



M. Terakawa

レーザ直接描画による フレキシブル導電性構造の作製

寺川 光洋*

キーワード：フレキシブル材料, 金属, 導電性, レーザ誘起グラフェン

1. 研究の目的と背景

フレキシブルエレクトロニクスの研究分野では、ポリジメチルシロキサン (Poly(dimethylsiloxane)、PDMS) 等の伸縮性材料に導電性微細構造を組み合わせる研究が相次いでいる。これまでに、電極基板を用いた電解重合による導電性高分子電気回路の印刷、転写印刷による金属マイクロ構造作製、半導体プロセスをもとにした金属薄膜微細パターンの作製、等の方法により、伸縮性材料の表面に金属微細構造を作製できることが報告されている。導電性と伸縮性を兼備させることができれば、例えば生体と接するデバイスに用いることで炎症が軽減されるといった利点を得られ、軽量・柔軟性・生体適合性に優れたフレキシブルエレクトロニクスデバイス、特にウェアラブルデバイス、体内埋込医療機器の実現が期待できる。

レーザは微小領域にエネルギーを集めることができるため、レーザビームを走査することにより恰もペンで描くように材料の加工もしくは改質を行うことができる。非接触処理であるため材料変形も小さく、屈曲・伸張可能なフレキシブル材料もしくはエラストマーを扱う際に利点が多い。本稿では、超短パルスレーザを用いてマイクロ～ナノスケールの任意の形状の導電性構造を直接描画する技術として、多光子過程による光還元と光重合を同時誘起することで導電性微小構造を作製する方法と、高分子材料の炭化ならびに黒鉛化による導電性構造作製方法について、著者らの研究成果を紹介する。前者では、宿主材料中に金属イオンを分散させ、近赤外のフェムト秒レーザを集光照射する。レーザの集光点において金属イオンが還元され、金属の三次元構造が作製されると同時に、金属構造周囲では光重合により高分子材料が覆うように形成される。後者では、高分子材料へのレーザ照射により光乖離と熱分解が生じて導電性材料が生成する。いずれも伸縮性の支持体と導電性材料から構成される構造を作製することができる。

2. PDMS と金属の複合構造作製

エラストマーである PDMS と銀イオンの混合溶液にフェムト秒レーザを照射することで PDMS と銀の複合細線構造の作製を試みるとともに、作製構造の圧力センシングへの応用を試みた⁽¹⁾。

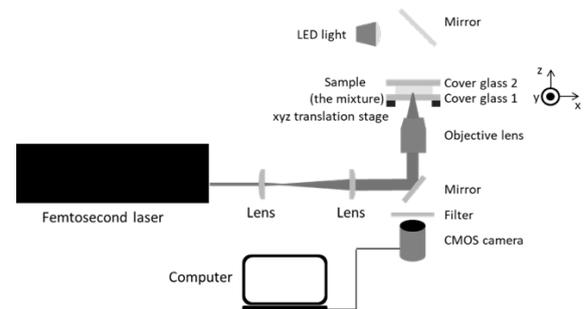


図1 複合構造作製のための実験構成図

光硬化性 PDMS とヘキサミンに溶解させた安息香酸銀を混合して溶液を調製した。図1に複合構造作製のための実験構成図を示す。対物レンズ（開口数 0.4）を用いて集光したフェムト秒レーザパルスを二枚のカバーガラスに挟み込んだ混合溶液に照射した。出射レーザパルスの中心波長は 522 nm、パルス幅は 192 fs、繰返し周波数は 63 MHz である。対物レンズの z 軸方向の焦点位置はステージ上に設置したカバーガラスと混合溶液の境界面となるようにした。CMOS カメラにより構造作製を実時間観察した。レーザパルス照射後、未反応溶液をテトラヒドロフランにより除去した。

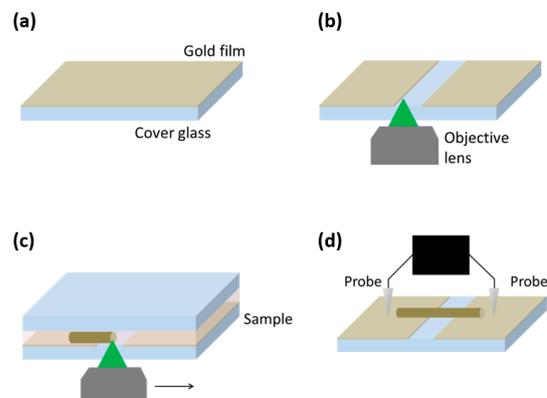


図2 作製構造の導電性評価。(a) 金薄膜のスパッタリング、(b) レーザアブレーションによる金電極の作製、(c) 二つの金電極に跨る複合細線構造の作製、(d) 作製細線構造の導電性測定

* 慶應義塾大学 理工学部 准教授

作製した構造を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy、SEM) により観察した。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy、EDX) により作製構造の元素分析を行った。

作製した複合構造の導電性評価は図 2 に示す手順にて行った。まず、イオンスパッタリングにより、厚さ約 8 nm の金薄膜をカバーガラス表面に堆積させた (図 2a)。フェムト秒レーザーパルスを対物レンズにより集光し、金薄膜をアブレーションすることで約 90 μm の線幅のギャップを作製して金電極を二つ作製した (図 2b)。二つの金電極間に通電していないことを二端子測定法により確認した後、金電極を堆積させたカバーガラスと金電極を堆積させていないカバーガラスで挟み込んだ混合溶液に、フェムト秒レーザーパルスを集光走査し、二つの金電極に跨るように細線構造を作製した (図 2c)。作製した構造の電流-電圧特性は、デジタルソースメータを用いた二端子測定法により測定した (図 2d)。

図 3 に作製した構造の光学顕微鏡像および電子顕微鏡像を示す。レーザーパワーは 60 mW、走査速度は 2 mm/s、走査回数は 5 回とした。走査方向に平均線幅約 23 μm の細線状の構造が観察された。未反応液はテトラヒドロフランにより除去済みであり、細線構造はレーザーパルス照射により付加加工された構造がカバーガラス表面に残存したものである。細線構造中心部に暗色構造がみられ、細線構造周縁部に半透明の構造が存在していることがわかる。混合溶液へのフェムト秒レーザーパルス照射により銀イオンの還元と PDMS の重合が誘起され、主に銀から成る暗色部と主に PDMS から成る半透明部から構成される細線複合構造が得られたことが示唆された。

細線構造が銀と PDMS から構成されていることを示すため、EDX 分析を行った。結果を図 4 に示す。図 4(a) は細線構造の中心部における EDX 分析結果であり、銀由来の信号が検出された。図 4(b) は同一試料において細線構造が存在していない箇所、つまりレーザーパルス照射を行っていない箇所の EDX 分析結果であり、銀由来の信号は検出されなかった。これらの結果はレーザーパルス照射により銀を含む細線構造が作製されたことを示す。図 4(b) にみら

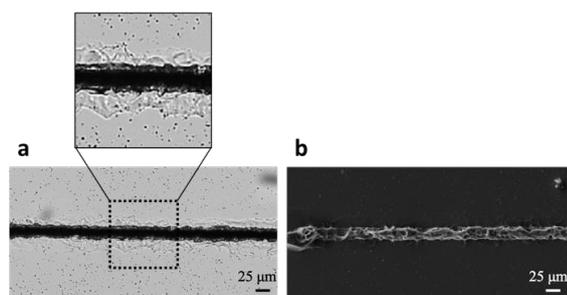


図 3 (a) 作製構造の光学顕微鏡像、(b) 作製構造の SEM 像

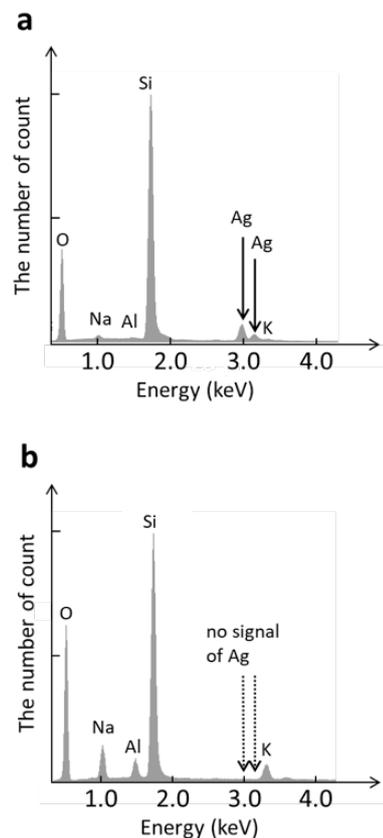


図 4 EDX 分析結果。(a)作製した構造。(b) 同一試料上のフェムト秒レーザーパルス照射していない場所。

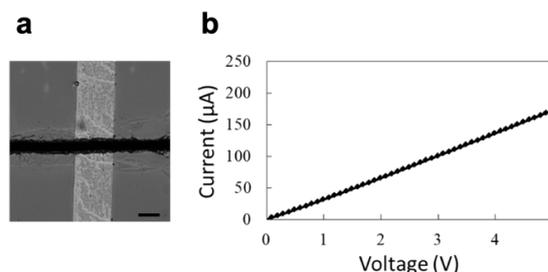


図 5 作製細線複合構造の (a)光学顕微鏡像、(b) 電流-電圧特性

れる Na、Al、K の信号はカバーガラスとして用いたホウケイ酸ガラスの構成成分に由来する。

図 5(a)に二つの電極を繋ぐように作製した細線複合構造の光学顕微鏡像を示す。レーザーパワーは 60 mW、走査速度は 2 mm/s、走査回数は 10 回とした。図 5(b)に細線複合構造の電流-電圧特性を示す。印加電圧の増加に伴い電流はほぼ線形に増加した。線形近似を適用すると、細線複合構造の平均抵抗値は 28.8 k Ω と算出された。

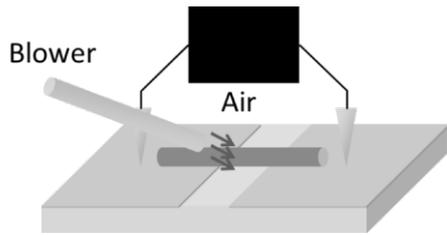


図6 細線複合構造の抵抗値変化の測定

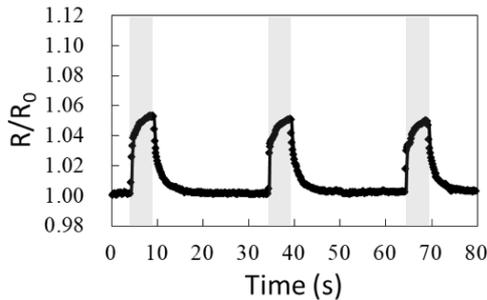


図7 作製構造の抵抗値の変化

外部からの力学的作用により作製した細線複合構造の導電性がどのように変化するかを調べるために、作製構造へのエアブローによる抵抗値の経時変化を計測した。図6に示すように作製構造から約5 mmの距離から約5秒間のエアブローを30秒おきに3回行った。図7に銀とPDMSの細線複合構造へのエアブローによる抵抗値の経時変化を示す。網掛け領域がエアブローの時間(約5秒間)である。細線複合構造への1回目のエアブローでは抵抗値が約5%増加した。エアブローによる細線複合構造の湾曲に伴い細線複合構造の長さがわずかに増大した、もしくは内部の銀構造の接触状態が変化し、抵抗値が変化したと考えられる。エアブローの停止直後、抵抗値は減少した。これは、湾曲した細線複合構造が初期の直線状の細線複合構造に戻るためだと考えられる。2回目、3回目のエアブロー時にもエアブローによる抵抗値変化が観察され、作製細線複合構造が示す力学応答性の再現性が示された。以上の結果から、力学作用による細線複合構造の抵抗値変化が実証された。

3. PDMSの改質による導電性構造作製

多光子還元もしくは重合よりも高いレーザーエネルギーにてフェムト秒レーザーパルス硬化済のPDMSに照射すると黒色構造が生成する。研究開始当初は予想していなかった成果であるが、著者らはこの黒色構造が導電性を示すことを見出した²⁾。以下、それらの研究成果を述べる。

実験では、モールドに注入した液体の光硬化性PDMSに30分光照射(波長365 nm、紫外ランプ)して重合し、PDMSプレートを作製した。作製したPDMSプレートはエタノールにより洗浄した。図8にPDMSの改質のための実験構成図を示す。カバーガラス上に設置したPDMS

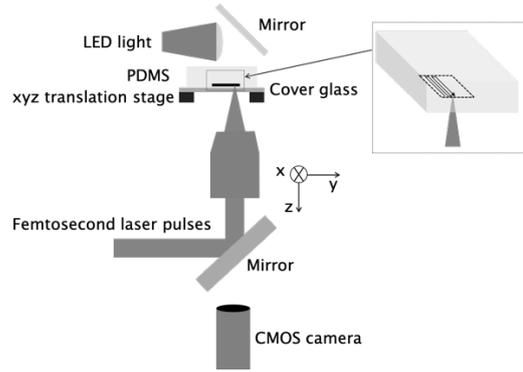


図8 PDMSの改質のための実験構成図

に、対物レンズ(開口数0.4)を用いて集光したフェムト秒レーザーパルスを大気中にて照射した。試料表面にレーザー光を走査し、PDMS表面にアレー状に複数本の細線構造を作製した。この際、照射領域が一樣に改質されるよう得られる細線構造が互いに重なり合うような走査間隔としてレーザー光を走査した。

図9(a)にPDMSプレート表面に作製した構造の光学写真を示す。可視域の透過が大きいPDMSプレート表面がフェムト秒レーザーパルス照射により暗色に変化した。目視ではレーザーアブレーション痕は確認できなかった。図9(b)に暗色構造の電子顕微鏡像を示す。構造の表面にマイクロ寸法の表面凹凸が観察された。レーザー光の走査方向に沿って、溝構造(リップル構造)が観察される。リップル構造の溝方向が走査方向と一致すること、並びにリップル構造の溝間隔が走査間隔と同程度であることから、観察される溝はレーザー光の走査により得られたと推察される。

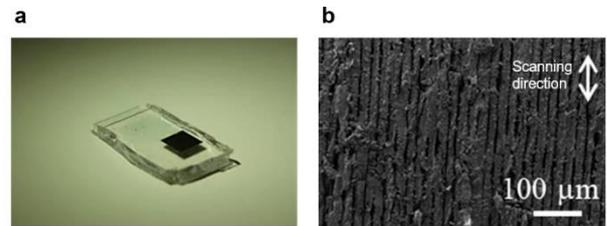


図9 (a) レーザパルス照射したPDMSの光学写真、(b) 暗色構造の電子顕微鏡像

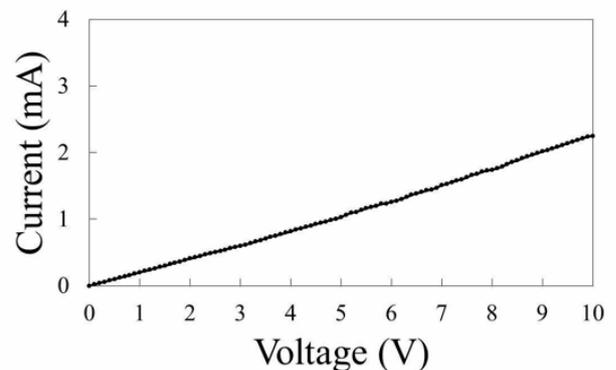


図10 フェムト秒レーザーを用いたPDMSの改質により得られた構造の電流-電圧特性

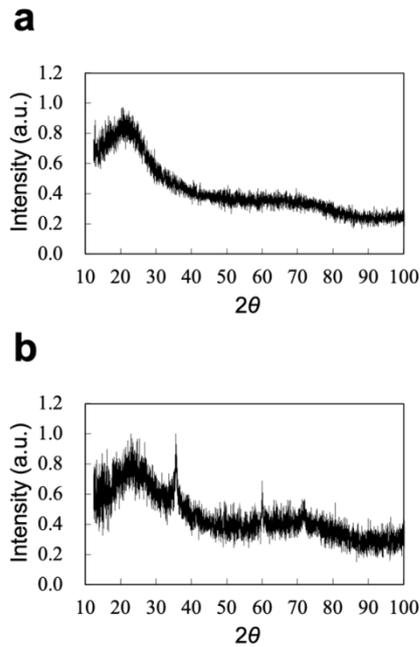


図 11 XRD 分析結果 (a) レーザパルス照射していない PDMS、(b)レーザパルス照射した PDMS

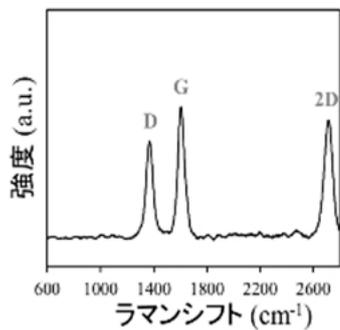


図 12 黒色構造から得られたラマンスペクトル

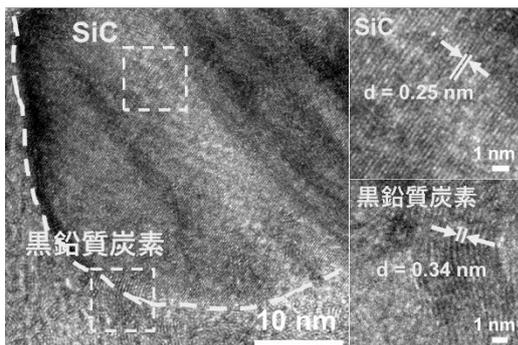


図 13 PDMS の改質により得られた黒色構造の TEM 像⁽³⁾

フェムト秒レーザーパルス照射により作製した暗色構造の導電性評価のため、 x 方向に 8 mm、 y 方向に 2 mm の構造を作製した。図 10 に作製構造の電流-電圧特性を示す。電圧の増加に伴い、線形に電流は増加しその平均抵抗値は 4.8 k Ω であった。この結果より、レーザーパルス照射した

PDMS が導電性構造に改質されたことが示された。

暗色構造を構成する物質を同定するために X 線回折 (X-ray diffraction、XRD) 分析を行った。図 11(a)にフェムト秒レーザーパルス照射していない PDMS の XRD パターンを、図 11(b)にフェムト秒レーザーパルス照射した PDMS の XRD パターンを示す。レーザーパルス照射していない PDMS については、目立った回折ピークは観察されなかった。一方で、フェムト秒レーザーパルス照射した PDMS については、 $2\theta = 36^\circ$ 、 60° 、 72° の位置に回折ピークが観察された。これらの回折ピークは、結晶質である β -SiC の回折面 (111)、(220)、(311) に対応することから、SiC が生成したことが示された。

図 12 に同構造から得られたラマンスペクトルを示す。1350 cm^{-1} 、1580 cm^{-1} 、2700 cm^{-1} 付近において顕著なピークが観察された。これらのピークはそれぞれ黒鉛質炭素特有の D、G、2D バンドに対応することから、グラフェン等の黒鉛質炭素の生成が示唆された。ただし、ラマンスペクトルの 796 cm^{-1} および 972 cm^{-1} 付近には β -SiC 特有のピークは観察されなかった。

XRD とラマンスペクトルが示す結果の相違は、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy、TEM) による作製構造の観察から説明できる。図 13 に示すように 50 nm 程度の円形の構造および均一な格子縞が観察された。格子縞間隔は $d = 0.25$ nm であり、これは β -SiC の (111) 面に対応する。すなわち、観察された 50 nm 程度の単結晶は β -SiC であることが確認された。更に β -SiC 結晶の周囲においては別の格子縞も観察される。その格子縞間隔は $d = 0.34$ nm であり、層状の黒鉛質炭素の (002) 面に対応する。以上より、 β -SiC を覆うように存在する炭素構造により励起光が吸収されたためにラマンスペクトルでは β -SiC 特有のピークが確認できなかったと考えられる。

4. PDMS の黒鉛化を利用した圧力センサーの作製

著者らは、前述した PDMS を前駆体とする構造の黒鉛質炭素の導電性に着目し、同構造を用いた圧力センサーの作製を行った⁽⁴⁾。図 14 に作製した微小センサーと、センサーに圧力を加えた際の抵抗値変化を示す。センサーに圧力を加えた時のみ抵抗値が増加し、圧抵抗特性を示した。また、圧力の大きさに伴い抵抗値の変化量は線形に増大した。柔軟性が高い材料では相対的に変位が大きくなるため、同構造の圧力への高い感度は前駆体の PDMS の柔軟性に起因すると考えられる。

また、センサーのフレキシブルデバイスとしての可能性を示すため、指輪型のデバイスを作製して心拍モニタリングを試みた (図 15)。センサーを第二指に設置したところセンサーの抵抗値は周期的に変化し、動脈のパルス波形が観測されたことが分かる。パルス波形より、Pre-Exercise では 1 分間の心拍数が約 85 bpm であることが示される。これは健康な 20 代男性の心拍数として平均

的な値であり、心拍に伴い血管が膨張および収縮に由来する微小な圧力変化がセンサーの抵抗値を変化させたことが分かる。また、運動後の Post-Exercise では血圧の上昇により、より大きな抵抗値変化が観測された。心拍数は約 136 bpm であり、静止状態と比較して顕著に多い心拍数が測定された。同センサーの心拍モニターとしての可能性を示した。

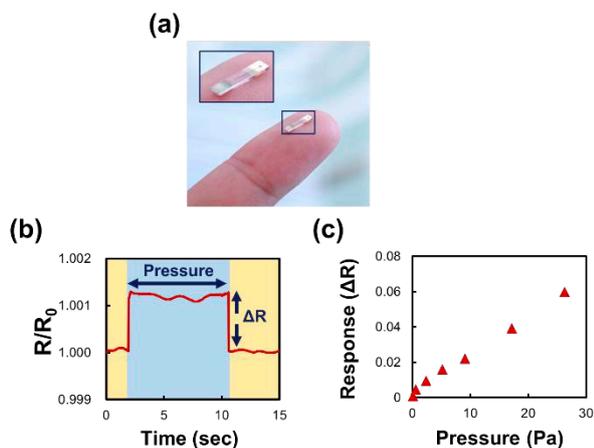


図 14 PDMS の炭化により作製した微小センサーの写真 (a), 圧力を印加した際のセンサーの応答(b), および圧力の大きさに伴う応答の変化(c)

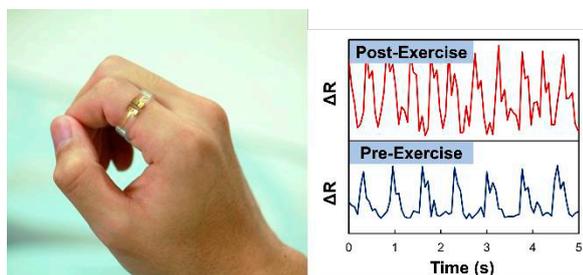


図 15 作製した指輪型心拍センシングデバイス

5. グラフェン量子ドットの直接描画

著者らは PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射により生じる材料改質、すなわち光乖離と熱分解の過程に着目し、導電性を示すような構造だけでなく、材料内部に分布する黒鉛化炭素の寸法を制御できるのではないかと考えた。直近の研究において、特定のレーザーパラメータではナノメートル寸法の黒鉛質炭素結晶が生成することを見出し、PDMS の表面および内部に青色の蛍光を示すグラフェン量子ドット (Graphene quantum dots, GQDs) が直接描画可能であることを実験実証した⁽⁵⁾。図 16 は、レーザーパラメータを変化させることで GQDs の生成を制御し、黒色構造内の蛍光分布を制御できる。作製した QR コードは可視的には黒色だが、光励起により QR コードが現れ、

セキュリティタグ等への応用が利用できる。同技術はフェムト秒レーザーパルスを用いているため材料内部への GQDs の生成も可能である。

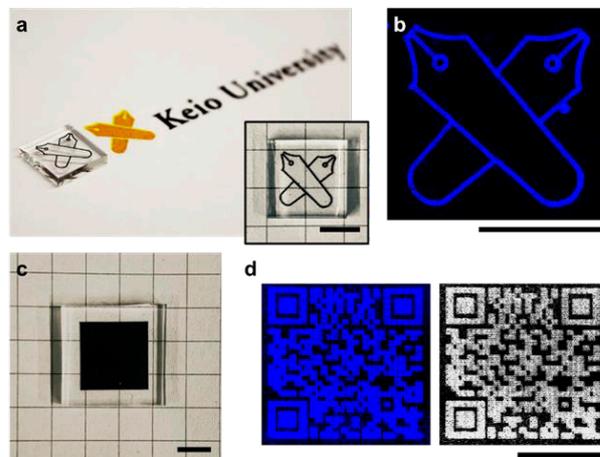


図 16 GQDs のレーザー直接描画。(a,c) 光学写真、(b,d) 蛍光顕微鏡像 (ex. 360 nm) スケールバーは 5 mm。

6. 結論

多光子過程による光還元と多光子重合の同時誘起による微小導電性構造の作製から、高分子材料の炭化と黒鉛化による導電性構造の作製まで、著者らの研究成果を紹介した。生成材料の詳細な解析と現象過程の理解に基づき、直近では当該技術を圧力センサーとグラフェン量子ドット生成に展開している。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団からの研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Nakajima, K. Obata, M. Machida, A. Hohnholz, J. Koch, O. Suttman, M. Terakawa, *Opt. Mater. Exp.* 7, 4203 (2017).
- 2) Y. Nakajima, S. Hayashi, A. Katayama, N. Nedyalkov, M. Terakawa, *Nanomaterials* 8, 558 (2018).
- 3) S. Hayashi, F. Morosawa, M. Terakawa, *Nanoscale Advances* 2, 1886 (2020).
- 4) S. Hayashi, F. Morosawa, M. Terakawa, *Adv. Eng. Mater.* 23, 2100457 (2021).
- 5) S. Hayashi, K. Tsunemitsu, M. Terakawa, *Nano Lett.* (2022). オンライン先行公開
DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c04295