

機関番号：12601

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360062

研究課題名 (和文) 局在フォトン相互作用と酸化チタンナノ光触媒を利用したマイクロ三次元金属構造の創製

研究課題名 (英文) Microfabrication of three-dimensional metal structures using localized photon interaction and photocatalyst nanoparticles

研究代表者

高橋 哲 (TAKAHASHI SATORU)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：30283724

研究成果の概要 (和文)：本研究では、酸化チタン半導体の光触媒作用に着目し、金属イオン溶液に分散させた酸化チタンナノ粒子に局在制御された光エネルギーを適用する金属マイクロ三次元機能構造創製法を提案し、その確立を目指した。硝酸銀水溶液とブルッカイト型酸化チタンナノ粒子を用いた実験により、金属銀と酸化チタンで構成されたマイクロ三次元構造が創製できることを示し、インプロセス観察実験を通して、その創製メカニズムを解明した。

研究成果の概要 (英文)：Target of this research is to realize a micro-3D-metal-structure fabrication using localized photon interaction with photocatalyst nanoparticle. This proposed method is characterized by the reduction of metal ions via the photocatalysis of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) excited at the laser beam waist. Verification experiments confirmed the proposed concept and its micro-3D-metal-structure fabrication mechanism was analyzed by developing the in-process microscopic observation system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2009年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：精密位置決め・加工計測

## 1. 研究開始当初の背景

マイクロ光造形法は、半導体プロセスや LIGA プロセスでは困難な複雑三次元構造の高速創製の可能性を有していることから、次世代マイクロ生産工学における特に重要なキーテクノロジーの一つとして位置づけられている。そのため日本をはじめとしてアメリカ、スイス、ドイツ等、国内外を問わず活

発な研究が行われている。現在研究されているマイクロ三次元光造形法のうち、特に複雑形状の造形が可能なものを加工メカニズムに基づいて大別すると、1) 多光子吸光過程を利用したビームウエスト走査による造形法、2) 縮小光学結像を利用した一括面露光による造形法となる。

1) は超短パルスレーザによる時間的局在

フォトンを利用するものであり、複雑な微小立体造形が可能で、120nm といった優れた最小硬化単位の実現も報告されている。一方、2)は、回折限界律速により分解能は、サブマイクロメートルが限界となるが、一括して一層全面の微小構造造形が可能のため、造形時間が短いこと、造形物サイズの自由度が高い（～数 mm スケール）こと、面内で並列バッチ処理が可能など等の利点が挙げられる。

以上のように、1)、2)の手法とも、それぞれの加工原理に基づいた特徴的な加工特性を有しており、これまで、それぞれ特性に対応したマイクロ光造形法の応用対象の模索・開発が進められてきた。

しかし、1)、2)のマイクロ光造形法とも、創製物は、基本的に樹脂製となることから、機械的耐久性に乏しく、実用的な機能を発現可能なマイクロ機械要素の創製法としては未だ課題を残していた。そのため、今日、光造形の柔軟な創製特性を活かしつつ、機械的強度の向上を狙った金属光造形法の研究が求められている。

## 2. 研究の目的

以上の学術的背景を踏まえ、本研究は、酸化チタン半導体の光触媒作用に着目し、先端物理に基づいた局在フォトン制御技術と光触媒ナノ粒子の金属イオン還元作用を利用することで、金属構造からなるマイクロ三次元機能構造を創製可能な、全く新しいマイクロ光造形法の確立を目指すものである。具体的な提案創製法概念図を図1に示す。

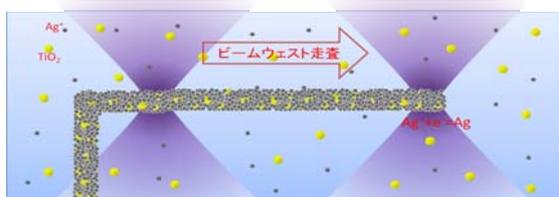


図1 提案創製法概念図

金属イオン（図では銀イオンを例にしている）を含有する溶液に、酸化チタンナノ粒子を分散させる。この液相中にレーザ光を照射し、酸化チタンナノ粒子の光触媒機能を発現させ、励起電子により近傍の金属イオンを還元する。連続的に金属イオンを還元することで、金属構造体として析出させる。液相中において、光エネルギーを空間的に局在化し、金属の還元析出箇所を三次元的にコントロールできれば、所望の立体金属構造の付加的創製が実現できる。すなわち本手法は、三次元空間内に分散している酸化チタンナノ粒子を介して、イオンとして存在している金属を還元析出させることで、金属構造体の直接創製を目指すものである。

本研究では、空間的な光エネルギーの局在方

法として、高 NA 対物レンズによって形成される集光ビームウエスト部を利用し、特にその加工メカニズムの実験的解明を主目的とする。

## 3. 研究の方法

以上の研究目的の達成のため、以下の具体的な方法で研究を実施した。

- (1) インプロセス顕微観察機構付きマイクロ三次元金属構造創製基本実験装置の構築
- (2) インプロセス観察に基づいた三次元微細構造創製メカニズムの解析
- (3) 超臨界乾燥法に基づいた気相環境下取り出しの実現
- (4) マイクロ三次元構造創製物の気相下詳細観察
- (5) 構造特性向上のための加工条件の検討

## 4. 研究成果

以上の方法を実施した結果、以下の成果を得た。

- (1) インプロセス顕微観察機構付きマイクロ三次元金属構造創製基本実験装置の構築：本研究では、一般的な顕微システムに相当する片側集光系に加え、高 NA 対物レンズ集光における、さらに高いフォトン局在制御下での加工特性解析を目指し、4 $\pi$ 集光系も加えた2タイプ（図2）の実験装置を開発した。

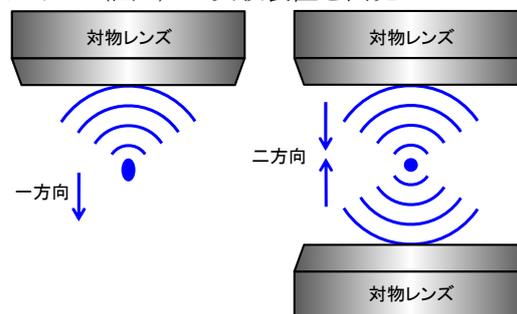


図2 片側集光系と4 $\pi$ 集光系

ここでは、特に4 $\pi$ 集光系を用いた実験装置構成（図3）について、詳細を記す

### ① 4 $\pi$ 集光系

レーザダイオードを出た光はシャッターを通過後、スペイシャルフィルターとコリメートレンズを通り平行光となる。レーザダイオードからの光はほぼ直線偏光であるので1/2波長板で偏光の向きを制御する。次に偏光ビームスプリッターを設置し、アイソレータとしての偏光子機能と同時に、光軸調整時にマイケルソン干渉計のビームスプリッターとしての機能を付加する。そのため偏光ビームスプリッターで反射された光は1/4波長板を2回通り、偏光ビームスプリッターを通過するようになり、集光系からの戻り光と干渉させるために偏光子を通過後スクリーンに

達する。加工ビームは無偏光ビームスプリッターで2つに分けられ対向する状態で集光される。

② 4 $\pi$ 集光系加工ビーム方向観察

加工ビーム光軸方向からの観察は、無偏光ビームスプリッターを通して行う。この観察用にハーフミラーを用いて同じ光路を使って試料を照明する。したがって試料を通過および試料で反射された光を観察することができる。CCD カメラに、強度の高い加工ビームが直接入射しないように、1/4 波長板と偏光子を組み合わせた円偏光フィルターと、ロングパスフィルターが挿入した。光源の創製への効率を優先し、ミラーには波長 405 nm 用の誘電体多層膜ミラーを用いたため、異なる波長の反射率は低い。特に赤色の光はほとんど反射されない。光触媒の励起と、ミラーの反射率を考慮して中心波長 470 nm の LED を用いた。

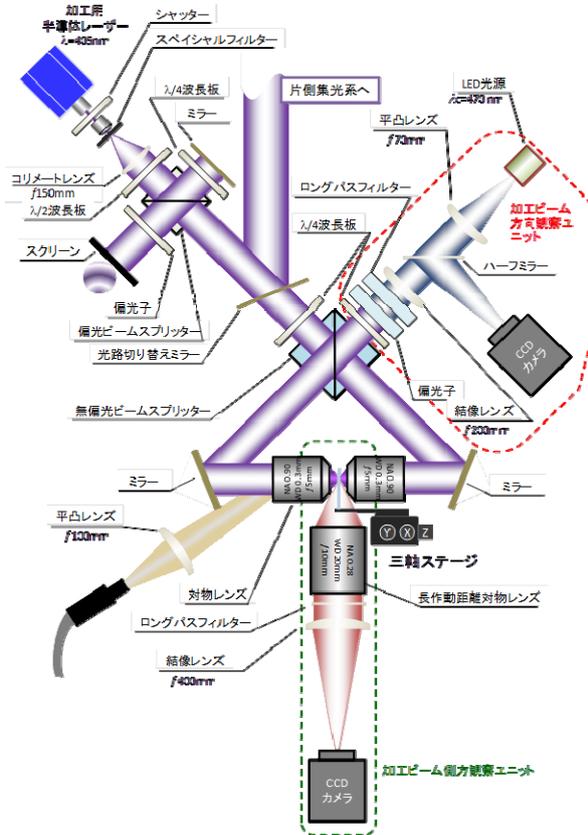


図 3 インプロセス顕微観察機構付きマイクロ三次元金属構造創製基本実験装置 (4 $\pi$ 集光系タイプ)

③ 4 $\pi$ 集光系加工ビーム側方観察

加工ビーム垂直方向からの観察には長作動距離対物レンズを用いた無限遠補正光学系を用いる。ハロゲン光源からの光は光触媒を励起する近紫外光も含まれるのでロングパスフィルターを通して照明する

なお、2つの対物レンズの焦点部分が創製

点である。反応溶液はカバーガラスに挟んで保持し、三軸自動ステージで加工ビームのビームウェストに対して相対的に走査し構造体を創製する。

(2) インプロセス観察に基づいた三次元微細構造創製メカニズムの解析：上記開発装置を用いて、創製メカニズム解明実験を実施した。ここでは、波長 405nm、出力 100mW の半導体レーザを用い、硝酸銀水溶液に光触媒ナノ粒子 (粒径 10nm、ブルックライト型酸化チタン) を分散 (15wt%) させた加工溶媒を用いた。(図 4 にインプロセス観察の一例を示す。)

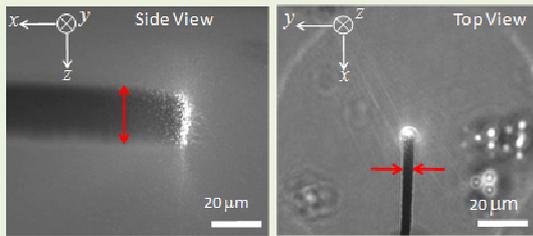


図 4 インプロセス観察の一例，集光点において析出現象が発現，ビームスキャンに応じて構造が成長する。(左図：側方観察，右図：加工ビーム方向観察)

片側集光系と 4 $\pi$ 集光系の創製プロセス比較の結果、提案手法の三次元微細構造創製メカニズム (図 5) は、1) 液相空間内に三次元局在された光エネルギー場内に存在する酸化チタンナノ粒子の光触媒作用による銀イオン還元プロセス、2) 還元析出銀原子の光吸収による熱生成プロセス、3) 生成熱による酸化チタンナノ粒子分散雰囲気の局所的な破壊、4) 局所的分散雰囲気破壊による酸化チタンナノ粒子の還元析出銀への局所的凝集、5) 局所的凝集酸化チタンナノ粒子の光触媒作用による銀イオン還元プロセス (以降、繰り返す) といった光エネルギー局在場を起点とした複数の物理プロセスによって説明できることを明らかにした。

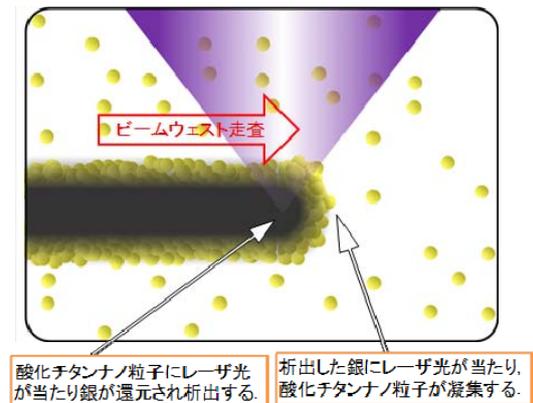


図 5 推定された創製メカニズム

(3) 超臨界乾燥法に基づいた気相環境下取り出しの実現：上述のように提案創製技術は、液相環境下創製法であるため、広範な応用対象へ向けた実用化を図るためには、加工生成物を気相下へ取り出す必要がある。しかし、一般に三次元の微細構造物の場合、そのスケール効果により表面張力が支配的に寄与し、気相環境下への相変化に伴う創製物損壊の問題があった。まず、 $t$ -ブタノール置換を利用した凍結乾燥法による表面張力除去の試みを行ってきたが、明確な効果は認められなかった。次に、二酸化炭素を溶媒とした超臨界乾燥法 (14MPa, 313K) の適用を試みた。結果、従来困難であったマイクロ三次元創製物の気相下への非破壊取り出しを実現 (図 6) し、気相下での機能性デバイス実現可能性を示した。

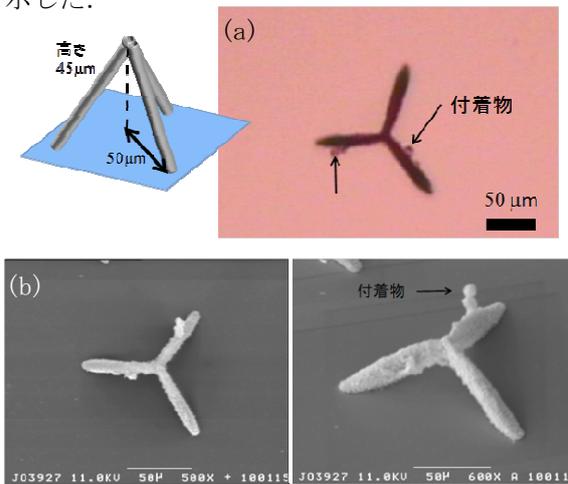


図 6 超臨界乾燥法の適用

- (a) 液相下光学顕微鏡観察
- (b) (気相下撮取後) 電子顕微鏡観察

(4) マイクロ三次元構造創製物の気相下詳細観察：前項で有効性を確認した超臨界乾燥法により気相環境下へ取り出したマイクロ三次元創製物の物性評価として、SEM-EDX 分析 (図 7)、XRD 解析 (図 8) を行った。結果、本手法による創製構造物は、(2)の創製メカニズムで推定されたように酸化チタンと金属銀のハイブリッド構造として生成されていることが検証された。

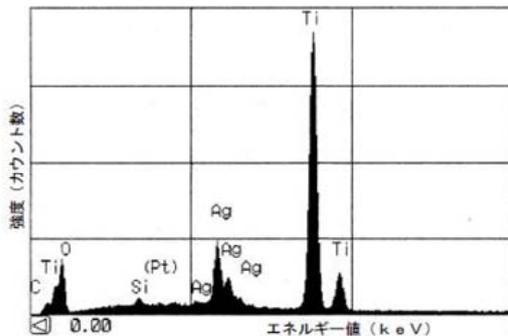


図 7 構造創製物の SEM-EDX 分析結果

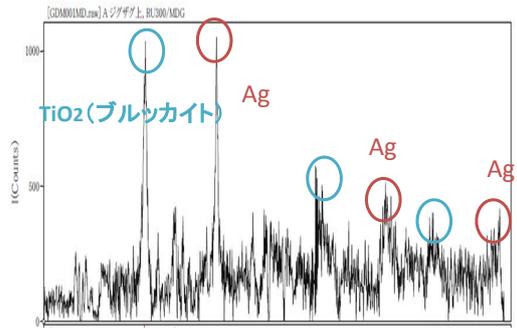


図 8 創製構造物の XRD 解析

次に構造創製体の詳細な形状プロファイル評価として原子間力顕微鏡による表面解析を実施した (図 9)。結果、表面は、銀と想定される劈開状構造に酸化チタンと思われるナノ粒子が融合している様子が観察された。この形状を構成している詳細な物性評価は今後の課題である。

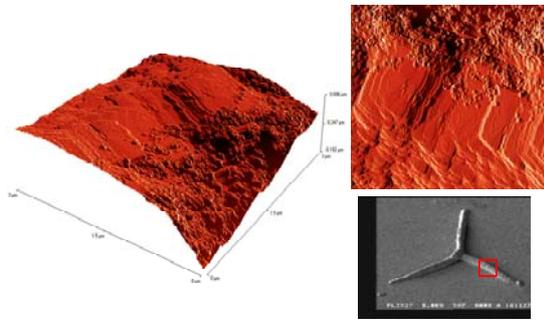


図 9 創製構造体の AFM 観察

(5) 構造特性向上のための加工条件の検討：気相下での可観察性を利用して、構造特性向上を目指した実験検討を行った。ここでは、その第一段階として、構造創製後に同一軌跡で再度、加工ビームを照射する二重走査露光法 (図 10) を提案し、実験により影響調査を試みた。

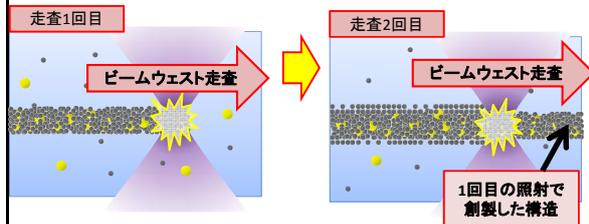


図 10 二重走査露光の概念図

実験は、集光点走査速度、照射エネルギーを、それぞれ、 $1 \mu\text{m/s}$ 、 $8 \text{mW}$  として実施した。実験後、超臨界乾燥法により、気相環境下へ取り出し、SEM 観察したものを図 11 に示す。構造体の表面構造が従来法と比べて大きく変化していることが確認された。従来の手法では表面が粗く、構造太さも均一ではないのに対し、二回照射法では表面の構造が細かく、

均一な構造太さになっていた。これは、1 回目の照射では各粒子が互いにある程度凝集してから集光点に集まるのに対し、2 回目の照射では粒子が互いに凝集する前に1 回目の照射によって創製された構造体に集まり、その表面を覆うためと思われる。

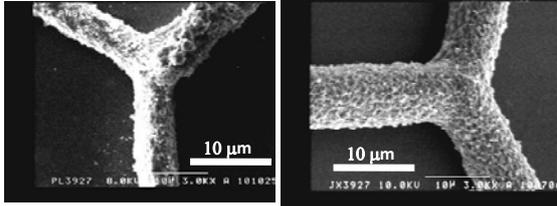


図 11 二重走査露光法による表面構造改善 (左：従来手法，右：二重走査露光法)

なお、この二重走査露光法を実施した結果、乾燥時における歩留まり率は、試行数 30 回の繰り返し実験により、67% (従来の 1 回照射製法) から 80% までの改善が認められた。この詳細なメカニズムは、今後検討していきたい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Satoru Takahashi, Keisuke Matsuda, Hisamichi Yoshigoe, Kiyoshi Takamasu: Laser direct fabrication of three-dimensional microstructures using photocatalyst nanoparticles, Proceedings of CIRP-HPC, 1, 381-384, 2010, 査読有り
- ② Keisuke Matsuda, Satoru Takahashi, Kiyoshi Takamasu: Development of In-process Visualization System for Laser-Assisted Three-Dimensional Microfabrication using Photocatalyst Nanoparticles, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 11, 6, 811-815, 2010, 査読有り
- ③ S. Takahashi, K. Takamasu, Novel laser applications to 3-D micromachining and high-resolution measurement for micor/nano-manufacturing, Jsme News -Surface Engineering and Science-, 20, 2, 8-11, 2009, 査読無し
- ④ Keisuke Matsuda, Satoru Takahashi, Kiyoshi Takamasu : In-process visualization of laser-assisted three-dimensional microfabrication using photocatalyst nanoparticles, Proceedings of ASPEN2009, 2C6, 2009,

査読有り

- ⑤ Y. Kajihara, T. Takeuchi, S. Takahashi, K. Takamasu: Development of an in-process confocal positioning system for nano-stereolithography using evanescent light, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 9, 3, 51-54, 2008, 査読有り

[学会発表] (計 5 件)

- ① 吉越久倫, 関野貴宏, 高橋 哲, 高増 潔: 光触媒ナノ粒子を用いた 3 次元金属微細構造創製に関する研究 (第 5 報) - 創製構造体の気相下観察に基づく加工特性の解析 -, 2011 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, H23. 3. 16, 東洋大学
- ② S. Takahashi: Laser Direct Fabrication of 3-D metal microstructures using photocatalyst nanoparticles, CIRP August Meeting, STC E, 2010. 8. 27, ピサ
- ③ 松田恵介, 吉越久倫, 高橋 哲, 高増 潔: 光触媒ナノ粒子を用いた 3 次元金属微細構造創製に関する研究 (第 4 報) - インプロセス観察に基づく創製特性の実験的検討 -, 2010 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 2010. 3. 17
- ④ Satoru Takahashi, Kiyoshi Takamasu : Micro 3-D Fabrication and Nano Scale Metrology by Controlling Localized Light Energy, 4th TU-SNU-UT Joint Symposium, 2010. 3. 12, Tokyo
- ⑤ 松田恵介, 高橋 哲, 高増 潔: 光触媒ナノ粒子を用いた 3 次元金属微細構造創製に関する研究 (第 3 報) - 3 次元創製プロセスの顕微観察 -, 2009 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 2009. 9. 7, 神戸大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 1 件)

名称：形状形成方法  
発明者：高橋哲，高増潔  
権利者：同上  
種類：特許権  
番号：特許 4602710  
取得年月日：2010.10.8  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nanolab.t.u-tokyo.ac.jp/research.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 哲 (TAKAHASHI SATORU)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号：30283724

### (2) 研究分担者

高増 潔 (TAKAMASU KIYOSHI)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：70154896

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：