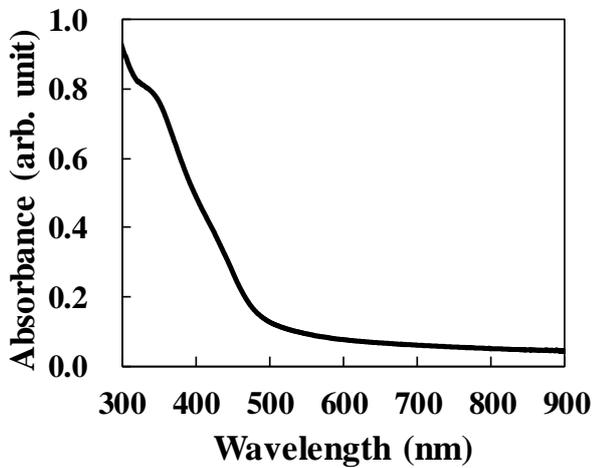


図4 合成ナノ粒子の紫外・可視吸収スペクトル

### 3・3 Z-scan 法による非線形吸収特性評価

図5に、パルスピーク強度を10 GW/cm<sup>2</sup>, 15 GW/cm<sup>2</sup>, 19 GW/cm<sup>2</sup>としたときの、透過率とz位置との関係を示す。いずれのピーク強度の条件においても、焦点位置 (z=0) において大きな吸収を示した。このことは、非線形的な光吸収が生じていることを示唆している。更に、式(1), (2)を用いてフィッティングを行ったところ、低ピーク強度条件においてはほとんど一致した。高強度条件において、実験値とフィッティング曲線との差が大きくなったのは、Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子が高強度レーザーパルス照射により、変化したためであると考えられる。このことは、レーザースポット通過後 (z>0) において、実験値とフィッティング値との差が大きくなる結果からも示唆される。図6に透過率とピーク強度の関係を示す。吸収波はピーク強度の2乗に比例して線形的に減少した。このことから、この非線形光吸収は、2光子吸収過程であると考えられる。

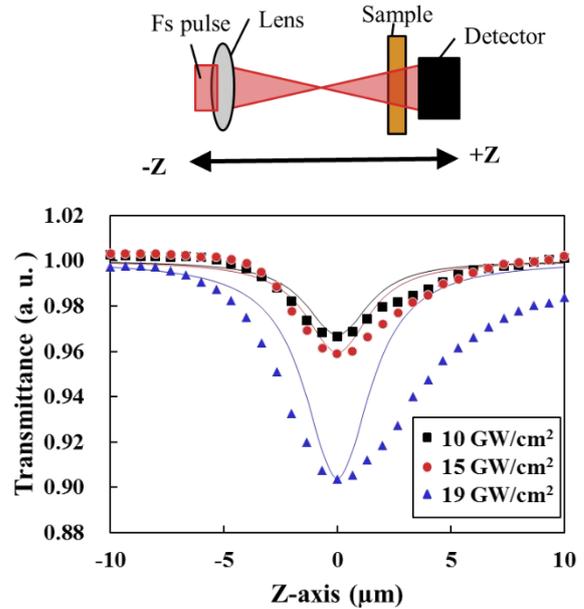


図5 Open-aperture Z-scan 法による透過率カーブ。

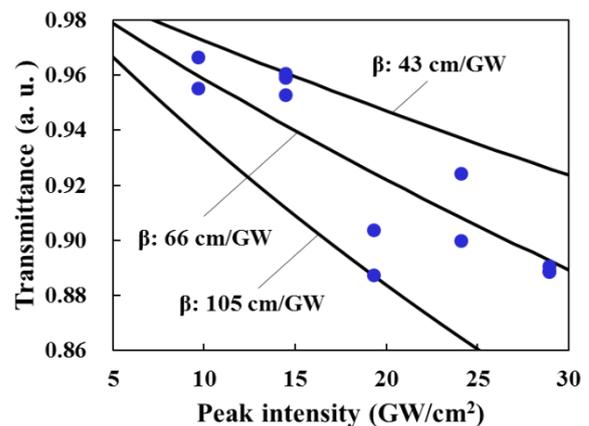


図6 透過率とパルスピーク強度の関係。

### 3・4 描画線幅特性

パルスエネルギーを0.16–0.78 nJと、描画速度を1–1000 μm/sとしたときの線幅と描画速度の関係を評価した。線幅測定は、未照射部のナノ粒子除去前のFE-SEM像を用いて行った。図7(a)にパルスエネルギー0.16 nJ, 描画速度1 μm/s, 図7(b)にパルスエネルギー0.31 nJ, 描画速度100 μm/sで描画したラインパターンのFE-SEM像を、図8にそれぞれの描画速度におけるパルスエネルギーと線幅の関係を示す。描画速度が100 μm/s以上の描画条件においては、高速描画である程、線幅は減少する。これは単位面積当たりに照射されるエネルギーが減少することと一致する。一方で、描画速度1 μm/sにおいては、100 μm/s以上のいずれの条件よりも、単位面積当たりに照射されるエネルギーは増加するにもかかわらず、線幅は減少した。特に、0.16–0.47 nJにおいては、1/e<sup>2</sup>半径1.3 μm以下となる、回折限界以下の線幅のパターンが得られた。これらの

結果は、次のように考察される。100  $\mu\text{m/s}$  以上の描画速度条件においては、吸収されたフェムト秒レーザーパルスが熱エネルギーに変換され、その後、熱拡散することにより、線幅増大が生じていると考えられる。一方、1  $\mu\text{m/s}$  の低速描画条件においては、フェムト秒レーザーパルスが集光スポットで吸収されて  $\text{Cu}_2\text{O}$  が急激に加熱された後も、更なる後続パルスが入射される。 $\text{Cu}_2\text{O}$  は半導体であり、吸収係数の温度依存性が大きいことから、後続パルスは熱エネルギーに変換されるのではなく、非線形吸収に消費されることから、熱影響が減少するのではないかと推察される。

### 3・5 描画パターン of XRD スペクトル

レーザー走査により 300  $\mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$  のパターンを描画した。描画速度 100  $\mu\text{m/s}$ 、パルスエネルギー 0.31 nJ とし、レーザーピッチは 2  $\mu\text{m}$  とした。図 9 に XRD スペクトルを示す。原料ナノ粒子の  $\text{Cu}_2\text{O}$  に起因する回折ピークの他に、Cu に起因する回折ピークが観察された。このことから、 $\text{Cu}_2\text{O}$  は残存しているものの、Cu パターンが描画形成できることを示した。 $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子の還元については、ナノ粒子合成において PVP を用いており、ナノ粒子表面に残存する PVP が  $\text{Cu}_2\text{O}$  の還元へ寄与したと考えられる。

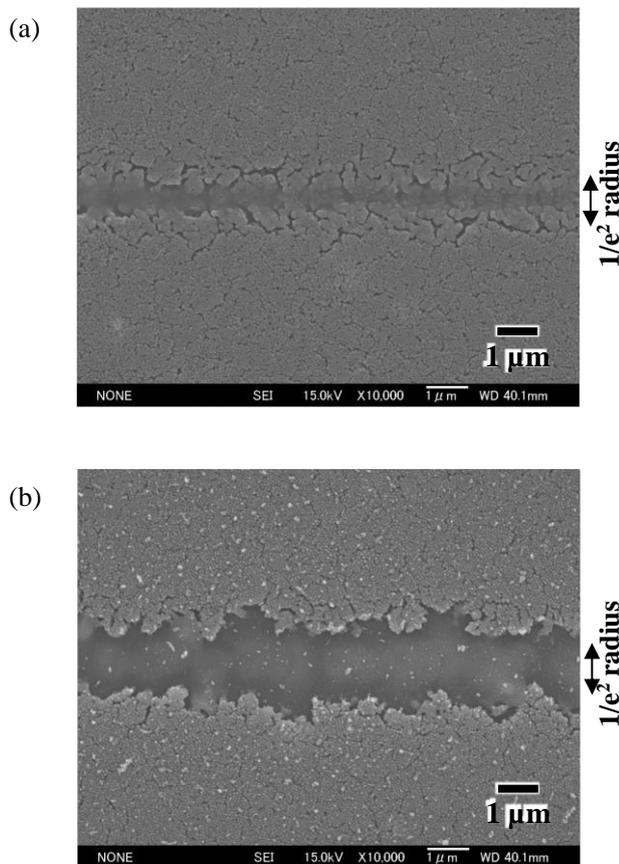


図 7 (a), (b)ラインパターンの FE-SEM 画像及び、(c)線幅とパルスエネルギーの関係。

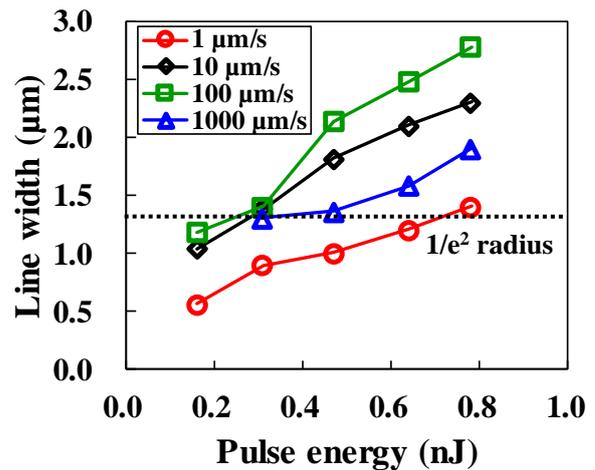


図 8 線幅とパルスエネルギーの関係。

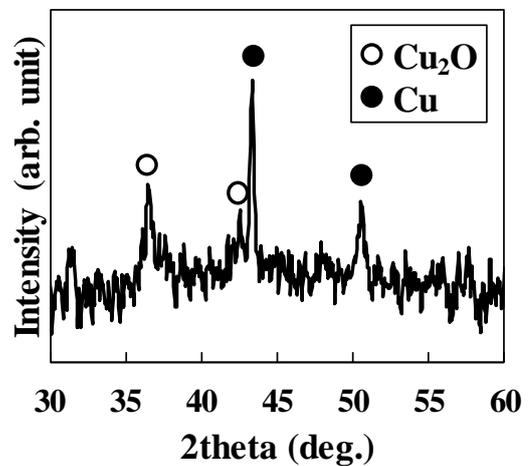


図 9 ラスター描画パターンの XRD スペクトル

## 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、 $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子の非線形吸収特性を評価した。更に、 $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子の還元描画時のパターンニング特性を評価した。

- (1)  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子薄膜は、非線形光吸収特性を有し、その 2 光子吸収係数は、43–105  $\text{cm/GW}$  と見積もられた。
- (2) 描画後の最小線幅は、スポット径 1.3  $\mu\text{m}$  以下となった。この結果からも、ラインパターンは非線形光吸収により描画形成されたと考えられる。

今後、 $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子をより厚膜に堆積させることによって、3 次元 Cu 微細構造形成が期待できる。

## 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 Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: use of chloride to promote the formation of a cubic morphology”, *Journal Materials Chemistry*, Vol.18 p.4069 (2001)
- 11) M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, and E. W. Van Stryland: “Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol.26, No.4 p.760 (1990)