フェムト秒レーザーによる3次元造形と 無電解めっきによる金属化マイクロマシンの作製*

Production of Metalized Micromachines by the Combination of Femtosecond-laser Three-dimensional Microfabrication and Electroless Plating

丸尾昭二**
Shoji MARUO

Key words two-photon microfabrication, electroless plating, micromachine

1. はじめに

近年、立体モデルを自在に作製できる3Dプリンティング技術が注目を集めている。なかでも、フェムト秒レーザーを用いる2光子マイクロ光造形法は、光硬化性樹脂を用いて100 nmをしのぐ加工線幅で任意の3次元マイクロ樹脂構造体を作製できる¹⁾²⁾。この技術には、従来のリソグラフィやエッチングでは作製が困難な複雑かつハイアスペクト比の構造体を作製できるという特長がある。また、この加工装置は、フェムト秒レーザーと光学顕微鏡で構築できるため、従来の微細加工技術に比べて比較的簡易かつ廉価な設備で、複雑な3次元構造体を作製できる。よって、フォトリソ、マイクロマシン、ラボオンチップや医療など幅広い分野に応用されている³⁾⁴⁾。

しかしながら、2光子マイクロ光造形法によって作製される造形物は、アクリル系やエポキシ系の光硬化性樹脂で形成されているため、耐久性、耐薬品性、機械的強度、導電性などが十分でないため、用途が制限されるという課題があった。そこで、最近では、使用する光硬化性樹脂にナノ微粒子やナノチューブなどを混合したナノコンポジット樹脂が開発されている⁵⁾⁶⁾。これらのナノコンポジット材料を用いることで、磁場に応答する磁気駆動マイクロマシンや、機械的強度と導電性をもったマイクロ・ナノ部品を作製できる。

一方、われわれは、光硬化性樹脂で3次元マイクロ構造体を作製した後に、無電解めっきや熱処理などの後処理を行って、金属化したマイクロ部品やアモルファスカーボン製マイクロ部品を作製する研究を行っている^{7)~10)}。このように後処理技術を用いて造形物を機能化する方法は、ナノコンポジットを用いる方法と異なり、樹脂材料に混合物を混入しないため、2光子マイクロ光造形法がもつ高い加工分解能を維持したまま、高精度な3次元マイクロ機能構造体を作製できるという利点がある。また、ナノコンポジ

ットでは、光硬化性樹脂に混合できるナノ微粒子などの濃度に限界があるが、めっきなどの後処理工程を利用する方法では、皮膜の種類や厚みなど選択の自由度が高いため、さまざまな機能性部品を創製できる。

本稿では、まず、われわれが開発してきた光駆動マイクロマシンについて述べ、無電解めっきと組み合わせることで、光駆動マイクロマシンを金属化する手法について述べる。この金属化マイクロマシンは、従来の樹脂製マイクロマシンに比べて駆動効率を2桁以上向上させることができる。また、最後に、光駆動と同様に遠隔駆動が可能な磁気駆動マイクロマシンについても紹介する。

2. 2光子マイクロ光造形による 光駆動マイクロマシンの開発

図1に、2光子マイクロ光造形法の原理を示す。この方法では、従来の光造形法で用いられる紫外光による1光子吸収ではなく、紫外光の2倍の波長をもつ近赤外フェムト秒パルスレーザー光による2光子吸収によって樹脂を硬化させる。硬化形状は、光軸方向に長軸をもつ円体（ボクセルと呼ぶ）となり、2光子吸収の発生確率が光強度の2乗に比例するという特性から、その大きさは集光スポットよりも小さくなる（図1(a)）²⁾。したがって、レーザー光を樹脂の内部で3次元走査することにより、光の回折限界を超える加工分解能で3次元微小構造体を作製できる（図1(b)）。

図2(a)は、毛髪の上に作製したウサギモデルである。このように曲面基板上にも付加加工できる。また、図2(b)は、光硬化性樹脂の内部でレーザー光を走査して一体成形したマイクロタービンである¹¹⁾。このようなマイクロ機械部品も、従来のリソグラフィを基礎とするマイクロマシニングとは異なり、容易に一括作製することができる¹²⁾。

3. 光制御ラボオンチップの提案・開発

現在、2光子マイクロ光造形法の研究開発が世界中で活発に行われており、フォトリソや医療など幅広い分野へ

*原稿受付 平成27年6月9日

**横浜国立大学工学研究院（横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5）

図1 2光子マイクロ光造形法による3次元造形 (a) 集光レーザーによる樹脂の硬化 (b) レーザー走査による樹脂中での3次元造形

図3 光駆動マイクロポンプ (a) ロープ型マイクロポンプ (b) ディスク型マイクロポンプ

図2 2光子造形によって作製された3次元微小構造物 (a) 毛髪上のウサギモデル (b) 一括作製されたマイクロタービン

の応用が検討されている。なかでも、われわれは、2光子マイクロ光造形法によって光硬化性樹脂で作製したマイクロポンプやピンセットを流体回路に内蔵させて、試料や試薬を低減可能な高機能な「光制御ラボオンチップ」を提案・開発している¹⁶⁾。「光制御ラボオンチップ」とは、マイクロポンプなどの微小部品を、集束レーザー光を用いた光ピンセット技術によって遠隔駆動することで、流体制御や生体試料の分析などを行うラボオンチップである。これまでに、例えば、2つのロータを噛み合わせて液体を輸送するロープ型ポンプ(図3(a))を開発した。このポンプでは、レーザー光を時間分解して、2つのロータに交互に照射させて、同時に回転させている¹³⁾。また、図3(b)は、1つのディスクを回転させるだけで、液体や細胞を搬

送する粘性型ポンプである¹⁴⁾。流路をU字型にして、流路幅を最適化することで、ロータの回転による逆圧を低減し、一方向の流れを実現している。また、2枚のらせん状ブレードをもつ高速回転マイクロロータを開発し、このロータを2つ内蔵させたタンデム型マイクロポンプも提案・実証している¹⁵⁾。

4. 無電解めっきを用いた金属化マイクロマシンの開発

これまで紹介した光駆動マイクロマシンは、光ピンセットによって自由自在に遠隔駆動できるため、非常に高精度な位置決めと速度制御が可能であり、超微量な流体制御や超精密な細胞操作が可能なマイクロツールとして非常に有用である。しかしながら、これらのマイクロマシンを駆動するには、数100 mW以上の高出力レーザーが必要であり、多数の素子を同時に協調動作させる場合には、さらに高出力なレーザーが不可欠となる。このため、装置が高額で大型となり、低コスト化が強く求められるラボオンチップへの応用の大きな障害となっていた。

そこで近年、われわれは、2光子マイクロ光造形によって作製した透明な樹脂製マイクロマシンに無電解銅めっきを施して、金属化したマイクロマシンを開発している^{7)~9)}。金属化マイクロマシンを用いることで、レーザー光による駆動効率を大幅に向上させることができる。図4は、光ピンセットによってポリマー微粒子と金属化微粒子

図4 光ピンセットによるポリマーおよび金属化微粒子の駆動原理 (a) 捕捉力によるポリマー微粒子の駆動 (b) 反発力による金属化微粒子の駆動

を遠隔操作する駆動原理の模式図である。図4 (a) に示すように、透明なポリマー微粒子では、集光したレーザー光が微粒子の内部を透過し、微粒子表面で反射、屈折する際に生じる光放射圧を積分すると、合力は焦点の方向に向かうため、微粒子を焦点に捕捉することができる。しかしながら、捕捉力は数10 pN程度と非常に小さい。一方、図4 (b) に示すように、無電解めっきによって金属皮膜を形成した微粒子では、集束レーザー光がすべて反射されるため大きな反発力を微粒子に与えることができる。このため駆動力が大幅に増強される。ただし、反発力であるため微粒子の位置決め精度や速度制御の自由度が低下するという課題がある。しかしながら、これらの課題は、2光子マイクロ光造形法によって高精度なマイクロ部品を作製し、レーザー走査の軌道を精密に制御することで解決することが可能となる。

図5に、金属化マイクロロータに無電解銅めっきを施す工程を示す⁷⁾。まず、2光子マイクロ光造形法によって、アクリレート系光硬化性樹脂を用いて、ガラス基板上にマイクロロータを造形する。この際、ロータ全体をめっきするために、ロータ部はアンカーによって支持した状態で造形する。次に、マイクロロータにエチレンジアミン溶液を作用させる。このとき、マイクロロータの表面に存在するアクリル基がエチレンジアミンとマイケル付加反応を起こして、マイクロロータの表面に一級遊離アミンが形成される。次に、このガラス基板を純水で洗浄した後、塩化パ

図5 マイクロロータの無電解銅めっき工程

図6 十字形マイクロロータの作製と駆動 (a) アンカー付き十字形マイクロロータのSEM像 (b) アンカー除去後の十字形マイクロロータの光学像

ラジウム溶液に浸し、触媒となるパラジウムイオンをマイクロロータに付与する。その後、純水で基板を再度洗浄し、ホルムアルデヒドが混入された硫酸銅水溶液をマイクロロータに滴下し、銅の還元反応を行う。ホルムアルデヒドは、銅イオンの還元剤として使用し、銅を析出させる役割がある。最後に、アンカー部をフェムト秒レーザーによるレーザーアブレーションによって除去し、回転可能なロータを作製する。

図6に、金属化マイクロロータの試作例を示す。図6 (a), (b) は、無電解銅めっきを施したマイクロロータの電子顕微鏡 (SEM) 像と光学像である。実際に、数 mW の出力の He-Ne レーザーを円形走査させながら、羽根部に反発力を与えて、ロータを液体中で回転させることに成功している。従来のポリマー製マイクロロータでは、数100 mW以上のレーザー出力が必要だったが、金属化することで飛躍的に駆動効率を向上させることに成功した⁸⁾。

また、最近では、アンカーによって支持することなく、樹脂中に一括作製したマイクロタービンに無電解めっきを行い、金属化マイクロタービンを作製することにも成功している¹¹⁾。今後、金属化マイクロマシンの形状を最適化することで、さらに高効率な光駆動マイクロマシンを創製できると考えている。

5. 無電解めっきによる磁性体マイクロマシンの開発

無電解めっきプロセスを応用すれば、マグネタイトなどの磁性体皮膜をポリマー製マイクロマシンに付与することも可能である。磁性体で皮膜すれば、これまでの光駆動ではなく、磁場による遠隔駆動が可能なマイクロマシンを作製できる。そこで、われわれは、先に述べた無電解めっき

図7 磁性体マイクロロータの作製例 (a) 樹脂製ロータ (b) 無電解めっきによってマグネタイトが被膜されたロータ

のプロセスと類似の方法で、アクリレート系樹脂に磁性体めっきを行う工程を確立した⁹⁾。本手法では、パラジウム触媒を付与した後に、硝酸鉄(Ⅲ)とジメチルアミンボラン(DMAB)からなるめっき溶液に基板を浸し、鉄(Ⅲ)イオンの還元と鉄(Ⅱ)イオンの酸化反応を同時に行う。DMABは鉄(Ⅲ)イオンの還元や触媒近傍の局所的pH上昇を促進させ、酸化鉄を析出させる役割がある。この反応により、樹脂製マイクロ部品をマグネタイト皮膜で覆うことができる。実験では、めっき工程のpH、イオン濃度、温度などを最適化することで、均一なマグネタイト皮膜を形成できる条件を決定した。

図7は、樹脂製マイクロロータおよび、本手法によって作製した磁性体マイクロロータのSEM像および光学像である。シャフトとロータが一体化された状態で作製されたロータの表面が、均一にマグネタイトで被膜されていることがわかる。最近では、アクリレート系樹脂とメタクリレート系樹脂の反応性の違いを利用して、アクリレート系樹脂のみに選択的に磁性体皮膜を形成することにも成功している⁹⁾¹⁷⁾。

6. お わ り に

最も高精細な3Dプリンティング技術として注目されている2光子マイクロ光造形法について紹介し、造形された3次元マイクロ構造体に無電解めっきを施すことで、金属化マイクロマシンを作製するプロセスについて述べた。本手法を用いることで、光硬化性樹脂製に比べて、優れた機械的強度や導電性を有する金属化マイクロ構造体を作製することが可能となった。本手法は、マイクロマシンのみならず、エレクトロニクスや実装技術などへの応用も期待できる。また、新奇な物性を有する電磁メタマテリアルやメカニカルメタマテリアルなどへの応用も広がるものと期待している。今後も、2光子マイクロ光造形法とさまざまな後処理プロセスを融合することで多彩な3次元マイクロ・ナノ機能デバイスが創製されるだろう。

参 考 文 献

- 1) S. Maruo, O. Nakamura and S. Kawata: Three-dimensional Microfabrication with Two-photon Absorbed Photopolymerization, *Opt. Lett.*, **22** (1997) 132.
- 2) S. Kawata, et al.: Finer Features for Functional Microdevices, *Nature*, **412** (2001) 697.
- 3) S. Maruo and J.T. Fourkas: Recent Progress in Multiphoton Microfabrication, *Lasers & Photonics Reviews*, **2** (2008) 100.
- 4) 丸尾昭二: レーザーマイクロ造形によるマイクロマシンの作製, *O plus E*, **37** (2015) 92.
- 5) J. Wang, et al.: Remote Manipulation of Micronanomachines Containing Magnetic Nanoparticles, *Optics Letters*, **34** (2009) 581.
- 6) S. Ushiba, et al.: 3D Microfabrication of Single-wall Carbon Nanotube/polymer Composites by Two-photon Polymerization Lithography, *Carbon*, **59**, 283 (2013).
- 7) T. Ikegami, et al.: Fabrication of Three-dimensional Metalized Movable Microstructures by the Combination of Two-photon Microfabrication and Electroless Plating, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 06FL17.
- 8) T. Ikegami, et al.: Development of Optically-driven Metallic Microrotors Using Two-photon Microfabrication, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, **8** (2013) 6.
- 9) S. Taniguchi: Selectively Magnetized Microstructures Produced by Two-photon Microfabrication and Electroless Plating, *Technical Digest of the 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP)*, (2015) 108.
- 10) Y. Daicho, et al.: Formation of Three-dimensional Carbon Microstructures via Two-photon Microfabrication and Microtransfer Molding, *Optical Materials Express*, **3** (2013) 875.
- 11) D. Tsubaki and S. Maruo: Fabrication of a High-precision Metalized Microturbine Using Two-photon Microfabrication and Electroless Copper Plating, *Proc. of the 15th International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia (IUMRS-ICA)*, (2014) D8-O28-011.
- 12) S. Maruo, K. Ikuta and H. Korogi: Force-controllable, Optically Driven Micromachines Fabricated by Single-step Two-photon Microstereolithography, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **12** (2003) 533.
- 13) S. Maruo and H. Inoue: Optically Driven Micropump Produced by Three-dimensional Two-photon Microfabrication, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 144101.
- 14) S. Maruo and H. Inoue: Optically Driven Viscous Micropump Using a Rotating Microdisk, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 084101.
- 15) S. Maruo, A. Takaura and Y. Saito: Optically Driven Micropump with a Twin Spiral Microrotor, *Optics Express*, **17** (2009) 18525.
- 16) 丸尾昭二: マイクロ流体制御のためのMEMS技術～光制御バイオチップの提案・開発～, *機械の研究*, **58** (2006) 735.
- 17) 谷口周平, 丸尾昭二: 2光子造形と選択的無電解めっきによる磁性体・ポリマー・ハイブリッド・マイクロ構造体の作製, *日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会講演予稿集*, (2015) 2A2-C07.

丸尾昭二

1997年大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。名古屋大学助手などを経て、2003年より横浜国立大学大学院工学研究科助教授。2014年から同大学院教授。専門は3次元マイクロ光造形・鋳型技術の開発と応用。