レーザー解説

マイクロマシン材料のレーザー化学加工

三澤 弘明*

(1996年4月26日 受理)

Laser-Induced Chemical Fabrication of Micromachine Materials

Hiroaki MISAWA*

(Received April 26, 1996)

Laser manipulation-microfabrication system consisting of a CW laser, a picosecond pulsed laser and an optical microscope was developed to assemble micrometer-sized structure in solution. Photopolymerization of reactive monomers induced at the focal spot of picosecond laser pulses ($\lambda = 355$ nm or 532 nm, FWHM = 30 ps, repetition rate = 10 Hz) was employed for connection of glass particles regularly aligned by laser trapping. Since photopolymerization was induced in the vicinity of a focal spot, any desired numbers of glass particles with arbitrary geometrical structure can be connected by repeating the manipulation and the photopolymerization procedures.

Key Words: Laser microfabrication technique, Laser trapping, Photopolymerization, Picosecond laser pulse

1. はじめに

マイクロマシン技術の確立は、顕微鏡や内視鏡を用いて行うマイクロサージェリーや人工臓器などの先端医療技術の更なる発展に必要不可欠であるといわれている。これは、医療が対象としている生体が、組織や細胞から構成されており、さらにそれらはオルガネラと呼ばれるサブマイクロメートルサイズの細胞内小器官からできているため、究極的な医療技術においては、それらを直接ハンドリングする手法の開発が必要

になるためである。

現在、マイクロマシンに関する研究は、シリコンなどの半導体微細加工技術を基軸とした研究が活発に進められている。しかし、半導体微細加工技術は薄膜形成とエッチングという二次元微細加工技術が基本であるため、立体的なマイクロマシンを作製することは本質的に難しい。さらに、医療分野への応用を考えると、半導体は生体適合性などの面からマイクロマシンの材料として最適なのか疑問が残る。また、半導体を用いたマイクロマシンの場合、主に電氣的な駆動制

* 徳島大学工学部機械工学科 (〒770 徳島市南常三島町 2-1)

* Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokushima (2-1 Minamijosanjima, Tokushima 770)

御が行われるものと考えられるが、配線から生ずる電磁ノイズは筋肉の収縮などを誘発する危険性もある。これらの問題を解決するためには、新しいマイクロマシン材料と、その加工技術を開発することが重要となる。

医療用マイクロマシン材料としては、すでに医療分野で広く利用されている高分子材料が適当であると考えられる。また、高分子材料を用いてマイクロマシンを作製する手法としては、光硬化性樹脂にレーザー光を照射し、樹脂を生成させて立体的な構造物を形成させる光造形法の応用が有望である。しかし、従来の光造形法は二次元加工法であり、立体的なマイクロマシンの加工を行うためには新しい三次元光造形法の開発が必要不可欠である。

本稿においては、我々が医療用マイクロマシン作製技術の開発を目指して行っているレーザー走査型マニピュレーション法と三次元光造形法を用いた微粒子の接着、連結、およびそれらの運動制御について紹介する。

2. 光造形法

現在、光造形法は生産開始前の製品の形状

チェックを行うためのプロトタイプの製作に広い産業分野で用いられている¹⁾。従来の光造形法は光硬化性樹脂の液体界面にレーザー光を照射し、界面に形成する樹脂を積層させ、立体的な構造物を作製する¹⁾。最近、この光造形法をマイクロマシン作製に応用し、微小構造物を作製する試みがなされている²⁻⁵⁾。しかし、上述したように、この樹脂形成は二次元的であり、加工分解能も $\sim 5\mu\text{m}$ 程度である⁴⁾。

3. レーザーマニピュレーション法の原理⁶⁻⁸⁾

物体によって光が屈折・反射すると放射圧と呼ばれる応力が物体に働くが、レーザーマニピュレーション法はこの放射圧を利用して微小物体を捕捉・操作する手法である。Fig. 1にレーザー光によって微粒子が捕捉されている様子を示す。図中の光線Aについて注目すると、レーザー光は屈折率の異なる微粒子に入射することにより屈折し、光の運動量が入射前後で変化する。さらに微粒子の中を通過した光は、微粒子から出射するときにもう一度屈折し、入射時と同様に運動量が変化する。変化した運動量は、保存則に従い微粒子に受け渡され、結果として微粒

Fig. 1 Principle of laser trapping.

子に放射圧(F_A)が発生する。微粒子の屈折率が周囲の媒質より高いときには、これらの力の和 F はレーザー光の焦点位置の方向を向き、その力が微粒子の熱運動を押さえ、重力などの外力と釣り合った位置で微粒子は捕捉される。レーザー光の焦点位置を移動すれば捕捉されている微粒子はそれに追従するため三次元的なレーザーマニピュレーションが可能である。我々は、この手法をさらに発展させ、捕捉レーザー光を高速に走査するレーザー走査型マニピュレーション法を開発した⁸⁾。これにより、単一微粒子のみならず複数の微粒子をレーザー光の走査パターン上に配列したり⁹⁾、また、微粒子を移動させたりすることも可能となった¹⁰⁾。

4. レーザー走査マニピュレーション・加工システムの構成¹¹⁾

Fig. 2 に本研究に用いた装置の構成を示した。微粒子を捕捉・操作するための CW Nd³⁺:YAG

レーザー (1064 nm) は、偏光ビームスプリッターにより二つに分けられ、それぞれに2枚のガルバノミラーで2軸方向に偏光した。これらのビームは再び偏光ビームスプリッターによって同軸にし、顕微鏡の対物レンズ (100×, NA=1.30) で試料に集光した。ガルバノミラーはコンピュータにより制御されており、集光スポットを試料の任意の位置に移動させたり、二次元的に走査させて、任意の図形を繰り返し描画することも可能である。また、加工用の Q-スイッチモードロック Nd³⁺:YAG レーザー (355 nm または 532 nm, パルス幅:30 ps, 繰り返し周波数:10 Hz) も捕捉用レーザー光と同軸で顕微鏡に導入して試料に照射した。微粒子のレーザーマニピュレーションや接着・連結の様子は CCD カメラと TV モニターを用いて観測した。

5. 二光子励起反応を利用した微粒子の接着

高分子材料により立体的なマイクロマシンを

Fig. 2 Block diagram of the multi-beam laser manipulation-fabrication system. PBS, polarizing beam splitter; GM, galvano mirrors; DM, dichroic mirror; OL, objective lens.

作製するためには従来の光造形法ではなく、光重合反応を空間選択的に誘起し、三次元的に樹脂形成を行う新しい光造形法の開発が必要となる。このような空間選択的な光重合反応を誘起する方法の一つとして、多光子励起反応の利用が考えられる。分子が一つの光子を吸収し反応が進行する一光子反応は、光照射した部分全ての空間において光化学反応が起きる可能性があるため、空間選択性を持たせることは難しい。しかし、分子が複数の光子を同時に吸収し反応が進行する多光子反応は、レーザー光強度の高い空間においてのみ分子が光を吸収するため、焦点付近において空間選択的に光反応を誘起することが可能になる¹²⁾。

我々は、このような視点からFig. 2に示した装置を用いて光重合開始剤の多光子励起によってレーザー捕捉した1個のガラス微粒子の特定の部位に選択的に高分子ゲルを生成させ、他のガラス微粒子との接着を試みた。試料としては、光重合開始剤である2,2'-ジエトキシ-1-フェニルエタノン (DEPE, 0.1mol/dm³)、反応性モノマーであるアクリル酸 (AA, 2.0mol/dm³)、架橋剤であるN,N'-メチレンビスアクリルアミド (MBA, 0.1mol/dm³)を含むエチレングリコール溶液に粒径 $\sim 4\mu\text{m}$ のガラス微粒子を分散したものをを用いた。まず、試料溶液中の2個のガラス微粒子を2本の捕捉用レーザー光 (200mW) で独立に操作し、接触させた後、532nmのピコ秒パルスレーザー光 (レーザー高強度:23J/cm²/pulse) を照射したところ約60秒後にはガラス微粒子を捕捉している2本のレーザー光を徐々に離しても微粒子は互いに離れることなく、微粒子が完全に接着したことが確認できた。次に2本の捕捉用レーザー光のうちの1本を接着した2個の微粒子の中心を結ぶように走査し、この2個の微粒子からなる構造物を1本の走査レーザー光のみで捕捉した。もう一方の捕捉用レーザー光を用いて別の微粒子を捕捉・操作し、この構造物に接触させ、先と同様にその界面付近に励起用ピコ秒パルスレーザーを照射し、3個の微粒子からなる構造物を作製した。同様な操作を繰り返し、Fig. 3に示した「L字型」の微粒子からなる構造物の作製に成功した¹³⁾。この接着は、ポリアクリル酸ゲル

Fig. 3 Assembling of glass beads in ethylene glycol by multi-photon excitation induced polymerization.

の生成によって生じたものと考えられるが、DEPEの吸収帯が532nm付近に全く存在しないことから、少なくとも二光子以上の光励起によってこの光重合反応が誘起されたものと考えられる。

一方、同様の方法により10分間ピコ秒パルスレーザー光をガラス微粒子の特定部位に照射したが、通常的光造形法にみられる樹脂の形成は観測できなかった。これは、DEPEの二光子吸収の吸収断面積が小さく、効率よく光重合反応を誘起できないためと考えられる。

6. 一光子励起反応を用いた三次元光造形法による微粒子の連結¹⁴⁾

前述した二光子励起の場合と同様に、Fig. 2に示した装置を用い、光重合開始剤の一光子励起によって三次元的に樹脂を形成させる試みを行った。試料としては、光重合開始剤として4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン (DHBP, 0.8mol/dm³)、反応性モノマーであるアクリル酸 (AA, 2.0mol/dm³)、架橋剤であるN,N'-メチレンビスアクリルアミド (MBA, 0.03mol/dm³)を含むエチレングリコール溶液に粒径 $\sim 4\mu\text{m}$ のガラス微粒子を分散したものをを用いた。また、市販の光硬化性樹脂であるノブコキュア800 (サンプロコ(株))に同様の粒径のガラス微粒子を分散させ

Fig. 4 Connecting of optically trapped glass beads by laser-induced direct-write polymerization.

た溶液も用いた。

Fig. 4にDHBPを含む溶液を用いた場合の結果を示した。まず、2個のガラス微粒子を2本の捕捉用レーザー光（300mW）によりそれぞれ捕捉した（Fig. 4(a)）。一方の微粒子の界面近傍に355nmのピコ秒パルスレーザー光（レーザー高強度:24J/cm²/pulse）を照射したところ、約10秒後に焦点付近からポリアクリル酸ゲルが形成するのが観測された（Fig. 4(b)）。さらに、レーザー

光の焦点位置をもう一方の微粒子の方向へ徐々に移動させることによりゲルを成長させ、それぞれのガラス微粒子をゲルによって連結させることに成功した（Fig. 4(c)）。ガラス微粒子を捕捉している2本のレーザー光を徐々に離しても微粒子と生成したゲルは分離することはなかった。粒径～4μmのガラス微粒子は、用いた試料溶液中で300mWの捕捉用レーザー光により、光軸と垂直方向に190ピコニュートン（pN）の捕捉力によって捕捉されることが別の実験によって確認されている。従って、このガラス微粒子とポリアクリル酸ゲルとの接着力は380pN以上であることが示された。

ポリアクリル酸ゲルの生成初期過程においては、DHBPの最低励起三重項状態からの水素引き抜き反応が存在すると考えられる。一般的にガラス表面はOH基によって覆われていると考えられているが、このOH基の水素原子を引き抜くことは困難であり、反応は溶媒として用いているエチレングリコールの2級水素を引き抜くことによって開始するものと考えられる。従って、ガラス微粒子とポリアクリル酸ゲルとの接着は化学的なものではなく、光学顕微鏡では観測することができないガラス微粒子表面のナノメートルサイズの凹凸において形成したゲルによる物理的なものであると結論できる。

Fig. 5 Principle of three-dimensional direct-write polymerization by a one-photon excitation process.

Fig. 6 Buckling of microstructure consisting of glass beads and polyacrylic acid gel by optical trapping force.

このように、一光子励起反応によっても三次的に高分子ゲルを形成させることが可能であることが明らかとなった。これは、用いた対物レンズのNAが1.30と大きく、レーザー光がFig. 5に示すように極めて急峻に絞られた状態で試料に照射されるため、焦点付近の光子密度が他の部分と比べて極端に高くなり、そのため焦点付近にのみゲル化反応が誘起されたものと考えられる。

このような三次的な光造形法を用いてFig. 6(a)に示したガラス微粒子4個からなる微小構造物を作製した。このガラス微粒子の両端を2本のレーザー光によって捕捉し、一方のレーザー光の位置を固定し、他方のレーザー光を移動させると、連結部のポリアクリル酸ゲルの屈曲が観測された (Fig. 6(b), (c), (d))。

また、ノブコキュア800を用いた場合も同様の方法によりパルスレーザー光（レーザー高強度: $14\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ ）を照射し、3個の微粒子の連結に成功した (Fig. 7)。連結部の加工分解能は、光軸と垂直方向で約 $1\mu\text{m}$ 、光軸方向では $4\mu\text{m}$ 以下であることが確認された。ノブコキュア800は、上

Fig. 7 Connecting of optically trapped glass beads by laser-induced direct-write resin formation.

述した高分子ゲルとは異なり、パルスレーザー照射後1秒以内に樹脂が生成した。また、生成した樹脂は極めて剛直であり、捕捉用レーザー光によって屈曲させることはできなかった。

7. おわりに

レーザー走査型マニピュレーション法と新しい三次的な光造形法を用いて、複雑な過程を経ることなしに微粒子の接着や連結に成功した。

さらに、剛直な微小構造物や柔軟でレーザーマニピュレーション法により屈曲運動が可能な微小構造物など、用いる高分子材料により様々な性質を持つ微小構造物を作製することが可能であった。今後、本手法を用いて複雑な立体的形状を有するマイクロマシンの作製を行っていきたいと考えている。

本研究の推進に日頃協力していただいている研究室の堀山 真氏に心から感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 丸山洋二, 大川和夫, 早野誠治, 斉藤直一郎, 中井 孝: 光造形法 (日刊工業新聞社, 東京, 1990).
- 2) H. Misawa, K. Sasaki, M. Koshioka, N. Kitamura and H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 310.
- 3) H. Misawa, K. Sasaki, M. Koshioka, N. Kitamura and H. Masuhara: *Macromolecules* **26** (1993) 282.
- 4) K. Ikuta and K. Hirowatari: *Proc. of IEEE Micro Electro Mechanical Systems '93* (1993) p. 42.
- 5) T. Takagi and N. Nakajima: *Proc. of IEEE Micro Electro Mechanical Systems '94* (1994) p. 211.
- 6) A. Ashkin: *Science* **210** (1980) 1081.
- 7) A. Ashkin and J. M. Dziedzic: *Ber. Bunzen-Ges. Phys. Chem.* **93** (1989) 254.
- 8) K. Sasaki and H. Misawa: *Microchemistry-Spectroscopy and Chemistry in Small Domains* (Elsevier, Amsterdam, 1994) p. 23.
- 9) K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L 907.
- 10) K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara: *Opt. Lett.* **16** (1991) 1463.
- 11) 増原 宏, 喜多村 昇, 三澤弘明, 玉井尚登, 笹木敬司: マイクロ化学 (化学同人, 京都, 1993) 第2章.
- 12) 三澤弘明: 化学と工業 **2** (1996) 178.
- 13) 堀山 真, 三輪昌史, 三澤弘明: 日本化学会第69春季年会講演予稿集, (1995年3月) p. 646.
- 14) 堀山 真, 三輪昌史, 三澤弘明: 日本機械学会第73期通常総会講演会講演論文集(IV), (1996年4月) p. 472.

レーザーワード

微小球レーザー発振 (microspherical lasing)

表面張力によって極めて高い真球度が得られる高分子ラテックス, 微小液滴, ガラスビーズなどのマイクロメートルオーダーの球形微粒子は, $10^4 \sim 10^8$ といった高いQ値を持つ光共振器としての働きがあり, 色素をドーブしてポンプするとレーザー発振を誘起することができる。Whispering gallery mode resonancesとも呼ばれるこの微小球共振現象は, 1984年, Tzengらによって微小液滴のレーザー発振が観測されて以来, その物理的特性の理論的, 実験的研究が活発に進められている。また, 常温光化学ホールバーニング, 微粒子分光, 近接場顕微鏡プローブなどへの応用も試みられている。

(笹木 敬司)

光熱分光法 (photothermal spectroscopy)

一般に分子が光励起されるとほぼ必ず物体の温度が上昇する。この発熱を捕えることでその系のさまざまな性質を知ること为目的とした分光法が光熱分光法である。温度上昇を直接検出する方法, 熱膨張による音波として捕らえる方法, 屈折率変化として測定する方法, 黒体輻射を検出する方法などがある。この手法は非常に高感度であること, 光の透過しない試量でも吸収などが測定できること, スペクトルは種々の緩和過程の速度に依存することなどの特色をもち, レーザーなどの光源の進歩と共に, 高感度微量分析や非破壊分析, 診断, 物理化学的な緩和過程の研究, 光化学反応の研究などに急速に用いられる様になってきた。一方, 最近では強力なレーザー光を用いたとき発生する熱や音波のために光学系がダメージを受けることがしばしばあり, こうした問題を克服するための検出手段としても応用される。

(寺嶋 正秀)