

近赤外レーザー光の放射圧により促進される局所光重合反応

○伊都将司¹⁾、杉山貴志¹⁾、問谷直希¹⁾、宮坂 博¹⁾、
田中嘉人²⁾、吉川裕之²⁾、増原 宏²⁾

¹⁾ 大阪大学大学院基礎工学研究科・極限量子科学研究センター

²⁾ 大阪大学大学院工学研究科

【序】

光硬化性樹脂の局所光重合反応を用いたマイクロ光造形は、次世代マイクロデバイス作製のための有力な3次元微細構造作製法として近年研究が盛んである。サブミクロンスケールで微細構造を作製するためには、光照射により生成する反応中間体の拡散を抑え、余剰成長を抑制する必要がある。そこで我々は、近赤外レーザー光を集光することで発生する光放射圧（光圧）による反応中間体の拡散制御法を提案し、アクリルモノマーの局所光重合反応に光放射圧を作用させ、その効果を検討した。

【実験、結果と考察】

1) 放射圧下における局所光重合反応

ナノ秒紫外レーザー（波長 355 nm、繰返し 10 kHz）を重合用励起光源、連続発振近赤外レーザー（波長 1064 nm）を光放射圧発生用光源として用いた。紫外レーザー光により局所光重合反応を光硬化性樹脂中に誘起し、放射圧を作用させた場合及び放射圧を作用させない場合に関して、硬化物の形状、サイズを走査型電子顕微鏡により評価した。図1は光硬化性樹脂（KC1156A、JSR 株式会社）をスポット硬化させた場合の結果であり、紫外レーザー光のみを樹脂に照射した場合に比べて、近赤外レーザー光を同時に照射した場合では、紫外レーザー光照射のみでは硬化が起こらないほど弱い紫外光強度でも光硬化が起ることが確認された。この効果は、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）等他のアクリルモノマーにおいても確認された。またこの硬化反応は高い空間選択性をもつことが分かった。図2に示すように、紫外光のみを重合閾値程度の強度で照射し作製したマイクロ構造（図2右）と、2ビーム照射時の重合閾値程度の紫外光強度で作製したマイクロ構造（図2中）を比べると、二本のビームを用いることでより高精度の3次元構造が作製できることが確かめられた。

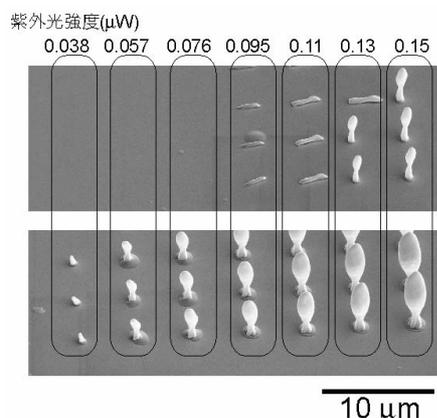


図1 紫外光のみスポット照射した場合と、紫外光、近赤外光共に照射し硬化させた場合の樹脂形状の比較。

この効果は、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）等他のアクリルモノマーにおいても確認された。またこの硬化反応は高い空間選択性をもつことが分かった。図2に示すように、紫外光のみを重合閾値程度の強度で照射し作製したマイクロ構造（図2右）と、2ビーム照射時の重合閾値程度の紫外光強度で作製したマイクロ構造（図2中）を比べると、二本のビームを用いることでより高精度の3次元構造が作製できることが確かめられた。

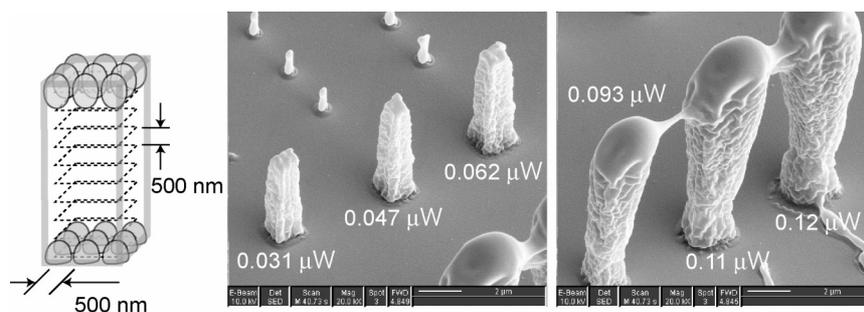


図2 柱状のマイクロ構造を紫外光のみで造形した場合と、光圧を作用させて造形した場合の比較。紫外光強度はそれぞれ図中に示す。

2) FCSによる局所温度の見積と光硬化反応の温度効果

C-H, O-H, N-H等の伸縮振動のオーバートーンにより有機化合物は近赤外光を僅かに吸収し、近赤外光照射の結果、光圧の発生と共に集光位置付近の樹脂温度が上昇する。この温度上昇の影響を詳細に検討するため、蛍光相関分光を用いた溶液の局所温度測定法を開発した。蛍光相関分光測定により得られた相関関数を(1)式でフィッティングすることで、蛍光分子が観測領域内に存在する平均時間(平均滞在時間) τ_D が求められる。

$$G(\tau) = 1 + \frac{1}{N} \left(1 + \frac{p}{1-p} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_T}\right) \right) \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D} \right)^{-1} \left(1 + \frac{\tau}{w^2 \tau_D} \right)^{-1/2} \quad (1)$$

ここで、 N は観測領域内の平均分子数、 p は三重項の寄与の割合、 τ_T は三重項寿命、 $w (= w_z/w_{xy})$ は円筒で近似した観測領域の半径 w_{xy} と高さ w_z の比である。平均滞在時間と並進拡散定数との関係式(2)と、ストークス-アインシュタインの式(3)から温度と平均滞在時間に関する簡単な関係式(4)が得られ、(k :ボルツマン定数、 T :ケルビン温度、 $\eta(T)$:溶液の粘度、 a :蛍光分子のストークス半径) $T/\eta(T)$ は粘度計により測定可能であるため、蛍光分子のストークス半径が測定条件下の温度範囲(室温+10 K程度)で変化しないと仮定すると、FCSにより得られた τ_D から直接観測領域内の温度が求められる。

$$\tau_D = \frac{w^2}{4D} \quad (2)$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta(T)a} \quad (3)$$

$$\frac{\alpha}{\tau_D} = \frac{T}{\eta(T)} \quad \left(\alpha = \frac{6\pi a w_{xy}^2}{4k} \right) \quad (4)$$

TMPTAの場合の温度上昇係数をFCS測定から見積もると30 K/W程度であった(図3)。従って、実際の実験条件(近赤外光強度:数十~300 mW程度)では、数K~10 K程度温度が上昇する。温度を室温から数K程度上昇させTMPTAをスポット硬化させた場合(図4下)、室温の場合(図4上)に比べ硬化体積が小さくなった。これは近赤外光と紫外光を同時に同一点に集光した場合と逆の効果であり、これらのことから近赤外光照射による樹脂の温度上昇ではなく、放射圧の効果により高効率局所光重合が達成されると結論づけられた。

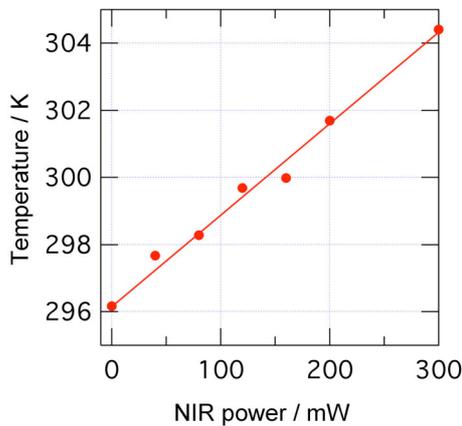


図3 近赤外レーザー光照射に伴うTMPTAの温度変化。

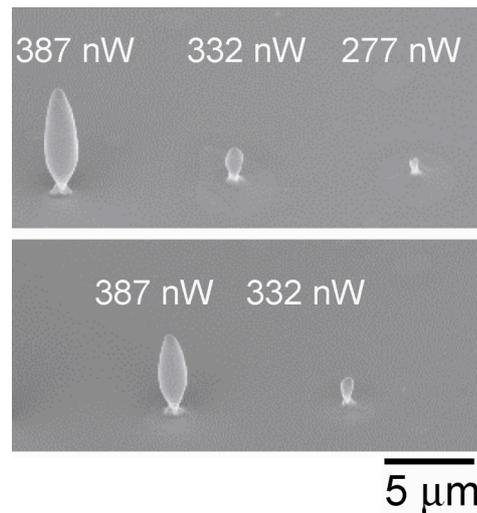


図4 スポット硬化させたTMPTAの走査型電子顕微鏡像。