

レーザー直接描画法による 3 次元フレキシブル金属構造の作製

慶應義塾大学 理工学部

准教授 寺川 光洋

(平成 28 年度 重点研究開発助成 B 課題研究 AF-2016202)

キーワード：フレキシブル材料，金属，レーザー

1. 研究の目的と背景

レーザーを用いた付加加工による三次元造形プロセスにおいて、超短パルスレーザーを用いてマイクロ～ナノスケールの金属構造を金属イオンの還元により作製する方法、すなわち多光子過程による光還元の研究が知られている。この方法では、ホスト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ーを集光照射する。ホスト材料には近赤外光に高い透過率を示す誘電体を使用されることが多いが、液体も使用可能であり、レーザー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。多くの場合、ホスト材料は作製時にのみ使用する支持体であり、金属構造作製後に取り除かれる。この方法では、多光子過程による非線形相互作用およびビームの空間強度分布と加工しきい値の関係、等への着眼点により、現在では 100 nm よりも小さい加工解像度での構造作製が実現している。

フレキシブルエレクトロニクスの研究分野では、PDMS (Poly(dimethylsiloxane)) 等の伸縮性材料に金属の構造を組み合わせる研究が相次いでいる。導電性、高い電子移動度、耐蝕性を備え、ナノスケールの寸法では特異的光学特性を発現する金属材料は他の材料には置き換え難く、伸縮性材料と任意に組み合わせることができれば、革新的応用展開が期待できる。例えば、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。しかし、これらは二次元構造の作製技術である。レーザー付加加工により、伸縮性材料をホスト材料とする三次元金属構造を作製できれば、導電性と伸縮性を兼備させることができる。生体と接するデバイスに用いると炎症の軽減といった利点が得られるだけでなく、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作製技術として期待できる。

本研究では、超短パルスレーザーにより金属イオンの還元と高分子材料の重合を同時に行うことで、伸縮性の支持体と内部の金属構造から成る複合構造を作製することを目的とした。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ーを照射することで 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。さらに、当初は予定していなかった成果ではあるが、PDMS のレーザー改質により導電性の SiC が生成することを見出した。以下、それらの研究成果について述べる。

2. 実験方法

2.1 PDMS と金属の複合構造作製

光硬化性 PDMS とヘキサ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ー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。出射レーザー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長時間観察した。レーザーパルス照射後、未反応溶液をテトラヒドロフランにより除去した。

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)。二つの金電極間が通電していないことを二端子測定法により確認した。そ

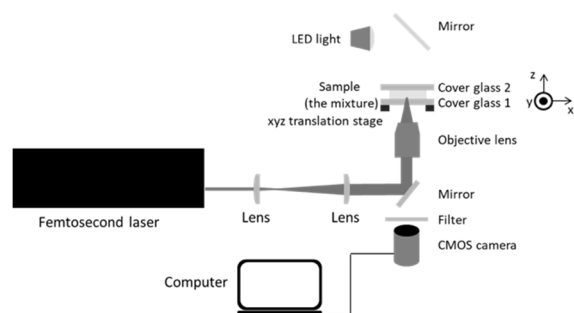


図 1 複合構造作製のための実験構成図

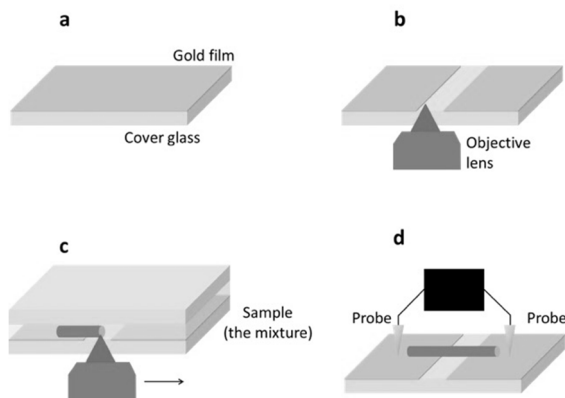


図2 作製構造の導電性評価。(a) 8 nm 厚の金薄膜のスputタリング、(b) レーザアブレーションによる金電極の作製、(c) 二つの金電極に跨る複合細線構造の作製、(d) 作製細線構造の導電性測定

の後、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)。

2.2 PDMS の改質による導電性構造作製

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3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 に、対物レンズ(開口数 0.4)用いて集光したフェムト秒レーザパルスを大気中にて照射した。試料表面にレーザ光を走査し、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、照射領域が一様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光を走査した。作製した構造は SEM により観察した。さらに、フーリエ変換赤外分光(Fourier transform infrared spectroscopy、FTIR)および X 線回折(X-ray diffraction、XRD)を用いた構造分析を行った。作製構造の電流・電圧特性は、デジタルソースメータを用いた二端子測定により取得した。

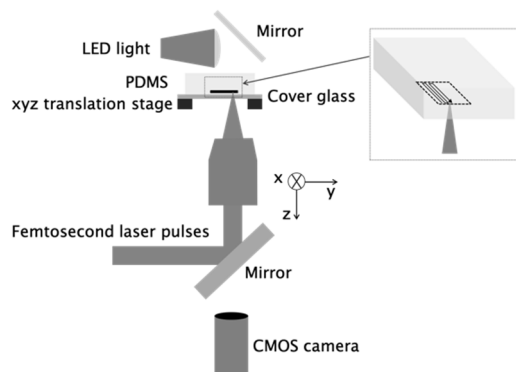


図3 PDMS の改質のための実験構成図

3. 研究成果

3.1 金属と PDMS の複合構造作製

図4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5に示す。図5(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5(b)は同一試料において細線構造が存在していない場所、つまりレーザ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5(b)にみられる 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6(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6(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。

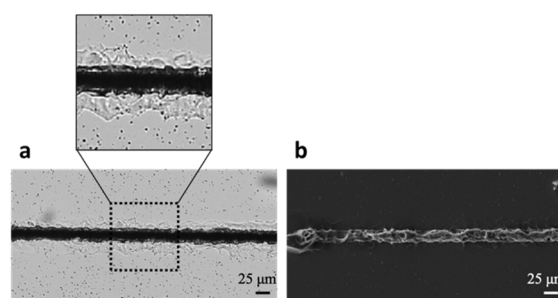


図4 (a) 作製構造の光学顕微鏡像、(b) 作製構造の SEM 像

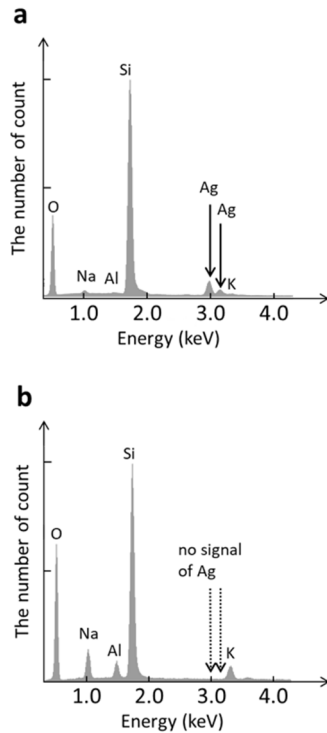


図 5 EDX 分析結果。(a)作製した構造。(b) 同一試料上にてフェムト秒レーザーパルス照射していない場所。

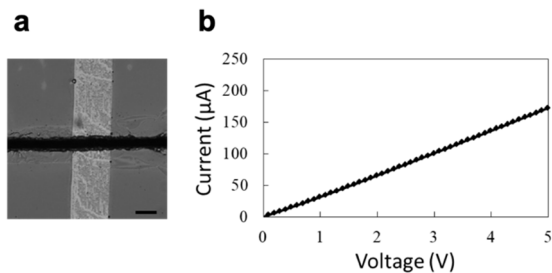


図 6 作製細線複合構造の (a)光学顕微鏡像、(b) 電流-電圧特性

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 7 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 8 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

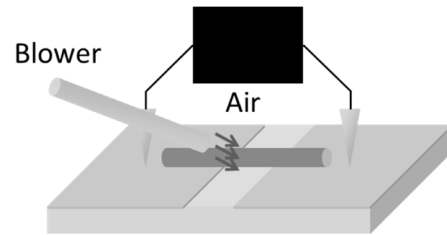


図 7 細線複合構造の抵抗値変化の測定

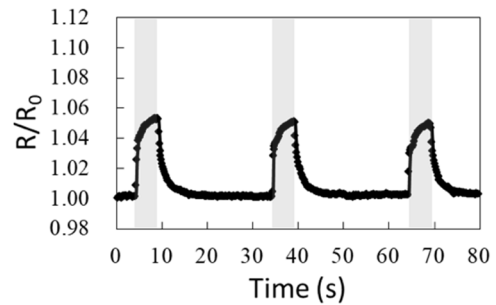


図 8 作製構造の抵抗値の変化

一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。これらの結果から、力学作用による細線複合構造の抵抗値変化とその繰り返し性の実証された。

3.2 PDMS の改質による導電性構造作製

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。

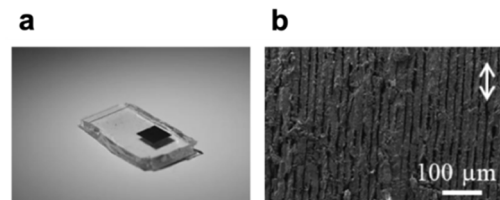


図 9 (a) レーザパルス照射した PDMS の光学写真、(b) 暗色構造の電子顕微鏡像

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 $4.8 \text{ k}\Omega$ であった。この結果より、レーザパルス照射した PDMS が導電性構造に改質されたことが示された。

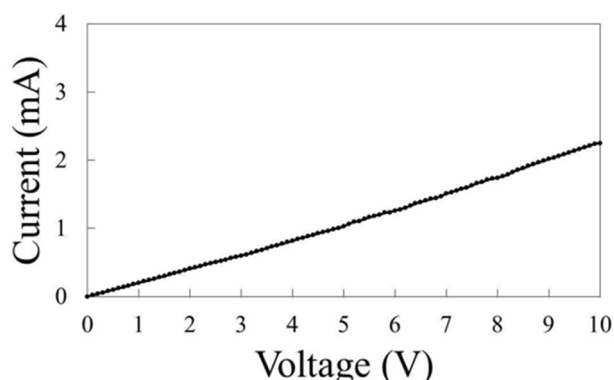


図 10 フェムト秒レーザを用いた PDMS の改質により得られた構造の電流・電圧特性

暗色構造の化学組成を調べるために FTIR 分析を行った。図 11(a)はレーザパルス照射していない PDMS (native PDMS) の FTIR スペクトル、図 11(b)は図 9 に示した暗色構造を作製するために用いた照射条件と同一の条件にてフェムト秒レーザパルス照射した PDMS の FTIR スペクトルである。レーザパルスを照射していない PDMS では、C-H (2950 および 2900 cm^{-1})、CH₂ deformation (1400 cm^{-1})、Si-CH₃ deformation (1250 cm^{-1})、Si-O (1080 cm^{-1})、Si-CH₃ rocking (820 cm^{-1})、Si-O-Si deformation (460 cm^{-1}) の位置に鋭いピークが観察された。一方で、レーザパルス照射した PDMS では、Si-O (1080 cm^{-1})、Si-CH₃ rocking (820 cm^{-1})、Si-O-Si deformation (460 cm^{-1}) の位置に幅の広いピークが観察され、鋭いピークは観察されなかった。炭素と水素間の典型的な結合である C-H (2950 および 2900 cm^{-1})、CH₂ deformation (1400 cm^{-1}) が観察されなかったことは、これらの化学結合がレーザパルス照射により切断され、炭化水素や二酸化炭素、等のガス種として PDMS から放出されたことを示唆している。炭素材料の多くが有するピークである D band (1350 cm^{-1}) および G band (1598 cm^{-1}) は観察されなかった。これは、本研究にて PDMS へのフェムト秒レーザパルス照射による炭素材料の生成がほとんど生じなかったことを示す。一方で、Si-O (1080 cm^{-1}) に由来するピークはレーザパルス照射後においても観察されていることから、SiO₂および SiO が生成した可能性がある。

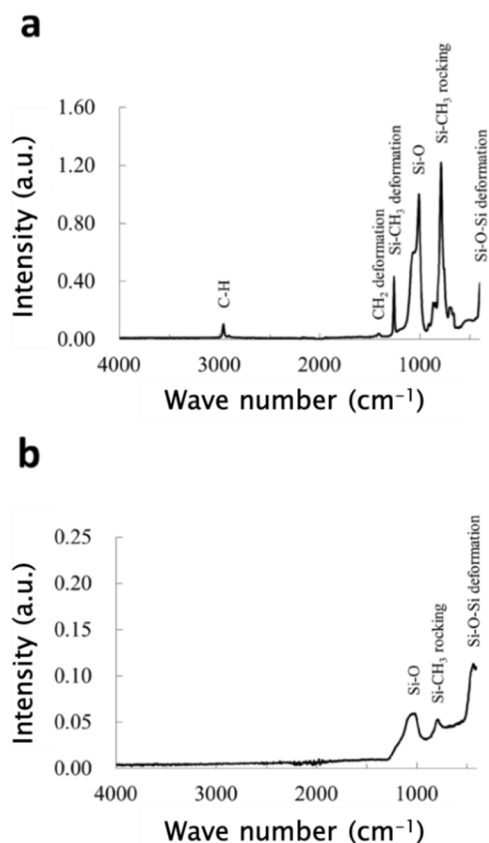


図 11 FTIR 分析結果 (a) レーザパルス照射していない PDMS、(b)レーザパルス照射した PDMS

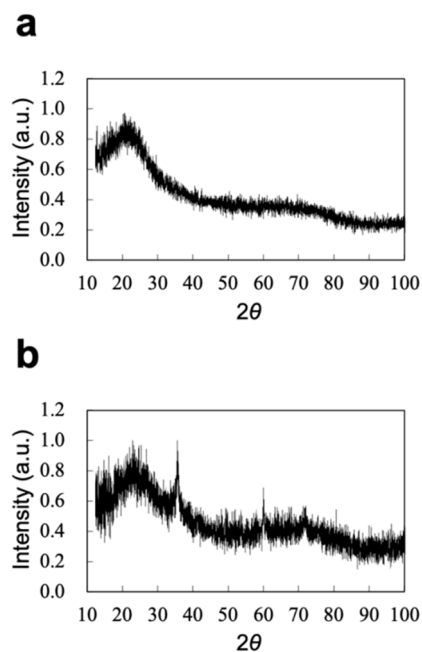


図 12 XRD 分析結果 (a) レーザパルス照射していない PDMS、(b)レーザパルス照射した PDMS

暗色構造を構成する物質を同定するために XRD 分析を行った。図 12(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 12(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。図 9 に示した暗色構造を作製するために用いた照射条件と同一の条件を用いた。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、 $2\theta = 36^\circ, 60^\circ, 72^\circ$ 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。

4. 結論

超短パルスレーザーにより金属イオンの還元と高分子材料の重合を同時に行うことで、銀とエラストマーである PDMS から構成される複合細線構造の作製を行った。作製複合構造が導電性を有することを明らかにし、抵抗値変化を利用した力学センシングを実証した。また、PDMS のレーザー改質により導電性構造を作製する手法を新たに見出した。

謝 辞

本研究の実施にあたり公益財団法人 天田財団より研究助成を賜りました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Nakajima, K. Obata, M. Machida, A. Hohnholz, J. Koch, O. Suttman, M. Terakawa, Opt. Mater. Exp. 7, 11, 4203-4213 (2017).
- 2) Y. Nakajima, S. Hayashi, A. Katayama, N. Nedyalkov M. terakawa, Nanomaterials 8, 558/1-9 (2018).
- 3) S. Hayashi, Y. Nakajima, M. Terakawa, Proc. SPIE 1090519/1-8 (2019).