

フェムト秒レーザーを用いた3次元超微細 立体光造形

河田 聡・田中 智一

マッチ棒の先で米つぶに絵を描いたり、1 cm サイズの本や家具を作った人は昔からいた。だけど、ミクロンサイズの動物はこれまで作れなかった。シリコン加工の人たちも光造形の人たちも、ここまで小さな完全立体構造は作ろうとはしなかった。アイデアは生まれるべくして生まれてくる。1995年ごろに、筆者は名古屋大学の生田幸二教授（当時、九州工業大学）と知りあった。当時、筆者は光を時間と空間の中に閉じ込める研究（近接場と非線形光学）に熱中しており、生田教授はマイクロマシン技術の確立と応用を目指していた。彼は、紫外線硬化樹脂を用いて微細なフローセルやコイルの作製に成功しておられた。もっともっと小さくするにはどうしたらいいのかとの問いに、マルチフォトンが使えるはずと答えた。一緒にやりましょうということで、院生の丸尾君（現在、名古屋大学助手）が直径7 μm のコイルを作った¹⁾。それが、この研究の世界で最初のはじまりである。

1. 光技術のうまい使い方

光技術の真骨頂は、その遠隔制御技術にあると思う。電子技術では電線・配線の中に電子を閉じ込めなければならない。遠隔操作するためにはテレビや電子顕微鏡のように、真空チャンバー（ブラウン管）が必要である。その点、フォトンが環境に対して自由である。大気中・水中を、自在に走る。映画やプロジェクターは、ブラウン管を必要とせず、離れた距離に画像を大きく映し出す。光のメリットはリモートアクセスにある。光のリモートアクセスとは3次元空間の制御である。半導体の製造には光リソグラフィが用いられるが、これは平面（2次元）マスクの

薄膜（2次元）レジストへのパターンニングであり、3次元アクセスのメリットは十分には生かしていない。本当のリモートアクセスとは、3次元空間のアクセスでなければならない。ここで述べるのは3次元アクセスによる光マイクロ加工技術である。

今のフォトリソグラフィが絵画であるのに対して、ここで述べる技術は彫刻である。3次元リソグラフィの産業応用の優位性は、地図や辞書を考えればよくわかる。詳細な情報を含む道路地図や詳しいアトラスは、1枚片の地図ではなく分厚い本である。詳細な地図はとても大きな面積を占めるので、それを広げてみるには大空間が必要だし、その中から必要な情報を探し出すアクセスタイムは長い。本（3次元）に記録すれば、歩き回らなくてもページを捲って読み出せるので、占める空間もアクセス時間も少なくてすむ。

かつて文部省重点領域研究「超並列・超高速光エレクトロニクス」プロジェクトに参画したとき、筆者は超高速・超並列という言葉の意味を考えてみた。このプロジェクトには、光コンピューターなどのテーマがあったが、それは3次元コンピューターではなく平面から平面への変換であり2次元的であった。フォトンを扱うならば、そのメリットを生かして、2次元平面技術から3次元立体技術への転換が必要である。これが、本研究の発端である。

2. 3次元光学を実現する非線形分光学

3次元空間を光が伝搬することは3次元光学ではなく、単に、光は波動であるといっているにすぎない。3次元空間の任意の1点に自在に光反応を発生させることが、本当の3次元光学である。光軸上での前後の3次元空間に影響を与えずに、特定の1点だけに光反応を発生させることが必要である。

大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻（〒565-0871 吹田市山田丘 2-1）
E-mail: kawata@ap.eng.osaka-u.ac.jp

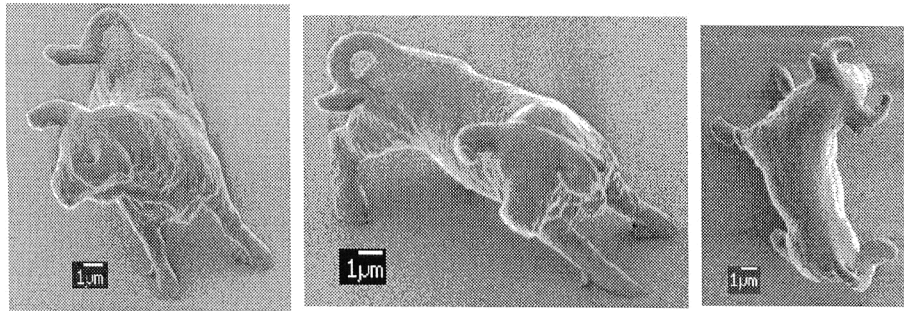


図1 作製した微細構造のSEM像。

これを実現するためには、非線形光応答が必要である。光ビームを強く1点（フォーカス点）に集光して、光強度に対して非線形的に反応を起こさせる。光化学的な非線形効果は、フォトレジストの分野では化学増感法として実用的に用いられている。熱力学的な閾値効果である相変化・相転移はMO、MDなどで知られる磁気光学メモリーや相変化光学メモリーでやはり実用化している。これについては高い分解能と高いコントラストを得ることだけが目的である。だが、3次元光学を実現するポテンシャルもある。

筆者らは、これまで分光論的な多光子過程を用いた非線形な3次元光学を提唱し、実証してきた。3次元光学顕微鏡^{2,3)}、3次元レーザーラップ光制御^{4,5)}、3次元多層光メモリー⁶⁻⁸⁾、3次元細胞ナノ加工⁹⁾、そして今回の原稿依頼のテーマである3次元超微細光造形がその実例である。

3. キーワードは近赤外とフェムト秒

光源波長は、近赤外域を用いる。物質内の3次元空間を伝搬する際に光吸収がなく、物質が透明であるからである。近赤外の中でも700~1100 nmあたりの、より短い波長側を用いる。この波長域は、官能基の分子振動の倍音・結合音から比較的遠く、また電子遷移励起波長の倍程度に相当するからである。

さらに、高い非線形効果によって反応を局在化するために高い光強度（光子密度）が必要であるので、パルスレーザーが用いられる。パルスレーザーは瞬間的に高い強度をもちながら平均強度が低いので都合なわけである。瞬間値が1 kWであっても、パルス幅が100 fsで繰り返しが100 MHzなら、平均パワーは10 mWにすぎないので、比較的小型のレーザーが使えらる。照射時間が長くなると非線形分光効果に加えて熱的効果加わり、多光子分光過程以外の破壊現象が生じる。熱的効果が発生する以前にパルス発生を止めるためには、パルス長はたとえば200 fs以下である。

空間的にも、光子を閉じ込める必要がある。油浸対

物レンズを用いれば、軸上にも平面内にも0.5 μm以下の空間に光子を集中させることができる。このように時間100 fsで空間500 nmの時空間に近赤外光子を閉じ込めて、その瞬間にその1点にきわめて高い光子密度を形成すると、そこに非線形効果が得られる。

フェムト秒レーザーの大衆化とナノスケールの科学技術への興味の高まりによって、このようなマイクロ・ナノ空間スケールの非線形分光法が最近とくに注目されることとなり、応用研究が著しく進展しつつある¹⁰⁻¹²⁾。

4. 10 μmの牛の作り方

上述の発想を展開して、3次元の超微細立体光造形技術の原理と技術の開発を行った^{1,13,14)}。光造形は、細かく複雑な構造をもつ各種のパッケージ部品（携帯電話やコンピューターなどのパッケージなど）のコンピューター設計による新しい鋳型製造法として、最近実用化されてきた。筆者の考案した手法は、フェムト秒レーザーと3次元走査光学系を用いること、またその原理が2光子光重合であるという点で、それぞれ世界で最初の提案と実証である^{1,13)}、その後カリフォルニア工科大学が重合開始剤の研究を行っている¹⁵⁾。アイデアの独創性に加えて、その効果（メリット）の先進性は、完全な3次元立体を形成できると、光の回折限界より高い密度で形成できることにある。

図1は、2光子光重合によって作製した体長10 μmの牝牛の彫刻である。尾や足の太さが1 μm程度であり、完全な牝牛の立体が、ガラス基板の上に4本足でしっかり立っている。作成はx, y, z方向それぞれ50 nmの位置精度でレーザービームを走査して作製した。走査軌跡はコンピューター・プログラムによって制御される。

この牝牛は、体長が10 μmであり赤血球より小さい。そこで、この牝牛は血管を通して、脳の深部や心臓の環状から指の先に至るまで、深部から末梢に至るまであらゆる臓器・器官に進んでいくことができる。患部に直接薬を運

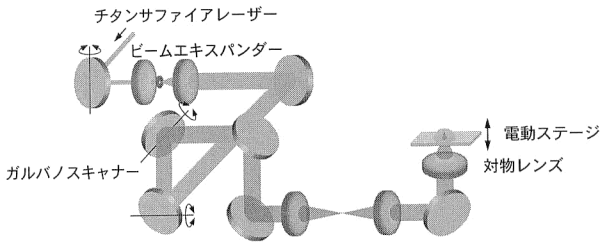
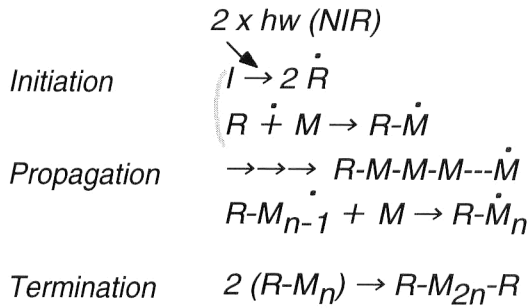


図2 装置図.



3-D cross linking = solidification

I : photo-initiator

\dot{R} : radical

M : monomer

M_n : oligomer

図3 2光子光重合.

んだり、診断をしたり手術をしたりする、ミクロの決死隊のメンバーである。

図2に装置の概要図を示す。パルス幅 150 fs のチタンサファイアレーザーからのビームをシャッター用ガルバノミラーでON/OFFし、ON時にはビームをエキスパンダーによって広げたあと、2基のガルバノミラーにより方向を2次的に確定させる。そして、リレーレンズによって高開口数 ($NA=1.4$) の油浸対物レンズに導入し、ゾル状の紫外線効果性樹脂内の1点に集光する。ガルバノミラーのコンピューター制御によってビームの位置を樹脂中のフォーカス平面内で移動させ、シャッターミラーのコンピューター制御により、露光を行う。光軸方向の位置制御は、電動ステージをコンピューターで制御する。

2光子吸収は光強度の2乗に比例して起こることと、光重合反応とその停止に関して非線形性があることより、露光時の焦点位置近傍の小さな領域でのみ、反応が誘起される。

光重合性材料にはいろいろなものを選ぶことができるが、図1の牡牛は紫外線重合開始剤を含むウレタンアクリレート系の硬化性樹脂で作製した。図3に示すように、ラ

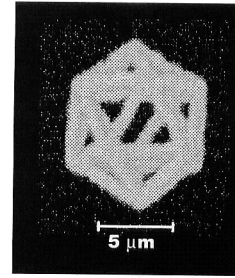


図4 直径 $8 \mu\text{m}$ の正二十面体の籠構造 (レーザー走査2光子蛍光像)。

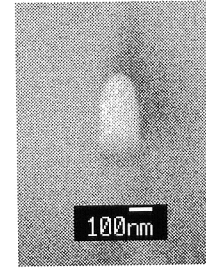


図5 点照射により硬化した樹脂のSEM像。

ジカル反応により重合する。加工された構造体は、露光後に、エタノールで非硬化部分の樹脂を取り除くことによって、取り出す。

図4は、本手法で作製した $8 \mu\text{m}$ の正二十面体の籠の3次元像である。このような空洞があり複雑な構造は、旧来のシリコンプロセスや旧来の光造形法のような、層ごとに加工を繰り返す技術では実現され得ない。前掲の牛の写真に比べてこの正二十面体の写真の分解がよくないのは、前者が電子顕微鏡写真であるのに対してこの写真が光学像であるからである。この光学像が立体的にみえるのは、観察に対しても2光子分光法を利用しているからである。2光子顕微鏡はレーザービームを3次元試料の中にフォーカスして2光子励起蛍光を発光させ、ビーム位置を走査することにより3次元立体構造を構成する技術である³⁾。図2と同じ装置を用い、ただしビーム走査はTV方式をとり、3次元断層像を得る。樹脂にはあらかじめ2光子蛍光を発する色素を混ぜておく。微細立体構造を2光子で刻んで2光子でみるのである。

5. この技術を何に使うか

ここで解説した造形技術は他の方法で実現できない構造を作製する。そのスケールはサブミクロンであり、その形状は自在である。図5は固定点に照射して作った最小3次元構造体 (電子顕微鏡写真) であり、直径が 100 nm である。波長が 800 nm であり、2乗特性を勘案しても回折限

界を超えている。さまざまな非線形性を利用することによってこのサイズはさらに小さくなりつつあるが、ここではそれについては説明しない。構造の複雑さは、紫外光を使う場合と比べて比較にならないほど高い。これは、光重合の非線形性に加えて、材料の光学的特性、具体的には屈折率分散と収差が近赤外域において低いことが理由である。紫外域と赤外域では屈折率が異なり、硬化前と硬化後の樹脂の屈折率差が、近赤外域においては十分小さい。そこで、加工した部分の屈折率変化による波面のゆがみがなく、自在に立体の中でビームを集光することができる。

基礎的な技術開発は終わった。現在は、この技術の応用研究を行っている。応用研究といっても、筆者らの立場では実用研究ではなく応用度を高める研究であり、具体的には材料面からは機能性の研究と、機械面からは高性能化の研究、光学的には3光子以上の過程の研究が中心である。

オプトエレクトロニクスへの応用としてのフォトニック結晶の作製¹⁶⁾やファイバーおよび分岐導波路の自律的形成法¹⁷⁾などの考案と、実証研究については、触れる余裕がなかった。ご興味のある方は筆者の原著論文を参考にされたい。

文 献

- 1) S. Maruo, O. Nakamura and S. Kawata: *Opt. Lett.*, **22** (1997) 132-134.
- 2) 中村 收, 河田 聡: *分光研究*, **48** (1999) 27-40.
- 3) K. Fujita, O. Nakamura, T. Kaneko, M. Oyamada, J. Takamatsu and S. Kawata: *Opt. Commun.*, **174** (2000) 7-12.
- 4) T. Sugiura, T. Okada, Y. Inouye, O. Nakamura and S. Kawata: *Opt. Lett.*, **22** (1997) 1663-1665.
- 5) T. Sugiura and T. Okada: *Proc. SPIE*, **3260** (1998) 4-14.
- 6) S. Kawata: *Photorefractive Optics*, eds. F. T. S. Yu and S. Yin (Academic Press, London, 2000) pp. 277-306.
- 7) S. Kawata and Y. Kawata: *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1777-1788.
- 8) S. Kawata: *Proc. IEEE*, **87** (1999) 2009-2020.
- 9) N. Smith, O. Nakamura, T. Kaneko and S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 999-1001.
- 10) 特集二光子科学 (1), *O plus E*, **20** (1998).
- 11) 特集二光子科学 (2), *O plus E*, **20** (1998).
- 12) 河田 聡: *O plus E*, **23** (2001) 65-67.
- 13) S. Maruo and S. Kawata: *IEEE J. MEMS*, **7** (1998) 411-415.
- 14) T. Tanaka and S. Kawata: *Proc. SPIE*, **3937** (2000) 86-92.
- 15) B. H. Compston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebeler, I. -Y. Sandy Lee, D. M. -Maugon, J. Qin, H. Rokel, M. Rumi, X. Wu, S. R. Marder and J. W. Perry: *Nature*, **398** (1999) 51-54.
- 16) S. Shoji and S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 2668.
- 17) S. Shoji and S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 737-739.

(2001年2月1日受理)