

日本機械学会論文集 Transactions of the JSME (in Japanese)

レーザー集光点近傍における光触媒反応を利用した 三次元微細構造創製に関する研究

堀田 陽亮^{*1}, 吉越 久倫^{*2}, 松田 恵介^{*3}, 道畑 正岐^{*4}, 高増 潔^{*5}, 高橋 哲^{*4}

Research on three-dimensional microfabrication using photocatalytic reaction at the vicinity of beam waist

Yousuke HORITA^{*1}, Hisamichi YOSHIGOE^{*2}, Keisuke MATSUDA^{*3},

Masaki MICHIHATA^{*4}, Kiyoshi TAKAMASU^{*5} and Satoru TAKAHASHI^{*4}

*1.*2.*3.*5 Department of Precision Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8654, Japan

*4Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo

4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904, Japan

Received 4 June 2015

Abstract

Recently, the method of micro fabrication has been important in the field of manufacturing, and a demand on microfabrication has been increasing for a new micro functional devices such as photonic crystals. In this research, we propose a new method of microfabrication using a metal ion solution, a conversing laser and photocatalyst nano-particles. When a conversing laser is illuminated in the metal ion solution including photocatalyst nano-particles, the photocatalyst particles are excited and metal ions are expected to be reduced only at the vicinity of beam waist. Then, scanning beam waist, we can fabricate the three dimensional micro structures. In this report, we estimated a mechanism of this proposed method through some verification experiment and investigated the capacity of this method. First, we made a fundamental experiment by changing the wavelength of focused beam in the silver ion solution including TiO₂ nanoparticles and investigated a proper wavelength of focused beam. Second, we made some verification experiments under variable solution conditions and investigated the role of each chemical reagent of solution. Third, we estimated the mechanism of this fabrication method by these experimental results. Finally, we developed the experimental system of automatically scanning the focused beam and fabricate the free-form curves and three dimensional lattice structures with the process resolution of several micro meters.

Key words : Microfabrication, Photocatalyst, Nanoparticle, Laser process

1. 緒 言

次世代生産体系において新たな高機能・高付加価値製品を創出する上で、マイクロ加工技術の重要度は増して おり(Masuzawa, 2000; 樋口, 2003),半導体プロセス(Petersen, 1982)をはじめ,超精密機械加工(Takeuchi, et al., 1996; Ohmori and Nakagawa, 1990),マイクロ放電加工(Koyano and Kunieda, 2013),マイクロレーザ加工(Ricciardi, et al., 1998),電子ビーム・イオンビーム加工(Matsui and Ochiai, 1996),ナノインプリント加工(Chou, et al., 1995), 自己組織化プロセス(Nishio, et al., 2014)といった、多様な加工原理に基づいたマイクロ加工技術の研究・開発 が進められている.そのような中、マイクロメートル加工単位での複雑な三次元構造体の創製技術は、特異な力

No.15-00309 [DOI: 10.1299/transjsme.15-00309], J-STAGE Advance Publication date : 4 September, 2015

^{*1} 東京大学 大学院工学系研究科 精密工学専攻 (〒113-8654 東京都文京区本郷 7-3-1)

^{*2} 東京大学 大学院工学系研究科 精密工学専攻 (現 (株)東京精密)

^{*3} 東京大学 大学院工学系研究科 精密工学専攻(現 三菱電機(株))

^{*4} 正員,東京大学 先端科学技術研究センター (〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1)

^{*5} 正員, 東京大学 大学院工学系研究科 精密工学専攻

E-mail of corresponding author: takahashi@nanolab.t.u-tokyo.ac.jp

学的機能(Chaste, et al., 2012),電磁気学的機能(Ramakrishna, 2005; Ostman and Nagatsuma, 2011)の発現が可能で あり,次世代高機能デバイスを実現する上で重要な基盤加工技術の一つと位置づけられる.このような複雑三次 元構造創製法としては,主にエネルギービームによる付加型三次元微細構造創製法を中心に,FIBによるデポジ ション加工(Ashiba, et al., 2012),多光子励起による樹脂硬化(Maruo, et al., 1997),超短パルスレーザーによる金 属イオン直接還元法(Tanaka, et al., 2006),レーザトラップアシスト加工法(Iwata, et al., 2009)など様々な新手法 が提案され,実用化を目指した研究が進められると同時に,従来と異なった加工原理を有する三次元微細構造創 製法が広く模索されている.そこで本研究では,従来にない新しい加工原理を有する付加型三次元微細構造創製 法として光触媒ナノ粒子,金属イオン水溶液,集光レーザーを組み合わせた三次元微細構造創製法を提案する. 本報では,提案手法による三次元での微細構造創製の実現可能性を基礎的実験により示した後,具体的な創製メ カニズムについて実験的検討を行う.次に基礎的実験結果に基づき,三次元微細構造自動創製システムを開発し, 創製基本特性を調べると同時に,三次元複雑構造創製可能性について実験的検討を行った.

レーザー集光点近傍における光触媒反応を利用した三次元微細構造創製法

2·1 提案手法

光触媒は特定波長以下の光エネルギーを受けると励起して酸化・還元などの化学反応を促す物質であり,建材 表面の汚染物除去,空気清浄機のフィルターなど多方面において実用化が進んでいる(Fujishima and Honda, 1972; Anpo, 2000).環境分野等の他分野での適用事例と比較し,現状,微細加工分野への適用事例は多くはない(Ohko, et al., 2003; Herrmann, et al., 1988; Ishii, et al., 1998)が,光触媒の金属イオン還元特性に着目した微細加工法の探求 が進められており,酸化チタン光触媒基板上の光照射領域に還元析出させた銀(Ohko, et al., 2003)や白金

(Herrmann, et al., 1988) により二次元面内構造創製が可能であることが示されている.図1は,酸化チタン光触 媒表面において,紫外レーザー(波長 325 nm)の対向干渉による定在波を生成させ,硝酸銀水溶液中の銀イオン を還元させ,定在波強度分布に対応した微細周期構造を創製した例である(奥野他, 2005).

本研究では、従来、光触媒表面の二次元内に限定されていた金属イオン析出による微細構造創製法を三次元に 拡張することを目的として、光触媒ナノ粒子、集光レーザー、金属イオン水溶液を利用した新たな微細構造創製 法を提案する.図2は提案手法の概念図である.光触媒ナノ粒子が分散された金属イオン水溶液中に集光レーザ ーを照射し、液相空間内におけるビームウエスト近傍での局所的な光触媒反応によって還元析出された金属と光 触媒ナノ粒子からなる構造体を得る.さらに同時にビームウエストを走査することで液相空間内の軌跡上にワイ ヤーフレーム状の三次元構造体を創製する.



Fig.1 Fabrication of metal periodic structure using photocatalytic reaction by standing wave.



Fig.2 Concept of three dimensional microfabrication using photocatalyst nanoparticle in the metal ion solution.

2・2 基礎実験による提案手法の実現可能性検証

まず,提案手法による構造体創製が可能かどうかを検証するための基礎実験を行った.本研究では光触媒として,その活性の高さから広く実用的に利用されている酸化チタン(Fujishima and Honda, 1972)を採用し,そのナノ粒子(昭和電工セラミックス株式会社製,ナノチタニア NTB-1,一次粒径:10 nm~20 nm,結晶構造:ブルッカイト型)を用いた.図3は,本研究で用いた酸化チタンの光吸収スペクトル測定結果であり,405 nm あたりから吸収率が高くなることがわかる.そこで吸収率が十分に高い波長 325 nm,ほとんど吸収しない488 nm と吸収

率が上がり始める 405 nm の 3 種類のレーザーを用いて提案コンセプトの実現性について実験的検討を行った. 酸化チタンナノ粒子を分散させた硝酸銀とアンモニアからなる水溶液が滴下された基板上に対物レンズ (NA1.20, 液浸型) で集光したレーザーを照射したところ,図4のような結果が得られた.波長 325 nm では円錐状の集光 ビーム伝搬領域全域に亘り,黒い粉末状の析出物が液相内に生成されるが,集光ビームを遮断すると,それらは 霧散する(図4(a)).波長 405 nm では,基板上スポット集光領域に凝集した形態で黒い析出物が得られた(図4(b)). このような凝集物は基板上に限らず,集光スポットを基板表面から上方に移動しても,液相空間内のビームウエ スト部において生成された(麻生他,2006).また,集光ビームを遮断しても,液相中において一旦凝集した析出 物の凝集形態は維持される様子が観察された.波長 488 nm では基板上スポット集光領域においては析出物が認 められたものの,波長 405 nm の時のような,基板から離れた液相空間内での析出は生じなかった(図4(c)).こ の現象が酸化チタンナノ粒子を分散させない溶液内においても同様に観察されたことを考慮すると,波長 488 nm においては酸化チタンナノ粒子による光触媒機能の発現は認められず,本現象は,基板上にレーザーが照射され た際に生じた局所的な熱で金属還元が促進される効果(レーザー鍍金効果(Puippe, et al., 1981))によって生じた 銀に起因したものと推定される.

以上の結果を図3の酸化チタンの光吸収スペクトルを踏まえて考察すると以下のようになる. 波長 325 nm で は、吸収が大きく酸化チタンの光触媒励起が活発となるため、集光領域に限らずビーム伝搬光路上全域において 銀イオンの還元が起こったと思われる.一方、波長 488 nm においては、もはや吸収がほとんどなく光触媒作用 の励起は困難となるが、波長 405 nm では、わずかながらも吸収があることで、集光ビームスポットの空間的な 高い光強度密度に限定した銀イオン還元が実現できたと考えられる.





Fig.4 Exposing conversing laser to substrate in the metal ion solution (wavelength of laser is (a) 325 nm, (b) 405 nm (c) 488 nm).

次に、使用レーザー波長を 405 nm に固定してビームウエストを液相空間内において三次元走査する実験を行った. 図 5 のようにビームウエストを三次元架橋状に走査したところ、図 6 のような線幅が数 µm の構造体が得られた. 創製した構造体を、基板に焦点を合わせた光学顕微鏡で観察したところ、基板からの高さに対応すると思われる観察像のボケが確認された(同図(a)). 構造体を倒して観察したところ、構造体はビームウエスト走査形状と同様の構造になっていた(同図(b)). 以上の結果から、適切な波長の集光レーザービームを選定することで提案手法の基本コンセプトを実現できる可能性があることが確認できた.



Fig.5 The process of fabricating three dimensional crosslinking structure.

Fig.6 Observation of crosslinking structure, (a) top view (b) side view.

3. 創製メカニズムの推定

本節では,前節で確認された三次元微細構造創製が可能な実験条件に基づき,提案手法の構造体創製メカニズ ムの推定を行った.

3・1 SEM-EDX による構造体組成の調査

創製した構造体を詳細に解析するために SEM (走査型電子顕微鏡:日立ハイテクノロジーズ製 S-5500)で観察を行い,さらに EDX (エネルギー分散型 X 線分析装置:株式会社堀場製作所製 EX-350M)で構造体の組成解析を行った. 試料の SEM 観察像と EDX の結果を図 7 に示す. (a)が SEM 観察像,(b)の青色部がチタンの分布,(c)の赤色部が銀の分布,(d)が銀とチタンの分布を重ね合わせたものである.各原子の分布を見ると,構造体が存在する場所全体に銀とチタンが分布していることがわかる.さらに(d)を見ると,チタンの分布は銀の分布より広いことがわかる.これは、表面が酸化チタンナノ粒子で覆われていることを示唆していると考えられる.

構造体の表面をより高倍率で SEM 観察した結果を図 8 に示す. 図から,構造体表面は大きさが 10 nm~20 nm の粒子が凝集して覆われていることがわかる. この大きさは創製に用いている酸化チタンナノ粒子の粒子径とほ ぼ一致していることから,覆っている粒子は酸化チタンナノ粒子であると推定される.



Fig.7 SEM image and the result of EDX analysis, (a) SEM image, (b) EDX analysis (Ti), (c) EDX analysis (Ag), (d) EDX analysis (Ti and Ag).





3・2 創製溶液の調査

実験的に見出した,安定した三次元構造創製が可能な標準溶液の成分を表1に示す.なお,NTB-01 は溶液中 に若干の塩酸を含むため,そのまま硝酸銀水溶液と混合させると構造創製に必要な銀イオンが塩化物イオンと反 応して塩化銀として沈殿してしまう.そこで,アンモニアを加えることにより銀イオンを錯イオン状態にするこ とで,提案手法の実現に不可欠な酸化チタンナノ粒子と銀イオンが液相内で分散,共存している状態を作り出し た.本節では,創製の物理メカニズムを推定するために,標準溶液の酸化チタンナノ粒子及び硝酸銀水溶液が創 製の際にどのような影響を与えているのかを実験的に検討した.

Chemical reagent	Concentration
TiO ₂ (NTB-01)	0.65 wt%
AgNO ₃ aq	0.0087 N
NH ₃ aq	8.7 wt%

Table 1 Components of standard fabrication solution.

3・2・1 創製における酸化チタンナノ粒子の役割検討

創製における酸化チタンナノ粒子の寄与を明確にするために、まず標準溶液から酸化チタンナノ粒子を除いた 溶媒内において、波長 405 nm の集光レーザー走査を行った.結果、基板上での集光スポット二次元走査、液相 空間内でのビームウエスト三次元走査に関わらず、構造体の析出創製には至らなかった.なお、この酸化チタン ナノ粒子を除いた標準溶液において、硝酸銀水溶液の濃度を高く(硝酸銀水溶液 0.66 N,アンモニア水溶液 3.3 wt%)したところ、カバーガラス基板直下面においては、走査軌跡(走査速度 0.5 µm/sec、距離 50 µm)に沿った 析出物は確認された(図 9(a))が、三次元液相内での構造物創製はできなかった.

次に酸化チタンナノ粒子の代わりに、粒径がほぼ同等のシリカナノ粒子(日産化学工業株式会社製コロイダルシリカ,粒子径 10~20 nm)を用いて構造体創製を試みた結果を図 9(b)に示す.同様に、硝酸銀水溶液の濃度を高くしたときは、カバーガラス基板直下面に限り集光スポット軌跡に応じた析出物が確認された(図 9(b))が、三次元構造体を創製することはできなかった.このように、粒径 10~20 nm スケールの液相内分散粒子の存在だけでは、提案手法で確認された三次元構造創製を実現できないことから、2・1 節で示した集光レーザー波長特性も併せて考慮すると、酸化チタンナノ粒子の光触媒反応が三次元構造創製に寄与していることを意味していると思われる.



Fig.9 Schematic and the results of lined structure on the surface of cover glass , (a) AgNO₃aq, NH₃aq (without TiO₂ nanoparticles), (b) AgNO₃aq, NH₃aq, SiO₂ nanoparticles (instead of TiO₂ nanoparticles).

3・2・2 創製における硝酸銀の役割検討

次に、標準溶液から硝酸銀を除いた溶液を用いて同様の集光レーザー走査実験を行った.結果,基板上での集 光スポット二次元走査,液相空間内でのビームウエスト三次元走査に関わらず,構造体の析出創製には至らなか った.3・1節の SEM-EDX の結果で構造体の表面は酸化チタンナノ粒子で覆われていたことから、酸化チタンナ ノ粒子の凝集には析出した金属が関係しているのではないかと考えた.そこで、金薄膜をコーティングしたカバ ーガラス基板上で同様にレーザーを円形に走査した(レーザー出力 15 mW,走査速度 2 µm/sec)ところ、図 10 のような線幅約 20 µm の酸化チタンナノ粒子からなる二次元円形構造体が創製された.また三次元走査も試みた が、基板から離れた構造体は得られなかった.このことから、酸化チタンナノ粒子の凝集は析出した金属にレー ザーが照射された際に何らかの影響で起きていると考えられる.そこで、Agナノ粒子(株式会社新光化学製 蒸 発型 Agナノコロイド、粒子径 10 nm)と酸化チタンナノ粒子を分散させた溶液で創製実験を行った.Agナノ粒 子 0.0047 wt%、ナノチタニア 0.35 wt%、アンモニア水 9.3 wt%の溶液中で出力 4.5 mW の 405 nm レーザーをカバ ーガラス基板上から三次元走査したところ、図 11 のような三次元構造体が得られた.以上の結果より、酸化チタ ンナノ粒子の凝集には金属の存在が影響しており、基板表面から離れていても、液相空間内において金属ナノ粒 子が適切に供給されれば、酸化チタンナノ粒子の凝集が進むことが分かった.

[DOI: 10.1299/transjsme.15-00309]





Fig.10 Schematic and the result of circle structure on the Au coat and circle structure consist of only TiO_2 .

Fig.11 The result of three dimensional scanning beam waist in the solution which consist of NH_3aq , Ag nanoparticles and TiO_2 nanoparticles.

3・3 創製メカニズムの考察

以上の実験結果から創製メカニズムの考察を行った. 2·1節, 3·1節, 3·2節で見出された知見をまとめると以下の通りとなる.

- ① 酸化チタンナノ粒子が分散された硝酸銀とアンモニアからなる混合水溶液に 405 nm の集光レーザーを照射 したところ、線幅数 µm の三次元構造体が得られた.
- ② 構造体は全体的に酸化チタンと銀から構成され、構造体表面は主に酸化チタンナノ粒子で覆われていた.
- ③ 酸化チタンナノ粒子なしで創製実験を行った結果,銀の二次元構造体を得られたが、三次元構造体は得られなかった。
- ④ 酸化チタンナノ粒子の代わりに同じ粒径のコロイダルシリカを分散させて創製実験を行ったところ,銀とコロイダルシリカからなる二次元構造体は得られたが、三次元構造体は得られなかった.
- ⑤ 硝酸銀を抜いた溶液で創製実験を行ったところ構造体は得られなかった.金薄膜でコーティングした基板上でレーザーを照射したところ表面上に酸化チタンからなる二次元構造体が得られたが、三次元構造体は得られなかった.
- ⑥ Ag ナノ粒子と酸化チタンナノ粒子を分散させたアンモニア水溶液で創製実験を行ったところ、Ag ナノ粒子 と酸化チタンナノ粒子からなると思われる三次元構造体を得ることができた。

①の波長依存性,および③,④の結果から,構造体創製には光触媒ナノ粒子の光触媒反応による銀イオンの還 元が必要であることがわかる.また⑤,⑥の結果より,光触媒ナノ粒子の凝集と三次元構造体創製には金属の存 在が寄与していると考えられる.以上の考察と②を併せて考えると,提案手法の加工メカニズムは,以下の二つ の物理プロセスの融合により実現されていることが推定される(図 12).

- (A) 酸化チタンナノ粒子の光触媒反応によるビームウエスト近傍の銀析出
- (B) 析出した銀へのレーザー照射の際に生じた熱による酸化チタンナノ粒子の凝集

ここでは構造創製に対する金属の存在意義として、析出金属に集光レーザーが照射されることで発生した熱が酸化チタンナノ粒子の凝集を促進している可能性を考えた.これにより、②のように表面が酸化チタンナノ粒子で覆われているような構造体組成となる.さらに、構造体の線幅がビームウエスト径(約200 nm)に対して十倍以上大きくなる理由の説明も可能にはなるが、本推定加工メカニズムの明確な検証のためには、熱により本実験で使用している溶媒内の酸化チタンナノ粒子分散雰囲気が局所的に破壊されて凝集が生じるプロセスについて今後更なる詳細な調査が必要である.



Fig.12 An estimate of physics mechanism of fabrication.

4. 構造体創製特性の検討実験

提案手法の基本的な加工特性および構造創製自由度を検証するため, PC 制御による液相内ビームウエスト自動 三次元走査が可能な実験装置を構築して実験的検討を行った.

4·1 実験装置

図 13 は構築した実験装置の模式図である. レーザー光源としては前述の基礎実験でも使用した波長 405 nm の レーザーダイオード (Omicron 製 LDM405.55CW, 出力 55 mW, ノイズ 0.8% RMS 以下)を用いた. レーザー光源 から出射したレーザービームは、スペイシャルフィルターとコリメートレンズを介して水浸型対物レンズ (オリ ンパス製 UPLSAPO60XW, NA1.20, WD0.28 mm) に入射し、カバーガラスで挟まれたセル内の液相に集光照射さ れる. この液相保持セルを三軸自動ステージ (Thorlab 製 Axis NanoMax with Stepper Motors, MAX343, ストロー ク4 mm x4 mm x4 mm, 最小ステップ幅 60 nm) により位置制御することで、液相空間内において集光レーザー ウエストを相対的に三次元走査可能な構成となっている (堀田他, 2014). なお、集光ビーム生成用対物レンズは、 チューブレンズと組み合わせ無限遠補正型光学系を構成することで、観察用対物レンズとしても併用させ、イン プロセス顕微拡大観察 (66 倍, 640 pixels x 480 pixels、単純ピクセル分解能 110 nm)を実現している.



Fig.13 Schematic of experimental system for microfabrication.

4·2 基本加工特性

提案手法の基本的な加工特性として、加工線幅に着目し、前節で開発したビームウエスト自動走査実験装置を 用いて実験的に特性解析を行った、具体的にはレーザー出力および集光ビーム走査速度が、加工線幅に及ぼす影 響を調べた.まず,集光ビームを走査せず溶液内基板上に静止させた状態で,一定時間露光して析出した構造体 の線幅(直径)を測定した.図14に、レーザー出力を7mWにした時の測定結果を示す.構造体の直径は露光時 間ごとに増加傾向にあり、得られたデータから近似曲線を算出したところ、直径は露光時間の約1/3 乗に比例し ていることがわかった.構造体の直径は体積の1/3 乗に比例していることから、構造体の体積と露光時間はほぼ 比例関係にあると考えられる.図15は、露光時間を5秒と10秒に固定してレーザー出力ごとの構造体の直径を 測定したものである. それぞれの露光時間において、構造体の直径はレーザー出力に対して増加するが、レーザ 一出力と露光時間の積からなる総露光量が等しいとおおよそ等しい加工線幅となることがわかった.



Fig.14 Relation of diameter of deposit and exposure time (laser power: 7 mW).

Fig.15 Correlation of diameter of deposit and laser power. At the equal point of diameter, total energy is same because total energy is the product of laser power and exposure time.

16

次に、溶液内基板上でビームウエストを走査し、析出構造体線幅の走査速度依存性を調べた.直線構造体の線 幅は、図16に示すように走査速度の増加に伴い減少する.測定結果に対して近似曲線を算出したところ、線幅は 走査速度の約-1/2 乗に比例していることがわかった.これは、図 17 に示すように、単位時間当たりの露光量が 一定のときに、単位時間当たりに創製される構造体の体積が等しくなっていることを意味しており、これより、 ビームウエスト走査時においても、基本的に析出構造体の体積は、総露光量に比例していることがわかった. な お今回の実験において走査速度をさらに大きくしていくと連続的な構造体とならず断続的になる現象や、レーザ 一出力をさらに大きくしていくと構造体析出中に気泡が発生し、加工に支障をきたす現象が確認されるなどの問 題点が存在することから、今後、提案手法において安定的にかつ高速に創製可能な最小加工線幅については、理 論・実験の両面からの検討が必要であるが、上述で解明した基本特性より、レーザー出力と走査速度の相関性が 見出されたことから、これらのパラメータの調整により、加工線幅を数 µm から数十 µm の範囲で調整できるこ とがわかった.



Fig.16 Relation of fabrication of line width and scanning speed (laser power: 7 mW).



Fig.17 Correlation of scanning speed and diameter. It is derived by the relation between volume fabricated per unit time, diameter and scanning speed.

4・3 構造創製自由度の検討実験

4・3・1 二次元自由形状の創製

4・1節で構築したビームウエスト自動走査実験装置により,提案手法の創製自由度について実験的に検討を行った.まず,二次元面内の形状創製自由度の検討として,図18左に示したような極方程式で記述される花弁状形状の創製を試みた.図18右は,自動加工結果例(レーザー出力1.8mW,走査速度2µm/sec,加工時間約7分)であり,設計通りの二次元自由形状創製が確認された.



Fig.18 The rout of scanning beam waist on the substrate of solution and optical microscopic image of two dimensional structure fabricated using automatic micro control of three-axis stage.

4・3・2 三次元格子構造の創製

三次元構造創製自由度の検討として,図19左上に示すような立体的に格子が積み重なった比較的複雑な三次元 構造の創製を試みた.図19(a)~(c)は、自動加工結果例(レーザー出力1.8 mW, 走査速度2 μm/sec,加工時間約 11分)を示しており、図(a),(b),(c)はそれぞれ、加工終了後、光学顕微鏡において、焦平面をずらしながら観察 したものであり、これより立体形状の各層が三次元的に構成されていることを確認することができる.以上より、 提案手法で、線幅数μmのワイヤーフレームで構成される数10 μm立方サイズの三次元形状を創製可能であるこ とが分かった.



Fig.19 The schematic of three dimensional lattice structure and the results observed at each focal plane with optical microscopic, (a) top, (b) middle, (c) bottom.

5. 結 言

本研究では光触媒ナノ粒子,集光レーザー,金属イオン水溶液を利用した新たな三次元微細構造創製法を提案 した.まず,提案手法の基礎的可能性の検証として酸化チタンナノ粒子の光吸収スペクトルに基づき,適切な光 源波長について実験的に検討を行い,酸化チタンナノ粒子の吸収端付近の波長 405 nm を用いることで提案コン セプトの集光スポットのみの金属銀還元析出ができることがわかった.

SEM-EDX による析出構造体の組成調査,および SEM による析出構造体表面性状の高倍率観察から,集光スポット走査軌跡に生成される構造体が銀と酸化チタンから構成され,かつ構造体表面は酸化チタンナノ粒子で覆われていることが明らかにした.以上の実験的知見および,創製溶液の構成を変えた複数の実験から,本手法の創製における物理メカニズムの推定を行い,提案加工プロセスは,酸化チタンナノ粒子の光触媒反応による銀イオン還元と還元析出された金属銀へのレーザー照射の際に生じた熱による酸化チタンナノ粒子の凝集,この二つの物理プロセスが同時に進行している可能性を示唆した.

最後に、インプロセス観察機能を実装した集光ビームスポットの液相内三次元自動走査装置を開発し、提案手 法の構造創製基本特性を調査すると同時に、構造創製自由度について実験的に検討を行い、自由曲線形状や複数 層に亘る三次元構造の創製能を有していることを示した.

今後,酸化チタンの結晶構造の違いが創製特性に与える影響をはじめ適用可能な金属イオン種について理論・ 実験両面からの検討を行うとともに,安定した気相への構造物取り出し方法を検討し,創製構造体の力学的特性, 電気的特性を調査する予定である.提案手法の特徴としては,酸化チタン光触媒が有する内部光電効果を介する ことで低出力の CW レーザーと単純な集光スポット走査光学系を用いて,金属イオン還元析出型の付加製造を実 現できることである.また,本手法創製構造物を焼成することで,高誘電率媒質である酸化チタンのみの構造や, 金属コート構造が得られることが実験的に確認されており(Yoshigoe, et al., 2014),今後,テラへルツ波制御デバ イス等の具体的な応用展開を目指したい.

謝 辞

本研究遂行にあたり,実験用光触媒サンプルをご提供下さった黒田靖氏(昭和電工セラミックス株式会社),貴 重な議論をいただいた三宅幸一氏(株式会社レクザム)に深く感謝の意を表します.また,本論文の基礎を築い ていただいた本研究室卒業生の麻生匡氏,奥野将樹氏に感謝致します.なお,本研究の一部は文部科学省科学研 究費補助金基盤研究(B)20360062,同基盤研究(A)23246028,同挑戦的萌芽研究 2530018 の支援を受けたことを記 して御礼申し上げます.

文 献

- Anpo, M., Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, Pure and Applied Chemistry, Vol.72, Issue 9 (2000), pp.1878-1792.
- Ashiba, H., Kometani, R., Warisawa, S. and Ishihara, S., Nanomechanical tuning forks fabricated using focused-ion-beam chemical vapor deposition, Journal of Vacuum Science and Technology B 30 (2012), 06FD03.

麻生匡,奥野将樹,高橋哲,高増潔,光触媒励起を用いた金属微小構造創製に関する基礎的研究(第3報)-三 次元構造創製装置の開発-,2006年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (2006), pp.1193-1194.

Chaste, J., Eichler, A., Moser, J., Ceballos, G., Rurali, R. and Bachtold, A., A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution, Nature Nanotechnolgy, Vol.7 (2012), pp.301-304.

Chou, S.Y., Krauss, P.R. and Renstrom, P.J., Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, Applied Physics Letters, Vol.67 (1995), pp.3114-3116.

Fujishima, A. and Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature, Vol.238 (1972), pp.37-38.

Herrmann, J., Disdier, J. and Pichat, P., Photocatalytic deposition of silver on powder titania, Consequences for the Recovery of Silver, Journal of Catalysis, Vol.113 (1988), pp.72-81.

樋口俊郎編,マイクロマシン技術総覧,産業技術サービスセンター(2003).

- 堀田陽亮,吉越久倫,高橋哲,高増潔,レーザー集光点近傍の光触媒反応を用いた3次元微細構造創製に関する 研究,2014年度日本機械学会第10回生産加工・工作機械部門講演会講演論文集(2014), pp.127-128.
- Ishii, H., Juodkazis, S., Matsuo, S. and Misawa, H., Photoelectrochemical fabrication of submicrometer platinum pattern on titanium dioxide single crystal surface, Chemistry, Letters, Vol.7 (1998), pp.655-656.
- Iwata, F., Kaji, M., Suzuki, A., Ito, S. and Nakao, H., Local electrophoresis deposition of nanomaterials assisted by a laser trapping technique, Nanotechnology, Vol.20 (2009), 235303.
- Koyano, T. and Kunieda, M., Micro electrochemical machining using electrostatic induction feeding method, CIRP Annals, Vol.62, No.1 (2013), pp.175-178.
- Maruo, S., Nakamura, O. and Kawata, S, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. Optics Letters Vol.22, No.2 (1997), pp.132–134.
- Masuzawa, T., State of the art of micromachining. Annals of CIRP, Vol.49, No.2 (2000), pp. 473-488.
- Matsui, S. and Ochiai, Y., Focused ion beam applications to solid state devices, Nanotechnology, Vol.7 (1996), p.247.
- Nishio, M., Moronuki, N. and Abasaki, M., Fabrication of patterned Ag and Au inverse opal structures through repeated self-assembly of fine particles, International Journal of Automation Technology, Vol.8, No.5 (2014), pp.755-760.
- Ohko, Y., Tatsuma, T., Fujii, T., Naoi, K., Niwa, C., Kubota, Y. and Fujishima, A., Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles, Nature Materials, Vol.2 (2003), pp.29-31.
- Ohmori, H. and Nakagawa, T., Mirror surface grinding of silicon wafers with electrolytic in-process dressing, Annals of the CIRP, Vol.39, No.1 (1990), pp.329-332.
- 奥野将樹,麻生匡,高橋哲,高増潔,光触媒励起を用いた金属微小構造創成に関する基礎的研究(第2報) —サ ブマイクロメートル周期構造の創成—,2005 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集 (2005), pp.941-942.
- Ostman, T.K. and Nagatsuma, T., A review on terahertz communications research, Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Vol. 32, Issue 2 (2011), pp.143-171.
- Petersen, K.E., Silicon as a mechanical material, Proceedings of the IEEE, Vol.70 (1982), p.420.
- Puippe, J.Cl., Acosta, R.E. and Gutfeld, R.J.von, Investigation of laser-enhanced electroplating mechanisms, J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.128, No.12 (1981), pp.2539-2545.
- Ramakrishna, S.A., Physics of Negative Refractive Index Materials, Institute of Physics Publishing, Reports on Progress in Physics, Vol.68 (2005), pp.449-521.
- Ricciardi, G, Cantello, M., Mariotti, F., Castelli, P. and Giacosa, P., Micromachining with eximer laser, Annals of the CIRP, Vol.47, No.1 (1998), pp.145-149.
- Takeuchi, Y., Sawada, K. and Sata, T., Ultraprecision 3D micromachining of glass, Annals of the CIRP, Vol.45, No.1 (1996), pp.401-404.
- Tanaka, T., Ishikawa, A. and Kawata, S., Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure, Applied Physics Letters, Vol.88 (2006), 081107.
- Yoshigoe, H., Kadoya, S., Takahashi, S. and Takamasu, K., Fabrication and composition control of three-dimensional dielectric metal microstructure using photocatalyst nanoparticles, International Journal of Automation Technology, Vol.8, No.4 (2014), pp.523-529.

References

- Anpo, M., Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, Pure and Applied Chemistry, Vol.72, Issue 9 (2000), pp.1878-1792.
- Ashiba, H., Kometani, R., Warisawa, S. and Ishihara, S., Nanomechanical tuning forks fabricated using focused-ion-beam chemical vapor deposition, Journal of Vacuum Science and Technology B 30 (2012), 06FD03.

- Asou, T., Okuno, M., Takahashi, S. and Takamasu, K., Fundamental study on metal micromachining technique by photocatalysis (3rd report) – Fabrication of submicrometer periodic structure-, Proceedings of the Japan Society for Precision Engineering Spring Annual Meeting (2006), pp.1193-1194 (in Japanese).
- Chaste, J., Eichler, A., Moser, J., Ceballos, G., Rurali, R. and Bachtold, A., A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution, Nature Nanotechnology, Vol.7 (2012), pp.301-304.
- Chou, S.Y., Krauss, P.R. and Renstrom, P.J., Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, Applied Physics Letters, Vol.67 (1995), pp.3114-3116.
- Fujishima, A. and Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature, Vol.238 (1972), pp.37-38.
- Herrmann, J., Disdier, J. and Pichat, P., photocatalytic deposition of silver on powder titania, Consequences for the Recovery of Silver, Journal of Catalysis, Vol.113 (1988), pp.72-81.
- Higuchi, T. ed. Micromachining Technology Pandect, Industrial science and technology center, (2003) (in Japanese).
- Horita, Y., Yoshigoe, H., Takahashi, S. and Takamasu, K., Research on three-dimensional microfabrication using photocatalyst reaction at the vicinity of beam waist, Proc. of The 10th Manufacturing & Machine Tool Conference (2014), pp.127-128 (in Japanese).
- Ishii, H., Juodkazis, S., Matsuo, S. and Misawa, H., Photoelectrochemical fabrication of submicrometer platinum pattern on titanium dioxide single crystal surface, Chemistry, Letters, Vol.7 (1998), pp.655-656.
- Iwata, F., Kaji, M., Suzuki, A., Ito, S. and Nakao, H., Local electrophoresis deposition of nanomaterials assisted by a laser trapping technique, Nanotechnology, Vol.20 (2009), 235303.
- Koyano, T. and Kunieda, M., Micro electrochemical machining using electrostatic induction feeding method, CIRP Annals, Vol.62, No.1 (2013), pp.175-178.
- Maruo, S., Nakamura, O. and Kawata, S, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. Optics Letters Vol.22, No.2 (1997), pp.132-134.
- Masuzawa, T., State of the art of micromachining. Annals of CIRP, Vol.49, No.2 (2000), pp. 473-488.
- Matsui, S. and Ochiai, Y., Focused ion beam applications to solid state devices, Nanotechnology, Vol.7 (1996), p.247.
- Nishio, M., Moronuki, N. and Abasaki, M., Fabrication of patterned Ag and Au inverse opal structures through repeated self-assembly of fine particles, International Journal of Automation Technology, Vol.8, No.5 (2014), pp.755-760.
- Ohko, Y., Tatsuma, T., Fujii, T., Naoi, K., Niwa, C., Kubota, Y. and Fujishima, A., Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles, Nature Materials, Vol.2 (2003), pp.29-31.
- Ohmori, H. and Nakagawa, T., Mirror surface grinding of silicon wafers with electrolytic in-process dressing, Annals of the CIRP, Vol.39, No.1 (1990), pp.329-332.
- Okuno, M., Asou, T., Takahashi, S. and Takamasu, K., Fundamental study on metal micromachining technique by photocatalysis (2nd eport) – fabrication of submicrometer periodic structure-, Proceedings of the Japan Society for Precision Engineering Autumn Annual Meeting (2005), pp.941-942 (in Japanese).
- Ostman, T.K. and Nagatsuma, T., A review on terahertz communications research, Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Vol. 32, Issue 2 (2011), pp.143-171.
- Petersen, K.E., Silicon as a mechanical material, Proceedings of the IEEE, Vol.70 (1982), p.420.
- Puippe, J.Cl., Acosta, R.E. and Gutfeld, R.J.von, Investigation of laser-enhanced electroplating mechanisms, J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.128, No.12 (1981), pp.2539-2545.
- Ramakrishna, S.A., Physics of Negative Refractive Index Materials, Institute of Physics Publishing, Reports on Progress in Physics, Vol.68 (2005), pp.449-521.
- Ricciardi, G, Cantello, M., Mariotti, F., Castelli, P. and Giacosa, P., Micromachining with eximer laser, Annals of the CIRP, Vol.47, No.1 (1998), pp.145-149.
- Takeuchi, Y., Sawada, K. and Sata, T., Ultraprecision 3D micromachining of glass, Annals of the CIRP, Vol.45, No.1 (1996), pp.401-404.

- Tanaka, T., Ishikawa, A. and Kawata, S., Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure, Applied Physics Letters, Vol.88 (2006), 081107.
- Yoshigoe, H., Kadoya, S., Takahashi, S. and Takamasu, K., Fabrication and composition control of three-dimensional dielectric metal microstructure using photocatalyst nanoparticles, International Journal of Automation Technology, Vol.8, No.4 (2014), pp.523-529.

