

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360016

研究課題名(和文)ポリジメチルシロキサンの軟X線直接加工

研究課題名(英文)Direct micromachining of polydimethylsiloxane using laser plasma soft X-rays

研究代表者

牧村 哲也(Makimura, Tetsuya)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：80261783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：レーザープラズマ軟X線によるポリジメチルシロキサン(PDMS)のアブレーション加工法について研究した。この方法で、1 μ mのスケールで精密にPDMSのアブレーション加工を可能にした。測定を行った範囲では、レーザープラズマ軟X線の波長に強く依存ことはなく、PDMS表面での軟X線のパワー密度により加工特性が決まっていることを明らかにした。軟X線照射面の化学的改質は観測できなかった。このように、マイクロメートルスケールでのPDMSの微細加工に有用な加工特性を実現した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated polydimethylsiloxane (PDMS) micromachining by ablation using laser plasma soft X-rays. We have achieved precise micromachining of PDMS at one micrometer scale. The micromachining properties are governed by power density of incident laser plasma soft X-rays on PDMS surfaces, while the wavelength do not affect the properties. It is found that the chemical structures is not modified even after the irradiation of laser plasma soft X-rays. Thus, we have achieved properties suitable for PDMS micromachining.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：レーザープラズマ軟X線 ポリジメチルシロキサン シリコンエラストマー マイクロ加工 極端紫外光 光直接加工

1. 研究開始当初の背景

シリコンゴムと称されるポリジメチルシロキサン (PDMS) は、型取りができる、吸着性がある、薬品耐性がある、透明であるという特徴から微小化学分析器を作製するのに有用な材料である。また、さらに生体適合性が高いことから、細胞の保持や操作に不可欠な材料である。現在、PDMS は鋳型に流し込んで硬化させることで成形される。しかしながら、細胞の大きさは $10\ \mu\text{m}$ 前後であり、 $10\ \mu\text{m}$ 前後の構造を有する鋳型を作製する必要がある。従って、リソグラフィーで可能な2次元的構造より複雑な3次元的構造を作製するのは困難である。特に、貫通孔を鋳型を用いて作製するのは困難である。光直接加工は、これらの問題点を克服できると期待できる。PDMS のレーザー照射効果は、防衛大学の大越らのグループにより精力的に研究されている。PDMS に、ArF レーザー光 ($193\ \text{nm}$) や F2 レーザー光 ($157\ \text{nm}$) を照射すると、照射した表面が SiO₂ 相に改質される。また、 $1\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ の領域での平坦な加工やアスペクト比が高い加工が困難である。さらに、レーザー光照射領域が隆起する場合がある。したがって、加工を行うためには、改質しない、マイクロメートルスケールでの光直接加工法の確立が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、Si-O 結合を含むすべての結合のエネルギーよりも光子エネルギーが十分に大きな光を、高いパワー密度で照射することにより、PDMS のアブレーション加工を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

図1に、レーザープラズマ軟X線照射装置を示す。軟X線は、パルスレーザー光をターゲットに集光照射することにより、プラズマを発生させ、そこからの輻射光を用いた。そのドライバーレーザーとしては、波長 $532\ \text{nm}$ 、パルス幅 $10\ \text{ns}$ の Nd:YAG レーザーおよび波長 $10.6\ \mu\text{m}$ 、パルス幅 $50\ \text{ns}$ の TEA CO₂ レーザーを用いた。これらのレーザー光を、固体 Xe、金属 Sn、金属 Ta のターゲットに集光照射した。図2に示すように、ドライバーレーザーとターゲットの組み合わせにより波長帯域を制御した軟X線を発生させた。発生した軟X線を、Au もしくは Ru でコートした楕円ミラーにより集光した。この楕円面は、波長 $10\ \text{nm}$ 前後の軟X線を効率よく集光するように最適化し、高パワー密度を実現した。集光した軟X線は、コンタクトマスクを通してパターンニングし PDMS 表面に入射した。PDMS 表面での軟X線のパワー密度は、PDMS 表面の位置を楕円ミラーの焦点位置から変えることにより制御した。

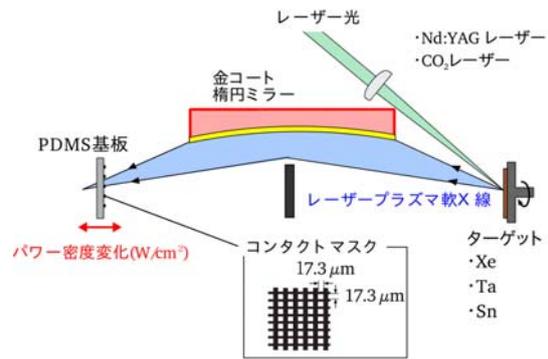


図1：高いパワー密度のレーザープラズマ軟X線を照射し PDMS をアブレーション加工する装置。

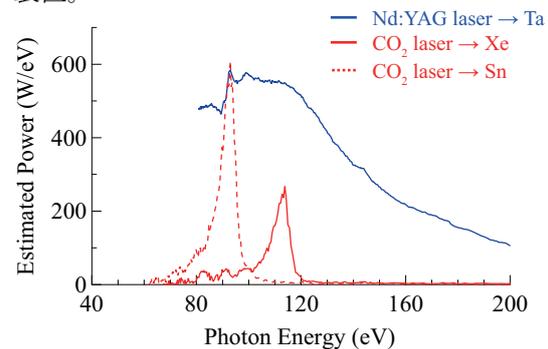


図2：ターゲットにナノ秒レーザー光を集光照射することで発生したプラズマからの軟X線発光スペクトル。

4. 研究成果

図3に典型的な軟X線照射後の PDMS 表面の形状を示す。精密に削られた(アブレーションされた) $17.3\ \mu\text{m}$ の正方形の穴が、配列しているのがわかる。また、直径が $1\ \mu\text{m}$ のピンホールが配列したコンタクトマスクを通して軟X線を照射したのちの PDMS 表面の走査型電子顕微鏡像を示す。この場合もマイクロメートルのスケールで精密にアブレーションされていることがわかる。

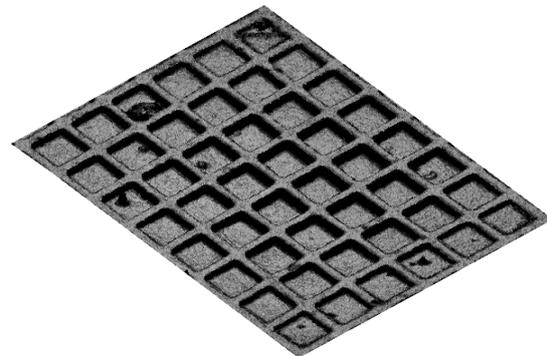


図3：一辺が $17.3\ \mu\text{m}$ の正方形の穴が配列したコンタクトマスクを通して、レーザープラズマ軟X線を照射したのちの PDMS 表面の共焦点レーザー顕微鏡像。

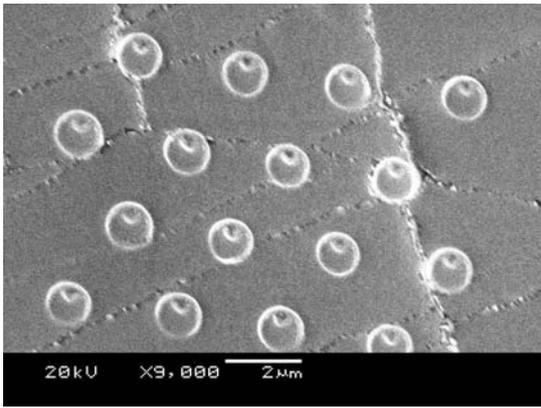


図4：直径が 1 μm のピンホールが配列したコンタクトマスクを通して軟X線を照射したのちのPDMS表面の走査型電子顕微鏡像。

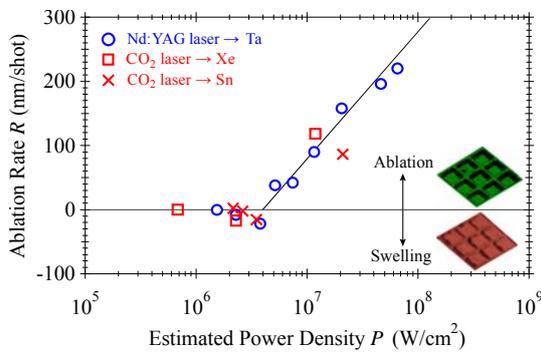


図5：各軟X線源を用いたときのレーザープラズマ軟X線のPDMS表面でのパワー密度と1ショットあたりのアブレーション深さ。

入射する軟X線の波長によるアブレーション特性の違いを明らかにするため、各軟X線源のPDMS表面でのパワー密度を変え、それぞれの場合のアブレーション深さを測定した。図5に示すように、どの軟X線源を用いた場合でも、パワー密度により1ショットあたりのアブレーション深さが決定されていることが明らかとなった。パワー密度が十分低いときには、形状変化は観察できなかった。閾値近傍では、隆起が観測された。図5では、これを負のアブレーションレートとして表した。閾値を十分超えたパワー密度では、アブレーションが起きた。この領域では、1ショットあたりの深さ(R)は、パワー密度(P)と

$$R = 1/a \ln(P/P_0)$$

の関係にあることが明らかとなった。ここで a は、おおよそ吸収係数と一致する定数である。閾値パワー密度 P_0 のときに吸収された軟X線の単位体積当たりのエネルギー密度を見積もってみると、PDMSを原子上に分解するエネルギー密度よりは低いことが分かった。したがって、PDMS表面は、軟X線照射

により分子状に分解され、表面から放出されていると考えられる。

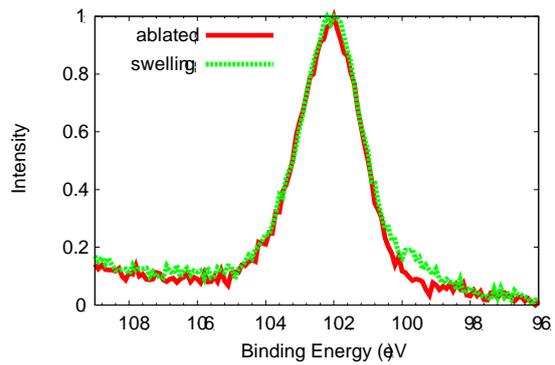


図6：PDMSにレーザープラズマ軟X線を照射したときのSi 2p X線光電子分光スペクトル。

図6にレーザープラズマ軟X線を照射したのちのPDMS表面のSi 2p X線光電子分光スペクトルを示す。アブレーションが起きるパワー密度(ablated)および隆起が起きるパワー密度(swelling)で照射したが、ともに未照射のPDMSのスペクトルと一致した。この結果から、レーザープラズマ軟X線を照射して表面を加工しても、表面から10 nm程度の深さまでの化学的構造は保たれることが明らかとなった。レーザープラズマ軟X線を照射することにより一旦化学的構造が変化し改質が起きている可能性はある。しかしながら、PDMSの場合は、比較的内部に小さなPDMS鎖が含まれ拡散することが知られている。したがって、化学的改質が起きたとしても、小さなPDMS鎖が移動して化学的特性が回復できる程度の改質しか起きていないといえる。

以上の研究により、レーザープラズマ軟X線によるPDMSのアブレーション加工法を確立した。この方法では、1 μmのスケールで精密にPDMSのアブレーション加工が可能にした。測定を行った範囲では、レーザープラズマ軟X線の波長に強く依存ことはなく、PDMS表面での軟X線のパワー密度により加工特性が決まっていることを明らかにした。軟X線照射面の化学的改質は観測できなかった。このように、マイクロメートルスケールでのPDMSの微細加工に有用な加工特性を実現した。

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14件)

- ① Tetsuya Makimura(5番目), 他6名, Absorption mechanism of the second pulse in double-pulse femtosecond laser glass microwelding, Optics Express, 査読有, vol.

- 21, pp. 24049-24059 (2013).
DOI: 10.1364/OE.21.024049
- ② 牧村哲也, 錦野将元, 河内哲哉, 軟 X 線による物質アブレーション, レーザー研究, 査読有, vol. 42, 45-49 (2014).
- ③ T. Makimura(15 番目), 他 14 名
Characteristics of extreme ultraviolet emission from mid-infrared laser-produced rare-earth Gd plasmas, Optics Express, 査読有, vol. 21, pp. 31837-31845 (2013).
DOI: 10.1364/OE.21.031837
- ④ Tetsuya Makimura(7 番目), 他 8 名,
Characterization and mechanism of glass microwelding by double-pulse ultrafast laser irradiation, Optics Express, 査読有, vol. 20, pp. 28893-28905 (2012).
DOI: 10.1364/OE.20.028893
- ⑤ Tetsuya Makimura(2 番目), Tatsuo Okada(6 番目), 他 5 名,
Micromachining of Polymethylmethacrylate and Polydimethylsiloxane Using Laser Plasma Soft X-rays, Journal of Laser Micro / Nanoengineering, 査読有, vol. 6, 235-238 (2011).
- ⑥ Tetsuya Makimura(3 番目), Tatsuo Okada(8 番目), 他 6 名,
Sub-wavelength micromachining of silica glass by irradiation of CO₂ laser with Fresnel diffraction, Applied Physics, 査読有, vol. 104, 593-599 (2011).
DOI: 10.1007/s00339-011-6364-6
- ⑦ Tetsuya Makimura(2 番目), Tatsuo Okada(6 番目), 他 6 名,
Direct etching of poly (methyl methacrylate) using laser plasma soft X-rays Applied Physics Express, 査読有, vol. 3, 066502 (2010).
DOI: 10.1143/APEX.3.066502
- ⑧ 牧村哲也(1 番目), 他 3 名,
XUV~X 線による材料加工, レーザー研究, 査読有, vol. 38, 957-962 (2010).
- ⑨ T. Makimura(3 番目), T.Okada(8), 他 6 名,
Micromachining of Transparent Materials with Fresnel Diffraction of Infrared Radiation, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 査読有, vol. 5, 269-272 (2010).

[学会発表] (計 21 件)

- ① Tetsuya Makimura(3 番目), Tatsuo Okada(7 番目), 他 7 名,
Micromachining of Polydimethylsiloxane using EUV light, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim 2013, 2013 年 07 月 03 日, Kyoto International Conference Center, Kyoto.

- ② Tetsuya Makimura (3 番目), Tatsuo Okada(7 番目), 他 7 名,
Micromachining of polydimethylsiloxane using laser plasma soft X-rays, The 14th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 2013 年 07 月 24 日, Toki Messe Niigata Convention Center, Niigata.
- ③ 鳥居 周一, 牧村 哲也, 新納 弘之, 村上 浩一,
レーザープラズマ軟 X 線によるシリカガラスのアブレーション, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 03 月 19 日, 青山学院大学 相模原キャンパス, 東京.
- ④ Tetsuya Makimura(1 番目), Tatsuo Okada(5 番目), 他 5 名,
Responses of organic and inorganic materials to intense EUV radiation from laser-produced plasmas, SPIE Europe 2013, Optics+Optoelectronics 2013 年 04 月 15 日, プラハ, チェコ.(招待講演)
- ⑤ Tetsuya Makimura(2 番目), Tasuo Okada(6 番目), 他 6 名,
Process of Silica Ablation Induced by Soft X-Ray Irradiation, International Conference on Electronic Materials 2012, 2012 年 09 月 23 日~2012 年 09 月 28 日, Pacifico Yokohama, Kanagawa.
- ⑥ Tetsuya Makimura(2 番目), Tatsuo Okada(6 番目), 他 6 名,
Direct micromachining of polydimethylsiloxane using laser plasma soft X-rays, 5th International Symposium on Nanomedicine, 2012 年 3 月 16 日, Nagoya University, Aichi.
- ⑦ Tetsuya Makimura(2 番目), Tatsuo Okada(6 番目), 他 6 名,
Micromachining of polymethylmethacrylate and polydimethylsiloxane using laser plasma soft X-rays, The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 2011 年 6 月 7 日, Kagawa

International Conference Hall, Kagawa.

- ⑧ T. Makimura(2 番目), T. Okada(6 番目), 他 6 名, Micromachining of Polydimethylsiloxane induced by laser plasma EUV light, SPIE Optics + Optoelectronics 2011, 2011 年 4 月 20 日, Prague Congress Centre. Prague, Czech.
- ⑨ Tetsuya Makimura(1 番目), 他 3 名, Silica ablation process induced by focused laser plasma soft x-rays, 2011 Pacific-Rim Laser Damage, 2011 年 11 月 7 日, Shanghai, China. (招待講演)
- ⑩ Tetsuya Makimura(1 番目), Tatsuo Okada(7 番目), 他 6 名, Responses of polymers to laser plasma EUV light beyond ablation threshold and micromachining, SPIE Optics + Optoelectronics 2011, 2011 年 4 月 4 月 19 日, Prague Congress Centre. Prague, Czech. (招待講演)
- ⑪ 牧村哲也(2 番目), 岡田龍雄(6 番目), 他 6 名, レーザープラズマ軟X線によるシリコンゴムのアブレーション加工, 2010 年秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月 14 日, 長崎大学 文京キャンパス, 長崎.
- ⑫ T. Makimura(3 番目), T. Okada(8 番目), 他 6 名, Micromachining of transparent materials with Fresnel diffraction of infrared radiation, 11th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 2010 年 6 月 7 日, Stuttgart, Germany.

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~makimura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牧村 哲也 (MAKIMURA Tetsuya)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：80261783

(2) 研究分担者

岡田 龍雄 (OKADA Tatsuo)
九州大学・大学院システム情報科学研究

院・教授

研究者番号：90127994