

高繰返しフェムト秒レーザーパルスによる
導電性微細構造作製の研究

2018 年度

中 島 康 貴

学位論文 博士（工学）

高繰返しフェムト秒レーザーパルスによる
導電性微細構造作製の研究

2018 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

中 島 康 貴

本論文の構成と目的

金属等の導電性材料と、ポリマー等の柔らかい材料をともに活用することで、軽い、薄い、落としても壊れにくい、折り曲げ可能等の魅力的な特長を有するフレキシブルデバイスを創出できる。フレキシブルデバイスの基板あるいは支持体として用いられるポリマー材料は耐熱性あるいは耐薬品性に優れないため、半導体エレクトロニクスの従来手法をフレキシブルデバイス作製にそのまま用いることは困難である場合が多い。そのため、様々なフレキシブルデバイス作製のための材料加工手法が提案されているが、少ない工程数、少量多品種生産への適用可能性、三次元構造作製への適用可能性等の条件をいずれも満たす材料加工手法の実現には未だ至っていない。レーザプロセッシングは、照射条件による加工結果の制御が可能であるほか、レーザ光の走査による形状自由度の高い加工が可能である。中でも、フェムト秒レーザプロセッシングでは多光子吸収により集光部近傍にのみで相互作用を誘起できるため、回折限界を超える加工および三次元加工も可能である。

本研究では、高繰返しフェムト秒レーザを用いてエラストマーであるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane, PDMS) を加工することで、フレキシブルデバイスに活用可能な導電性構造を作製することを目的とした。具体的には、導電性微細複合構造の作製ならびに材料改質による PDMS への局所的導電性付与を研究した。

第 1 章は、序論である。フレキシブルデバイスに関して、その特徴と用途ならびに用いられる材料について述べた後、フレキシブルデバイスの作製手法に関する研究動向と課題を述べた。そして、本研究の目的と意義を述べた。

第 2 章では、フェムト秒レーザプロセッシングにおける光と材料の相互作用について、特に繰返し周波数の影響について述べた。PDMS の導電性微細複合構造作製および材料改質による PDMS への局所的導電性付与において基盤となる物理を説明し、金属イオンの光還元とポリマーの光重合およびそれらの同時誘起、さらにポリマーの材料改質について、報告事例をまとめた。

第 3 章では、フェムト秒レーザを用いた光還元と光重合の同時誘起による金属と PDMS の微細複合構造作製の研究について述べた。微細複合構造作製の実験実証ならびに力学的作用による作製構造の導電性変化を活用したセンシング応用について述べた。

第 4 章では、フェムト秒レーザを用いた材料改質による PDMS への局所的導電性付与の研究について述べた。作製した構造の導電性評価ならびに分子構造と結晶構造の分析結果から、高繰返しフェムト秒レーザパルス照射により PDMS の局所的な熱分解が誘起され、導電性シリコンカーバイド構造が作製されることを明らかにした。

第 5 章は、本論文の結論であり、本研究の成果を総括し、今後の展望を述べた。

目次

	頁
第1章 序論	1
1.1 はじめに	2
1.2 フレキシブルエレクトロニクスの成り立ち	2
1.3 フレキシブルエレクトロニクスに用いられる材料	3
1.3.1 導電性材料	4
1.3.1.1 固体金属	4
1.3.1.2 液体金属	5
1.3.1.3 炭素材料	6
1.3.1.4 導電性ポリマー	7
1.3.1.5 導電性材料とポリマーの複合材料	8
1.3.1.6 半導体 (シリコン等の無機半導体)	8
1.3.2 基板に用いられる材料	9
1.4 フレキシブルデバイス作製のための材料加工手法	9
1.4.1 除去加工	10
1.4.2 付加加工	11
1.4.3 モールドあるいはスタンプを用いる手法	11
1.5 レーザプロセッシングと同手法を用いたフレキシブルデバイス作製	13
1.5.1 除去加工	13
1.5.2 付加加工	14
1.5.2.1 レーザ焼結法	14
1.5.2.2 レーザ誘起前方転写法	15
1.5.2.3 金属イオンの光還元	15
1.5.2.4 ポリマーの光重合	16
1.5.2.5 光還元と光重合の同時誘起	17
1.5.3 改質によるポリマーの分解	18
1.6 本研究の目的と論文の構成	19
参考文献, 図表	21
第2章 フェムト秒レーザープロセッシングにおける光と材料の相互作用	43

2.1	はじめに	44
2.2	フェムト秒レーザー光と材料の相互作用	44
2.2.1	非線形分極	44
2.2.2	非線形屈折による非線形光学現象	46
2.2.3	非線形光吸収	47
2.2.4	光吸収時の電子と格子のダイナミクス	49
2.2.5	光乖離	50
2.3	金属イオンの光還元	50
2.4	光重合	52
2.4.1	光吸収過程がフェムト秒レーザーを用いた光重合に与える影響	54
2.5	金属イオンの光還元および光重合の同時誘起	55
2.6	ポリマーの熱分解	57
2.6.1	ポリマーの熱分解による β -SiC の生成	58
2.7	レーザーを用いたポリマーの改質	59
2.7.1	レーザーを用いたポリマーの改質による β -SiC の生成	59
2.7.2	レーザーを用いた PDMS の改質	59
2.7.3	レーザーを用いたポリマーの改質による導電性構造の生成	60
2.8	繰返し周波数が高い条件でのレーザー加工	60
2.9	まとめ	62
	参考文献, 図表	63
第3章	フェムト秒レーザーを用いた光還元と光重合の同時誘起による 金属と PDMS の複合構造作製	79
3.1	はじめに	80
3.2	フェムト秒レーザーを用いた銀と PDMS の細線複合構造作製	80
3.2.1	実験方法	80
3.2.1.1	溶液調製	80
3.2.1.2	混合溶液へのフェムト秒レーザーパルス照射	81
3.2.1.3	作製構造の観察および元素分析	82
3.2.2	実験結果および考察	82
3.2.2.1	銀と PDMS の複合構造作製の実験実証	82
3.2.2.2	異なる照射条件下での銀と PDMS の細線複合構造作製	84

3.2.2.3 複数細線から構成される複合構造の作製	85
3.2.2.3.1 交差細線複合構造の作製	86
3.2.2.3.2 平行細線複合構造の作製	87
3.3 作製複合構造の電気特性	87
3.3.1 作製した細線複合構造の導電性評価	87
3.3.1.1 実験方法	87
3.3.1.2 実験結果および考察	88
3.3.2 作製交差細線複合構造の導電性評価	90
3.3.2.1 実験方法	90
3.3.2.2 実験結果および考察	90
3.3.3 作製した平行細線複合構造の導電性評価	91
3.3.3.1 実験方法	91
3.3.3.2 実験結果および考察	92
3.3.4 作製細線複合構造の被覆部の導電性評価	92
3.3.4.1 実験方法	92
3.3.4.2 実験結果および考察	93
3.4 作製した銀と PDMS の細線複合構造を用いた力学センシング	94
3.4.1 実験方法	94
3.4.2 実験結果および考察	94
3.5 まとめ	96
参考文献, 図表	97
第 4 章 高繰返しフェムト秒レーザーを用いた PDMS の改質による導電性構造の直接描画	123
4.1 はじめに	124
4.2 フェムト秒レーザーを用いた PDMS の改質による導電性構造の直接描画の研究に至った経緯	124
4.3 PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射による導電性構造作製の実験実証	125
4.3.1 実験方法	125
4.3.2 実験結果と考察	126
4.4 異なる実験条件における PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射	129
4.4.1 SiC 構造の生成機構に関する仮説	129

4.4.2 実験方法	129
4.4.2 実験結果および考察	130
4.5 異なる照射条件および材料での PDMS の熱分解	131
4.5.1 実験方法	131
4.5.2 実験結果および考察	132
4.6 PDMS 内部へのフェムト秒レーザーパルス照射による 三次元構造作製への展開の検討	134
4.6.1 実験方法	134
4.6.2 実験結果および考察	135
4.7 まとめ	135
参考文献, 図表	136
第 5 章 結論	154
5.1 はじめに	155
5.2 フェムト秒レーザープロセッシングにおける光と材料の相互作用 (第 2 章)	155
5.3 フェムト秒レーザーを用いた光還元と光重合の同時誘起による 金属と PDMS の複合構造作製 (第 3 章)	156
5.4 高繰返しフェムト秒レーザーを用いた PDMS の改質による 導電性構造の直接描画 (第 4 章)	156
5.5 総括	157
5.6 展望	158
謝辞	161
著者論文目録	162

第 1 章

序論

1.1 はじめに

20 世紀に急速な進展を遂げ、今日もなお発展し続けているエレクトロニクスでは、20 世紀後半に「フレキシブルエレクトロニクス」と呼ばれる新たな分野が誕生した。同分野においては、金属等の導電性材料に加え、ポリマー等の柔らかい材料を活用することで、軽い、薄い、落としても壊れにくい、折り曲げ可能等の魅力的な特長を有するデバイス、具体的には、フレキシブルディスプレイ [1] やウェアラブルセンサー [2] 等の革新的なデバイスを創出できる。近年ではフレキシブルエレクトロニクスの実用化に益々の関心と期待が高まりつつあり、米国では 2015 年にフレックステック・アライアンス社率いるコンソーシアムに約 1 億 7100 万ドルもの投資がなされている [3]。また、フレキシブルエレクトロニクスの世界市場は今後も大幅に拡大するとみられており、ReportLinker 社はフレキシブルエレクトロニクスの市場が 2018 年から 2023 年までに約 240 億ドルから約 400 億ドルまで成長すると予測している [4]。

フレキシブルエレクトロニクスにおけるデバイス作製、すなわち、フレキシブルデバイスの作製には、従来のエレクトロニクスにて用いられてきた手法をそのまま用いることは困難な場合が多い。これは、フレキシブルデバイスにて基板等に用いるポリマー等のフレキシブル材料のほとんどが耐熱性あるいは耐薬品性に優れないためである。そのため、フレキシブルデバイス作製のための様々な材料加工手法が提案されている。しかし、少ない工程数、少量多品種生産への適用可能性、三次元構造作製への適用可能性等の条件をいずれも満たす材料加工手法の実現には未だ至っていない。

本章では、まずフレキシブルエレクトロニクスに関して、最初にその成り立ちをまとめる。そして、フレキシブルデバイスに用いる材料とデバイス作製のための加工手法について概説した後、フレキシブルデバイス作製のためのレーザプロセッシングを概説する。最後に、本研究の目的と意義を示す。

1.2 フレキシブルエレクトロニクスの成り立ち

1865 年、Maxwell により電磁波に関する理論 (マクスウェル方程式) が打ち立てられた [5]。1880 年後半には、Herz により電磁波が世界で初めて観測された [6]。以降、Thomson による電子の観測 (1897 年)、Fleming によるダイオードの発明 (1904 年) 等、今日のエレクトロニクスの発展に大きく貢献している。

トロニクスへと発展していくうえで重要な報告がなされ、1948年、Brattain, Bardeen, Shockleyらがトランジスタを発明して以降、エレクトロニクスは爆発的な発展を遂げた。今日に至るまで、シリコンを中心とした半導体エレクトロニクスにおいて、デバイスの消費電力や動作速度、等の半導体性能の向上がなされている [7]。一方で、半導体デバイスの性能向上とは異なる視点に基づきエレクトロニクスを発展させる動きがあった。そのうちの 하나가、「フレキシブルエレクトロニクス」である。高い導電性を有する材料とポリマー等のフレキシブル材料をともに活用するフレキシブルデバイスは、先述のように軽い、薄い、落としても壊れにくい、折り曲げ可能等の特長を有する。一方で、伸縮可能な材料を基板あるいは支持体に用いるストレッチャブルエレクトロニクスという分野もある。同分野はフレキシブルエレクトロニクスに含まれる場合もあり、本論文においてもそれに従うこととする。

エレクトロニクスと比べると、フレキシブルエレクトロニクスの歴史はまだ始まったばかりである [8]。1967年に世界初のフレキシブルデバイスとして、厚さ 100 μm 程度の単結晶シリコンセルを用いたフレキシブル太陽電池アレーが作製された [9]。1980年代初頭には、roll-to-roll 加工による大面積フレキシブル太陽電池作製が報告された [10]。そして、1990年以降トランジスタやトランスデューサを用いたフレキシブルデバイス作製が盛んになり、ポリエチレンテレフタレート (poly(ethylene terephthalate), PET) 基板を用いたフレキシブル発光ダイオード (laser emitting diode, LED) の作製 (1992年) [11]、PET 基板を用いたフレキシブルディスプレイ (e-display) の作製 (2001年) [12]、無数の圧力センサーを有する人工皮膚 (e-skin) の作製 (2004年) [13]、シリコン薄膜トランジスタの作製 (2004年) [14]、厚さ 2 μm 、重量 3g/m² の極薄軽量フレキシブルデバイスの作製 (2013年) [15]、3色の有機 LED および有機フォトディテクタからなる光電子デバイスとしての人工皮膚 (photonic skin) の作製 (2016年) [16] 等が報告されている。

1.3 フレキシブルエレクトロニクスに用いられる材料

フレキシブルデバイスは、電子回路と電子回路を支える基板あるいは支持体により構成される。電子回路は、抵抗やコンデンサ等の受動素子、トランジスタ等の能動素子、配線および電極から主に構成される。これらの構成要素には導電性を有する材料が用いられ、特に配線および電極には高い導電性を有する材料が用いられる。そのほか、配線間のクロ

ストーク防止や配線および素子の劣化低減のための被覆部が電子回路の構成要素として挙げられる。基板あるいは支持体には、導電材料も絶縁材料も用いられる。フレキシブルデバイスは屈曲可能である必要があるため、電子回路と基板のいずれにも高い柔軟性が要求される。これは、デバイスの屈曲時に、基板として用いる材料の破壊を避けることに加え、電子回路内にて用いる材料が破壊されず導電性を保つことを目的としている。柔軟性は材料の耐屈曲試験により材料が破壊されない最小の曲げ半径として実験的には測定される [17] が、物性としての材料の柔軟性は、ヤング率により示されることが多い。Fig. 1-1 に示すように、ヤング率が小さい材料は総じて柔らかく、金属等のヤング率が高い材料は総じて固い。ただし、これはヤング率の高い材料がフレキシブルデバイスにおいて全く用いられないことを意味するのではなく、他の魅力的な特性のためにヤング率が高い材料が用いられることもある。そうした場合には、デバイスの屈曲に対して材料が破壊されないような工夫がなされるが、詳細は後述する。ストレッチャブルデバイスにおいては、柔軟性に加え、伸縮性を有する材料が用いられる。以下では、フレキシブルデバイスにおいて、電子回路に用いられる導電性材料と基板に用いられる材料を分け、その電気特性と機械特性を概説する。そして、デバイスの折り曲げあるいは伸長に対して金属等の強固な材料が破壊されないようになされている工夫に関して概説する。

1.3.1 導電性材料

1.3.1.1 固体金属

金属は高い導電性を有する [18]。これは、金属内部の価電子帯と伝導帯が重なっており、伝導帯に自由電子が存在するためである。高い導電性を有する金属の例として、金および銀が挙げられる。20°Cにて金の抵抗率は $2.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [19]、銀の抵抗率は $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [20] と小さく、電極や配線等の高導電率を必要とする用途に用いられている。金および銀を含む固体金属は、ポリマー材料および生体組織等と比べて高いヤング率を有し、強固である (Fig. 1-1) [21]。強固な材料である固体金属をフレキシブルデバイスに活用するにあたっては、固体金属を薄くするという手法が主に用いられる。バルクの状態では強固であった固体金属が、膜厚が小さい状態では柔軟性を有するようになる。これは、材料の膜厚が小さいほど、屈曲時の材料のひずみが小さくなるためである [22]。ただし、薄い固体金属は伸縮性を有しないため、ストレッチャブルデバイスに金属を活用するにあたっては、

さらなる工夫が必要となる。その例を以下に二つ示す [23-26]。一つは、Fig. 1-2 の i に示すようにフレキシブル基板上にすでに湾曲した構造を作製するという手法である。この手法により作製した金属構造は、橋構造となっており、基板の伸長に伴い、急峻な橋から緩やかな橋へ、すなわち、曲げ半径が小さい構造から曲げ半径が大きい構造へと変形する。それによりデバイスの伸長に対応し、破壊されず導電性を保つことが可能である。もう一つの手法は、Fig. 1-2 の ii に示すように金属ナノ構造を用いる手法である。多数の金属ナノ構造をフレキシブル材料表面あるいは内部に分散させると、フレキシブル材料全体が伸長した際に個々の金属ナノ構造自体は破壊されない。かつ伸長率が一定値以内であれば、金属ナノ構造同士は接触しているため、導電性は保たれる。詳細は 1.3.1.5 項にて後述する。Fig. 1-2 の iii は液体金属を用いる手法であり詳細は次項で述べる。

1.3.1.2 液体金属

液体金属は、高い導電性ならびに室温 (23°C) において液体であるという二つの特長を有する [23]。液体金属の例に水銀が挙げられる。ただし、水銀は室温にて容易に気体となり、人体に対して毒性を呈するため、ウェアブルデバイス、インプラントデバイス等の人体に接触する用途には不向きである。他の液体金属としてガリウムが挙げられる。ガリウムは低粘性 (水の 2 倍程度) [27] であり、融点は 30°C と室温よりも高いが、他の金属を混合することで融点を下げることができる。例えば、ガリウムとインジウムの共晶合金 (eutectic gallium indium, EGaIn, 融点は 15.7°C) やガリウムとインジウムスズの共晶合金であるガリNSTAN (Galinstan, 融点は -19°C) 等が挙げられる。ガリウム系液体金属は水銀と比べ低毒性である。固体金属同様、液体金属の導電性も高く、例えば EGaIn の抵抗率は、 $29.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ である [28]。液体金属は、室温にて液体であるため、柔軟性および伸縮性を有する。そのため、フレキシブルデバイスに活用する際、固体金属の際に用いたような工夫は不要となる。液体金属の形状は容易に変化するため、液体金属をフレキシブルデバイスに活用する際には、液体金属の形状を保つ工夫が必要となる。そのための手法として以下の二つが挙げられる。一つ目は、フレキシブル材料表面に二次元あるいは三次元的に液体金属を直接描画するという手法である。ただし、液体金属からなる構造同士が液体状態のまま接触すると表面張力により一つの大きな構造へと変形するため、任意の形状の構造を作製することが困難である。その課題を克服する手法として、大気に接触した際

に液体金属の構造の表面に薄い酸化層が形成され、他の液体金属構造と接触した場合も元の形状を保つ液体金属を利用することが報告されている [23]。液体金属をフレキシブルデバイスに活用する二つ目の手法として、中空のフレキシブルマイクロ構造の内部に液体金属を封入する手法が挙げられる。例えば、EGaIn を封入したポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane, PDMS) マイクロチューブを活用した力学センサーが作製されている [29]。外力によるチューブの湾曲あるいは伸縮に伴い、内部の液体金属の体積が変形したチューブの形状に応じて変化するため、内部の液体金属の抵抗値が変化する。同報告のセンサーは、この抵抗値変化を観測することでチューブにかかる圧力を測定している。

1.3.1.3 炭素材料

フレキシブルデバイスには高い導電性を有する炭素材料も用いられる。その例として、グラフェンが挙げられる [30]。グラフェンは高いキャリア移動度と導電性を有する [31]。Bolotin らは室温での単層のグラフェンのキャリア移動度が $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に大きいことを報告している [32]。そして、同キャリア移動度から算出されるグラフェンの抵抗率は $10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と非常に小さいため、グラフェンは高い導電性を有する材料として活用される。また、グラフェンを 2 層重ねることでバンドギャップを意図的に生成させ、半導体材料として活用することもできる [33]。グラフェンの電気特性の特長として、グラフェンの伸縮率が一定値以下の際、分子構造の不可逆的変化が生じず、抵抗値がほとんど増加しないことが挙げられる。Fig. 1-3 にて示すように、伸縮率 10%以内では抵抗値はほとんど変化していない [34]。グラフェンのヤング率は $1 \times 10^{12} \text{ Pa}$ と多くのポリマー材料と比べると高い [35]。しかし、グラフェンは非常に薄い材料であり、容易にその分子構造が変形しうるため、柔軟性と伸縮性に優れている。そのため、フレキシブルデバイスにおいても特異な工夫なく利用できる。これらの特性に加え、グラフェンは高い光学的透明性を有するため、透明な導電膜として、タッチスクリーンディスプレイや有機 LED 等に用いられている [36]。近年では、グラフェンの有する高いキャリア移動度に着目した研究がなされており、例えばグラフェンを用いた 100 GHz の高周波トランジスタを実現した事例が報告されている [37]。グラフェンの他、カーボンナノチューブ [38] や無定形炭素であるカーボンブラック [39] も用いられる。グラフェンを含め、これらの炭素材料は、導電性インク材料としてフレキシブルエレクトロニクスによく用いられており、詳細は 1.3.1.5 項

にて後述する [36,40]。

1.3.1.4 導電性ポリマー

導電性ポリマーの特長として、合成手法の調整により物理特性を容易に変化させられることが挙げられる。さらに、加工が容易であるという特長もある。導電性ポリマーには大きく分けて 3 つのタイプがある [41-43]。一つ目が、イオン導電性ポリマーである。イオン導電性ポリマーではイオンの移動により、電気が伝導する。例えばポリエチレンオキサイド (polyethylene oxide, PEO) では、リチウムイオンが電気伝導の媒体となっている。二つ目がレドックスポリマーである。レドックスポリマーは、酸化あるいは還元による電子の授受が可能な部分 (レドックスセンター) を有する。レドックスセンター間を電子がトンネリングすることで電気が伝導する。トンネリングの確率は、レドックスセンターの数が多いほど高くなる。三つ目が共役系ポリマーである。共役系ポリマーは、主鎖を構成する全ての炭素原子が π 電子を有し二重結合を形成している。各 π 電子は自由に動くことはできず局在化しているため、ほとんどの共役系ポリマーは絶縁性を示す [44]。ハロゲン等のアクセプターあるいはアルカリ金属等のドナーをドーパントとして共役系ポリマーにドーピングすることでホールまたは自由電子が生成し導体としての性質を示すようになる。例えば、共役系ポリマーであるポリアセチレン (polyacetylene) に AsF_3 をドーピングした際の抵抗率は、 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度となる [43]。これは、銅の抵抗率と同程度である。他の導電性を有する共役系ポリマーとして、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS) が挙げられる。導電性ポリマーは高い導電性を有するものの、金や銀等の金属導体と比べると、その導電性は低い。また、所望の機械的強度を必ずしも有しているとは限らないことが課題として挙げられる [42]。さらに、大気中での経年劣化の懸念がある。導電性ポリマーは高い柔軟性を有する。また、光学的に透明であるものが多い。そのため、透明電極としてよく用いられる。上述の応用に加え、有機 EL (electroluminescence) が導電性ポリマーの応用として挙げられる。これは、導電性ポリマーに電気を流した際に発光する現象 (エレクトロルミネッセンス) を活用した応用であり、この現象を誘起するポリマーを発光ポリマーと呼ぶ [42]。発光ポリマーの例として、ポリフェニレンビニレン (poly(p-phenylene vinylene), PPV) が挙げられる。有機 EL は高分子発光ダイオードとして利用可能であり、ディスプレイ等に用いられる [42]。

1.3.1.5 導電性材料とポリマーの複合材料

ポリマー材料内部に導電性粉末を混合させることで、導電性ポリマーを作製できる。導電性粉末には金属あるいは炭素材料が用いられる。導電性粉末の寸法は、マイクロあるいはナノ寸法であることが多く、金あるいは銀等の金属マイクロフレイク [25] や金属ナノ粒子 [45]、金属ナノワイヤ [46]、カーボンブラック [39]、カーボンナノチューブ [38]、等を用いる例が報告されている。導電性粉末を混合していないポリマーと比べ、導電性粉末を混合したポリマー材料の抵抗率は低い。例えば、銀マイクロフレイクを体積比率 6.7%にて混合したポリマーの抵抗率は、約 $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であった [25]。導電性粉末を混合したポリマーの抵抗率は、混合させる導電性粉末の量の増加に伴い減少する。例えば、前述の銀マイクロフレイクの体積比率を 6.7%から 10.7%に増加させると、ポリマーの抵抗率は約 $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ から約 $4.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ に減少したとの報告がなされている [25]。導電性粉末を混合したポリマーは屈曲させても導電性を保つほか、一定の伸縮率以下であれば伸縮させても導電性を有する。例えば、金ナノ粒子含有ポリマーは約 500%の伸長時においても約 $2.9 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有したことが報告されている [47]。導電性粉末の活用方法は主に二つある。一つ目は、ポリマー表面に配列あるいは内部に埋め込むことで導電性粉末を配線として用いる方法である。例えば、無数の銀ナノワイヤから成る構造を PDMS 表面に二次元的にあるいは PDMS 内部に三次元的に配列することで、配線として活用した事例がある [48]。二つ目に、導電性と伸縮性を兼備するインクに活用する方法である。インクは、液体状のポリマー等と一緒に導電性粉末を混ぜ込むことで作製する。例えば、カーボンブラックを混合した液体 PDMS をインクとして使い、所望の形状にてインクを重合することで、ひずみゲージを作製したとの事例が報告されている [39]。

1.3.1.6 半導体(シリコン等の無機半導体)

シリコンは価電子帯と伝導帯の間に約 1.2 eV のバンドギャップを有し、半導体としての電気特性を示す。どのような結晶状態のシリコンであるかに依存するが、シリコンの抵抗率は 20°Cにておよそ 10^1 - $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ である [49]。また、シリコンは高い電子移動度を有することが知られている。シリコンはエレクトロニクスにおいて欠かせない半導体材料の一

つであり、トランジスタ等に用いられる。シリコンの他、シリコンカーバイドやゲルマニウム等も半導体材料として用いられる。金属同様、シリコンも強固な材料であるが、膜厚が小さいシリコンほど高い柔軟性を有する。例えば、10 μm 厚のシリコンは 11.6 mm の曲げ半径まで屈曲可能であり、100 nm 厚のシリコンは 2.88 mm の曲げ半径まで屈曲可能である [50]。シリコンを用いたフレキシブルデバイスも作製されており、例えば、曲げ半径 0.75 mm まで屈曲可能な薄膜トランジスタを PEN 薄膜上に作製したとの報告がなされている [51]。ストレッチャブルデバイスとしての活用手法は固体金属と同様であり、はじめから湾曲した構造を作製することでデバイスの伸長時に破壊されないようになる [52]。

1.3.2 基板に用いられる材料

フレキシブルデバイスに用いられる基板は高い柔軟性を要し、これまでに報告されている多くの事例においてポリマー材料が用いられている [18]。例えば、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate, PET) やポリカーボネート (polycarbonate, PC)、ポリイミド (polyimide, PI) 等がフレキシブル基板として用いられる。これらの材料は、デバイスが要求する耐熱性、機械的強度、耐薬品性、光学的透明性、等の条件により使い分けられる。伸縮性を有する基板としては、高い柔軟性、弾性、光学的透明性、化学的安定性等の特性を有するポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane, PDMS) が広く用いられている。そのほか、ポリウレタン (polyurethane, PU) も用いられている。ポリマー以外の材料としては、固体金属やガラス等の薄膜が用いられる。例えば、約 100 μm 厚のステンレスチールがフレキシブル基板として用いられている [53,54]。同基板は高い耐腐食性、耐熱性等の魅力的な特性を有する。しかし、デバイスの重量が大きくなる等の課題がある。また、ガラス薄膜もフレキシブル基板として用いられている [55]。例えば、約 100 μm 厚の無アルカリガラスがフレキシブルディスプレイの基板として用いられている [56]。

1.4 フレキシブルデバイス作製のための材料加工手法

先述したように、フレキシブルデバイスはポリマー等の高い柔軟性を有する材料を基板あるいは支持体として用いる。ポリマーの多くは耐熱性あるいは耐薬品性に優れないため、フレキシブルデバイス作製のための加工工程においては、高温処理や化学的処理を使用で

きない場合がある。そのため、従来のエレクトロニクスにて用いられてきた材料加工手法をそのままフレキシブルデバイス作製に活用できる事例は稀である。本節では、フレキシブルデバイス作製のための材料加工手法を紹介する。

1.4.1 除去加工

材料除去加工の手法としてフォトリソグラフィが挙げられる。同手法は以下の手順で行われる [57]。基板上に塗布した感光性ポリマーにマスクを通して露光すると、露光部分にて光反応が起きる。感光性ポリマーの除去工程では、高分子がポジ型である場合露光部分直下の基板がエッチングされ、ネガ型である場合は未露光部分直下の基板がエッチングされる。以上の工程により、微細構造が基板上に作製される。得られる微細構造の寸法は、Rayleigh の式 $R = k\lambda/NA$ (k はプロセスにより決まる定数、 λ は露光波長、 NA はレンズの開口数) で表され、露光波長 λ が短く NA が大きいほど加工可能寸法は小さくなる。フォトリソグラフィに用いられる光源の波長は 1970 年代には高圧水銀灯の輝線 (g 線では 436 nm、i 線では 365 nm) が用いられていたが、短波長化が進み、1980 年代には KrF レーザ (248 nm) が、現在では ArF レーザ (193 nm) が用いられている。また、さらに小さい加工寸法を目指して波長 13.5 nm の極短紫外光 (EUV) を用いる手法が報告されている [58]。フォトリソグラフィに用いる露光波長は紫外域であるため、真空プロセスであることが多い。フォトリソグラフィは深さ方向の任意形状加工が困難であるため、2 次元加工あるいは 2.5 次元加工と呼ばれる。そのため、任意の形状の 3 次元構造作製には不向きである。先述のように、フレキシブルデバイスの基板として用いるポリマー材料の多くは、耐熱性あるいは化学薬品に対する耐性に優れない。そのため、フォトリソグラフィの工程に含まれるエッチング等の化学処理はフレキシブルデバイス作製には不適である。しかし、フォトリソグラフィをフレキシブルデバイス作製に用いた事例はある。例えば、フレキシブル基板上にマイクロ寸法のソースおよびドレインの金電極をフォトリソグラフィにより作製した事例が報告されている [59,60]。そのほか、半導体 [61] および導電性ポリマー [62] の微細構造作製にも用いられている。例えば、polythienylenevinylene を前駆体とする導電性ポリマー (有機半導体) をフォトリソグラフィにより加工し、有機トランジスタを作製した事例が報告されている [63]。また、フォトリソグラフィと後述するトランスファプリントを組み合わせ、フレキシブルデバイスを作製した事例もある [64]。同手法では、ガラス等

の基板上にフォトリソグラフィを用いて作製した微細構造をポリマー等のフレキシブル基板上に転写するため、高温プロセスおよび化学薬品処理によるフレキシブル基板の損傷の懸念がない。

1.4.2 付加加工

材料付加加工の手法としてインクジェットプリンティングが挙げられる。同手法は、インクを吐出して基板上に所望の構造を作製する手法である [65,66]。吐出手法は、ノズルを通して連続的に液滴インクを吐出する手法と、前者の手法よりも微小な液滴インクを空間的により高精度に吐出する手法の二つに大別される。同手法は、非接触かつ高スループットであるほか、リソグラフィ技術とは異なり大規模装置を要しない。作製可能な構造の寸法は、20 μm から 50 μm とリソグラフィ技術と比べると劣る [67]。これは、吐出時の液滴インクの飛行方向の統計的誤差と基板上で液滴が拡散することに由来する。ただし、基板表面の濡れ性制御により液滴の拡散を防止し、微小構造を作製することはできる。例えば、基板表面の濡れ性を部分的に制御することでチャンネル間隔が 5 μm の構造を作製したという報告がなされている [68]。また、ペンを用いた手法との組み合わせによっても微小構造を作製可能である。材料表面に垂らしたインクに浸したペン先を動かすことで、ペン先に付着したインクにより微細な細線構造を作製できたことが報告されている [69]。同手法により得られる線幅は 5 μm 程度である。インクジェットプリンティングを用いたフレキシブルデバイス作製事例は多数ある [70]。例えば、インクジェットプリンティングにより PI 表面に銀イオンを成分とするインクからなる構造を作製後、150°での熱処理により銀イオンを還元し銀構造を作製した事例が報告されている [71]。他の付加加工の手法としてはスクリーンプリンティングがある [72]。同手法では、まずメッシュ状の材料の所望の位置にマスクを作製する。そして、そのメッシュ材料を通してインクを吐出することで、所望の位置にインクを配列させることができる。例えば、同手法を用い、PET 上に導電性ポリマーを配列させ太陽電池を作製した事例が報告されている [73]。

1.4.3 モールドあるいはスタンプを用いる手法

モールドを用いる手法として、ナノインプリントが挙げられる。同手法による微細構造

の作製は以下の通りである [74]。まず、リソグラフィ等により微細構造を有するモールドを作製する。作製したモールドを熱可塑性あるいは光可塑性の材料に押し付けることで、材料表面にモールドと同一の構造を転写する。モールドを用いるため、同一の構造を作製する目的に適している。さらに、モールドによる転写工程自体にかかる時間は短いため、高スループットである。最小加工寸法はモールドの構造寸法におおよそ依存し、10 nm 程度である。課題としては、加工できる材料が光や熱による可塑性のある材料に限定されることである。ナノインプリントをフレキシブルデバイス作製に活用した事例としては、有機薄膜トランジスタの作製が報告されている [75]。例えば、熱ナノインプリントにより、サブミクロン寸法のチャンネルを有する有機薄膜トランジスタを作製したことが報告されている [76]。また、光ナノインプリントによる有機薄膜トランジスタの作製も報告されている [75]。ナノインプリントとフォトリソグラフィを併用し、より複雑な構造を作製できることも報告されている [77]。

他の手法としてソフトリソグラフィが挙げられる。同手法は、弾性材料からなるスタンプあるいはモールドを用いてマイクロあるいはナノ寸法の構造を基板に転写する手法の総称である [67]。弾性材料としては主に PDMS が用いられる。ソフトリソグラフィの例に、マイクロコンタクトプリンティングがある [85]。同手法の手順は以下の通りである。まず、柔軟かつ弾性的なスタンプ表面にアルカンチオールの溶液からなるインクを付着させる。溶液の乾燥後、金等の金属が堆積された基板にスタンプを押し付けることで、インクを基板上に付着させる。付着したインクは、即座に自己組織化単分子膜を形成する。形成された膜をエッチングマスクとして用いることで金属の微細構造を基板上に作製する。マイクロコンタクトプリンティングは工程が簡便であり、様々な材料に対して適用可能な手法である [78]。加工寸法は、マイクロからサブミクロンの範囲である [79,80]。ソフトリソグラフィの他手法として、トランスファプリントが挙げられる。同手法は、スタンプに接着している構造を基板表面へと転写する手法である [64,81]。接着している構造はフォトリソグラフィ等により作製する。同手法においては、スタンプよりも基板のほうが構造と高い接着性を有していることが必要となる。基板と構造との接着性は、化学的機能化等により制御可能である。転写可能な構造はマイクロ寸法からナノ寸法までと幅広い。本手法ではフレキシブル基板への光照射やフレキシブル基板上でのエッチング溶液等の化学薬品の使用が不要であるため、デバイスにて用いる有機半導体あるいはポリマー基板の損傷の懸念がない。本手法では、スタンプとして PDMS 等の弾性材料を用いるため、スタンプの押

し付け工程にてスタンプが変形することによる転写構造の変形あるいは破壊の可能性がある。また、PDMS スタンプが無極性溶媒と接触した際に収縮してしまう点も課題としてある [82]。フレキシブルデバイス作製においては、例えば PET および PC 基板上に有機トランジスタをトランスファプリントにより作製したことが報告されている [83]。

モールドを用いる他の方法として、表面張力によりモールドの空洞部分に液体ポリマーが流れ込み、モールドに沿った構造を形成することを利用した手法 [84] やそれに類似する方法 [85] 等が挙げられる。モールドあるいはスタンプを用いる方法は、基板に用いるフレキシブル材料によっては、その材料固有の特性が原因となり適用できない場合がある。例えば、ハイドロゲルは水分を含有するため、ドライプロセスを必要とする手法が適用できない。その課題を克服する手法として、ガラス上に作製した PEDOT にゲルを堆積させた後、PEDOT 上にアンカーとしての PEDOT を改めて作製することで、ゲル表面に PEDOT の転写がなされたことが報告されている [86]。

1.5 レーザプロセッシングと同手法を用いたフレキシブルデバイス作製

レーザプロセッシングは、波長、パルス幅、繰返し周波数、レーザパワー、走査速度等の照射条件による加工結果の制御が容易な他、レーザ光の走査による形状自由度の高い加工が可能である。中でも、フェムト秒レーザプロセッシングは、多光子吸収により焦点近傍のみでの加工を誘起できるため、回折限界を超える加工および三次元加工も可能である。レーザプロセッシングは、「除去加工」、「付加加工」、「改質」の 3 つに大別できる。以下では、それら 3 つの手法に関して、それぞれの概要とフレキシブルデバイス作製への適用事例を述べる。

1.5.1 除去加工

レーザ除去加工は主にレーザアブレーションに基づく。レーザアブレーションは、高強度のレーザ照射により、材料除去がなされる現象であり、1960 年代に発見されて以降、盛んに研究されている [87]。レーザアブレーションはレーザを用い材料を高温に熱し蒸発させる熱的アブレーションと、熱が発生する前に材料の蒸散が生じるため熱影響が少ない非熱的アブレーションの二つに大別される。非熱的アブレーションは超短パルスレーザプ

ロセシング、特にフェムト秒レーザプロセシングに特徴的な現象である。同手法は、マスクプロセスや有機溶媒による現像等のリソグラフィ工程を経ず構造作製が可能であるものが多い。さらに、金属や半導体、ポリマー、炭素材料、生体材料等の様々な材料に対して適用可能である。フレキシブルデバイス作製を目的としたレーザ除去加工の研究では、導電性薄膜のアブレーションによる電極の作製が報告されている。例えば、PET と PEN からなる基板に堆積させた約 80 nm 厚の金薄膜を波長 1026 nm のフェムト秒レーザパルス照射によりアブレーションし、電極を作製した例が報告されている [88]。また、PI あるいは PET 上に堆積させた 400 nm 厚の銅薄膜あるいは 125 nm 厚の ITO 薄膜に波長 1064 nm のナノ秒レーザパルスあるいは波長 532 nm のピコ秒レーザパルスを照射しアブレーションすることで、パッチアンテナ用の数百 μm 寸法の長方形の構造が作製されている [89]。同手法は焼結と併用されることもある。例えば、Ko らは波長 514.5 nm の Ar イオンレーザを用いたインクジェットプリンティングにより金ナノ粒子含有インクを堆積させ作製した金構造に、波長 532 nm のナノ秒レーザパルスを照射し、チャンネルを作製している [66]。

1.5.2 付加加工

1.5.2.1 レーザ焼結法

レーザ焼結法は、粒子状の固体にレーザ光を走査しながら照射し部分的な粒子の溶融および焼結を誘起することで任意の形状の二次元構造を作製する手法である [90-93]。Layer-by-layer 法を適用することで三次元構造の造形も可能である。フレキシブルデバイス作製にレーザ焼結法を適用する場合は、金あるいは銀、銅等からなる導電性ナノ粒子を含有するインクが主に用いられる。例えば、Watanabe らは平均粒径 4 nm の銅ナノ粒子とトルエンからなるインクへの波長 405 nm の CW レーザ照射により、PEN 基板上に二次元銅マイクロ構造を作製している [94]。レーザ焼結法によるフレキシブル基板上での構造作製においては、焼結の際に発生する熱影響によるフレキシブル基板の損傷が生じうる [95]。そのため、インクに含有される金属ナノ粒子として、粒径が小さいものを選定し、インクの融点を基板として用いるポリマー材料が損傷しない温度に低下させる研究がなされている [96]。例えば、焼結用のインクとして、約 70°C にて金属結合が生じ始める銀ナノ粒子含有インクが作製されている [97]。

1.5.2.2 レーザ誘起前方転写法

レーザー誘起前方転写 (Laser Induced Forward Transfer: LIFT) 法の手順は以下の通りである。まず所望の材料の薄膜を堆積させた透明基板を用意する。次に Nd: YAG レーザやエキシマレーザ、等のナノ秒レーザ等のレーザを用いて、基板と薄膜との界面にてアブレーションを誘起し薄膜を基板から剥離する。そして、薄膜の対面に設置したアクセプター基板に剥離した薄膜を堆積させる [98]。レーザー光の走査により、任意の二次元形状の構造をアクセプター基板上に作製できる。LIFT の利点としては、有機溶剤を用いないため環境に優しいこと、大気中および室温での加工が可能であること等が挙げられる。また、マスクングとの併用により、単一パルス照射による微細構造作製も可能である。LIFT 法は金や銅等の様々な金属をはじめとして、半導体、多層膜、超伝導体、高分子材料、さらには生物試料にも適用できる。フレキシブルデバイスへの活用に向けては、例えば、有機発光ダイオード (light emitting diode, LED) の材料である tris- 8-hydroxyquinoline Al を波長 532 nm のナノ秒レーザを用いた LIFT 法により転写したとの報告がなされている [99]。また、LIFT を用い、PI を基板とする化学センサーを作製したとの報告がなされている [100]。また、LIFT によりフレキシブルディスプレイを作製したとの報告がなされている [101]。

1.5.2.3 金属イオンの光還元

金属イオンの光還元に関する最初の報告は、現在から 300 年以上前に遡る。一説によると、1648 年ベニスの医師 Sala が「医科学」にて述べた、硝酸銀粉末を太陽光に曝すと黒くなるという記述が世界初の光還元に関する報告とのことである [102]。ただし、光還元という現象を明確に活用し始めたという観点でいうと、1839 年のダゲールらが銀メッキした銅板にヨウ素を当てることで感光材料とした事例が初であるともいえる。フェムト秒レーザを用いた光還元としては、1999 年に波長 800 nm のフェムト秒レーザを用いたサマリウムの光還元が報告されている [103]。フェムト秒レーザを用いる利点は、多光子吸収を介した光還元を誘起できることである。多光子吸収は光子密度が高い領域においてのみ顕著に生じるため、高度空間選択的な光還元を誘起でき、マイクロあるいはナノ寸法の構造を生成できる。また、レーザー光の三次元走査により三次元構造の作製も可能となる。2003 年にはフェムト秒レーザを用いた金の光還元がポリマー内部にて達成され [104]、

2005年には基板上に銀構造が作製されている [105]。そして、2006年には導電性を有する銀構造が作製されている (Fig. 1-4) [106]。2009年には、界面活性剤を用いることにより光還元により生成する銀粒子の成長を抑制し、約 120 nm の線幅の銀構造が作製されている (Fig. 1-5) [107]。金属構造の作製は平面上に限らず、例えば、2010年には曲面表面上に銀構造を作製したとの事例が報告されている [108]。2012年には光還元により作製した銀構造を用いたメタマテリアルが作製され [109]、2013年には金構造を用いたメタマテリアルが作製されている [110]。フレキシブルデバイスに向けた研究も近年ではなされている。2015年にはゼラチン内部に [111]、2016年にはハイドロゲル内部に銀構造が作製されている [112]。2017年にはPETシート上に銀構造を作製したことおよび、PETシートの湾曲により作製銀構造の抵抗が増加したことが報告されている (Fig. 1-6) [113]。近年では、金属イオンの他、酸化金属粒子 [114-123] や酸化グラフェン [124] へのフェムト秒レーザー照射による光還元を用いた導電性構造作製がなされている。Table1-1 にフェムト秒レーザー誘起二光子還元による構造作製に関する主な論文を一覧にしている。

1.5.2.4 ポリマーの光重合

感光性樹脂の歴史は 200 年ほど前に遡る。1822 年、フランス人のニエプスがアスファルトを石油に溶解して金属板に塗布し、光画像を作製したのが最初であるといわれている [125]。光造形法としては、1981 年に、ステレオリソグラフィとして、紫外光照射により硬化する樹脂を用いた手法が発明されている [126]。1991 年には、Stricker らにより二光子重合が実験実証され [127]、1997 年には Maruo らが二光子重合を用いた三次元ポリマー構造を作製した [128]。Maruo らの研究以降、フェムト秒レーザーを用いた二光子重合に関して盛んに研究がなされ、2001 年には、回折限界以下の加工寸法にてポリマー構造を作製した事例が Kawata らにより報告された [129]。フェムト秒レーザーを用いた二光子重合による構造作製の基礎研究も幾つか報告されており、生成構造の寸法および形状が材料の光学吸収 [130] や繰返し周波数 [131]、パルス幅 [132] 等の条件によりどのように変化するかについて調べられている。光重合により作製したポリマー構造を活用した応用事例も報告されており、ビームスプリッタとして活用可能なグレーティング構造 [133] やマイクロレンズ [134] 等が作製されている。また、生体応用に向け、光重合により作製したゲル構造を細胞足場として用いた事例が報告されている [135]。さらに、光ピンセットによる遠隔操

作が可能なマイクロロータ [136] やマイクロスクリュー [137] 等が作製されている。また、無電解メッキによる金属膜被覆 [138] や金属イオンの添加による作製ポリマー構造への導電性の付与 [139] に関する事例も報告されている。

光重合に用いられるポリマーには、SU-8 [140] や PDMS [136,141,142]、等があるが、光学的および電氣的応用に向け、他の材料を混合したポリマー材料や導電性ポリマー [143] の光重合もなされている。2003 年には有機物と無機物の複合材料である有機修飾セラミックス構造 [144] が、2011 年には、金ナノロッドを含有したポリマー構造が作製されている [145]。近年では、磁界による遠隔操作が可能な、磁性ナノ粒子を混合したポリマー構造 [146] および高い導電性を有するカーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT) を混合したポリマー構造 [147] が作製されている。

光重合による構造作製と他のレーザ加工を組み合わせた加工方法も幾つか提案されている。例えば、光重合とアブレーションを組み合わせた手法 [148]、レーザを用いたガラス内部への流路作製手法と光重合を組み合わせ、流路内部にポリマー構造を作製した事例 (Fig. 1-7) [149] 等が報告されている。Table1-2 にフェムト秒レーザ誘起二光子重合による構造作製に関する主な論文をまとめた。フレキシブルデバイス作製に向けては、光重合単独による研究ではなく、光重合と光還元を組み合わせた事例が報告されている。詳細は次節にて述べる。

1.5.2.5 光還元と光重合の同時誘起

光還元と光重合を同時に誘起することで、金属とポリマーの複合構造を作製できる。作製した複合構造は、金属ナノ構造特有のプラズモニック光学特性あるいは高い導電性を有するため、光学的あるいは電氣的な応用が可能である。また、ポリマーを含有しており、柔軟性にも優れることが想定されるため、フレキシブルデバイスにも活用できる可能性がある。フェムト秒レーザを用いた金属イオンの光還元とポリマーの光重合の同時誘起による複合構造作製の初期の報告としては、Shukla らの研究 (2011 年) が挙げられる [150]。Shukla らは波長 800 nm のフェムト秒レーザを用い金と SU-8 の複合構造を作製している (Fig. 1-8)。複合構造の線幅はサブミクロン寸法であった。同論文では、作製複合構造が導電性あるいはプラズモニック光学特性を有したことが実験実証されている。以降、報告件数は少ないものの複合構造の作製事例が報告されている。2015 年には Sun らがバイオ応

用に向け、生体適合性の高い材料を用いた複合構造として銀とシルクの複合構造を [151]、2016 年には Blasco らが自立する三次元複合構造として、金とポリエチレングリコール系ポリマーの複合構造を作製している [152]。Blasco らは、複合構造作製時の金属とポリマーの混合比を変化させ、金属の比率が大きいほど生成複合構造の抵抗値が低くなったことも述べている。また、同年、Nakamura らは金と SU-8 の複合構造を作製し、X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) および X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) を用いて詳細に作製構造の構造分析を行ったことを述べている [153]。Liu らは複雑な形状を有する複合構造として、金とアクリル系樹脂からなる複合構造を報告している [154]。2018 年には、Hu らが高効率に光還元と光重合を誘起可能な重合開始剤を用い、金とアクリル系樹脂の三次元複合構造を作製している [155]。同報告では、金とポリマーの混合比が複合構造の生成閾値パワーおよび線幅に与える影響についても調べられている。本学位論文著者の知る限り上述の 6 件がフェムト秒レーザーを用いた金属イオンの光還元とポリマーの光重合の同時誘起による複合構造作製に関するすべての報告である (Table1-3)。ただし、いずれの報告事例においてもポリマーの柔軟性を活用した作製複合構造の応用に関する報告はなされていない。また、フェムト秒レーザーを用いた光還元と光重合の同時誘起による金属と伸縮性ポリマーであるエラストマーの複合構造の作製事例は、本学位論文著者の公刊した原著論文以外にはない。

1.5.3 改質によるポリマーの分解

フレキシブル基板として用いるポリマー材料をレーザーにより改質することで、導電性構造を作製できる。そのため、レーザー焼結法等の手法とは異なり、導電性インク等の準備が不要である。ポリマーの改質による導電性構造作製事例としては、例えば、PI への波長 10 μm の CW レーザ照射 [156] あるいは波長 522 nm のフェムト秒レーザーパルス照射 [157] 等により、エネルギー吸収が十分に生じポリマーの熱分解が生じた箇所において主にアモルファスの炭素材料およびグラファイトからなる導電性構造が作製されたとの報告がなされている。作製した炭素構造をさらに活用すべく、エラストマーである PDMS に炭素構造を転写した事例 [158] や硫黄を添加した炭素構造を作製した事例 [159] もある。生成構造の導電性は確認されていないが、PI 以外の材料の改質による炭素構造生成も報告されている。例えば、PDMS への波長 785 nm の CW レーザ照射により、主にグラファイトから

なる炭素構造が生成している [160]。高分子材料の改質により生成する材料は炭素構造に限らない。例えば、ポリカルボシランへの CW の CO₂ レーザ [161] あるいは波長 1064 nm のミリ秒レーザーパルス [162] 照射により、 β -SiC が生成している。また、PDMS への波長 532 nm あるいは 1064 nm のナノ秒レーザーパルス [163,164]、あるいは波長 527 nm あるいは 1064 nm のフェムト秒レーザーパルス [164,165] 照射により c-silicon が生成している。

1.6 本研究の目的と論文の構成

軽い、薄い、折り曲げられる等の魅力的な特長を有するフレキシブルデバイス作製のための材料加工手法に関する研究が多数なされている。従来の半導体エレクトロニクスにおいて用いられてきた電子ビームリソグラフィやフォトリソグラフィ等の手法には、高温プロセスや薬品による処理工程があることが多いため、基板あるいは支持体として用いるポリマー材料の損傷の懸念がある。そこで、ポリマーの損傷の可能性が少ない工程から構成されるフレキシブルデバイス作製のための材料加工手法の開発が希求される。加えて、デバイスの高機能化および高集積化に向けては、加工可能寸法がマイクロ寸法、可能であればナノ寸法であること、三次元構造作製が潜在的に可能であることが必要となる。レーザープロセッシングは、照射条件による加工制御が可能であるほか、レーザー光の走査により形状自由度の高い加工が可能であるため、従来の生産手法である少品種多量生産ではなく、需要が高まりつつある少量多品種生産に適している。中でも、フェムト秒レーザープロセッシングでは光と材料の非線形相互作用を集光部近傍にのみ局所的に誘起できるため、回折限界を超える加工および三次元加工が可能である。本学位論文著者は高繰返しフェムト秒レーザーの特長に着目した。高繰返しフェムト秒レーザーパルス照射は、パルスとパルスの時間間隔が短く、短い時間周期でフェムト秒レーザー光と材料の相互作用を誘起できる。そこで本研究では、高繰返しフェムト秒レーザーを用いてエラストマーであるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane, PDMS) を加工することで、フレキシブルデバイスに活用可能な導電性構造を作製することを目的とした。具体的には、導電性微細複合構造の作製ならびに材料改質による PDMS への局所的導電性付与を研究した。PDMS は高い柔軟性、弾性、光学的透明性、化学的安定等の魅力的な特性を有するポリマーとしてフレキシブルデバイスにて広く用いられていることから、本研究に用いた。

本論文の構成図を Fig. 1-9 に示す。

第 2 章では、フェムト秒レーザプロセッシングにおける光と材料の相互作用について述べる。金属イオンの光還元とポリマーの光重合、ならびにそれらの同時誘起およびポリマーの改質について、繰返し周波数の寄与に着目し報告事例をまとめ、PDMS の導電性微細複合構造および PDMS の改質による導電性付与において基盤となる物理をまとめる。

第 3 章では、フェムト秒レーザを用いた光還元と光重合の同時誘起による金属と PDMS の微細複合構造作製の研究について述べる。微細複合構造作製の実験実証ならびに力学的作用による作製構造の導電性変化を活用したセンシング応用について述べる。

第 4 章では、フェムト秒レーザを用いた材料改質による PDMS への局所的導電性付与の研究について述べる。第 3 章にて光重合に用いたレーザ強度よりも高い条件にて高繰返しフェムト秒レーザパルス照射することで、PDMS 内部の結合切断を促進できると着想し、高繰返しフェムト秒レーザパルス照射により PDMS を局所的に熱分解し、導電性シリコンカーバイド構造を作製した研究について述べる。さらに、照射条件とシリコンカーバイドの生成の関係および照射条件と生成構造の導電性について述べる。

第 5 章は、本論文の結論であり、本研究の成果を総括し、今後の展望を述べる。

本論文に引用した全ての図は掲載許可を取得している。

- [1] K. Hatano, A. Chida, T. Okano, N. Sugisawa, T. Inoue, S. Seo, K. Suzuki, Y. Oikawa, H. Miyake, J. Koyama, "3.4-inch quarter high definition flexible active matrix organic light emitting display with oxide thin film transistor," *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 03CC06 (2011).
- [2] O. Y. Kweon, S. J. Lee, J. H. Oh, "Wearable high-performance pressure sensors based on three-dimensional electrospun conductive nanofibers," *NPG Asia Materials* (2018) DOI: 10.1038/s41427-018-0041-6.
- [3] Department of Defense, ウェブサイト, <https://www.defense.gov/News/News-Releases/News-Release-View/Article/615132/dod-announces-award-of-new-flexible-hybrid-electronics-manufacturing-innovation/> (2018年8月).
- [4] Flexible electronics & circuit market: global forecast until 2023 (ReportLinker, 2018).
- [5] J. C. Maxwell, "A dynamical theory of the electromagnetic field," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **155**, pp. 459-512 (1865).
- [6] S. Kal, Basic electronics: devices, circuits and its fundamentals (PHI Learning, 2002).
- [7] Phys. Org. ウェブサイト, <https://phys.org/news/2011-09-koomeys-law-power-efficiency-parallels.html> (2018年8月).
- [8] K. Takei, Flexible and stretchable medical devices (Wiley online library, 2018).
- [9] R. L. Crabb, F. C. Treble, "Thin silicon solar cells for large flexible arrays," *Nature* **213**, pp. 1223-1224 (1967).
- [10] M. Yano, K. Suzuki, K. Nakatani, H. Okaniwa, "Roll-to-roll preparation of a hydrogenated amorphous silicon solar cell on a polymer film substrate," *Thin Solid Films* **146**(1), pp. 75-81 (1987).
- [11] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, "Flexible light-emitting-diodes made from soluble conducting polymers," *Nature* **357**, pp. 477-479 (1992).
- [12] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing, P. Drzaic, "Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98**(9), pp. 4835-4840 (2001).
- [13] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, T. Sakurai, "A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**(27), pp. 9966-9970 (2004).
- [14] E. Menard, K. J. Lee, D. Y. Khang, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, "A printable form of silicon for high performance thin film transistors on plastic substrates," *Appl. Phys. Lett.* **84**(26), pp. 5398-5400 (2004).
- [15] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödianer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, T. Someya, "An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics," *Nature* **499**, pp. 458-463 (2013).
- [16] T. Yokota, P. Zalar, M. Kaltenbrunner, H. Jinno, N. Matsuhisa, H. Kitanosako, Y. Tachibana, W. Yukita, M. Koizumi, T. Someya, "Ultraflexible organic photonic skin," *Sci. Adv.* **2**(4), pp. 1-9 (2016).
- [17] S. Grego, J. Lewis, E. Vick, "Development and evaluation of bend-testing techniques for flexible-display applications," *J. Soc. Inf. Disp.* **13**(7), pp. 575-581 (2005).
- [18] K. D. Harris, A. L. Elias, H. J. Chung, "Flexible electronics under strain: a review of mechanical characterization and durability enhancement strategies," *J. Mater. Sci.* **51**(6), pp. 2771-2805 (2016).
- [19] J. D. Cutnell, W. J. Kenneth, Physics 4th edition (John Wiley & sons Inc, 2006).
- [20] M. A. Lazar, Let's review physics-the physical setting 3rd edition (Barron's educational series, Inc., 2004).
- [21] S. Wagner, S. Bauer, "Materials for stretchable electronics," *MRS Bulletin* **37**(3), pp. 207-213

- (2012).
- [22] J. Lewis, "Material challenge for flexible organic devices," *Materials Today* **9**(4), pp. 38-45 (2006).
- [23] M. D. Dickey, "Stretchable and soft electronics using liquid metals," *Adv. Mater.* **29**(27), 1606425 (2017).
- [24] D. Kim, J. Song, W. Mook, H. Kim, R. Kim, Z. Liu, Y. Y. Huang, K. Hwang, Y. Zhang, J. A. Rogers, "Materials and noncoplanar mesh designs for integrated circuits with linear elastic responses to extreme mechanical deformations," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**(48), pp. 18675-18680 (2008).
- [25] N. Matsuhisa, M. Kaltenbrunner, T. Yokota, H. Jinno, K. Kuribara, T. Sekitani, T. Someya, "Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications," *Nat. Commun.* **6**, 7461 (2015).
- [26] S. Zhu, J. So, R. Mays, S. Desai, W. R. Barnes, B. Pourdeyhimi, M. D. Dickey, "Ultrastretchable fibers with metallic conductivity using a liquid metal alloy core," *Adv. Funct. Mater.* **23**(18), pp. 2308–2314 (2013).
- [27] K. E. Spells, "The determination of the viscosity of liquid gallium over an extended range of temperature," *Proc. Phys. Soc.* **48**, pp. 299-311 (1936).
- [28] D. Zrnica, D. S. Stwatik, "On the resistivity and surface tension of the eutectic alloy of gallium and indium," *J. Less-Common Met.* **18**(1), pp. 67-68 (1969).
- [29] W. Xi, J. C. Yeo, L. Yu, S. Zhang, C. T. Lim, "Ultrathin and wearable microtubular epidermal sensor for real-time physiological pulse monitoring," *Adv. Mater. Technol.* **2**(5), 1700016 (2017).
- [30] G. Hu, J. Kang, L. W. T. Ng, X. Zhu, R. C. T. Howe, C. G. Jones, M. C. Hersam, T. Hasan, "Functional inks and printing of two-dimensional materials," *Chem. Soc. Rev.* **47**(9), pp. 3265–3300 (2018).
- [31] S. J. Kim, K. Choi, B. Lee, Y. Kim, B. H. Hong, "Materials for flexible, stretchable electronics: graphene and 2D materials," *Annu. Rev. Mater. Res.* **45**(1), pp. 63–84 (2015).
- [32] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.* **146**(9–10), pp. 351–355 (2008).
- [33] Y. Obeng, P. Srinivasan, "Graphene: is it the future for semiconductors? an overview of the material, devices, and applications," *Electrochem. Soc.* **20**(1), pp. 47-52 (2011).
- [34] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature* **457**, pp. 706–710 (2009).
- [35] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Home, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science* **321**(5887), pp. 385-388 (2008).
- [36] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, "A roadmap for graphene," *Nature* **490**, pp. 192–200 (2012).
- [37] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, "100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene," *Science* **327**(5966), pp. 662 (2010).
- [38] K. Chun, Y. Oh, J. Rho, J. Ahn, Y. Kim, H. R. Choi, S. Baik, "Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver," *Nat. Nanotechnol.* **5**, pp. 853–857 (2010).
- [39] J. Ruhhammer, M. Zens, F. Goldschmidtboeing, A. Seifert, P. Woias, "Highly elastic conductive polymeric MEMS," *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**(1), 15003 (2015).
- [40] A. Capasso, A. E. Castillo, H. Sun, A. Ansaldo, V. Pellegrini, F. Bonaccorso, "Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: an environmentally-friendly approach," *Solid State Commun.* **224**, pp. 53-63 (2015).
- [41] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, T. Someya, "Stretchable

- active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors," *Nat. Mater.* **8**, pp. 494–499 (2009).
- [42] G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *J. Power Sources* **196**(1), pp. 1-12 (2011).
- [43] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline," *Prog. Polym.* **34**(8), pp. 783-810 (2009).
- [44] 城田 靖彦, 大背 戸豊, "π 共役系高分子の合成・物性および機能材料への応用," *高分子* **51**(2), pp. 66-70 (2002).
- [45] M. Park, J. Im, M. Shin, Y. Min, J. Park, H. Cho, S. Park, M. Shim, S. Jeon, D. Chung, J. Bae, J. Park, U. Jeong, K. Kim, "Highly stretchable electric circuits from a composite material of silver nanoparticles and elastomeric fibres," *Nat. Nanotechnol.* **7**, pp. 803-809 (2012).
- [46] F. Xu and Y. Zhu, "Highly conductive and stretchable silver nanowire conductors," *Adv. Mater.* **24**(37), pp. 5117–5122 (2012).
- [47] Y. Kim, J. Zhu, B. Yeom, M. D. Prima, X. Su, J. Kim, S. J. Yoo, C. Uher, N. A. Kotov, "Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways," *Nature* **500**, pp. 59-63 (2013).
- [48] V. Martinez, F. Stauffer, M. O. Adagunodo, C. Forro, J. Vörös, A. Larmagnac, "Stretchable silver nanowire–elastomer composite microelectrodes with tailored electrical properties," *Appl. Mater. Interfaces* **7**(24), pp. 13467-13475 (2015).
- [49] D. C. Giancoli, *Physics for Scientists and Engineers* 3rd edition (Prentice Hall, 2000).
- [50] S. Park, J. Ahn, X. Feng, S. Wang, Y. Huang, J. A. Rogers, "Theoretical and experimental studies of bending of inorganic electronic materials on plastic substrates," *Adv. Funct. Mater.* **18**(18), pp. 2673-2684 (2008).
- [51] Y. Kervran, K. Kandoussi, H. Dong, S. Janfaoui, N. Coulon, C. Simon, E. Jacques, T. Mohammed-Brahim, "Silicon: A flexible material for bendable electronics and sensors," 2016 31st SBMicro, Belo Horizonte (2016) DOI: 10.1109/SBMicro.2016.7731313.
- [52] J. A. Rogers, T. Someya, Y. Huang, "Materials and mechanics for stretchable electronics," *Science* **327**(5973), pp. 1603-1607 (2010).
- [53] V. Cannealla, M. Izu, S. Jones, S. Wagner, IC. Cheng, "Flexible stainless-steel substrates," *Inf Display* 24-27 (2005).
- [54] W. S. Wong, A. Salleo, *Flexible electronics: materials and applications* (Springer, 2009).
- [55] A. Plichta, A. Weber, A. Habeck, "Ultra thin flexible glass substrates," *MRS Online Proceedings* **769** (2011) DOI: 10.1557/PROC-769-H9.1.
- [56] S. M. Garner, M. He, P. Lo, C. Sung, C. Liu, Y. Hsieh, R. Hsu, J. Ding, J. Hu, Y. Chan, J. Lin, X. Li, M. Sorensen, J. Li, P. Cimo, C. Kuo, "Electrophoretic displays fabricated on ultra-slim flexible glass substrates," *J. Disp. Technol.* **8**(10), pp. 590-595 (2012).
- [57] 光化学協会 光化学の事典 編集委員会, *光化学の事典* (朝倉書店, 2014).
- [58] F. Brizuela, Y. Wang, C. A. Brewer, F. Pedaci, W. Chao, E. H. Anderson, Y. Liu, K. A. Goldberg, P. Naulleau, P. Wachulak, M. C. Marconi, D. T. Attwood, J. J. Rocca, C. S. Menoni, "Microscopy of extreme ultraviolet lithography masks with 13.2 nm tabletop laser illumination," *Opt. Lett.* **34**(3), pp. 271-273 (2009).
- [59] D. J. Gundlach, J. E. Royer, S. K. Park, S. Subramanian, O. D. Jurchescu, B. H. Hamadani, A. J. Moad, R. J. Kline, L. C. Teague, O. Kirillov, C. A. Richter, J. G. Kushmerick, L. J. Richter, S. R. Parkin, T. N. Jackson, J. E. Anthony, "Contact-induced crystallinity for high-performance soluble acene-based transistors and circuits," *Nat. Mater.* **7**, pp. 216-221 (2008).
- [60] M. Péter, F. Furthner, J. Deen, W. J. M. de Laat, E. R. Meinders, "Lithographic patterning of metals on flexible plastic foils," *Thin Solid Films*, **517**(10), pp. 3081-3086 (2009).
- [61] G. Gelinck, P. Heremans, K. Nomoto, T. D. Anthopoulos, "Organic transistors in optical displays and microelectronic applications," *Adv. Mater.* **22**(34), pp. 3778-3798 (2010).
- [62] M. Matters, D. M. de Leeuw, M. J. C. M. Vissenberg, C. M. Hart, P. T. Herwig, T. Geuns, C.

- M. J. Mutsaers, C. J. Drury, "Organic field-effect transistors and all-polymer integrated circuits," *Opt. Mater.* **12**(2-3), pp. 189-197 (1999).
- [63] H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. van der Putten, K. E. Kuijk, C. M. Hart, E. Cantatore, P. T. Herwig, A. J. J. M. van Breemen, D. M. de Leeuw, "Plastic transistors in active-matrix displays," *Nature* **414**, 599 (2001).
- [64] Y. Loo, R. L. Willett, K. W. Baldwin, J. A. Rogers, "Additive, nanoscale patterning of metal films with a stamp and a surface chemistry mediated transfer process: applications in plastic electronics," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 562 (2002).
- [65] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Fréchet, D. Poulidakos, "All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles," *Nanotechnology* **18**(34), 345202 (2007).
- [66] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, J. M. J. Fréchet, C. K. Luscombe, D. Poulidakos, "Lithography-free high-resolution organic transistor arrays on polymer substrate by low energy selective laser ablation of inkjet-printed nanoparticle film," *Appl. Phys. A* **92**(3), pp. 579–587 (2008).
- [67] P. F. Moonen, I. Yakimets, J. Huskens, "Fabrication of transistors on flexible substrates: from mass-printing to high-resolution alternative lithography strategies," *Adv. Mater.* **24**(41), pp. 5526–5541 (2012).
- [68] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, "High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits," *Science* **290**(5499), pp. 2123-2126 (2000).
- [69] H. Tseng, B. Purushothaman, J. Anthony, V. Subramanian, "High-speed organic transistors fabricated using a novel hybrid-printing technique," *Org. Electron.* **12**(7), pp. 1120-1125 (2011).
- [70] Z. Yin, Y. Huang, N. Bu, X. Wang, Y. Xiong, "Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments," *Chin. Sci. Bull.* **55**(30), pp. 3383-3407 (2010).
- [71] P. J. Smith, D. -Y. Shin, J. E. Stringer, B. Derby, N. Reis, "Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns," *J. Mater. Sci.* **41**(13), pp. 4153-4158 (2006).
- [72] P. F. Moonen, I. Yakimets, J. Huskens, "Fabrication of transistors on flexible substrates: from mass-printing to high-resolution alternative lithography strategies," *Adv. Mater.* **24**(41), pp. 5526-5541 (2012).
- [73] F. C. Krebs, J. Alstrup, H. Spanggaard, K. Larsen, E. Kold, "Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and lamination with polyethyleneterephthalate," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**(2-3), pp. 293-300 (2004).
- [74] 高分子学会行事委員会, 微細加工技術 [応用編] (NTS Inc., 2003).
- [75] P. F. Moonen, B. Vratzov, W. T. T. Smaal, G. H. Gelinck, M. Péter, E. R. Melinders, J. Huskens, "A common gate thin film transistor on poly(ethylene naphthalate) foil using step-and-flash imprint lithography," *Org. Electron.* **12**(12), pp. 2207-2214 (2011).
- [76] U. Haas, H. Gold, A. Haase, C. Jakopic, B. Stadlober, "Submicron pentacene-based organic thin film transistors on flexible substrates," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 043511 (2007).
- [77] X. Cheng, L. J. Guo, "A combined-nanoimprint-and-photolithography patterning technique," *Microelectron. Eng.* **71**(3-4), pp. 277-282 (2004).
- [78] D. Zhao, L. Duan, M. Xue, W. Ni, T. Cao, "Patterning of electrostatic charge on electrets using hot microcontact printing," *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**(36), pp. 6699-6703 (2009).
- [79] P. C. Hidber, W. Helbig, E. Kim, G. M. Whitesides, "Microcontact printing of palladium colloids: micron-scale patterning by electroless deposition of copper," *Langmuir* **12**(5), pp. 1375-1380 (1996).
- [80] S. Huang, T. Tsao, L. Chen, "Selective electroless copper plating on poly(ethylene

- terephthalate) surfaces by microcontact printing,” *J. Electrochem. Soc.* **157**(4), pp. D222-D227 (2010).
- [81] J. Zaumseli, M. A. Meitl, J. W. P. Hsu, B. R. Acharya, K. W. Baldwin, Y. Loo, J. A. Rogers, “Three-dimensional and multilayer nanostructures formed by nanotransfer printing,” *Nano Lett.* **3**(9), pp. 1223-1227 (2003).
- [82] R. Dangla, F. Gallaire, CN. Baroud, “Microchannel deformations due to solvent-induced PDMS swelling,” *Lab. Chip* **10**(21), pp. 2972-2978 (2010).
- [83] D. R. Hines, A. Southard, M. S. Fuhrer, “Poly(3-hexylthiophene) thin-film transistors with variable polymer dielectrics for transfer-printed flexible electronics,” *Jpn. Appl. Phys.* **104**(2), 024510 (2008).
- [84] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, “Polymer microstructures formed by moulding in capillaries,” *Nature* **376**, pp. 581-584 (1995).
- [85] X. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, “Fabrication of three-dimensional micro-structures: microtransfer printing,” *Adv. Mater.* **8**(10), pp. 847-840 (1996).
- [86] Y. Ito, D. Takahashi, M. Sasaki, K. Nagamine, T. Miyake, P. Jasinski, M. Nishizawa, “Conducting polymer microelectrodes anchored to hydrogel films,” *ACS Macro Lett.* **1**(3), pp. 400-403 (2012).
- [87] S. Musazzi, U. Perini ed., *Laser-induced breakdown spectroscopy theory and applications* (Springer, 2014).
- [88] B. Nicola, G. Riccardo, N. Shane, F. Guillaume, K. Dimitris, “Laser thin film patterning for rapid prototyping and customised production of flexible electronics devices,” *J. Laser Micro. Nanoen.* **11**(3), pp. 388-394 (2016).
- [89] M. Esakkimuthu, S. B. Suseela, R. Sanlarajan, S. S. Prabhu, “Laser patterning of thin film copper and ITO on flexible substrates for terahertz antenna applications,” *J. Laser Micro. Nanoen.* **12**(3), pp. 313-320 (2017).
- [90] Milan Brandt, *Laser additive manufacturing* 1st edition (Elsevier, 2016).
- [91] A. Watanabe, J. Cai, “Laser direct writing of conductive 3D micropatterns using metal nanoparticle ink,” *IEEE-NANO*, pp. 697-698 (2016).
- [92] M. Aminuzzaman, A. Watanabe, T. Miyashita, “Laser direct writing of conductive silver micropatterns on transparent flexible double-decker-shaped polysilsesquioxane film using silver nanoparticle ink,” *J. Electron. Mater.* **44**(12), pp. 4811-4818 (2015).
- [93] G. Qin, A. Watanabe, “Conductive network structure formed by laser sintering of silver nanoparticles,” *J. Nanopart. Res.* **16**, 2684 (2014).
- [94] A. Watanabe, J. Cai, G. Qin, L. Fan, “Formation of copper micropatterns by laser direct writing using copper nanoparticle ink,” *Proc. of SPIE* **9736**, 97360D (2016).
- [95] M. Bolduc, C. Trudeau, P. Beaupré, S. G. Cloutier, P. Galarneau, “Thermal dynamics effects using pulse-shaping laser sintering of printed silver inks,” *Sci. Rep.* **8**, 1418 (2018).
- [96] R. Z. Li, A. Hu, D. Bridges, T. Zhang, K. D. Oakes, R. Peng, U. Tumuluri, Z. Wu, Z. Feng, “Robust Ag nanoplate ink for flexible electronics packaging,” *Nanoscale* **7**(16), pp. 7368–7377 (2015).
- [97] R. Dharmadasa, M. Jha, D. A. Amos, T. Druffel, “Room temperature synthesis of a copper ink for the intense pulsed light sintering of conductive copper Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**(24), pp. 13227–13234 (2013).
- [98] S. Logothetidis, *Handbook of flexible organic electronics* 1st edition (Woodhead Publishing, 2014).
- [99] J. Bin In, D. Lee, F. Fornasiero, A. Noy, C. P. Grigoropoulos, “Laser-assisted simultaneous transfer and patterning of vertically aligned carbon nanotube arrays on polymer substrates for flexible devices,” *ACS Nano* **6**(9), pp. 7858–7866 (2012).
- [100] S. Papazoglou, M. Makrygianni, I. Zergioti, M. Filippidou, S. Chatzandroulis, “All laser printed resistive chemical sensor: Fabrication and evaluation,” 2016 IEEE Sensors, Orlando

(2016) DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808582.

- [101] S. H. Ko, H. Pan, D. Lee, C. P. Grigoropoulos, H. K. Park, "Nanoparticle selective laser processing for a flexible display fabrication," *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**(5S1), 05EC03 (2010).
- [102] 中崎 晶雄, "銀塩の感光性から現像写真術の発明まで," *日本写真学会誌* **66**(6), pp. 541-549 (2003).
- [103] J. Qiu, K. Miura, T. Suzuki, Y. Mitsuyu, "Permanent photoreduction of $\text{Sm}^{3+}\text{Sm}^{3+}$ to $\text{Sm}^{2+}\text{Sm}^{2+}$ inside a sodium aluminoborate glass by an infrared femtosecond pulsed laser," *Appl. Phys. Lett.* **74**, 10 (1999).
- [104] K. Kaneko, H. Sun, "Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1426 (2003).
- [105] T. Baldacchini, A. C. Poms, J. Poms, C. Lafratta, J. Fourkas, Y. Sun, M. Naughton, "Multiphoton laser direct writing of two-dimensional silver structures," *Opt. Express* **13**(4), pp. 1275-1280 (2005).
- [106] T. Tanaka, A. Ishikawa, S. Kawata, "Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 081107 (2006).
- [107] Y. Cao, N. Takeyasu, T. Tanaka, X. Duan, S. Kawata, "3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction," *Small* **5**(10), pp. 1144-1148 (2009).
- [108] B. Xu, H. Xia, L. Niu, Y. Zhang, K. Sun, Q. Chen, Y. Xu, Z. Lv, Z. Li, H. Misawa, H. Sun, "Flexible nanowiring of metal on nonplanar substrates by femtosecond-laser-induced electroless plating," *Small* **6**(16), pp. 1762-1766 (2010).
- [109] A. Ishikawa, T. Tanaka, "Two-photon fabrication of three-dimensional metallic nanostructures for plasmonic metamaterials," *J. Laser Micro. Nanoen.* **7**(1), pp. 11-15 (2012).
- [110] W. E. Lu, Y. L. Zhang, M. L. Zheng, Y. P. Jia, J. Liu, X. Z. Dong, Z. S. Zhao, C. B. Li, Y. Xia, T. C. Ye, X. M. Duan, "Femtosecond direct laser writing of gold nanostructures by ionic liquid assisted multiphoton photoreduction," *Opt. Mater. Express* **3**(10), pp. 1660-1673 (2013).
- [111] S. Kang, K. Vora, E. Mazur, "One-step direct-laser metal writing of sub-100 nm 3D silver nanostructures in a gelatin matrix," *Nanotechnology* **26**(12), 121001 (2015).
- [112] M. Terakawa, M. L. Torres-Mapa, A. Takami, D. Heinemann, N. N. Nedyalkov, Y. Nakajima, A. Hördt, T. Ripken, A. Heisterkamp, "Femtosecond laser direct writing of metal microstructure in a stretchable poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) hydrogel," *Opt. Lett.* **41**(7), pp. 1392-1395 (2016).
- [113] G. C. He, M. L. Zheng, X. Z. Dong, F. Jin, J. Liu, X. M. Duan, Z. S. Zhao, "The conductive silver nanowires fabricated by two-beam laser direct writing on the flexible sheet," *Sci. Rep.* **7**, 41757 (2017).
- [114] B. Kang, S. Han, J. Kim, S. Ko, M. Yang, "One-step fabrication of copper electrode by laser-induced direct local reduction and agglomeration of copper oxide nanoparticle," *J. Phys. Chem. C* **115**(48), pp. 23664-23670 (2011).
- [115] M. Mizoshiri, J. Sakurai, S. Hata, "Direct fabrication of Cu/Cu₂O composite micro-temperature sensor using femtosecond laser reduction patterning," *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**(6S1), 06GP05 (2016).
- [116] M. Mizoshiri, A. Arakane, J. Sakurai, Seiichi Hata, "Direct writing of Cu-based micro-temperature detectors using femtosecond laser reduction of CuO nanoparticles," *Appl. Phys. Express* **9**(3), 036701 (2016).
- [117] S. Arakane, M. Mizoshiri, J. Sakurai, S. Hata, "Direct writing of three-dimensional Cu-based thermal flow sensors using femtosecond laser-induced reduction of CuO nanoparticles," *J. Laser Micro. Nanoen.* **27**, 055013 (2017).
- [118] M. Mizoshiri, K. Nishitani, S. Hata, "Effect of heat accumulation on femtosecond laser reductive sintering of mixed CuO/NiO nanoparticles," *Micromachines* **9**(6), 264 (2018).

- [119] M. Mizoshiri, A. Arakane, J. Sakurai, Seiichi Hata, "Effect of different solvents on Cu micropatterns formed via femtosecond laser reduction patterning," *Int. J. Automation Technol.* **10**(6), pp. 934-940 (2016).
- [120] K. Tamura, M. Mizoshiri, J. Sakurai, S. Hata, "Ni-based composite microstructures fabricated using femtosecond laser reductive sintering of NiO/Cr mixed nanoparticles," *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 06GN08 (2017).
- [121] M. Mizoshiri, S. Hata, "Selective fabrication of p-type and n-type thermoelectric micropatterns by the reduction of CuO/NiO mixed nanoparticles using femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. A* **124**, 64 (2017).
- [122] S. Arakane, M. Mizoshiri, J. Sakurai, S. Hata, "Three-dimensional Cu microfabrication using femtosecond laser-induced reduction of CuO nanoparticles," *Appl. Phys. Express* **10**(1), 017201 (2016).
- [123] S. Arakane, M. Mizoshiri, S. Hata, "Direct patterning of Cu microstructures using femtosecond laser-induced CuO nanoparticle reduction," *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**(6S1), 06FP07 (2015).
- [124] Y. He, L. Zhu, Y. Liu, J. Ma, D. Han, H. Jiang, B. Han, H. Ding, Y. Zhang, "Femtosecond laser direct writing of flexible all-reduced graphene oxide FET," *IEEE Photonics Technology Letters* **28**(18), pp. 1996-1999 (2016).
- [125] 赤松 清, 感光性樹脂の応用技術 (シーエムシー出版, 2009).
- [126] H. Kodama, "Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer," *Rev. Sci. Instrum.* **52**(11), 1770 (1981).
- [127] J. H. Strickler, W. W. Webb, "Two-photon excitation in laser scanning fluorescence microscopy," *Proc. of SPIE* **1398**, CAN-AM Eastern '90 (1991).
- [128] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, "Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization," *Opt. Lett.* **22**(2), pp. 132-134 (1997).
- [129] S. Kawata, H. Sun, T. Tanaka, K. Takada, "Finer features for functional microdevices," *Nature* **412**, pp. 697-698 (2001).
- [130] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkakis, "Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses," *Opt. Express* **18**(10), pp. 10209-10221 (2010).
- [131] T. Baldacchini, S. Snider, R. Zadayan, "Two-photon polymerization with variable repetition rate bursts of femtosecond laser pulses," *Opt. Express* **20**(28), pp. 29890-29899 (2012).
- [132] B. Tan, K. Venkatakrishnan, A. Makaronets, "Effects of pulsewidth on two-photon polymerization," *Des. Monomers Polym.* **16**(2), pp. 145-150 (2013).
- [133] Q. -D. Chen, X. -F. Lin, L. -G. Niu, D. Wu, W. -Q. Wang, H. -B. Sun, "Dammann gratings as integratable micro-optical elements created by laser micronanofabrication via two-photon photopolymerization," *Opt. Lett.* **33**(21), pp. 2559-2561 (2008).
- [134] M. Malinauskas, A. Žukauskas, V. Purlys, K. Belazaras, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadonas, A. Piskarskas, H. Gilbergs, A. Gaidukeviciute, I. Sakellari, M. Farsari, S. Juodkakis, "Femtosecond laser polymerization of hybrid/integrated micro-optical elements and their characterization," *J. Opt.* **12**(12), 124010 (2010).
- [135] J. Torgersen, A. Ovsianikov, V. Mironov, N. Pucher, X. Qin, Z. Li, K. Cicha, T. Machacek, R. Liska, V. Jantsch, J. Stampfl, "Photo-sensitive hydrogels for three-dimensional laser microfabrication in the presence of whole organisms," *J. Biomed. Opt.* **17**(10), 105008 (2012).
- [136] T. Hasegawa, K. Oishi, S. Maruo, "Three-dimensional microstructuring of PDMS by two-photon microstereolithography," 2006 IEEE International Symposium on MicroNanoMechanical and Human Science, Nagoya (2006) DOI: 10.1109/MHS.2006.320261.
- [137] C. Lin, Y. Lin, P. L. Baldeck, "Rotational efficiency of photo-driven archimedes screws for Micropumps," *Micromachines* **6**(6), pp. 674-683 (2015).
- [138] F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, S. Kawata, "Three-

- dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization," *Opt. Express* **14**(2), pp. 800-809 (2006).
- [139] T. Jonavičius, S. Rekštytė, A. Žukauskas, M. Malinauskas, "Laser nanolithography and chemical metalization for the manufacturing of 3D metallic interconnects," *Proc. of SPIE* **8970**, 89700C (2014).
- [140] A. Ovsianikov, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, "Three-dimensional photofabrication with femtosecond lasers for applications in photonics and biomedicine," *Appl. Surf. Sci.* **253**(15), pp. 6599-6602 (2007).
- [141] S. Rekštytė, M. Malinauskas, S. Juodkazis, "Three-dimensional laser micro-sculpturing of silicone: towards bio-compatible scaffolds," *Opt. Express* **21**(14), pp. 17028-17041 (2013).
- [142] C. A. Coenjarts, C. K. Ober, "Two-Photon Three-dimensional microfabrication of poly(dimethylsiloxane) elastomers," *Chem. Matter.* **16**(26), pp. 5556-5558 (2004).
- [143] J. Sone, K. Yamada, A. Asami, J. Chen, "Sub-micrometer size structure fabrication using a conductive polymer," *Micromachines* **6**(1), pp. 96–109 (2015).
- [144] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, M. Popall, "Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic–organic hybrid materials for applications in photonics," *Opt. Lett.* **28**(5), pp. 301-303 (2003).
- [145] K. Masui, S. Shoji, K. Asaba, T. C. Rodgers, F. Jin, X. Duan, S. Kawata, "Laser fabrication of Au nanorod aggregates microstructures assisted by two-photon polymerization," *Opt. Express*, **19**(23), pp. 22786-22796 (2011).
- [146] Y. Tian, D. Lu, H. Jiang, X. Lin, "Preparation of a novel ferrofluidic photoresist for two-photon photopolymerization technique," *J. Magn. Mater.* **324**(20), pp. 3291–3294 (2012).
- [147] U. Staudinger, G. Zyla, B. Krause, A. Janke, D. Fischer, C. Esen, B. Voit, A. Ostendorf, "Development of electrically conductive microstructures based on polymer/CNT nanocomposites via two-photon polymerization," *Microelectron. Eng.* **179**, pp. 48-55 (2017).
- [148] T. W. Lim, Y. Son, D. Y. Yang, H. J. Kong, K. S. Lee, "Selective ablation-assisted two-photon stereolithography for effective nano- and microfabrication," *Appl. Phys. A* **103**(4), pp. 1111–1116 (2011).
- [149] D. Wu, S. Wu, J. Xu, L. Niu, K. Midorikawa, K. Sugioka, "Hybrid femtosecond laser microfabrication to achieve true 3D glass/polymer composite biochips with multiscale features and high performance: the concept of ship-in-a-bottle biochip," *Laser Photonics Rev.* **8**(3), pp. 458-467 (2014).
- [150] S. Shukla, X. Vidal, E. P. Furlani, M. T. Swihart, K. T. Kim, Y. K. Yoon, A. Urbas, P. N. Prasad, "Subwavelength direct laser patterning of conductive gold nanostructures by simultaneous photopolymerization and photoreduction," *ACS Nano* **5**(3), pp. 1947–1957 (2011).
- [151] Y. L. Sun, Q. Li, S. M. Sun, J. C. Huang, B. Y. Zheng, Q. D. Chen, Z. Z. Shao, H. B. Sun, "Aqueous multiphoton lithography with multifunctional silk-centred bio-resists," *Nat. Commun.* **6**, 8612 (2015).
- [152] E. Blasco, J. Müller, P. Müller, V. Trouillet, M. Schön, T. Scherer, C. Barner-Kowollik, M. Wegener, "Fabrication of conductive 3D gold-containing microstructures via direct laser writing," *Adv. Mater.* **28**(18), pp. 3592–3595 (2016).
- [153] R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, "Fabrication of gold microstructures using negative photoresists doped with gold ions through two-photon excitation," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**(25), pp. 17024–17028 (2016).
- [154] Y. Liu, Q. Hu, F. Zhang, C. Tuck, D. Irvine, R. Hague, Y. He, M. Simonelli, G. A. Rance, E. F. Smith, R. D. Wildman, "Additive manufacture of three dimensional nanocomposite based objects through multiphoton fabrication," *Polymers* **8**(9), 325 (2016).

- [155] Q. Hu, X. Sun, C. D. J. Parmenter, M. W. Fay, E. F. Smith, G. A. Rance, Y. He, F. Zhang, Y. Liu, D. Irvine, C. Tuck, R. Hague, R. Wildman, "Additive manufacture of complex 3D Au-containing nanocomposites by simultaneous two-photon polymerisation and photoreduction," *Sci. Rep.* **7**, 17150 (2017).
- [156] R. Rahimi, M. Ochoa, B. Ziaie, "Direct laser writing of porous-carbon/silver nanocomposite for flexible electronics," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(26), pp. 16907–16913 (2016).
- [157] J. Bin In, B. Hsia, J. H. Yoo, S. Hyun, C. Carraro, R. Maboudian, C. P. Grigoropoulos, "Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide," *Carbon* **83**, pp. 144–151 (2015).
- [158] R. Rahimi, M. Ochoa, W. Yu, B. Ziaie, "Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**(8), pp. 4463–4470 (2015).
- [159] S. P. Singh, Y. Li, J. Zhang, J. M. Tour, C. J. Arnsch, "Sulfur-doped laser-induced porous graphene derived from polysulfone-class polymers and membranes," *ACS Nano* **12**(1), pp. 289–297 (2018).
- [160] J. C. C. Alcántara, M. C. Zorrilla, L. Cabriales, L. M. L. Rossano, M. Hautefeuille, "Low-cost formation of bulk and localized polymer-derived carbon nanodomains from polydimethylsiloxane," *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**(1), pp. 744–748 (2015).
- [161] K. Jakubenas H. L. Marcus, "Silicon carbide from laser pyrolysis of polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.* **78**(8), pp. 2263–2266 (1995).
- [162] P. Colombo, A. Martucci, O. Fogato, and P. Villoresi, "Silicon carbide films by laser pyrolysis of polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(1), pp. 224–226 (2001).
- [163] N. E. Stankova, P. A. Atanasov, R. G. Nikov, R. G. Nikov, N. N. Nedyalkov, T. R. Stoyanchoy, N. Fukata, K. N. Kolev, E. I. Valova, J. S. Georgieva, S. A. Arnyanov, "Optical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) during nanosecond laser processing," *Appl. Surf. Sci.* **374**, pp. 96–103 (2016).
- [164] N. E. Stankova, P. A. Atanasov, N. N. Nedyalkov, T. R. Stoyanchoy, K. N. Kolev, E. I. Valova, J. S. Georgieva, S. A. Arnyanov, S. Amoroso, X. Wang, R. Bruzzese, K. Grochowska, G. Ĺiwinski, K. Baert, A. Hubin, M. P. Delplancke, J. Dille, "Fs- and ns-laser processing of polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer: comparative study," *Appl. Surf. Sci.* **336**, pp. 321–328 (2015).
- [165] P. A. Atanasov, N. E. Stankova, N. N. Nedyalkov, N. Fukata, D. Hirsch, B. Rauschenbach, S. Amoroso, X. Wang, K. N. Kolev, E. I. Valova, J. S. Georgieva, S. Arnyanov, "Fs-laser processing of medical grade polydimethylsiloxane (PDMS)," *Appl. Surf. Sci.* **374**, pp. 229–234 (2015).
- [166] W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, J. W. Perry, "65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography," *Opt. Express* **15**(6), pp. 3426–3436 (2007).
- [167] P. Danilevicius, S. Rekstyte, E. Balciunas, A. Kraniauskas, R. Jarasiene, R. Sirmenis, D. Baltriukiene, V. Bukelskiene, R. Gadonas, M. Malinauskas, "Micro-structured polymer scaffolds fabricated by direct laser writing for tissue engineering," *J. Biomed. Opt.* **17**(8), 081405 (2012).
- [168] S. Bichler, S. Feldbacher, R. Woods, V. Satzinger, V. Schmidt, G. Jakopic, G. Langer, W. Kern, "Functional flexible organic-inorganic hybrid polymer for two photon patterning of optical waveguides," *Opt. Mater.* **34**(5), pp. 772–780 (2012).
- [169] J. M. P. Almeida, V. Tribuzi, R. D. Fonseca, A. J. G. Otuka, P. H. D. Ferreira, V. R. Mastelaro, P. Brajato, A. C. Hernandez, A. Dev, T. Voss, D. S. Correa, C. R. Mendonca, "Femtosecond laser processing of glassy and polymeric matrices containing metals and semiconductor nanostructures," *Opt. Mater.* **35**(12), pp. 2643–2648 (2013).
- [170] S. Ushiba, S. Shoji, K. Masui, P. Kuray, J. Kono, S. Kawata, "3D microfabrication of single-wall carbon nanotube/polymer composites by two-photon polymerization lithography," *Carbon*

59, pp. 283–288 (2013).

Table 1-1 Summary of fabrication based on two-photon photoreduction by using femtosecond laser

Year	Results	Metal	Solution	Additive	Laser parameters			Ref
					Wavelength	Pulse width	Repetition rate	
1999	Pioneering report on femtosecond-laser-based photoreduction	Sm (Sm_2O_3)	- (doped in a glass)	-	800 nm	120 fs	200 kHz	[103]
2005	Fabrication of two-dimensional structures	Ag (AgNO_3)	Water	PVP	780 nm	250 fs	76 MHz	[105]
2006	Fabrication of electrically conductive metal structures	Ag (AgNO_3) Au (HAuCl_4)	Water	3-aminopropyltrimethoxysilane	800 nm	80 fs	82 MHz	[106]
2009	Fabrication of silver structures with ~ 120 nm-line width by using surfactant	Ag (AgNO_3)	Water	NDSS	800 nm	80 fs	80 MHz	[107]
2012	Fabrication of metamaterial	Ag (AgNO_3)	Water	trisodium citrate	795 nm	50 fs	11 MHz	[109]
2013	Fabrication of gold structures by using different surfactants	Au (HAuCl_4)	Water	Molecules having (2-hydroxyethyl)trimethylammonium	780 nm	80 fs	80 MHz	[110]
2015	Fabrication of silver structures inside a gelatin	Ag (AgNO_3)	Water	gelatin	795 nm	50 fs	11 MHz	[111]
2016	Fabrication of silver structures inside a hydrogel	Ag (AgNO_3)	Water	PEGDA	800 nm	140 fs	80 MHz	[112]
2017	Fabrication of silver structures on a PET	Ag (AgNO_3)	Water	NDSS	780 nm	120 fs	80 MHz	[113]

Table 1-2 Summary of fabrication based on two-photon photopolymerization by using femtosecond laser

Year	Fabricated structures	Polymer	Additive	Laser parameters			Ref
				Wavelength	Pulse width	Repetition rate	
1991	Two-dimensional structures (pioneering work)	acrylate ester blend	photoinitiator			[127]	
1997	Three-dimensional structures (pioneering work)	Urethane acrylate	photoinitiator	790 nm	200 fs	76 MHz	[128]
2003	Structures composed of inorganic and organic materials	ORMOCER	Irgacure 369	780 nm	80 fs	80 MHz	[144]
2006	PDMS structures		radical photoinitiator	750 nm	200 fs	76 MHz	[136]
2006	Metallized polymer structures	Z7012C	styrene	799 nm	100 fs	76 MHz	[138]
2007	Precise structures with sub 100 nm line width	triacrylate	Photoinitiator (DABP or DABS)	520 nm	100 fs	1 kHz	[166]
2008	Grating structures for optical applications	SU-8	-	730 nm	80 fs	82 MHz	[133]
2010	Fabrication of microlenses	SZ2080	-	800 nm	120 fs	82 MHz	[133]
2010	Fabrication of microlenses	SZ2080	-	800 nm	80 fs	200 kHz	[134]
2010	Fabrication of microlenses	SZ2080	-	800 nm	20 fs	200 kHz	[134]
2011	Fabrication of polymer structures containing gold nanorods	methyl-methacrylate (MMA)	Gold nanorods	780 nm	100 fs	82 MHz	[145]
2011	Selectively ablated polymerized structures	acrylate	-	780 nm	100 fs	80 MHz	[148]
2012	Scaffolds	ORMOCER	-	1030 nm	500 fs	200 kHz	[167]
2012	Optical waveguides	vinyl terminated diphenylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer	Crosslinker (EGDMA) and Irgacure 379	600 nm	120 fs	1 kHz	[168]
2012	Gel structures	1,4-bis(4-(N,N-bis(6-(N,N,N-trimethylammonium)hexyl)amino)-styryl)-2,5-dimethoxybenzene tetraiodide	Irgacure 2959	810 nm	100 fs	73 MHz	[135]
2012	Polymer structures containing magnetic nanoparticles	acrylate-based polymer	hexanoic acid(stabilized Fe ₃ O ₄ nanoparticles Crosslinker (PO ₃ -TMPTA) Photoinitiator (phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphineoxideand4w%2,4,6-trimethylbenzoyl 1 diphenyl phosphineoxide)	790 nm	120 fs	80 MHz	[146]
2013	Polymer structures containing ZnO nanowires	tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate triacrylate and ethoxylated(6) trimethylolpropane triacrylate	ZnO nanowires Photoinitiator (ethyl-2,4,6-trimethylbenzoyl phenylphosphine)	790 nm	50 fs	82 MHz	[169]
2013	Polymer structures containing CNT	acrylate	SWCNTs photo-initiator photo-sensitizer (2-benzyl-2-(dimethylamino)-40-nor-phenothiazine)	780 nm	100 fs	82 MHz	[170]
2014	Structures for a ship-in-a-bottle biochip	SU-8	-	522 nm	360 fs	200 kHz	[149]
2015	Structures composed of a conductive polymer	Polymer containing lithium tetrafluoroborate, pyrolo, methylviologen, and Ru(bpy) ₃ ²⁺	The Glass with Au electrode	850 nm	150 fs	80 MHz	[143]
2017	Electrically conductive structures containing CNT	Femtobond 4B	SWCNTs	780 nm	90 fs	82 MHz	[147]

Table 1-3 Summary of fabrication based on two-photon photoreduction by using femtosecond laser

Year	Fabricated structures	Metal (Metal salt)	Polymer	Solvent	Laser parameters for fabrication			Conductivity measurement	Ref
					wavelength	Pulse width	Repetition rate		
2011	Line	Gold (HAuCl ₄)	SU-8	Water	800 nm	<120 fs	76 MHz	Performed	[150]
2015	Bridge	Gold (HAuCl ₄)	acrylate-functionalized poly(ethylene glycol) derivative (PEG-triacry)	Water	700 nm	140 fs	0.1, 0.5 and 4 MHz	Performed	[151]
2016	Self-standing structure	Gold (HAuCl ₄) or Silver (AgNO ₃)	Silk fibroin	Water	800 nm	120 fs	80 MHz	Performed	[152]
2016	Line	Gold (HAuCl ₄)	SU-8	Water	800 nm	130 fs	80 MHz	Performed	[153]
2016	Three dimensional structure	Gold (HAuCl ₄)	trimethylpropane triacrylate (TMPTA) or pentaerythritol triacrylate (PETA)	Water	780 nm	120 fs	80 MHz	Not performed	[154]
2017	Three dimensional structure	Gold (HAuCl ₄)	PETA	Water	780 nm	120 fs	80 MHz	Not performed	[155]

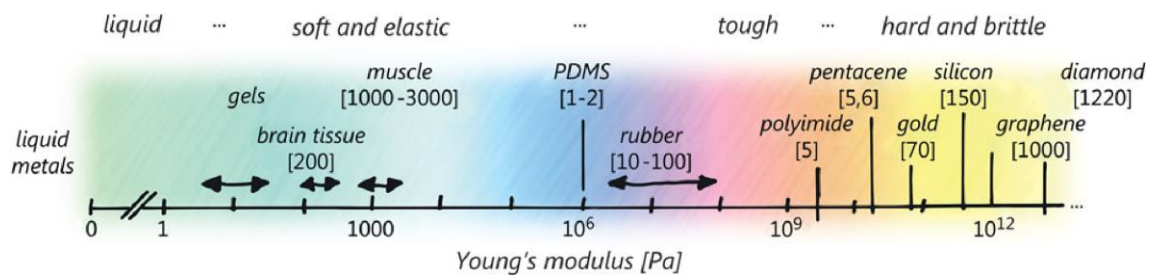


Fig. 1-1 Materials with many orders of magnitude differences in Young's modulus. The materials range from liquid metals, gels, brain tissue, muscles, elastomers, polymers, metals, semiconductors, to carbon-based solids. The numbers in brackets are in Pa for soft, MPa for tough, and GPa for hard materials, respectively [21]. S. Wagner, S. Bauer, Materials for stretchable electronics, MRS Bulletin 37, 3, 208, reproduced with permission.

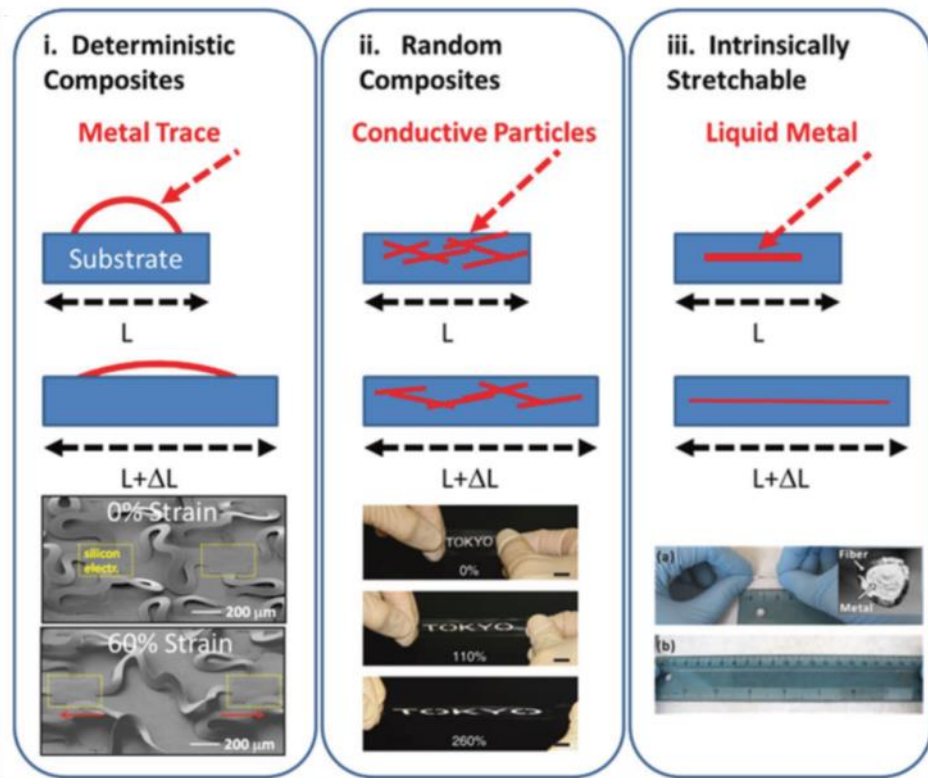


Fig. 1-2 Strategies for stretchable and soft conductors [23]. Copyright (2017), Wiley Materials. i). Solid yet thin metal traces in deterministic geometries that can flex when stretched. Inset [24]. Copyright (2008) National Academy of Sciences. ii) Composites of conductive particles in elastomers. Inset [25]. Copyright (2015), Nature publishing group. iii) Intrinsically stretchable materials such as liquid metal. Inset [26]. Copyright (2012), Wiley Company.

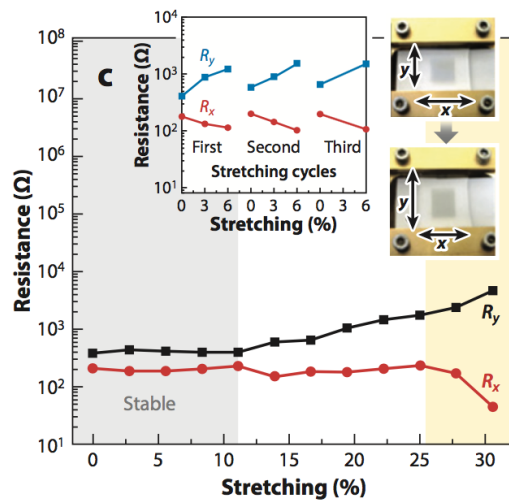


Fig. 1-3 Resistance of a graphene film transferred to a PDMS substrate isotropically stretched by 12%. The left inset shows the case in which the graphene film is transferred to an unstretched PDMS substrate. The right inset shows the movement of holding stages and the consequent change in shape of the graphene film [34]. Reprinted by permission from Nature publishing group: Nature, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, COPYRIGHT (2009).

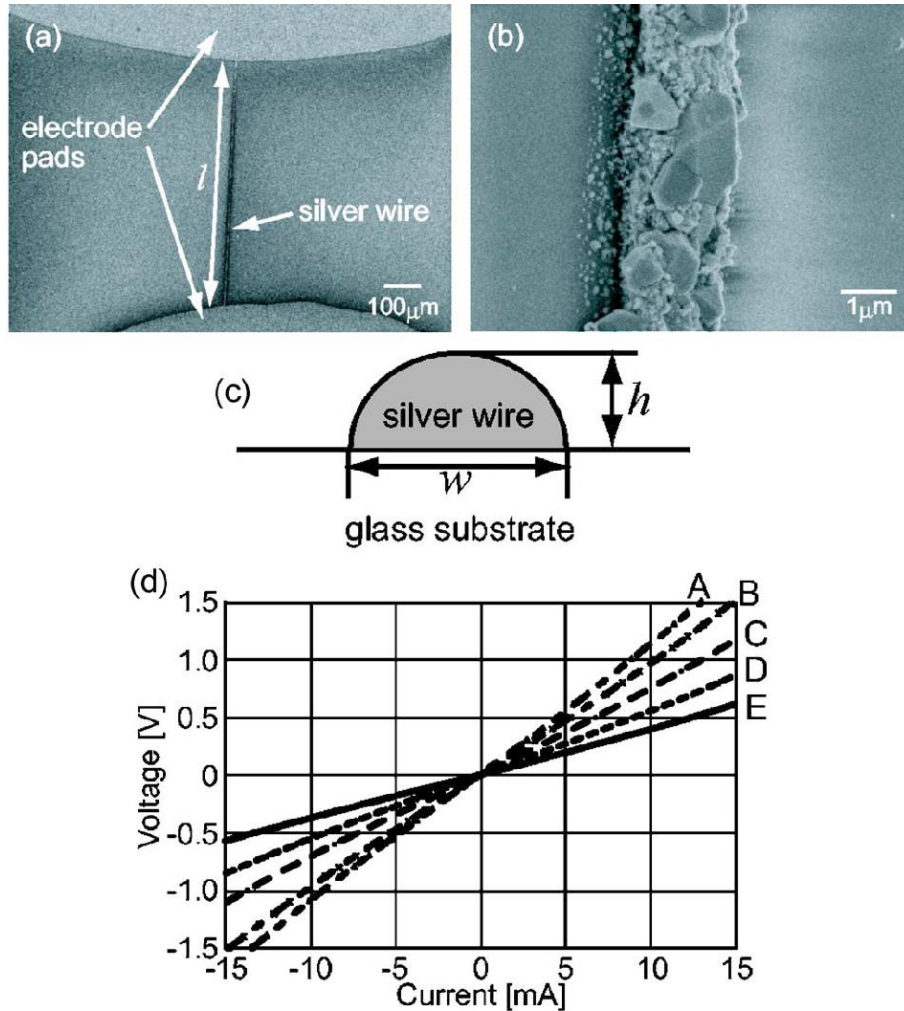


Fig. 1-4 Scanning electron microscopy (SEM) images of silver wire and electrode pads for measuring the resistivity of the fabricated metal wire (a), (b). (c) shows a schematic diagram used to estimate the cross-sectional area of the line. (d) shows the relationship between current and applied voltage. Cross-sectional area and length of sample A, B, C, D, and E were $(1.66, 1.57)$, $(1.54, 1.16)$, $(1.49, 1.74)$, $(1.31, 2.63)$, and $(1.75 \mu\text{m}^2, 3.50 \text{ mm})$, respectively [106]. Reprinted from T. Tanaka, A. Ishikawa, S. Kawata, "Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure," *Appl. Phys. Lett.* 88, 081107 (2006)., with the permission of AIP Publishing.

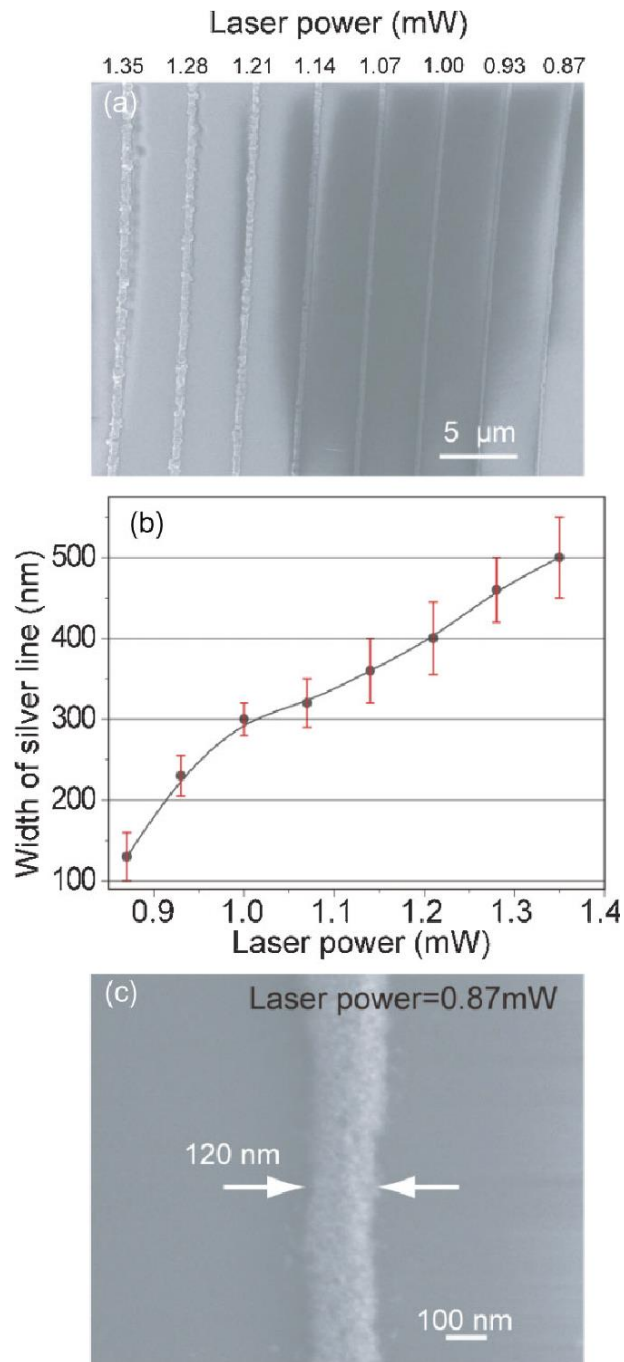


Fig. 1-5 a) SEM image of silver stripe patterns formed using different laser powers and a linear scanning speed of 6 μm/s. b) Relationship between the laser power and width of the silver line from (a). c) Magnified image of a silver line (width 120 nm) fabricated using a laser power of 0.87mW and a linear scanning speed of 6 μm/s [107]. Copyright (2012), Wiley Materials.

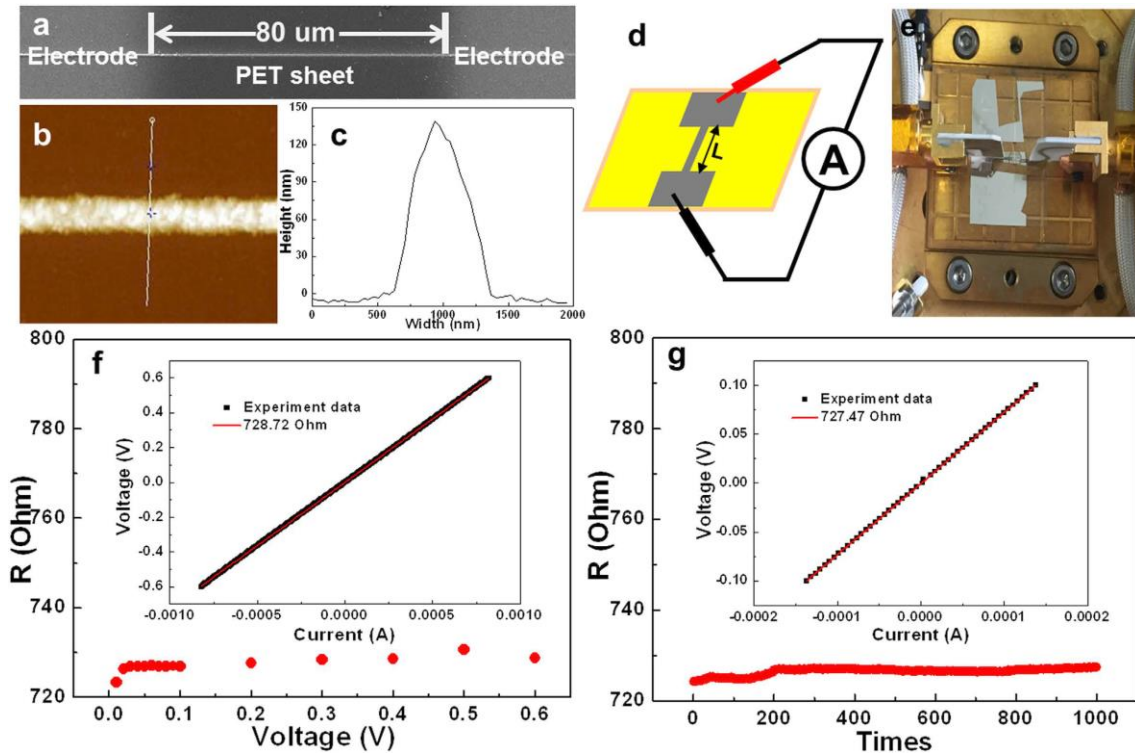


Fig. 1-6 Investigated conductivity of the Ag nanowire. (a) SEM image of the Ag nanowire between two silver electrodes. (b) AFM image of the Ag nanowire. (c) The cross-section profile of the Ag nanowire in (b). (d) The schematic illustration of the electrical measurement. (e) The digital photographs of the electrical measurement setup. (f) The resistance variation of the Ag nanowire with the measured voltage. Inset: The I-V curve at the voltage of 0.6 V. (g) The resistance variation of the Ag nanowire with the measured times. Inset: The Ag nanowire I-V curve of the 1000th time [113]. Permitted from Scientific report based on Creative Commons Attribution 4.0 International License.

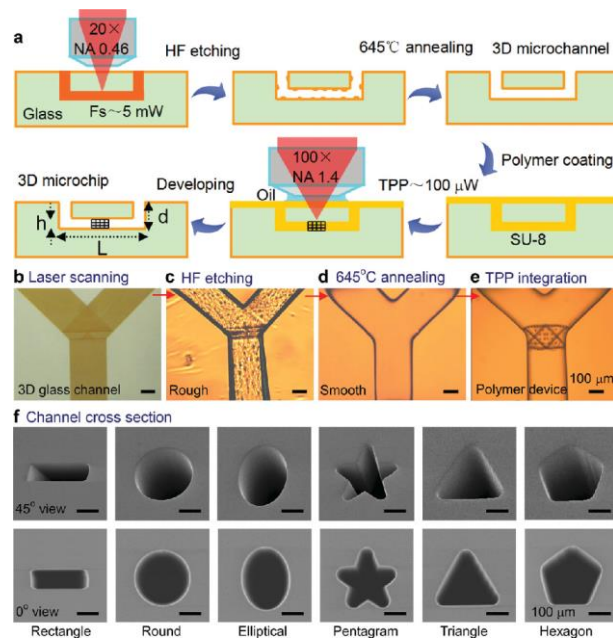


Fig. 1-7 Hybrid fs laser microprocessing and 3D embedded microchannels with a smooth surface and controllable shape. (a) Schematic illustration of the fabrication procedure for a 3D ship-in-a-bottle biochip by hybrid fs laser microprocessing. It mainly consists of fs laser scanning followed by a 1st annealing, HF etching, a 2nd annealing, polymer filling, TPP and development. (b–e) 3D Y-shaped microchannel after laser scanning and the 1st annealing (b), HF etching (c), 2nd annealing (d) and 3D integration of polymer microstructure by TPP (e). In (d), high smoothness of the channel surface was realized by a line scanning scheme with a smaller pitch and higher annealing temperature. This ensures high precision integration of 3D polymer microdevices by TPP in (e). (f) 45° tilted and top-view SEM images of controllable cross sections of the 3D microchannels. Six kinds of typical shapes (rectangle, round, elliptical, pentagram, triangle and hexagon, 250–280 μm size) were realized [149]. Copyright © 2014, John Wiley and Sons.

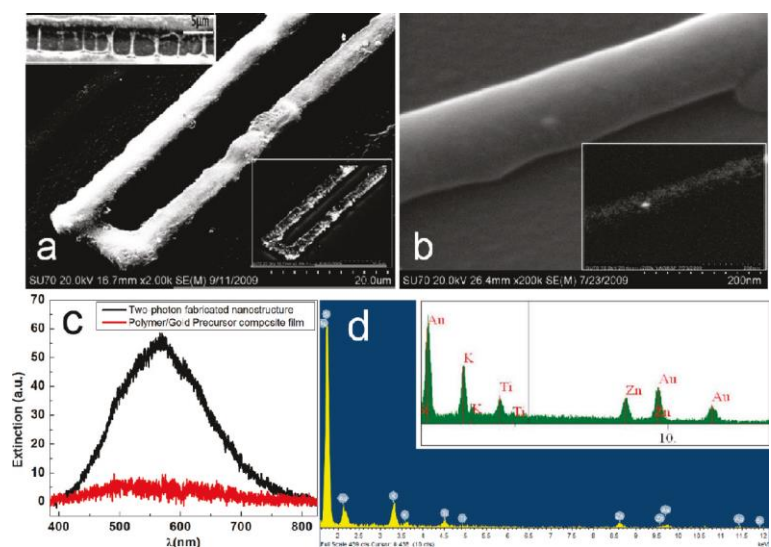


Fig. 1-8 (a) SEM image of the gold nanoparticle-doped polymeric structure produced at 50 mW laser power by two-photon-initiated photoreduction/polymerization (top inset, bridging structures formed when the spacing between the two lines was 4 μm ; bottom inset, backscattered image showing gold nanoparticles). (b) Secondary emission SEM image of the structure fabricated at 20mW laser power (inset: backscattered image). (c) Absorbance spectra of film with embedded gold nanostructures. (d) EDS spectra of the metallic structures [150]. Copyright © 2011, American Chemical Society.

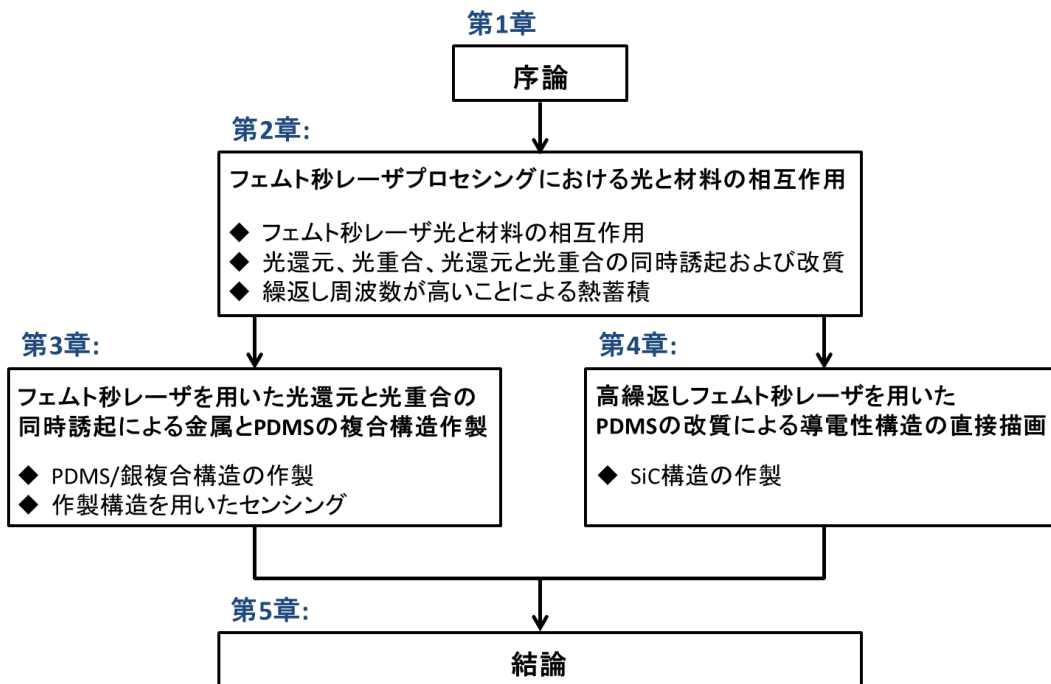


Fig. 1-9 Flow chart of this thesis.

第2章

フェムト秒レーザープロセッシングにおける 光と材料の相互作用

2.1 はじめに

高強度のフェムト秒レーザー光は、材料との相互作用において線形光学現象に加え、非線形光学現象を誘起する。非線形光学現象の一つである多光子吸収は、光子密度の高い領域においてのみ生じる。そのため、集光フェムト秒レーザー光を用いることで回折限界を超える加工および三次元的に高度空間選択的な加工が可能である。このフェムト秒レーザー光の特長と、光により誘起可能な化学反応を組み合わせることで、フェムト秒レーザーを用いた光化学反応の局所的誘起による所望の寸法、形状および物理特性を有する構造の高度空間選択的作製が可能である。本章では、まず、フェムト秒レーザー光と材料の相互作用に関して概説する。その後、光化学反応のうち、光還元、光重合および熱分解に関して概説する。最後に、多パルス照射時においてパルスとパルスの時間間隔 (パルス間隔) が短い場合に生じる熱蓄積の影響を述べる。

2.2 フェムト秒レーザー光と材料の相互作用

フェムト秒レーザー光は、パルス幅が 10^{-15} s から 10^{-12} s と短いため、パルス幅が 1 ps よりも長いレーザー (ピコ秒レーザーやナノ秒レーザー等) および CW レーザと比べ、同一レーザーパワー条件においてはフェムト秒レーザーのピーク強度は高い。高強度のフェムト秒レーザーは非線形光学現象を容易に誘起できる。フェムト秒レーザー光と材料の相互作用に関して Fig. 2-1 にまとめた [1-3]。以下では、レーザー光の伝搬および吸収に関して、フェムト秒レーザー光が誘起する非線形光学現象を述べる。その後、レーザー光が吸収された後の材料内における電子と格子のダイナミクスを述べる。

2.2.1 非線形分極

まず、以下の強度 I を有する単一パルスのレーザー光がある材料に照射される場合を考える。

$$I = \epsilon_0 cn |E|^2 \quad (2.1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光速、 E はレーザー光の電界、 n は材料の屈折率である。

レーザー光を照射した材料にて誘起される分極 P は、以下の通りである [4]。

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E \cdot E + \chi^{(3)}E \cdot E \cdot E + \dots) \quad (2.2)$$

ここで $\chi^{(l)}$ は l 次の電気感受率である。(2.2) 式第一項により誘起される分極を線形分極、(2.2) 式第二項以降により誘起される分極を非線形分極と呼ぶ。一次の電気感受率と比べると、次数の大きい電気感受率は値が小さい。そのため、照射レーザー光の電界が弱い場合、材料内の分極は $\chi^{(1)}$ の項のみにほとんど依存する。しかし、非常に強い電界を有するフェムト秒レーザー光等を材料に照射する場合には、 l 次の電気感受率と電界のべき乗の積で表される第二項以降が無視できなくなる。そのため、非線形光学に基づく分極を考慮する必要が生じる。原子が規則的に配列した系、すなわち反転対称性を有する系においては $2s$ (s は整数) 次の電気感受率を有する項 (第 $2s$ 項) は 0 となり全て無視できる [5]。以下では、反転対称性を有する系を考えるため、第 $2s$ 項は全て無視する。二光子吸収や第三次高調波発生等は、 $\chi^{(3)}$ を有する第三項に依存している。電子が原子核および他の電子から受ける電場の平均強度を E_a とすると、 $\chi^{(2s-1)}$ は以下のように記述できる [6]。

$$\chi^{(2s-1)} = \chi^{(1)} / E_a^{2s-2} \quad (2.3)$$

例えば、水素中の電子に電界がかかっている場合を考えると、 E_a は以下のように仮定できる。

$$E_a = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 a_0^2} \quad (2.4)$$

ここで、 e は電子素量、 a_0 は水素原子のボーア半径である。この場合、 E_a は 5.14×10^{11} V/m となり、 $\chi^{(3)} = 3.78 \times 10^{-24} \chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(5)} = 1.43 \times 10^{-47} \chi^{(1)}$ となる。すなわち、電気感受率の次数が大きくなるほどその項が分極に与える影響は小さくなる。ただし、材料が共鳴に近い周波数にて励起されている場合にはその限りではない。

2.2.2 光線形屈折による非線形光学現象

上述の非線形分極により、非線形屈折が誘起される。非線形屈折を加えた形で、材料の屈折率は以下のように定式化される。

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.5)$$

ここで、 n_0 は線形屈折率である。 n_2 は非線形屈折率であり、 $\chi^{(3)}$ による非線形分極が主である場合は、以下のように定式化される。

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4\epsilon_0 c n_0^2} \quad (2.6)$$

材料の屈折率が、照射レーザー光の強度、すなわち電界の 2 乗に比例して変化することを光カー効果と呼ぶ。材料の屈折率は照射レーザー光の強度に大きく依存するため、高強度のフェムト秒レーザー光を照射する際には、レーザー光の空間的な伝搬に伴い、屈折率変化が生じる。例えば、 n_2 は透明な結晶材料やガラス等の場合、 10^{-16} - 10^{-14} cm^2/W の範囲であることが多い [7]。これにより、自己位相変調ならびに自己収束と呼ばれる非線形光学現象が生じる。

自己位相変調は、材料の屈折率がレーザー光の伝搬方向に沿って変化する現象である。レーザー光の強度は時間的にガウシアン形状であるため、レーザー光の時間波形の立ち上がりからピークに至るまでは、強度が次第に高くなる。そのため、屈折率は時間波形のピークに向かうにしたがって高くなり、それに伴い光の位相速度が遅くなる。一方、ピークからレーザー光の時間波形の立下りに至るまでは、強度が次第に低くなるため、屈折率は立下りに向かうにしたがって小さくなり、それに伴い光の位相速度は速くなる。その結果、レーザー光のスペクトルは伝搬方向に沿って立ち上がりの位置ではレッドシフトし、立下りの位置ではブルーシフトする。

自己収束とは、レーザー光の断面方向に沿った屈折率変化により照射レーザー光が自ら集光する現象である。レーザー光の断面方向に沿った強度分布は空間的にガウシアンであるため、強度分布において中心部の強度が最大で、中心部から離れるにつれて強度が低くなる。そのため、空間的にレーザー光の中心部が照射される材料位置の屈折率が高くなり、空間的に

レーザ光の中心部から離れた位置では屈折率の増加はわずかである。その結果、材料内部において凸レンズが一時的に形成されビームが集光される。照射レーザ光のパワーが一定以上になると、レーザ光が崩壊し、自己束縛フィラメントが生じる。これは、レーザ光の伝搬方向のいずれの位置においてもレーザ光の断面方向の強度分布が一定となる現象である。

2.2.3 非線形光吸収

材料のバンドギャップがレーザ光のエネルギーよりも大きい場合、材料によるレーザ光の線形吸収は生じない。しかし、高強度フェムト秒レーザ光は、二光子吸収を含む多光子吸収によりバンドギャップを超えた光吸収を誘起できる [8]。Fig. 2-2 に示すように、レーザ光の集光径よりも小さい領域にて二光子吸収は生じるため、光吸収による物理現象あるいは化学反応の局所的な誘起が可能となる [9]。多光子吸収は光イオン化を誘起する。光イオン化には、多光子イオン化とトンネルイオン化の二種類がある。多光子イオン化は、価電子帯の電子が複数の光子を同時に吸収し、自由電子となる現象である (Fig. 2-2)。トンネルイオン化は、レーザ光の強い電界により、電子を束縛しているクーロンポテンシャルが歪み、価電子帯の電子がポテンシャル障壁を超えてトンネリングし自由電子となる現象である (Fig. 2-3)。多光子イオン化とトンネルイオン化のどちらが支配的に生じるかはレーザの角周波数や強度等に依存し、ケルディッシュパラメータ γ により、以下のように記述できる [10]。

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \left(\frac{m c n \epsilon_0 E_g}{I} \right)^{0.5} \quad (2.7)$$

ここで、 m は電子質量、 ω はレーザの角周波数、 E_g はバンドギャップである。すなわち、バンドギャップあるいは角周波数が大きいほど γ は大きく、レーザ強度が大きいほど γ は小さくなる。Schaffer らによると、波長が 800 nm、材料のバンドギャップが 7.5 eV では、 γ の値が 1.5 より大きければ多光子イオン化が支配的となり、1.5 より小さければトンネルイオン化が支配的となる [10]。トンネルイオン化が支配的となる強度よりもさらに高い強度では、「電子が障壁を超えて飛び出す障壁越えイオン化」(barrier suppression ionization) [11] が生じる。生成自由電子によるアバランシェイオン化も生じる。アバラン

シェイオン化は、光イオン化により生成した自由電子により、価電子帯の電子が伝導帯に遷移する現象である (Fig. 2-4)。自由電子が、(2.8) 式のように複数光子からバンドギャップを超えるエネルギーを吸収すると、価電子帯の電子との衝突により価電子帯の電子が伝導帯へと遷移する。その結果、伝導帯に二つの自由電子が生成する。この過程が繰り返されることで、自由電子の数がなだれ的に増加する。

$$E_{abs} = sh\nu > E_g \quad (2.8)$$

ここで、 s は光子の数、 h はプランク定数、 ν は電子励起の周波数である。自由電子数の変化は、光イオン化およびアバランシェイオン化により生成する自由電子数の和として以下のように記述できる [12]。

$$\frac{dN_e}{dt} = w_{pho}N_a + w_{ava}N_e \quad (2.9)$$

ここで、 N_e は自由電子密度、 w_{pho} は光イオン化レート、 w_{ava} はアバランシェイオン化レート、 N_a は分子密度である。上述の式を解くことで、自由電子密度は以下のように表される。

$$N_e = \left\{ N_{e0} + \frac{N_a w_{pho}}{w_{ava}} [1 - \exp(-w_{ava}t)] \right\} \exp(w_{ava}t) \quad (2.10)$$

ここで、 N_{e0} は、初期の自由電子密度である。そして、 w_{ava} および w_{pho} は以下のように記述できる。

$$w_{ava} \approx \frac{\epsilon_{osc}}{J_i} \frac{2\omega^2 \nu_{e-ph}}{(\nu_{e-ph}^2 + \omega^2)} \quad (2.11)$$

$$w_{pho} \approx \omega n_{ph}^{3/2} \left(\frac{\epsilon_{osc}}{2J_i} \right) n_{ph} \quad (2.12)$$

ここで、 ϵ_{osc} は電子の振動エネルギー、 J_i はイオン化ポテンシャル、 ν_{e-ph} は電子とフォノンの運動量の交換レート、 n_{ph} は直接吸収において必要な光子の数である。上述のイ

オン化に加え、超閾イオン化という現象も生じうる。核近傍の自由電子が輻射圧によりポンドロモーティブエネルギーを獲得することでイオン化に必要な最低エネルギーより多くのエネルギーを吸収しイオン化する現象である。

2.2.4 光吸収時の電子と格子のダイナミクス

材料によるレーザー光の吸収過程においては、まず電子がレーザー光のエネルギーを吸収する。その後、電子-電子散乱を経て電子系内でエネルギー拡散が生じる。その後、次第に、電子-格子散乱を経て電子系から格子系へのエネルギー伝搬が生じる。そして、格子-格子散乱を経て格子系でのエネルギー拡散が生じる。材料内部でのエネルギー伝搬は、電子温度と格子温度の時空間的变化に関する二温度モデルにより表される [13]。ここでは、簡単のため、一次元の二温度モデルを記述する。

$$C_e \frac{\partial T_e(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(k_e \frac{\partial T_e(x, t)}{\partial x} \right) - G(T_e(x, t) - T_l(x, t)) + S(x, t) \quad (2.13)$$

$$C_l \frac{\partial T_l(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_l \frac{\partial T_l(x, t)}{\partial x} \right) + G(T_e(x, t) - T_l(x, t)) \quad (2.14)$$

ここで、 C は熱容量、 k は熱伝導率、 T は温度、 G は電子格子結合定数、 S はレーザーの注入エネルギーであり、定数の添え字の e および l は電子および格子のパラメータであることを示す。(2.13) 式右辺第一項は電子-電子散乱による電子系内部の空間的なエネルギー伝搬、右辺第二項は電子-格子散乱による電子系から格子系へのエネルギー伝搬を指す。また、(2.14) 式右辺第一項は格子-格子散乱による格子系内部の空間的なエネルギー伝搬、右辺第二項は電子-格子散乱による電子系から格子系へのエネルギー伝搬を指す。フェムト秒レーザー光が材料に吸収された後の熱過程は、材料加工が生じるタイムスケールにて電子系と格子系の温度が非平衡となりうることに特徴を有する。ナノ秒レーザーでは、ナノ秒のタイムスケールにて材料加工が主に生じ、Fig. 2-5 に示すように、そのタイムスケールでは電子系と格子系の温度は各時間においてほとんど同じであり、電子系と格子系の温度は平衡状態にある。一方で、フェムト秒レーザーでは、サブピコ秒のタイムスケールにて主に材料加工が生じ、Fig. 2-6 に示すように、そのタイムスケールでは、レーザー照射直後は

電子系の温度のみが上昇し、格子系の温度はほとんど変化していない。

2.2.5 光乖離

フェムト秒レーザー光とポリマーとの相互作用を考える際には、レーザー光の吸収後に生じる熱的過程に加え化学的過程についても考える必要がある [14]。光照射により、光異性化等の様々な現象が誘起されるが、ここでは特に、レーザープロセッシングにおいて重要となる光乖離について説明する。光乖離は、分子が光吸収した際に分子内の化学結合が切断されることである。光乖離は直接乖離と前期乖離の二つに大別される。直接乖離は、基底状態の電子が乖離型ポテンシャルへと直接励起し、ポテンシャル面に沿って分子が乖離することである。直接乖離反応は光励起直後から連続的に誘起されるため、短時間で進行する。基底状態と乖離型ポテンシャル間のギャップは大きいことが多く、短波長を用いた場合および多光子吸収が生じる際に起こりやすい。前期乖離は、基底状態の電子が結合型のポテンシャル上に光励起された後即座に、エネルギー障壁を超えて乖離型ポテンシャル上に遷移し分子が乖離することである。光乖離により、以下のようにイオンおよびラジカルが生じる。

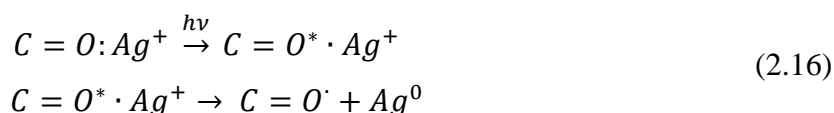


上述のイオンおよびラジカルの生成は後述する光還元および光重合にて重要となる [3,15]。

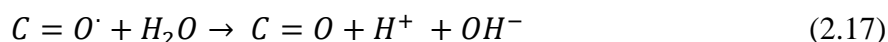
2.3 金属イオンの光還元

Cao らによると、Fig. 2-7 に示されるように、光還元の過程は、(1) 光照射による金属の核の生成、(2) 生成金属核のナノ粒子への成長、(3) 金属ナノ粒子の凝集による金属構造の生成に分かれる [3]。以下に、PVP と銀イオンの混合溶液にフェムト秒レーザー光を照射した際に誘起されると考えられる光還元反応を例にとり、より具体的に光還元を説明する [3,17]。

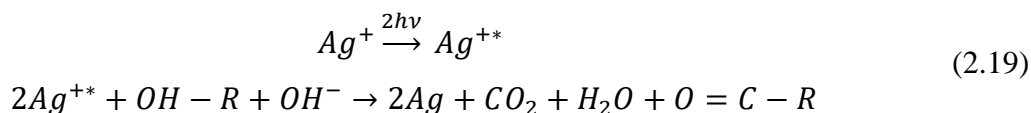
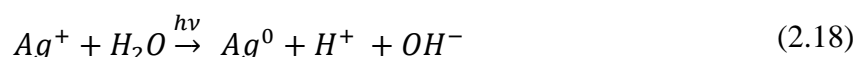
まず、照射レーザー光をエネルギー源として、PVP中のカルボニル基が $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移により光吸収する。そして、以下のように光吸収したカルボニル基が近傍の銀イオンを還元する。金属イオンの還元のしやすさは標準電極電位で表され、 Ag^+ は、 25°C にて $+0.80\text{ V}$ である [16]。 Au^+ および Au^{3+} の標準電極電位は 25°C にてそれぞれ $+1.69\text{ V}$ 、 1.50 V であるため、金イオンと比べ銀イオンは還元しやすい [16]。一方で、 Cu^+ の標準電極電位は 25°C にて $+0.52\text{ V}$ であるため、銅イオンと比べ銀イオンは還元しにくい [16]。



上式の過程にて生成したフリーラジカルのカルボニル基は水と反応し、元のカルボニル基に戻る。



上の二つの過程が連鎖的に生じることで、銀の核および銀ナノ粒子が生成する。そのほか、以下のように銀イオンと水が反応するあるいは二光子吸収し励起状態となった銀イオンが還元剤と反応し還元するといった可能性もある [18]。



銀ナノ粒子への成長は多段階的に生じるため、生成するナノ粒子の粒径および結晶度は様々である [19]。粒子成長に関する古典論によると、粒子成長は還元と拡散の二つの物理現象に支配される。両物理現象は濃度に依存し、生成粒子の粒径は以下のように時間変化する。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Uv(C_b - C_r)}{r + U/q} \quad (2.20)$$

ここで、 r は粒径、 t は時間、 U は拡散定数、 q は還元に関する反応定数、 C_b は溶液中の溶質の濃度、 C_r は溶液中の粒子の濃度である。そして、生成銀ナノ粒子が凝集し、その集合体が生成する。



以上の過程を経て、銀構造が得られる。上述の光還元では、ラジカルが用いられたが、他にも光酸 [20] や光塩基 [21]、光触媒 [19] 等により光還元は誘起されうる。銀ナノ粒子の粒径制御には、界面活性剤が用いられる。PVP等の界面活性剤の存在下では、生成直後の銀ナノ粒子が界面活性剤により包まれ、ミセルとなる。これにより銀ナノ粒子表面にて生成する電気二重層が、粒子表面での還元、ひいては粒子の成長を阻害する。また、還元促進剤も銀イオン溶液に混合される場合がある。還元促進剤は還元剤を酸化した状態から元の状態へと戻すように働くため、還元を促進できる。グリシン等が還元促進剤として用いられる。

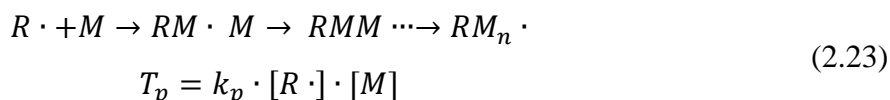
2.4 光重合 [15, 22]

光重合においてはまずモノマーあるいはオリゴマーと重合開始剤と呼ばれる感光性の低分子を混合させる。重合開始剤は、光吸収時にラジカルあるいはカチオンを生成する。ラジカルを例にとると、(1) 光吸収によるラジカルの生成、(2) ラジカルとモノマーの反応によるモノマーラジカルの生成、(3) モノマーラジカルとモノマーの反応の連鎖によるポリマーの生成の3つが光重合において誘起される過程である。レーザ光を用いた光重合の詳細は、以下のようなになる。なお、ここでは重合開始剤によるラジカル生成を例とする。まず、重合開始剤にレーザ光が吸収され、ラジカルが生成する。

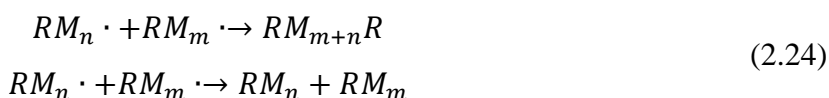


ここで、 D は重合開始剤、 D^* は光吸収した D の中間状態、 $R\cdot$ はラジカルである。ラジ

カルには励起一重項状態の分子と励起三重項状態の分子がある。Fig. 2-8 に示すように、励起一重項状態の分子は、基底状態の分子の光励起により生成する。第二励起一重項状態 (S_2) の分子は振動緩和および内部変換を経て S_1 状態の最低振動準位まで移動する。その後、スピン反転し光を放出せず遷移する過程である項間交差を経て励起三重項状態の分子が生成する。生成したラジカルは、モノマーあるいはオリゴマーと反応し、モノマーラジカルを生成する。生成モノマーラジカルは、他のモノマー M と結合する。この過程が連鎖的に生じ、重合が生じる。



ここで、 T_p は連鎖反応の速度、 k_p は単位時間あたりに連鎖反応が生じる回数を表す定数、 $[R \cdot]$ はラジカルの濃度、 $[M]$ はモノマーの濃度である。上述の連鎖反応は以下のいずれかの場合に終了する。



また、連鎖反応が終了する速度は、以下のように表される。

$$T_t = k_t \cdot [R \cdot]$$
(2.25)

ここで、 T_t は連鎖反応が終了する速度、 k_t は単位時間あたりに連鎖反応が終了する回数を表す定数である。以上、光重合においては重合開始剤によるラジカルの生成、モノマーラジカルの生成、モノマーラジカルとモノマーの結合を経てポリマーが生成する。また、以下のように、光増感剤を用いる場合もある。その場合、まず、レーザ光を光増感剤が吸収し、吸収エネルギーを重合開始剤に移動する。



ここで、 V は光増感剤である。光増感剤によるレーザ光の吸収以降の過程は、上述の過

程と同様である。重合開始剤による重合反応は、酸素により阻害されることがある。例えば、以下に示すラジカルと酸素の反応により生成する過酸化ラジカルは、活性度が低いため重合を促進しない [13]。



そのため、空気を遮断した環境や窒素雰囲気中等で重合反応を行う例もある。以上がラジカルを介した重合反応についての説明である。ラジカル重合に用いられるモノマーとしては、イソボルニルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート等が、重合開始剤としてはベンゾフェノン、フェニルフォスフィンオキシドなどがある [23]。それ以外に、重縮合、アニオン重合、カチオン重合、開環重合、配位重合等が重合反応として挙げられる [13]。ラジカル重合と比較して、アニオン重合やカチオン重合等のイオン重合は酸素阻害を受けにくいことが知られている [24]。カチオン重合に用いられるモノマーとしてはエポキシ、ビニルエーテルなどがある [23]。

2.4.1 光吸収過程がフェムト秒レーザーを用いた光重合に与える影響

フェムト秒レーザーを用いた光重合では、材料のバンドギャップと二光子吸収の関係について理論的かつ実験的に調べた研究がなされている [11]。まず、二次の摂動論により二光子吸収係数 β は以下のように記述できる [25,26]。

$$\beta = K \frac{\sqrt{E_p}}{n_0^2 E_g^3} F_2\left(\frac{2h\nu}{E_g}\right) \quad (2.28)$$

$$F_2(2x) = (2x - 1)^{\frac{3}{2}} / (2x)^5$$

ここで、 K は定数、 E_p はパルスエネルギーである。上式から、 $x = 0.7$ のとき β は最大となる。したがって、二光子励起法から算出されるバンドギャップ E_g の 0.7 倍の光子エネルギーに相当する波長を用いると二光子吸収係数は最大となり、効率的に光重合を誘起できる。しかし、フェムト秒レーザーを用いた光重合によるポリマー構造作製においては、二光子吸収係数と波長の関係を考慮する他、生成構造への後続のレーザーパルス照射による影響を考慮する必要がある。特に、光イオン化およびアバランシェイオン化の比率が後続の

レーザパルス照射による生成構造の損傷に影響することが報告されている [11]。まず、フェムト秒レーザ光による光イオン化およびアバランシェイオン化が生成する自由電子のレートは (2.11) 式および (2.12) 式のように記述できる。PDMS のフェムト秒レーザ光による光重合を例にとり、光イオン化とアバランシェイオン化の比率を考える [27]。Sima らによると、重合開始剤等を添加していない PDMS は $J_i = 5.5 \text{ eV}$ [27] であるため、波長 515 nm においては三光子吸収が必要となる。 $\epsilon_{osc} = 4 \text{ meV}$ 、 $\nu_{e-ph} = 6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 、レーザ光の強度を $2.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ とすると、 $w_{pho} = 1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、 $w_{ava} = 4.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ となる。したがって、PDMS の光吸収においてはアバランシェイオン化が支配的となる。この場合、光重合により生成した PDMS はアバランシェイオン化により過剰にエネルギー吸収し損傷すると推察される。一方で、重合開始剤として isopropyl-9H-thioxanthen-9-one および thioxanthen-9-one を添加した PDMS は $J_i = 3.3 \text{ eV}$ である [27]。この場合は、二光子吸収で十分であり、先ほどと同条件にて計算すると $w_{pho} = 1.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、 $w_{ava} = 7.8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ となる。したがって、アバランシェイオン化レートと光イオン化レートの比が、isopropyl-9H-thioxanthen-9-one および thioxanthen-9-one を添加していない PDMS の条件よりも小さくなる。そのため、光重合により生成した PDMS の損傷の程度は小さいと推察される。

2.5 金属イオンの光還元および光重合の同時誘起

金属イオンの還元とポリマーの重合を同時に誘起すると、両化学反応が相互に作用する。ここでは、PDMS の重合と金属塩の還元の同時誘起を例に説明する。PDMS のモノマーと重合開始剤、ヘキサン、安息香酸銀の混合溶液を放置すると、PDMS の重合および銀の還元が生じる。そして、銀の還元に伴い native PDMS が有する Si-H 結合は酸化され、消費される。そして、Si-O-Si 結合が新たに生成する [28]。

フェムト秒レーザを用いた光還元と光重合の同時誘起による金属とポリマーの微細複合構造の作製事例が近年報告されているが、その件数は多くはなく、その生成機構解明に関する研究は今後の課題となっている。Shukla らの研究 [29] を例にとり、複合構造の生成機構を概説する。Shukla らは、まず感光材として AF380、重合開始剤として $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$ 、SU8 モノマー、塩化金酸を混合した水溶液を準備した。Fig. 2-9 に示すように、同混合溶液にフェムト秒レーザ光を照射すると、(1) 光増感剤によるレーザ光の吸収、(2) 重合開始剤への吸収エネルギーの移動、(3) ラジカルの生成、(4) モノマーラジカルの生成、(5) SU8

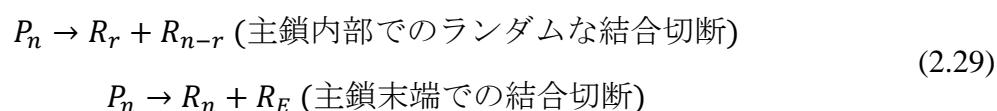
のプロトン化、(6) SU8 のカチオン重合およびオリゴマーあるいはポリマーの生成、(7) 生成ポリマーのラジカル化、(8) 生成ラジカルポリマーによる Au^{3+} から Au^{2+} への還元、(9) Au^{2+} の不均化、(10) Au^{1+} と Au^{2+} の不均化による Au^{3+} と Au^{0+} の生成、(11) 金ナノ粒子の生成が生じる。これらの過程を経て、金と SU8 の複合構造が生成したと考察している。

光還元と光重合の同時誘起による複合構造生成に関しては、主に二つのことが議論されている。一つは、複合構造の生成閾値である。Fig. 2-10 に示すように、Shukla らのモデルによると、複合構造のほうがポリマー構造よりも低い生成パワー閾値を有する。ただし、実験においては、Shukla らが用いた最小レーザーパワーにおいて複合構造とポリマー構造いずれも生成しているため、どちらの生成パワー閾値が低いかの実験検証はされていない。一方で、Hu らは、フェムト秒レーザーを用いた金属とポリマーの複合構造生成において、金属イオン濃度が高いほど複合構造の生成パワー閾値が高かったことを報告している (Fig. 2-11) [30]。複合構造の生成においては、金属イオンの光還元とポリマーの光重合の両者にエネルギーが必要となるため、金属イオン濃度が高いほど複合構造の生成パワー閾値が高かったのではないかと Hu らは考察している。フェムト秒レーザーを用いた複合構造作製に関する報告は 10 例に満たないため、いずれの考察が正しいのかは明らかではない。さらに、複合構造生成機構の解明においては、複合構造生成に用いる個々の材料特性を考慮する必要がある。例えば、金がラジカルを消費しポリマーの光重合を阻害する可能性が示唆されている [30]。

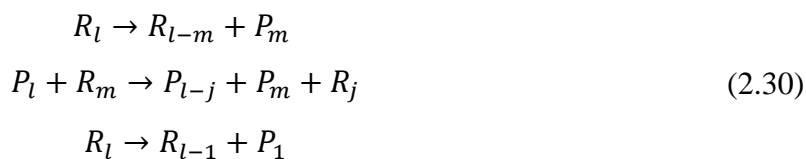
光還元と光重合の同時誘起により生成する金属とポリマーの複合構造の特徴として、金属とポリマーの複合構造の線幅は光重合のみにより生成するポリマー構造と比べて、小さいことが挙げられる。Fig. 2-10 に示すように、同一パワーではポリマー構造と比べて、金とポリマーの複合構造のほうがその線幅は小さい [29]。Shukla らは、レーザー光照射時に誘起される金属イオンの還元が、それと同時に誘起される光重合過程において生成するラジカルを消費し、重合が阻害されるため、複合構造の線幅はポリマー構造よりも小さかったと考察している。金属とポリマーの複合構造の線幅に関しては、Hu らの結果と一致しており、Fig. 2-12 に示すように、金イオン濃度が高いほど金属とポリマーの複合構造の線幅は小さかった [30]。Hu らは金属イオン濃度が高いほど、光還元に必要なエネルギーが増大したため、金属イオン濃度が高いほど金属とポリマーの複合構造の線幅は小さかったのではないかと考察している。

2.6 ポリマーの熱分解

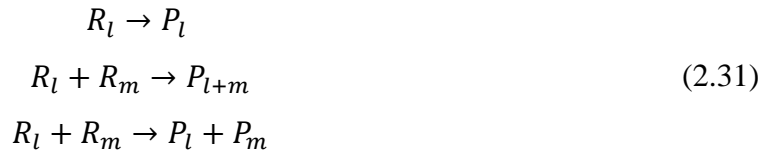
ポリマーは高温に熱すると、ポリマー内部の化学結合が切断され、他の物質に分解される。これを熱分解と呼ぶ。ポリマーの熱分解は、ポリマーの特性により大きく変化するため、ここではまずいずれのポリマーの熱分解にも共通する物理的および化学的過程について述べる [31]。物理的過程は、ポリマーの温度上昇に伴いポリマーの柔軟性が変化することを指す。低温度では、ガラス状態であったポリマーがガラス転移点以上の温度になると、次第にゴムのような状態となる。そして、融点を有するポリマーに関しては融点以上の温度にて溶融しはじめ、粘稠状態となる。ポリマーの熱分解における化学的過程は、ポリマー内部の主鎖に関与する反応と、側鎖に関与する反応に大別される。主鎖に関与する反応は、主鎖を構成する結合の切断と架橋結合の生成に分類される。主鎖を構成する結合の切断には、主鎖内部におけるランダムな切断と、主鎖の末端における切断がある。側鎖に関与する反応は、脱離反応と環化反応に分類される。脱離反応においては、側基が有する結合が切断される反応であり、環化反応は、隣接する側基同士が反応し、結合を生成することで環状構造が生成する反応である。ポリマーの熱分解は開始反応、連鎖反応、分岐反応、停止反応に大別される多段階のラジカル連鎖反応により生じる。まず、開始反応により結合切断が生じ、フリーラジカルが生成する。これは、先に述べたような、主鎖内部でのランダムな結合切断および主鎖末端での結合切断に大別される。



ここで、 P_n は n 個のモノマーからなるポリマー、 R_m は m 個のモノマーを有するラジカル、 R_E は末端基のラジカルである。連鎖反応は、逆成長反応と呼ばれている。これには、以下の3つの反応が含まれる。



停止反応は、以下のように表される。



ポリマーの熱分解の速度は、ポリマーの質量 W の減少速度として記述できる。まず、主鎖内部のランダムな結合切断による質量低下は以下のように記述できる。

$$\frac{dW}{dt} = D_{po} \cdot k_{ir} \cdot W \tag{2.32}$$

ここで、 D_{po} は重合度、すなわち主鎖に含まれるモノマーの数であり、 k_{ir} はランダムな連鎖開始反応のレート定数である。一方で、主鎖末端での結合切断による質量低下は以下のように記述できる。

$$\frac{dW}{dt} = D_p \cdot (2y) \cdot k_{ie} \tag{2.33}$$

ここで、 y はポリマー鎖の数であり、 $2y$ はポリマー鎖の末端の数を表す。 k_{ie} は主鎖末端の結合切断による連鎖開始反応のレート定数である。このことから、主鎖内部のランダムな結合切断の速度は初期のポリマーの質量に依存し、主鎖末端での結合切断による質量低下は初期のポリマーの質量に依存しないことがわかる。

2.6.1 ポリマーの熱分解による SiC の生成

1970年代に矢島らにより提案された手法を用いることで、ポリマーの熱分解により β -SiC を生成できる [32-34]。同手法では、まずポリジメチルシラン (polydimethylsilane) を約 400° にて熱処理することでポリカルボシラン (polycarbosilane, PCS) を得る。得られた PCS を高温にて熱分解することで、 β -SiC は生成する。以下では、オープンアニーリングによる PCS の熱分解過程を説明する。Fig. 2-13 [35] に示すように、PCS を 550°C 以下にて熱した場合は、主に脱水素化が生じ Si-H stretching の切断が生じる。そして、熱する温度の上昇に伴い、C-H、 CH_2 deformation、Si- CH_3 deformation、Si- CH_3 rocking の切断が生じる。これらの化学結合切断においては、結合内部の炭素および水素は、メタン、水素等として

PCS から放出されている。そして、熱する温度が 850°C以上では、Si-C、Si-O-Si deformation、Si-O のピークが FTIR において再び現れる。この段階では炭素-水素間の結合に由来するピークはほとんど FTIR において見られない。これは、有機物である PCS が無機物へと分解されたことを示す。さらに高温条件にて PCS を熱すると、PCS は結晶質の構造である β -SiC となる。また、PDMS を 1050°Cにて熱すると、SiC が生成したことが報告されている [36]。

2.7 レーザを用いたポリマーの改質

2.7.1 レーザを用いたポリマーの改質による β -SiC の生成

レーザを用いた PCS の熱分解により、 β -SiC が生成することが報告されている [37,38]。Jakubenas らは、波長 10 μm の CW の CO_2 レーザを照射することで PCS が熱分解し β -SiC が生成したと報告している [37]。Colombo らは、波長 1064 nm のミリ秒レーザーパルスを照射することで、PCS が熱分解し β -SiC が生成したと報告している [38]。いずれの報告においても、PCS の熱分解には一定以上のレーザーパワーが必要であったと述べられている。

2.7.2 レーザを用いた PDMS の改質

レーザを用いた PDMS の改質には、様々なレーザが用いられている。波長 1055 nm あるいは波長 527 nm のフェムト秒レーザーパルスを PDMS に照射すると、c-silicon が生成している [39]。また、波長 1064 nm、532 nm、266 nm のナノ秒レーザーを用いた場合にも c-silicon が生成している [40]。c-silicon の生成は、PDMS 内部の Si が有する化学結合 (Si-CH₃ や Si-O-Si 等) がレーザー光により切断され PDMS が化学的に改質したためではないかと考察されている。商用の CD-DVD ユニットに用いられる波長 785 nm の CW レーザによる PDMS の改質においては、グラファイトからなる炭素構造が生成している [41]。レーザーパワーが大きい場合に顕著に炭素構造由来の信号 (D-band および G-band 由来の信号) が検出されたことから、PDMS の熱分解が炭素構造の生成に寄与していると考察されている。ただし、同論文ではどの結合切断が炭素構造生成に寄与したかについての言及はなされていない。F₂ レーザ (波長 157 nm) を用いた PDMS の改質においては、SiO₂ が生成し、炭素構造は生成しなかったと報告されている [42]。炭素構造が生成しなかった理由として、

PDMS 内部の Si-CH₃ あるいは CH₃ 等の結合切断を経て炭素原子がメタンガス等として PDMS から放出されたためではないかと考察している。同報告では、比較として ArF レーザ (波長 193 nm) では Si-CH₃ の切断がほとんどなされなかったことを述べており、F₂ レーザが高い光子エネルギーを有するために低いフルエンス条件においても Si-CH₃ の切断を誘起できたと述べている。

2.7.3 レーザを用いたポリマーの改質による導電性構造の生成

レーザを用いた局所改質によりポリマー表面に任意の二次元形状の導電性構造を作製できる。波長 10 μm の CW の CO₂ レーザ [43] あるいは波長 522 nm のフェムト秒レーザ [44]、波長 1064 nm のピコ秒レーザ [45] 等を用いた PI の熱分解により、グラファイトからなる炭素構造が生成したとの報告がなされている。炭素構造の生成は、D-band および G-band 由来の信号の検出により確認されている。生成した炭素構造は、導電性を有することが確認されている。

2.8 繰返し周波数が高い条件でのレーザ加工

2.2 節では、単一パルスによるフェムト秒レーザ光と材料の相互作用を述べた。多パルス照射による光吸収においては、単一パルス照射時とは異なり、パルス間隔が加工に与える影響を考慮する必要がある。例えば、フェムト秒レーザ光を 2 パルス照射すると、パルス間隔が短い場合には、1 パルス目のレーザ光により励起した材料が熱緩和する前に、2 パルス目のレーザ光が材料に注入されるため、材料内部での熱蓄積が生じる。熱蓄積が生じ始めるパルス間隔は材料特性に依存するが、ホウケイ酸ガラスではマイクロ秒程度のパルス間隔である [46]。多パルス照射による材料の温度上昇のモデルは、Weber らにより提案されている [47]。Weber らは、パルス間隔 $1/f$ 秒 (f は繰返し周波数) にて多パルス照射がなされる場合に、単一パルス照射による温度上昇と熱拡散を連続的に計算することで、高い繰返し周波数のフェムト秒レーザを用いた際の熱蓄積による温度上昇を記述している [47,48]。他の報告においても、繰返し周波数が高い場合の熱蓄積が考察されている。例えば、異なる繰返し周波数のフェムト秒レーザ光を照射したホウケイ酸ガラスの温度変化に関する計算結果が報告されている [46]。なお、この計算には、以下の式を用いている。ガ

ウシアン（ gaussian ）のレーザ光の空間的な強度分布は (2.34) 式、熱拡散は空間的な熱拡散および時間的な熱拡散を考慮し (2.35) 式および (2.36) 式を用いている。

$$E(b) = E_0 \exp\left(-\frac{b^2}{w_0^2}\right) \quad (2.34)$$

ここで、 b は動径方向の距離、 w_0 は集光レーザ光の半径の $1/e$ 、 E_0 はその位置でのエネルギーである。

$$\frac{\partial}{\partial b} \left(b^2 \frac{\partial T_l}{\partial b} \right) = \frac{b^2}{D} \frac{\partial T_l}{\partial t} \quad (2.35)$$

$$\Delta T_l = E / c_p \rho \quad (2.36)$$

ここで、 D は熱拡散率、 c_p は圧力一定条件での比熱、 ρ は材料の密度である。繰返し周波数が 100 kHz ではパルス数の増加によっても熱蓄積による温度変化がみられない。一方で、繰返し周波数を 500 kHz、1 MHz と増加すると、熱蓄積による温度上昇がみられる [46]。フェムト秒レーザを用いた光重合においても、繰返し周波数の影響が考察されている [49]。バーストモードのフェムト秒レーザ光（波長 800 nm）を用いた pentaerythritol triacrylate の光重合において、繰返し周波数を 50 kHz から 500 kHz まで変化させた際、繰返し周波数が大きいほど重合により得られた構造の線幅が大きかったことが報告されている。これに関して、同報告の著者らは繰返し周波数が高いほど熱蓄積が増大することが要因ではないかと考察している。単一パルスのレーザ光照射により、材料に不可逆的な変化が生じる場合には、繰返し周波数が低い条件、すなわちパルス間隔が長い条件においても蓄積効果の影響が観察される。例えば、レーザパルス照射により材料中にマイクロあるいはナノ寸法の微小構造が単一パルスにより生成すると、2 パルス目以降のレーザパルス照射時にその構造の位置において反射や散乱等が生じるため、パルス数の増加に伴い次第に材料加工が生じ始めることが知られている [50]。

そのほか、繰返し周波数が高い条件では、低密度プラズマが生成しうる。低密度プラズマは、自由電子を介して化学結合を切断するほか、活性酸素種を生成する。活性酸素種の生成の基となる光化学反応は、 10^{-9} s から 10^{-6} s 程度で生じるものと 10^{-3} s 程度で生じるも

の二つがあり [51]、パルス間隔がそれらの光化学反応の誘起に影響する。例えば、Kuetemeyer らは、パルスエネルギーが光学絶縁破壊の閾値以下の条件にて角膜にフェムト秒レーザパルス照射した際、繰返し周波数が 1 kHz 以上では光化学反応が阻害されるため繰返し周波数が大きいほど生成構造は小さくなったと述べている [52]。

2.9 まとめ

本章では、まずフェムト秒レーザ光と材料の相互作用に関して概説した。次に、光により誘起可能な化学反応として、光還元、光重合、熱分解を取り上げ、それぞれについて概説した。そして、高い繰返し周波数を用いたレーザ加工では、熱蓄積による影響があることを述べた。3 章および 4 章では、本章にて述べたフェムト秒レーザ光により誘起される、光還元と光重合の同時誘起およびポリマーの改質を活用し導電性微細構造を作製した結果について述べる。

- [1] J. P. Callan, Ultrafast dynamics and phase changes in solids excited by femtosecond laser pulses, Thesis, Harvard Univ., Cambridge (2000).
- [2] T. Baldacchini ed., Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization (Elsevier, 2016).
- [3] Y. Cao, N. Takeyasu, T. Tanaka, X. Duan, S. Kawata, "3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction," *Small* **5**(10), pp. 1144-1148 (2009).
- [4] P. N. Butcher, D. Cotter, The elements of nonlinear optics (Cambridge University Press, 1991).
- [5] 黒田和男, "非線形光学デバイスの物理," *光学* **38**(8), pp. 408-416 (2009).
- [6] R. Boyd, Nonlinear optics 3rd edition (Academic Press, 2008).
- [7] K. Sugioka, Y. Cheng, Ultrafast laser processing: from micro- to nanoscale (Pan Stanford Publishing Pte Ltd, 2013).
- [8] K. Sugioka, Y. Cheng, "Ultrafast lasers-reliable tools for advanced materials processing," *Light* **3**, e149 (2014).
- [9] L. V. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *JTEP* **20**(5), pp. 1307-1314 (1965).
- [10] C. B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur, "Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses," *Meas. Sci. Technol.* **12**, pp. 1784-1794 (2001).
- [11] 八ツ橋 知幸, "レーザーイオン化の基礎と応用," *光学* **42**(11), 530-538 (2013).
- [12] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkazis, "Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses," *Opt. Express* **18**(10), pp. 10209-10221 (2010).
- [13] S. Tatra, R. G. Vázquez, C. Stiglbrunner, A. Otto, "Numerical simulation of laser ablation with short and ultra-short pulses for metals and semiconductors," *Phys. Procedia* **83**, pp. 1339-1346 (2016).
- [14] 化学協会 光化学の事典 編集委員会 (朝倉書店, 2014).
- [15] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, "Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization," *Opt. Lett.* **22**(2), pp. 132-134 (1997).
- [16] W. M. Haynes ed., CRC handbook of chemistry and physics, 93 ed. (CRC Press, 2012).
- [17] N. Tsutsumi, K. Nagata, W. Sakai, "Two-photon laser fabrication of three-dimensional silver microstructures with submicron scale linewidth," *Appl. Phys. A* **103**(2), pp. 421-426 (2011).
- [18] Z. C. Ma, Q. D. Chen, B. Han, X. Q. Liu, J. F. Song, H. B. Sun, "Measurement of two-photon absorption cross section of metal ions by a mass sedimentation approach," *Sci. Rep.* **5**, 17712 (2015).
- [19] E. H. Waller, G. von Freymann, "From photoinduced electron transfer to 3D metal microstructures via direct laser writing," *Nanophotonics* **7**(7), pp. 1259-1277 (2018).
- [20] R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, "Fabrication of gold microstructures using negative photoresists doped with gold ions through two-photon excitation," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**(25), pp. 17024-17028 (2016).
- [21] K. Suyama, M. Shirai, "Photobase generators: Recent progress and application trend in polymer systems," *Prog. Polym. Sci.* **34**(2), pp. 194-209 (2009).
- [22] H. Sun, S. Kawata, "Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication," *APS* **170**, pp. 169-273 (2004).
- [23] 荒井健夫, 仲島厚志, "カチオン重合方式を用いた UV 硬化型インクジェットインクの開発," *Konica Minolta technology report* **4**, pp. 57-60 (2007).
- [24] V. A. Bhanu, K. Kishore, "Role of oxygen in polymerization reactions," *Chem. Rev.* **91**(2), 99-117 (1991).

- [25] B. S. Wherrett, "Scaling rules for multiphoton interband absorption in semiconductors," *J. Opt. Soc. Am. B* **1**(1), pp. 67-72 (1984).
- [26] E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall, M. J. Soileau, A. L. Smirl, S. Guha, and T. F. Boggess, "Two photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors," *Opt. Eng.* **24**(4), pp. 613-623 (1985).
- [27] S. Rekštytė, M. Malinauskas, S. Juodkazis, "Three-dimensional laser micro-sculpturing of silicone: towards bio-compatible scaffolds," *Opt. Express* **21**(14), pp. 17028-17041 (2013).
- [28] A. Goyal, A. Kumar, P. K. Patra, S. Mahendra, S. Tabatabaei, P. J. J. Alvarez, G. John, P. M. Ajayan, "In situ synthesis of metal nanoparticle embedded free standing multifunctional PDMS films," *Macromol. Rapid Commun.* **30**(13), pp. 1116-1122 (2009).
- [29] S. Shukla, X. Vidal, E. P. Furlani, M. T. Swihart, K. T. Kim, Y. K. Yoon, A. Urbas, and P. N. Prasad, "Subwavelength direct laser patterning of conductive gold nanostructures by simultaneous photopolymerization and photoreduction," *ACS Nano* **5**(3), pp. 1947–1957 (2011).
- [30] Q. Hu, X. Sun, C. D. J. Parmenter, M. W. Fay, E. F. Smith, G. A. Rance, Y. He, F. Zhang, Y. Liu, D. Irvine, C. Tuck, R. Hague, R. Wildman, "Additive manufacture of complex 3D Au-containing nanocomposites by simultaneous two-photon polymerisation and photoreduction," *Sci. Rep.* **7**, 17150 (2017).
- [31] M. J. Hurley, D. K. Gottuk, J. R. Hall Jr, K. Harada, E. D. Kuligowski, M. Puchovsky, J. L. Torero, J. M. Watts Jr, C. J. Wiczorek, *SFPE handbook of fire protection engineering* (Springer, 2001).
- [32] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, "Continuous SiC fiber of high tensile strength," *Chem. Lett.* **4**(9), pp. 931-934 (1975).
- [33] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, "Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength," *Nature* **261**, pp. 683-685 (1976).
- [34] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Omori, "Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength," *J. Am. Ceram. Soc.* **59**(7-8), pp. 324-327 (1976).
- [35] Y. Hasegawa, M. Imura, S. Yajima, "Synthesis of continuous silicon carbide fibre Part 2 Conversion of polycarbosilane fibre into silicon carbide fibres," *J. Mater. Sci.* **15**(3), pp. 720-728 (1980).
- [36] K. F. Cai, A. X. Zhang, J. L. Yin, "Ultra thin and ultra long SiC/SiO₂ nanocables from catalytic pyrolysis of poly(dimethyl siloxane)," *Nanotechnology* **18**(48), 485601 (2007).
- [37] K. Jakubenas, H. L. Marcus, "Silicon carbide from laser pyrolysis of polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.* **78**(8), pp. 2263–2266 (1995).
- [38] P. Colombo, A. Martucci, O. Fogato, P. Villoresi, "Silicon carbide films by laser pyrolysis of polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(1), pp. 224–226 (2001).
- [39] P. A. Atanasov, N. E. Stankova, N. N. Nedyalkov, N. Fukata, D. Hirsch, B. Rauschenbach, S. Amoroso, X. Wang, K. N. Kolev, E. I. Valova, J. S. Georgieva, S. Armyanov, "Fs-laser processing of medical grade polydimethylsiloxane (PDMS)," *Appl. Surf. Sci.* **374**, pp. 229–234 (2015).
- [40] N. E. Stankova, P. A. Atanasov, R. G. Nikov, R. G. Nikov, N. N. Nedyalkov, T. R. Stoyanov, N. Fukata, K. N. Kolev, E. I. Valova, J. S. Georgieva, S. A. Armyanov, "Optical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) during nanosecond laser processing," *Appl. Surf. Sci.* **374**, pp. 96–103 (2016).
- [41] J. C. C. Alcántara, M. C. Zorrilla, L. Cabriaes, L. M. L. Rossano, M. Hautefeuille, "Low-cost formation of bulk and localized polymer-derived carbon nanodomains from polydimethylsiloxane," *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**(1), pp. 744–748 (2015).
- [42] H. Takao, M. Okoshi, N. Inoue, "Fabrication of SiO₂-Humps on Silicone Rubber Using F₂ Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, pp. L1088-L1089 (2002).
- [43] R. Rahimi, M. Ochoa, B. Ziaie, "Direct laser writing of porous-carbon/silver nanocomposite for

- flexible electronics," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(26), pp. 16907–16913 (2016).
- [44] J. Bin In, B. Hsia, J. H. Yoo, S. Hyun, C. Carraro, R. Maboudian, C. P. Grigoropoulos, "Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide," *Carbon* **83**, pp. 144–151 (2015).
- [45] F. Wang, W. Duan, K. Wang, X. Dong, M. Gao, Z. Zhai, X. Mei, J. Lv, W. Wang, C. Zhu, "Graphitized hierarchically porous carbon nanosheets derived from bakelite induced by high-repetition picosecond laser," *Appl. Surf. Sci.* **450**, pp. 155-163 (2018).
- [46] S. Eaton, H. Zhang, P. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, A. Arai, "Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate," *Opt. Express* **13**(12), pp. 4708–4716 (2005).
- [47] R. Weber, T. Graf, P. Berger, V. Onuseit, M. Wiedenmann, C. Freitag, A. Feuer, "Heat accumulation during pulsed laser materials processing," *Opt. Express* **22**(9), pp. 11312-11324 (2014).
- [48] R. Weber, T. Graf, C. Freitag, A. Feuer, T. Kononenko, V. Konov, "Processing constraints resulting from heat accumulation during pulsed and repetitive laser materials processing," *Opt. Express* **25**(4), pp. 3966-3979 (2017).
- [49] T. Baldacchini, S. Snider, R. Zadayan, "Two-photon polymerization with variable repetition rate bursts of femtosecond laser pulses," *Opt. Express* **20**(28), pp. 29890-29899 (2012).
- [50] J. Cheng, C. Liu, S. Shang, K. Watkins, "A review of ultrafast laser materials micromachining," *Opt. Laser Technol.* **46**(1), pp. 88-102 (2012).
- [51] D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky, V. I. Rupasov, "Two-photon ionization and dissociation of liquid water by powerful laser UV radiation," *Chem. Phys.* **77**(1), pp. 131-143 (1983).
- [52] K. Kuetemeyer, J. Baumgart, H. Lubatschowski, A. Heisterkamp, "Repetition rate dependency of low-density plasma effects during femtosecond-laser-based surgery of biological tissue," *Appl. Phys. B* **97**, 695 (2009).

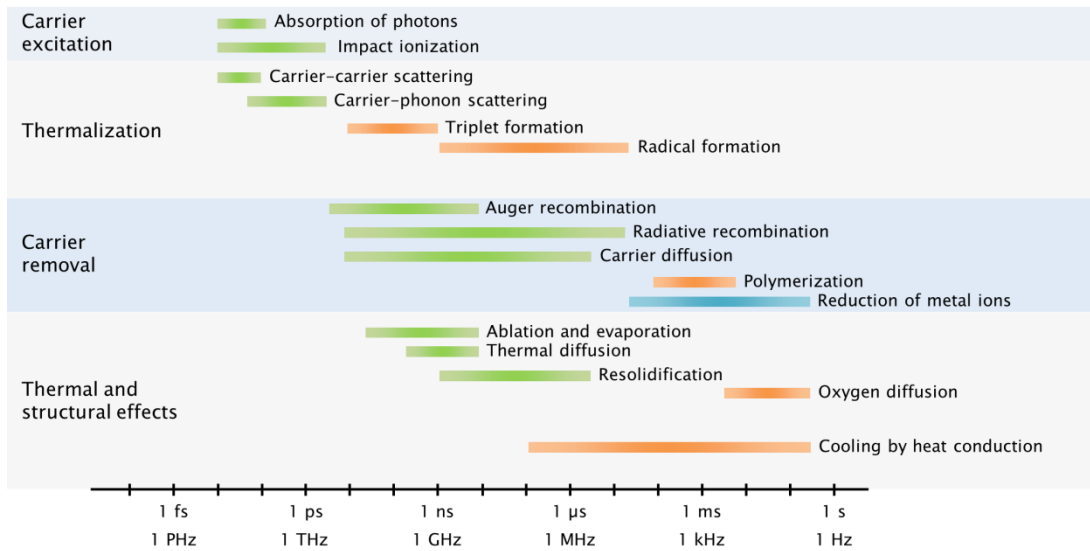


Fig. 2-1 Interaction between a femtosecond laser pulse and a material. Phenomena described in [1-3] are summarized.

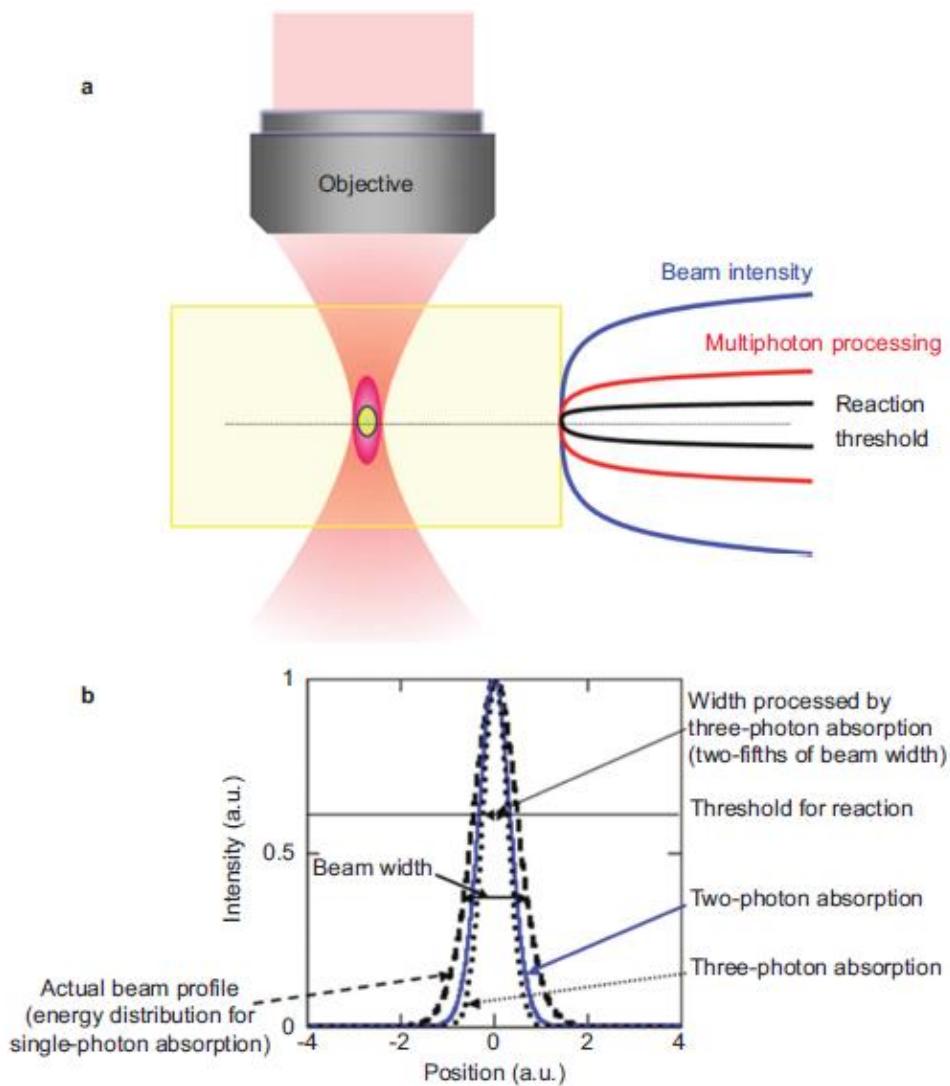


Fig. 2-2 (a) Schematic illustration of subdiffraction-limited fabrication based on multiphoton absorption. (b) Beam profile (thick dashed line) and spatial distributions of laser energy absorbed by transparent materials by two- (solid line) and three-photon (thin dashed line) absorption. The solid horizontal line indicates the reaction threshold [7]. Copyright © 2014, Springer Nature.

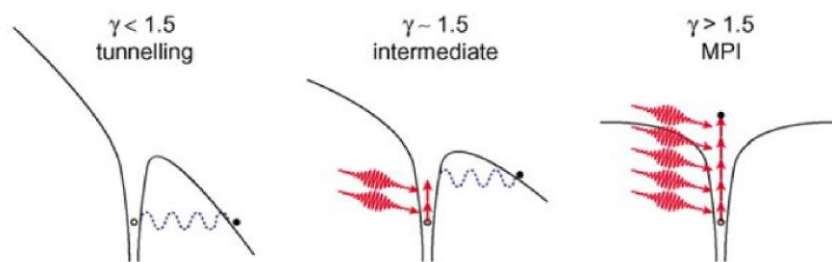


Fig. 2-3 Schematic diagram of the photoionization of an electron in an atomic potential for different values of the Keldysh parameter. In a solid, the electron is promoted from the valence to the conduction band, rather than ionized [9]. Copyright (1990) IOP PUBLISHING, LTD.

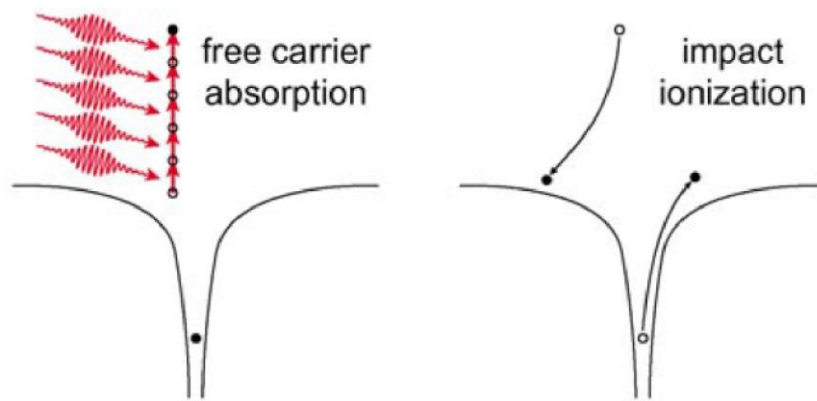


Fig. 2-4 Schematic diagram of avalanche ionization. An initially free electron linearly absorbs several laser photons through free-carrier absorption, then impact ionizes another electron. The electrons are promoted from the valence to the conduction band rather than ionized in a solid [9]. Copyright (1990) IOP PUBLISHING, LTD.

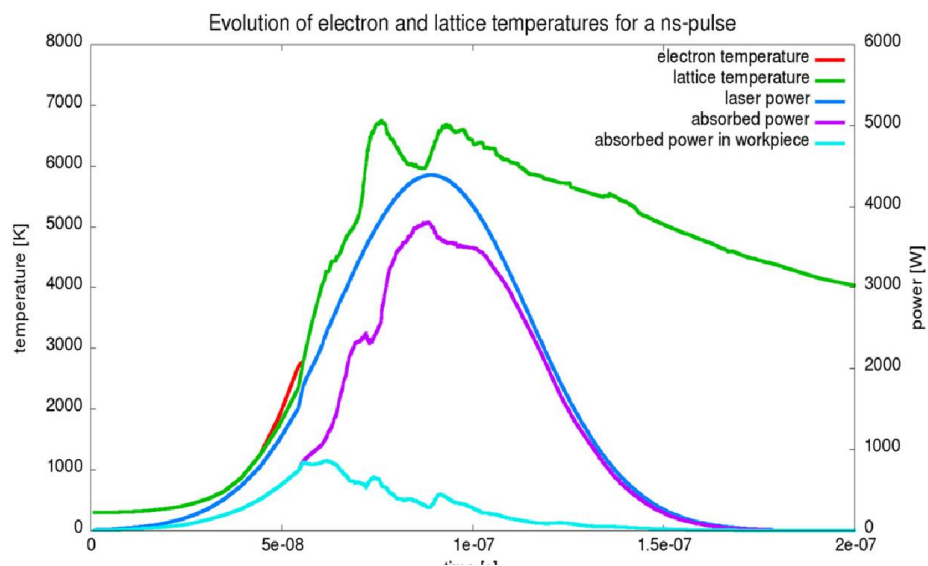


Fig. 2-5 Evolution of temperatures and absorbed power during a nanosecond laser pulse [13]. © 2016 Published by Elsevier B.V.

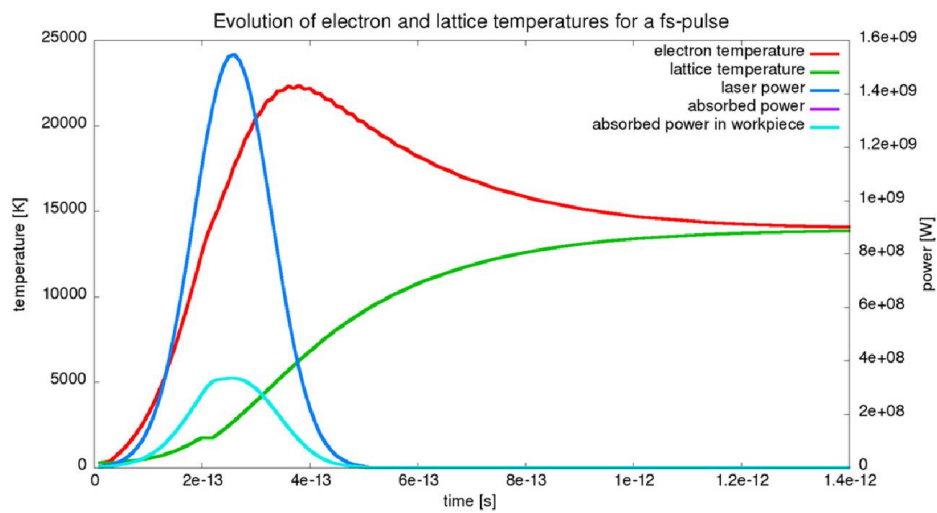


Fig. 2-6 Evolution of temperatures and absorbed power during a femtosecond laser pulse [13]. © 2016 Published by Elsevier B.V.

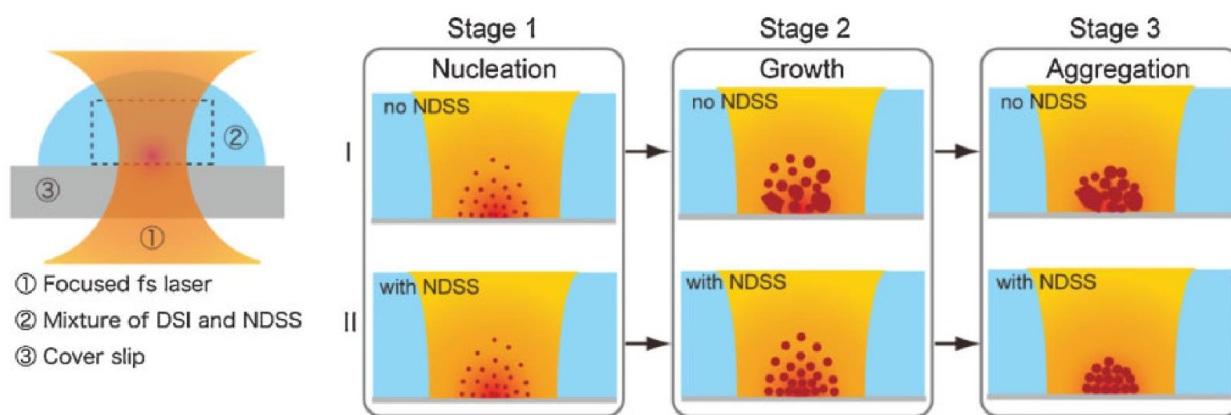


Fig. 2-7 Schematic illustration of the formation of silver structures through the multiphoton-induced reduction process. The left scheme illustrates the photoreduction system. Routes I and II represent the formation process of the samples with and without NDSS under the same laser power and exposure time. These two processes start from reduction of silver ions and the creation of silver seeds at stage 1 in the focal laser point. After that, the silver seeds grow up to nanoparticles at stage 2. In the absence of NDSS, varisized particles with different shapes are formed, whereas particles with uniform size and shape are created by adding NDSS. At stage 3, aggregation of the nanoparticles eventually leads to the formation of silver patterns [3]. Copyright (2012), Wiley Materials.

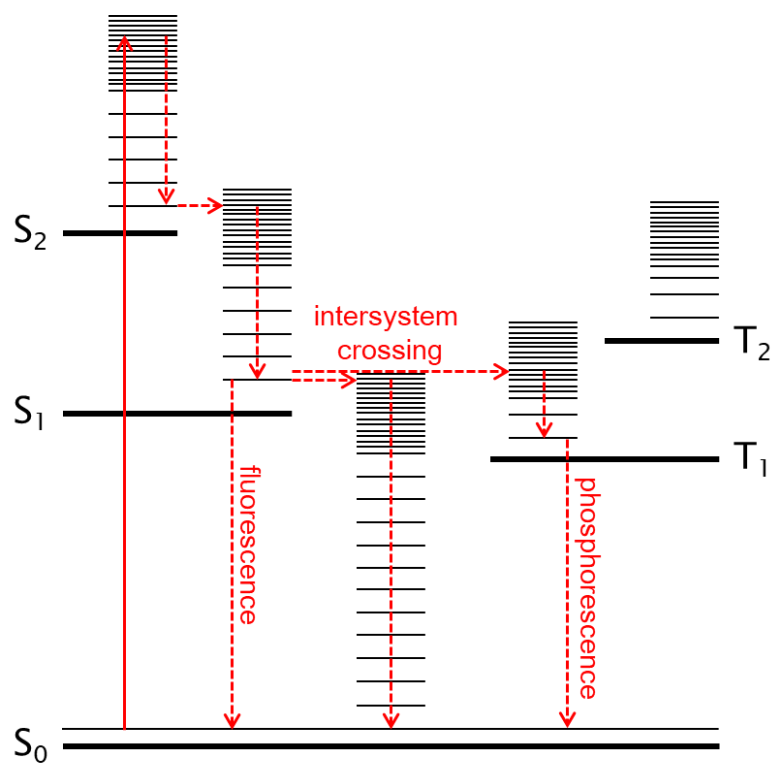


Fig. 2-8 Energy transition induced by photochemical reaction. Phenomena described in [14] are summarized.

Two-photon excitation of AF380:



Energy transfer to PC2506:



Aryl radical elimination from excited PC2506:



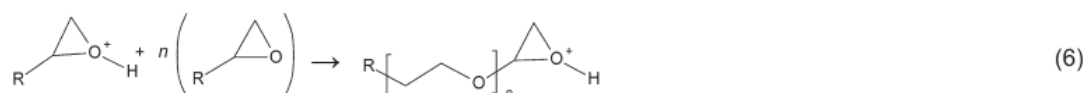
H-abstraction from monomer, polymer, or solvent:



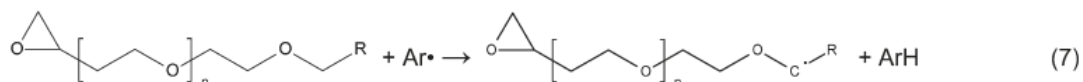
Protonation of SU8 epoxy group by photoacid:



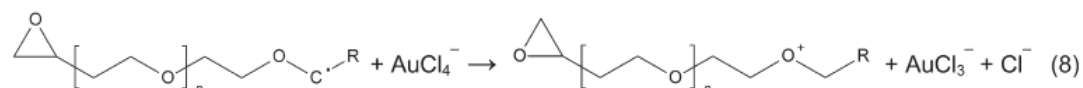
Cationic polymerization/crosslinking of SU8:



Hydrogen abstraction by aryl radical (or other radicals with the same effect):



Gold reduction from Au^{3+} to Au^{2+} by SU8 radical:



Fast disproportionation of Au^{2+} :



Disproportionation of Au^{1+} and Au^{2+} to produce Au^{3+} and Au^0 :



Gold nanoparticle formation:



Fig. 2-9 Proposed mechanism of simultaneous photoreduction and photopolymerization [29].

Copyright © 2011, American Chemical Society.

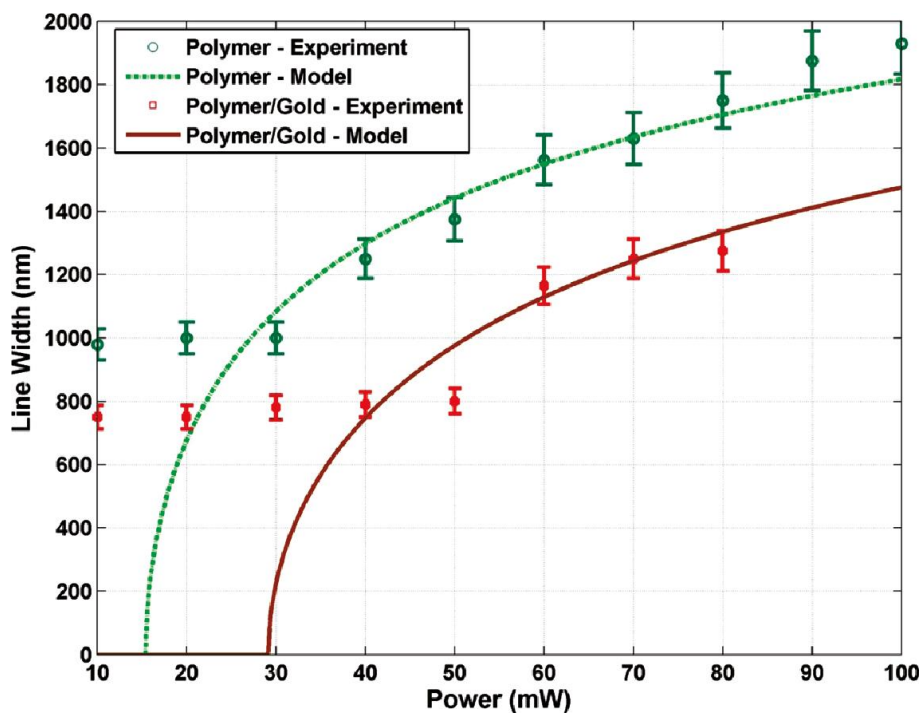


Fig. 2-10 Polymerization line width vs laser power: comparison of model with experimental data [29]. Copyright © 2011, American Chemical Society.

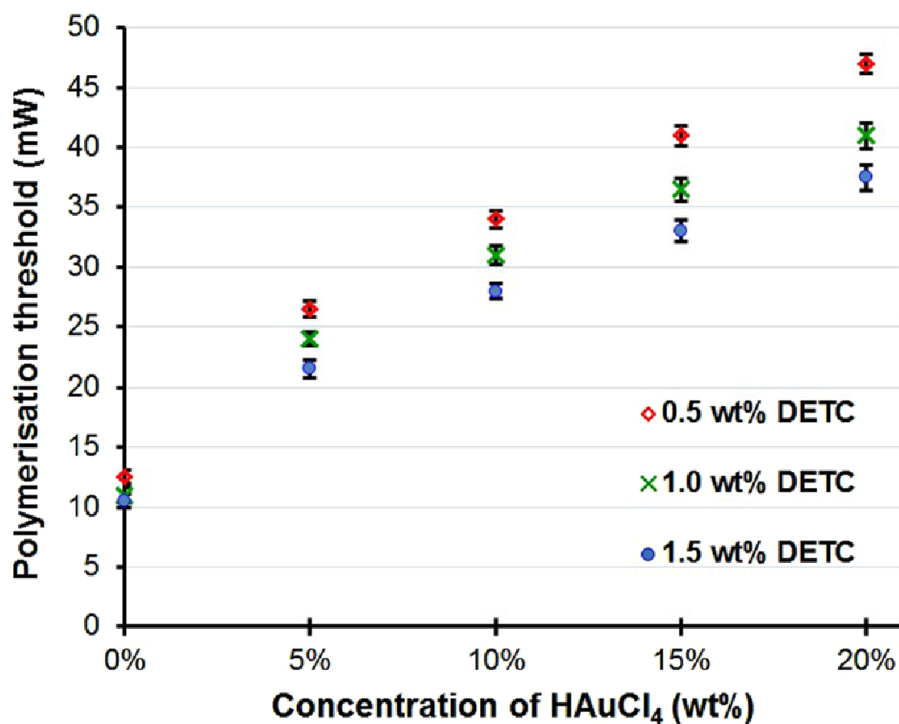


Fig. 2-11 The relationship between the polymerisation threshold and the gold salt concentration for different levels of initiator concentration in the mixture [30]. Permitted from Scientific report based on Creative Commons Attribution 4.0 International License.

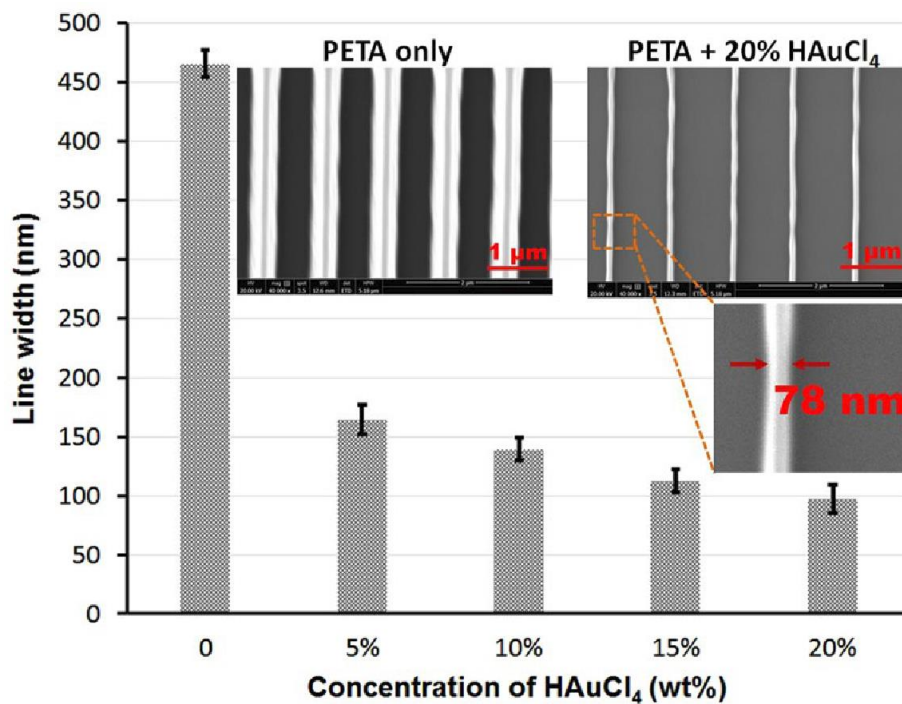


Fig. 2-12 The relationship between the line width and the gold salt concentration in the resin mixture. Five samples (with 0%, 5%, 10%, 15% and 20% of gold salt) were prepared under the same processing conditions. A group of lines were fabricated using laser power of 50 mW and scanning speed of 5000 $\mu\text{m}/\text{s}$. The SEM image on the left shows the sample without gold. The average line width is 466 nm. The SEM image on the right shows the sample prepared with 20% gold salt present in the resin mixture. The average line width is 97 nm. Both images were taken with 40,000x magnification. The inserted image shows the minimum achievable line width is 78 nm [30]. Permitted from Scientific report based on Creative Commons Attribution 4.0 International License.

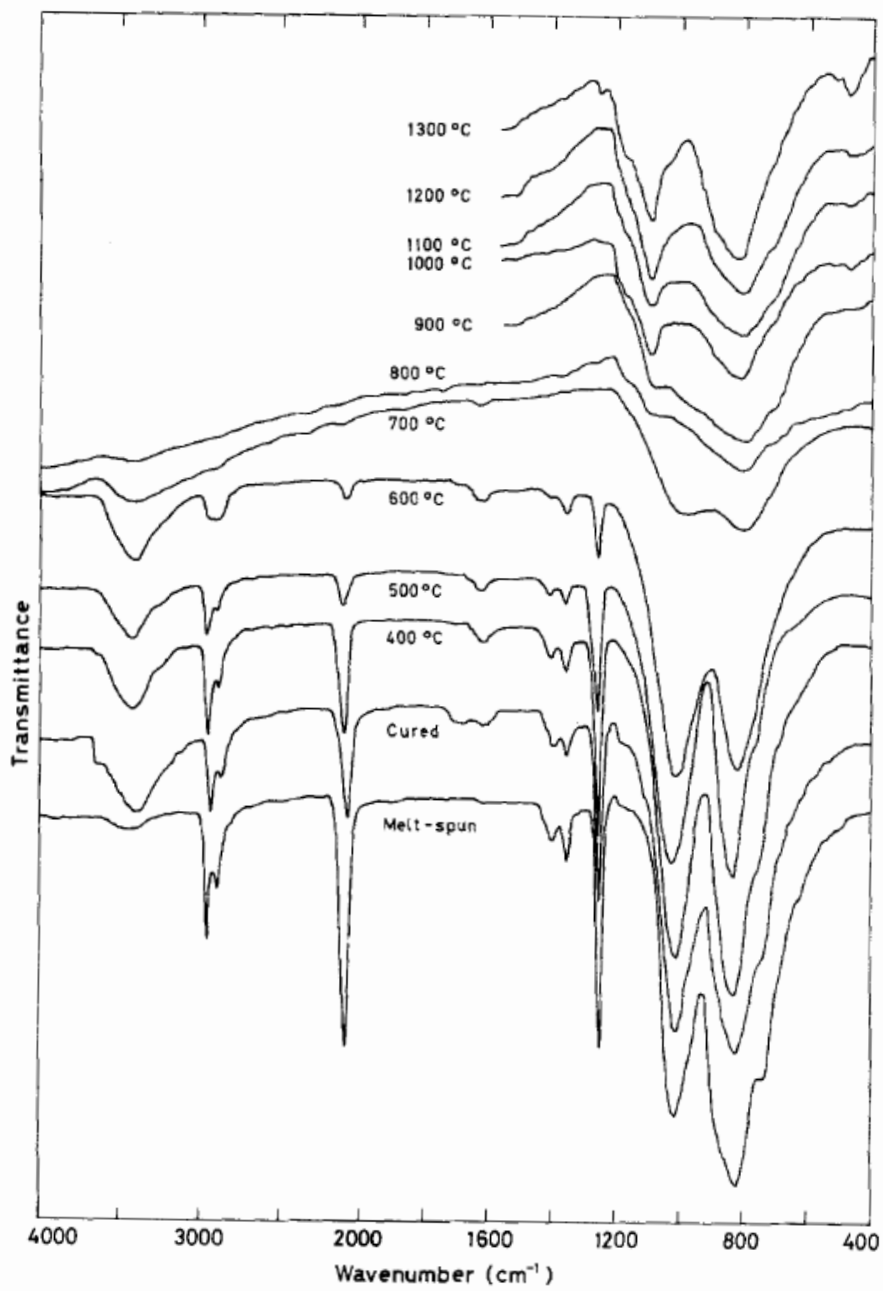


Fig. 2-13 The infrared spectra of PCS heated in the range from 400 to 1300 °C in an N_2 flow. © Chapman and Hall Ltd. 1980 [35].

第3章

フェムト秒レーザーを用いた光還元と光重合の
同時誘起による金属と PDMS の複合構造作製

3.1 はじめに

高い導電性を有する金属あるいは炭素材料と、高い柔軟性あるいは弾性を有するポリマーを複合させることで、どちらかの材料のみでは実現し得ない高次機能を有する複合構造を作製できる。フェムト秒レーザーを用いると、光と材料の非線形相互作用による局所的な光還元と光重合の同時誘起により、任意の形状の金属とポリマーの微細複合構造を作製できることが実証されており、作製複合構造の導電性も確かめられている [1-6]。しかし、本学位論文著者の知る限り、作製した複合構造の柔軟性を活用した応用事例はない。

本章では、銀イオンと PDMS の混合溶液にフェムト秒レーザーパルスを照射することで、銀と PDMS の微細複合構造を作製した研究について述べる。本章で述べる研究の構成は大きく三つに分かれる。一つ目は、銀と PDMS の微細複合構造の作製の実証実験である。二つ目は、静置状態での生成複合構造の導電性評価結果である。三つ目は、外力が加えられた際の生成複合構造の導電性の変化の評価結果であり、その特性を活用した力学センシングへの適用可能性の検討と合わせて述べる。

3.2 フェムト秒レーザーを用いた銀と PDMS の細線複合構造作製

3.2.1 実験方法

3.2.1.1 溶液調製

光硬化性 PDMS (KER-4690 A および B, 信越化学工業, 東京, 日本) を用いた。およそ 1000 MPa あるいはそれ以上のヤング率を有する poly(ethylene)terephthalate [7] および polyimide [8] と比べて、PDMS のヤング率はおよそ 1 MPa と低い [8] ため、PDMS は柔軟性に優れる。また、PDMS は高い弾性を有する。さらに、結合エネルギーが 331 kJ/mol の炭素結合と比べ高い結合エネルギーを有するシロキサン結合 (結合エネルギーは 444 kJ/mol) を PDMS は有する [9] ことから耐熱性および化学的安定性に優れる。上述の理由により、PDMS をフレキシブル材料として本章にて述べる研究に用いた。光硬化性 PDMS は前駆体である Fig. 3-1 に示す二つの分子から構成され、また、UV 光照射により活性化し光重合を促進する材料である白金触媒を含有している。活性化した白金触媒は、ビニル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}$) とヒドロシル基 (Si-H) の付加反応を誘起し、ケイ素-炭素結合 (Si-C) を生成することで、重合を促進する。これまでに、Speier 触媒の名で知られる H_2PtCl_6 [10] や

Karstedt 触媒の名で知られる $\text{Pt}_n(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_m$ [11]、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ [12] 等を用いたヒドロシリル化反応が報告されている [13]。本研究にて用いた光硬化性 PDMS にも類似の白金触媒が含有されていると推察される。PDMS の溶媒にはヘキサンを、金属塩には安息香酸銀を選定した。PDMS を溶解可能な溶媒は、PDMS と近い極性を有するものであることが多い。Table 3-1 に示す各溶媒の溶解パラメータ δ [14] を比較することにより、PDMS と同じ大きさの溶解パラメータ ($\delta = 7.3$) を有するヘキサンを PDMS の溶媒として用いることとした。また、有機溶媒であるヘキサンに可溶性金属塩として、安息香酸銀を用いた事例 [15] があることから、本章の研究においても安息香酸銀を金属塩として用いることとした。

先述の PDMS を、ホウケイ酸ガラスからなるデシケータ (柴田科学、埼玉、日本) 内にて約 30 分間脱泡した。その後、2 mg の安息香酸銀 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) を 1 mL のヘキサン (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) に溶解させ、2 mg/mL の安息香酸銀溶液を調製した。1 μL の安息香酸銀溶液に 1 mg あるいは 10 mg の PDMS を溶解させマグネティックスターラーにより 10 分攪拌し、混合溶液を調製した。

3.2.1.2 混合溶液へのフェムト秒レーザーパルス照射

混合溶液の厚さが位置によらず一定となるよう、厚さ $145 \pm 15 \mu\text{m}$ のカバーガラス二枚の間に混合溶液を挟み込み、xyz 移動ステージ上に設置した。ただし、スペーサーを用いた溶液の厚さ調整は行っていない。波長 1045 nm のフェムト秒レーザー (HighQ-2, Spectra-Physics, Santa Clara, CA, USA) の第 2 高調波を用い、加工を行った。出射レーザーパルスを中心波長は、522 nm、パルス幅は 192 fs、繰返し周波数は 63 MHz である。Fig. 3-2 に実験構成図を示す。二枚の平凸レンズ (焦点距離 100 mm および 450 mm) によりビーム径を約 5.2 mm に拡大したレーザーパルスを、瞳径 7.2 mm の対物レンズ (MPLN20x, numerical aperture (N.A.) 0.4, 20 \times , Olympus, 東京, 日本) により集光した。対物レンズの z 軸方向の焦点位置はステージ上に設置したカバーガラス 1 と混合溶液の境界面となるよう、移動ステージを用いて調整した。集光したレーザー光を移動ステージにより x および y 軸方向に二次元走査した。また、光学系内に設置した LED ライトおよび CMOS カメラにより、構造作製をリアルタイムでモニタリングした。レーザーパルス照射後、未反応液をテトラヒドロフランにより除去した。構造内部に残存したテトラヒドロフランは自然乾燥で揮発させている。

3.2.1.3 作製構造の観察および元素分析

光学顕微鏡 (ECLIPSE Ti, Nikon, 東京, 日本) および走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM, Inspect F50, FEI, Hillsboro, OR, USA) により作製構造を観察した。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) により作製構造の元素分析を行った。元素分析においては、加速電圧を 15 kV に設定した。

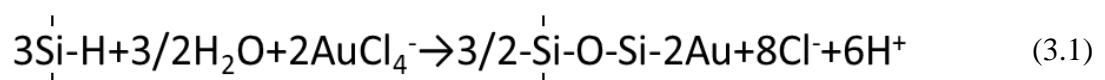
3.2.2 実験結果および考察

3.2.2.1 銀と PDMS の複合構造作製の実験実証

Figure 3-3(a) に PDMS およびヘキサミンに溶解させた安息香酸銀の混合溶液をカバーガラス表面に塗布し、フェムト秒レーザーパルス照射することにより作製した構造の光学顕微鏡像を示す。走査方向に沿って平均線幅 23.3 μm の細線状の構造が観察された。カバーガラス表面よりも上の位置、すなわちカバーガラス表面よりも高い z 位置に焦点を合わせた際も細線構造が観察されたため、観察された細線構造はカバーガラス表面のレーザーアブレーション痕ではない。未反応液はテトラヒドロフランにより除去済みであり、細線構造はレーザーパルス照射により得られた構造がカバーガラス表面に付着し残存したものである。細線構造を詳細にみると、暗色の構造が主に細線構造中心部に、半透明の構造が主に細線構造周縁部に存在していることがわかる。混合溶液へのフェムト秒レーザーパルス照射により銀イオンの還元と PDMS の重合がいずれも誘起され、主に銀から成る暗色部と主に PDMS から成る半透明部から構成される細線複合構造が得られたことが示唆された。半透明部は、暗色部を被覆していることから、本論文では以後被覆部と呼ぶ。得られた細線構造が銀と PDMS から構成されていることを明らかにするために EDX 分析結果を Fig. 3-4 に示す。Fig. 3-4(a) はフェムト秒レーザーパルス照射により作製した細線構造 (Fig. 3-3(b)) の中心部における EDX 分析結果であり、Ag の信号の他、Si および O の信号が検出された。Fig. 3-4(b) は同一試料において細線構造が存在していない箇所、つまりレーザーパルス照射を行っていない箇所の EDX 分析結果であり、Ag 由来の信号は検出されなかった。これらの結果はレーザーパルス照射により銀を含む細線構造が作製されたことを示す。Fig. 3-4(b) にみられる Na、Al、K の信号は、カバーガラスとして用いたホウケイ酸ガラス

の構成成分に由来する。細線構造上 (Fig. 3-4(a)) では Na、Al、K の信号がほとんど検出されなかったことは、細線構造内での減衰によりカバーガラス表面に到達する電子線の量が減少するためだと推察される。さらに、発生した特性 X 線が細線構造内において減衰し、検出される特性 X 線の信号強度が減少したことも考えられる。これは、フェムト秒レーザーパルス照射により作製した、銀を含まない PDMS の EDX スペクトル (Fig. 3-4(c)) においても同様である。Si の信号は、Figs. 3-4(a)-(c) に共通して検出されている。カバーガラス由来の Si の信号は、同じくカバーガラス由来である Na、Al、K の信号と同様に、細線構造の位置においては検出される信号の強度が減少すると考えられる。しかし、Fig. 3-4(a) および 3-4(c) における Si の信号強度は、Na、Al、K の信号強度と比してはるかに大きい。これより、カバーガラス由来の Si の信号に加え、PDMS に含まれる Si の信号が検出されたと推察される。この結果は細線構造の光学顕微鏡像にて細線構造が半透明の構造であること (Fig. 3-3) と整合性がある。以上より、レーザーパルス照射により作製された細線構造が銀と PDMS から成る細線複合構造であることが示された。

銀と PDMS の複合構造がどのように構成されているのかに関して考察する。まず、フェムト秒レーザーパルス照射によりモノマーあるいはオリゴマーの PDMS が光重合する過程で、同時に銀イオンが還元すると、PDMS と銀の間に化学的結合が生成することが推察される。Qing らは、PDMS のモノマーと HAuCl_4 の混合溶液を光重合した際に、FTIR において Si-H 由来のピークが減少したことから、以下のような反応 (3.1) が生じたのではないかと考察している [16]。この反応では、モノマー中の Si-H 結合にて H が脱離し、Au と結合した分子が生成している。本章の研究にて用いた光硬化性 PDMS には、未硬化の状態では Si-H を有するモノマーあるいはオリゴマーが存在するため、式(3.1) に類似する化学反応が誘起されることは可能性として考えられる。



一方で、銀と PDMS の化学的な結合が生成せず、銀イオンの還元による銀構造の生成と PDMS の重合が独立に生じる可能性もある。その場合、生成銀構造と PDMS は懸濁状態となる。したがって、生成銀構造は、混合溶液内あるいは光重合により生成した PDMS 内にて拡散することが可能である。その場合、複合構造内部において銀は銀が拡散可能な

範囲内にて分散した状態で存在すると考えられる。また、Tanaka らがフェムト秒レーザーパルス照射により作製した、金属結晶に由来する表面凹凸を有する銀構造 [17] とは異なり、Fig. 3-3(b) 中の細線構造表面においては、それに類似する表面凹凸が見られない。これは、細線構造中心部に存在する銀結晶の粒径が小さく、銀結晶を被覆する PDMS により細線構造の表面凹凸が低減したためだと考えられる。

3.2.2.2 異なる照射条件下での銀と PDMS の細線複合構造作製

Figure 3-5(a) に混合溶液へ異なる走査回数にてフェムト秒レーザーパルス照射し作製した細線構造の光学顕微鏡像を示す。走査回数 1 回では、走査方向に沿って暗色の構造が断続的に観察される。生成した暗色構造はレーザーパルス照射により生成した銀のマイクロあるいはナノ粒子からなる凝集体であると推察される。一方で、走査回数 10 回では、レーザー光を走査した箇所のいずれにおいても、より大きい線幅の暗色の構造が得られた。複数回走査すると、作製済の複合構造による光吸収の増大により細線構造内部あるいは近傍において銀イオンが還元しやすくなり、還元された銀の量が増加した可能性がある。Goyal らが作製した銀ナノ粒子含有 PDMS の吸収ピークは波長 415 nm 付近であるが [15]、何も含有していない PDMS 薄膜と比較して、銀ナノ粒子含有 PDMS は、本実験のレーザー波長である 522 nm においても、わずかではあるが大きな光吸収を示している。本章の研究において、作製済の複合構造によるわずかな光吸収増大が生じると、熱効果に加え光吸収のわずかな増大 [18] により、光還元および光重合が増強されうる。重合の促進はフェムト秒レーザーパルス照射により生成する $^1\text{O}_2$ 等の酸化種によっても誘起されうる。 $^1\text{O}_2$ 等の酸化種による光重合の促進は、フェムト秒レーザーパルス照射による銀とシルクの複合構造作製を含む他の論文においても検討されている [2,19]。走査回数 20 回では走査回数 10 回にて作製された構造との顕著な見た目の違いは見られない。これは、走査回数 10 回以降で光吸収の増大等の変化がほとんど生じず構造生成領域がほとんど飽和したことを示す。

Figure 3-5(b) に異なるレーザーパワーにて得られた細線構造の光学顕微鏡像を示す。レーザーパワーが 50 mW から 80 mW へと増加するにつれ細線構造の線幅は大きく増加した。これはレーザーパワーが高いほど、ガウシアン様の光強度を有する照射レーザー光領域において光還元と光重合の閾値を超える光強度の面積が増加したためだと考えられる。本章の研究において作製した細線構造の線幅はいずれの照射条件においても 10 μm 以上であった。

NA = 0.4 の対物レンズを用いてカバーガラス表面に波長 $\lambda = 522 \text{ nm}$ のレーザパルスを集光した場合、そのビーム径 D は $D = 1.22\lambda/\text{N.A.}$ に則り、約 $1.6 \mu\text{m}$ と計算される。つまり、今回の実験ではビーム径の計算値よりもはるかに大きい線幅が得られている。これは照射レーザパルスのビーム領域内において生じた光重合反応および光還元反応が照射領域外においても生じたためではないかと考えられる。光重合反応および光還元反応が照射領域外においても生じたことは、レーザパルス照射により活性化される白金触媒の拡散により説明できる。照射領域外へと拡散した白金触媒が PDMS の重合領域およびそれに伴う銀イオンの還元領域を拡大したと推察される。加えて、高繰返し周波数のフェムト秒レーザを本章の研究においては用いているため、熱蓄積の影響を考慮する必要がある。2 章 8 節にて述べたように、高繰返し周波数のフェムト秒レーザパルス照射は、パルス間隔が短いために、レーザパルス照射により励起した材料が熱緩和する前に後続のレーザパルスが材料に照射される。そのため、照射材料の最高到達温度が上昇する。これは、低繰返し周波数のフェムト秒レーザパルス照射時と比べ、生成構造の線幅を増加させると考えられる。フェムト秒レーザを用いた光重合により作製される細線構造の線幅が、100 kHz 以上の条件にて繰返し周波数を増加させると大きくなることは、Baldacchini らにより報告されている [20]。本章で述べた研究にて用いた繰返し周波数は 63 MHz であるため、熱蓄積により混合溶液および生成構造の最高到達温度が上昇すると推察される。これは生成複合構造の線幅の増加に寄与する。加えて、63 MHz という繰返し周波数では、ラジカルのライフタイムよりも短い時間周期にてレーザパルスが繰返し照射されるため、ラジカルによる重合が促進される。これも生成複合構造の線幅増加に寄与する。

3.2.2.3 複数細線から構成される複合構造の作製

細線複合構造を用いた電子回路においては、細線同士が部分的に重なり合った構造および細線同士が近接した構造を作製する可能性がある。そこで、細線同士が重なり合うあるいは近接する条件下における構造生成を試みるとともに、構造生成にそれらの条件がどのような影響を与えるのかについて調べた結果を以下では述べる。細線同士が部分的に重なり合った構造として、細線が交差する構造 (交差細線複合構造) を、細線同士が近接している構造として、細線同士が平行に並列している構造 (平行細線複合構造) を作製した。

3.2.2.3.1 交差細線複合構造の作製

Figure 3-6 に、混合溶液へのレーザパルス照射により銀と PDMS の細線複合構造が交差するように作製した構造の光学顕微鏡像を示す。実験では、1 μL の安息香酸銀溶液 (2 mg/mL) に 10 mg の PDMS を混合した溶液を用いた。Fig. 3-6 に示す画像中の二つの赤枠近傍の黄金色の個所は、後述する導電性評価のための電極である。電極を作製した後、細線 1、細線 2 の順で作製することで交差構造を作製し、最後にテトラヒドロフランにより未反応液を除去した。構造作製時のレーザパワーは 80 mW、走査速度は 2 mm/s、走査回数は 20 回である。同じ高さにて両細線を作製したことから、拡大像に示すように、暗色の中心構造と概ね透明な被覆部を有する二本の細線構造は同じ高さにて交差していることが分かる。Fig. 3-6 の結果から、レーザパルス照射により細線 1 の概ね透明な被覆部の一部が暗色の構造へと変化したことが分かる。混合溶液を含有する細線 1 の被覆部へのレーザパルス照射により被覆部内部にて銀イオンが還元し、主に銀からなる暗色の構造が、交差箇所を含む、細線 2 作製のための走査箇所にて作製されたことが考えられる。

Fig. 3-7 に示す構造の作製では、細線 1 を作製後、テトラヒドロフランにより未反応液を完全に除去した。その後混合溶液をカバーガラス上に再度塗布しフェムト秒レーザパルス照射することで細線 2 を作製した。レーザパワー、走査速度は Fig. 3-6 の交差構造作製にて用いた条件と同一である。Fig. 3-6 と同様に、暗色の中心構造と概ね透明な被覆部を有する細線が交差している (Fig. 3-7)。細線 1 に比べ細線 2 の被覆部の厚さが薄い原因は、細線 1 と細線 2 の作製時のフェムト秒レーザパルスの集光位置が z 軸方向においてわずかに異なっていたためではないかと考えられる。集光位置のずれは細線 1 と細線 2 の作製工程の間に未反応液の除去工程を挿入したことに起因すると推察される。

レーザパルス照射により細線 1 の概ね透明な被覆部の一部が暗色の構造へと変化したことは、未反応液の除去後新たに塗布された混合溶液を細線 1 が吸収し、混合溶液を含有する被覆部にレーザが照射された際に被覆部において銀が生成したためではないかと推察される。PDMS は有機溶媒を吸収する特性を有する [21]。そのため、細線構造が有機溶媒から成る混合溶液を吸収した結果、被覆部での銀イオンの還元が生じたと推察される。このことから、交差構造に含まれる細線の作製工程の間に未反応液の除去工程が挿入された場合も、PDMS が主成分である被覆部および中心構造が混合溶液を吸収し、吸収された混合溶液へのレーザパルス照射による銀イオンの還元により交差箇所において銀が生成したこ

とが示唆された。

3.2.2.3.2 平行細線複合構造の作製

二本の細線複合構造が平行に並列するように構造作製した。Fig. 3-8 の光学顕微鏡像に示す構造の作製においては、まず金電極を有するカバーガラス上の混合溶液へのフェムト秒レーザーパルス照射により、二つの金電極に跨るように 1 本目の細線複合構造を作製した。次に、1 本目の細線複合構造中心部から距離 d だけ平行に離して 1 本目の細線複合構造に平行にレーザー光を走査し 2 本目の細線複合構造を作製した。実験では、1 μL の安息香酸銀溶液 (2 mg/mL) に 10 mg の PDMS を混合した溶液を用いた。 d が 6 μm 、15 μm にて作製された構造は、1 本の細線構造のみが観察される (Fig. 3-8(a) および 3-8(b))。すなわち、二つの細線複合構造が重なり合うように両細線複合構造を作製することで、既存の細線複合構造の被覆部において新たに銀が還元し、中心の暗色構造の線幅が大きい複合構造が作製されることが分かった。 d が 100 μm では、二本の細線複合構造は互いに分離して作製された (Fig. 3-8(c))、さらに、Fig. 3-8(c) の拡大像に示すように細線複合構造間に透明なブリッジ構造が作製された。Shukla らや Tan らは、 d が小さいと、細線構造の作製領域外 (レーザー強度が低い領域) におけるわずかな重合により構造が得られ、得られた構造が 1 本目の細線構造と接着し、未反応液の除去後も残存したことを報告している [1,22]。本章の研究にて観察された透明なブリッジ構造も同様の原理で作製されたと考えられる。

3.3 作製複合構造の電気特性

3.3.1 作製した細線複合構造の導電性評価

3.3.1.1 実験方法

1 μL の安息香酸銀溶液 (2 mg/mL) に 1 mg の PDMS を混合した溶液を用い作製した細線複合構造の導電性評価の手順を Fig. 3-9 に示す。まず、イオンスパッタリング (E-1030, Hitachi, 東京, 日本) により、厚さ約 8 nm の金薄膜をカバーガラス表面に堆積させた (Fig. 3-9(a))。3.2 節にて構造作製に用いた集光フェムト秒レーザー光をカバーガラスと金薄膜の境界面にて走査速度 2 mm/s で x および y 方向に二次元走査することにより金薄膜をアブレーションし、約 90 μm の線幅を有するギャップを作製することで、金電極を二つ作製し

た (Fig. 3-9(b))。このとき、レーザーパワーは 120 mW とした。そして、金電極同士が通電していないことを二端子測定法により確認した。その後、金電極を堆積させたカバーガラスと金電極を堆積させていないカバーガラスで挟み込んだ混合溶液に、レーザー光を走査し、二つの金電極に跨るように細線構造を作製した (Fig. 3-9(c))。構造作製する電極の位置が z 方向において一定となるよう、電極を堆積させたカバーガラスはステージと接するように設置した。レーザーパルスで電極を貫通するように混合溶液へと照射した。作製した構造の電流-電圧曲線は、デジタルソースメータ (2401, Keithley, Cleveland, OH, USA) を用いた二端子測定により測定した (Fig. 3-9(d))。測定において電圧は 0 から 5 V まで 0.1 V ずつ変化させた。測定時間は一つの試料につき約 10 秒である。測定時には、それぞれの金電極表面にプローブ (Model 1754 Universal Test Lead kit, Keithley, Cleveland, OH, USA) を接触させた。

3.3.1.2 実験結果および考察

Figure 3-10 に二つの電極を有するカバーガラス上に塗布した混合溶液へのフェムト秒レーザーパルス照射により作製した細線構造の光学顕微鏡像を示す。レーザーパワーは 60 mW、走査速度は 2 mm/s である。走査回数は、それぞれ (a) 2 回, (b) 4 回, (c) 10 回, (d) 20 回である。いずれの照射条件においても構造が作製された。走査回数 10 回では、細線構造の平均線幅は 33.9 μm であり (Fig. 3-10(c))、電極がないカバーガラス上に同照射条件にて作製した細線構造の平均線幅 24.5 μm (Fig. 3-5(a)) と比較すると、9.4 μm 大きい。この線幅の増加は、電極として用いた金薄膜により吸収されたレーザーパルスの熱緩和が、PDMS の重合および銀イオンの還元を促進したためだと考えられる。電極が存在しないギャップ上においても細線の線幅は電極上と同様に大きかった。ギャップ位置における線幅増加は、電極上において作製された複合構造による光吸収が周囲の更なる加熱を誘起したためだと考えられる。Fig. 3-11 に各細線構造の電流-電圧曲線を示す。いずれの照射条件にて作製した構造についても、印加電圧の増加に伴い電流はほぼ線形的に増加した。PDMS は有機溶媒を吸収する特性があり [21]、生成直後の細線複合構造は混合溶液を含有しうるため、導電性評価時の電圧印加により作製細線複合構造が含有する銀イオンの還元が生じうる。しかし、本章の研究における導電性評価に伴う作製細線複合構造の抵抗値変化は観察されなかった。これは、テトラヒドロフランによる未反応液の除去過程を経て含有混合溶液が

十分に除去されたためだと考えられる。走査回数 10 回にて得られた構造に関して、その電流-電圧曲線に線形近似を適用すると、細線構造の平均抵抗値 R は $28.8 \text{ k}\Omega$ と算出された (Fig. 3-11(c))。マスキングしたガラス表面への金のスパッタリングにより電極間距離がそれぞれ 1、2、3、4 mm にて二つの金電極を作製したところ、その抵抗値はそれぞれ $30.1 \text{ k}\Omega$ 、 $48.0 \text{ k}\Omega$ 、 $47.3 \text{ k}\Omega$ 、 $86.9 \text{ k}\Omega$ であった。これらの結果から、金電極と複合構造の接触抵抗値はおよそ $10.7 \text{ k}\Omega$ と算出される。接触抵抗が生じた要因としては、複合構造の導電部と電極がそれぞれ銀および金からなり構成材料が異なること、金電極との接触部において複合構造が表面粗さを有することが挙げられる。接触抵抗を考慮し細線構造の抵抗率を算出する。細線構造の断面が細線構造の線幅の測定値を直径とする半円であると仮定すると、電極間距離および細線構造の線幅の測定値が $87.9 \mu\text{m}$ 、 $33.9 \mu\text{m}$ であることから、細線構造の抵抗率は $\rho = 9.3 \Omega \cdot \text{cm}$ と見積もられる。この抵抗率は、バルクの銀の抵抗率 [23] よりもはるかに大きい。ただし、我々の作製した構造の抵抗率は、他の研究者らが報告したフェムト秒レーザーパルス照射により作製した金とポリマーの細線複合構造の抵抗率 (アニーリング前) [3] と同等である。Fig. 3-10(c) に示すように、細線複合構造内部において生成した銀構造は連続しているように見えるが、微小な PDMS もしくは空間が銀構造の間に存在し高抵抗を示した可能性がある。本研究では界面活性剤を用い銀の結晶成長を抑制する [24] ことは行っていないため、生成した銀構造が、粒径の大きい銀結晶から構成されている可能性がある。界面活性剤により生成する銀結晶の粒径を小さくすることで、より高密度かつ高い導電性の銀構造を作製できる可能性がある。また、複合構造作製時に金電極表面に焦点を合わせレーザーパルス照射しているため、金電極表面が一部アブレーションし細線構造の抵抗値が大きくなった可能性がある。Fig. 3-12 に混合溶液へのフェムト秒レーザーパルス照射による細線構造作製における走査回数と細線構造の平均抵抗値の関係を示す。走査回数 2 回にて得られた細線構造の平均抵抗値は $100.2 \text{ k}\Omega$ であった。走査回数を 4 回まで増加すると、細線構造の平均抵抗値は $48.8 \text{ k}\Omega$ にまで減少した。走査回数を 10、20 回と増加すると細線構造の平均抵抗値はさらに減少した。これは走査回数の増加に伴い銀イオンの光還元がさらに誘起され、細線構造における銀の密度が増加したためだと考えられる。さらに、作製済みの複合構造への複数回走査は、その熱的影響により構造内部に含まれる銀構造同士の結合を改善している可能性がある。本研究のように使用する繰返し周波数が高いと銀構造の到達温度が高くなるため、熱による銀構造同士の結合改善はより顕著になる。金属とポリマーの複合構造への熱アニーリングにより導電性が向上したこ

とは、Blasco らにより報告されている [3]。作製複合構造をオープンによる加熱は作製複合構造の導電性のさらなる改善に有用である可能性がある。作製複合構造の通電加熱も有用でありうる。本章の研究にて得られた複合構造の導電性と使用した高繰返し周波数の関係を考察する。繰返し周波数が高いと、フェムト秒レーザーパルス照射による光還元および光重合が短い時間周期で繰返し誘起される。一回の走査の間に複合構造が生成される過程にて光還元が繰返し生じると、単位時間および単位体積あたりの溶液中の銀ナノシードおよび銀ナノ粒子の濃度が増加する。これは、2 章 3 節にて述べたように銀ナノ構造の凝集および粒子成長を促進する。さらに、光重合が短い時間周期で繰返し生じると、生成銀ナノ構造の周囲に重合した PDMS が生成されると推察される。重合した PDMS は混合溶液よりも粘性が高いため、生成銀ナノ構造の拡散が防止される。その結果、複合構造内部の銀構造が凝集し、本章の研究にて作製した複合構造は導電性を有したと推察される。

3.3.2 作製交差細線複合構造の導電性評価

3.3.2.1 実験方法

作製した交差複合構造の導電性評価手順は Fig. 3-13 のとおりである。マスクにて一部を覆ったカバーガラスにイオンスパッタリングにより、厚さ約 10 nm の金薄膜をカバーガラス表面に堆積させた。その後、ピンセットを用いた金薄膜のピーリングにより二つの金電極を作製した。作製した金電極間が通電していないことは確認してある。そして、金電極上に構造の一端を有するそれぞれの細線が互いに交差するようにレーザー光を走査し交差構造を作製した。構造作製には、1 μ L の安息香酸銀溶液 (2 mg/mL) に 10 mg の PDMS を混合した溶液を用いた。構造作製時のレーザーパワーは 80 mW、走査速度は 2 m/s、走査回数は 20 回である。そして、3.3.1.1 項と同一のデジタルソースメータおよびプローブを用いた二端子測定により同構造の電流-電圧曲線を取得した。測定において電圧は 0 から 5 V まで 0.1 V ずつ変化させた。測定時間は一つの試料につき約 10 秒である。

3.3.2.2 実験結果および考察

Fig. 3-14 に、作製した交差細線複合構造の電流-電圧曲線を示す。Fig. 3-13(d) の赤い点線で示す各枠近傍にそれぞれプローブを設置し、交差細線複合構造の導電性評価を行っ

た。交差細線複合構造中の交差箇所から電極の端までの距離はそれぞれ $500\ \mu\text{m}$ である。印加電圧の増加に伴い、電流は線形に増加し、交差細線複合構造の抵抗値は $32.4\ \text{k}\Omega$ と算出された。すなわち、交差箇所を介して細線複合構造同士は導通した。交差箇所にて両細線複合構造が導通した理由として、混合溶液を含有する細線 1 の被覆部へのレーザーパルス照射により被覆部内部にて銀イオンが還元し、銀を多量に含有する暗色の構造が交差箇所にて作製されたことが考えられる。次に、交差細線複合構造が有する交差数の増加と交差構造全体の抵抗値の増加の関係を調べた。Fig. 3-15 に交差細線複合構造が有する交差数と交差構造の単位長さあたりの抵抗値の関係を示す。いずれの交差数においても交差細線複合構造は作製された。作製した交差細線複合構造内にて隣接する交差箇所同士の距離は全て $500\ \mu\text{m}$ とした。交差数が 4 の場合のみ、一方の電極と隣接する交差箇所の距離を $1\ \text{mm}$ とした。交差数が 2、3、4 の場合、単位長さ ($1\ \text{mm}$) あたりの抵抗値は約 $7\text{-}20\ \text{k}\Omega$ の範囲内で増減した。そして、交差数を 10 と大幅に増加させた場合も単位長さあたりの抵抗値は約 $17\ \text{k}\Omega$ であった。すなわち、交差数の増加に伴う抵抗値の顕著な増加傾向は見られなかった。これは、いずれの交差数の条件においても、交差位置において銀構造同士が導通したことを示す。

3.3.3 作製した平行細線複合構造の導電性評価

3.3.3.1 実験方法

作製した平行細線複合構造の導電性評価手順は Fig. 3-16 のとおりである。まず、幅 $2\ \text{mm}$ のマスクにて一部を覆ったカバーガラスに、イオンスパッタリングにより厚さ約 $10\ \text{nm}$ の金薄膜をカバーガラス表面に堆積させ、二つの金電極を作製した。その後、金電極を堆積させたカバーガラスと金電極を堆積させていないカバーガラスで挟み込んだ混合溶液にレーザー光を走査し、二つの金電極にまたがるように平行細線複合構造を作製した。構造作製には、 $1\ \mu\text{L}$ の安息香酸銀溶液 ($2\ \text{mg/mL}$) に $10\ \text{mg}$ の PDMS を混合した溶液を用いた。構造作製時のレーザーパワーは $80\ \text{mW}$ 、走査速度は $2\ \text{m/s}$ 、走査回数は 20 回である。そして、同構造の電流-電圧曲線を取得した。そして、3.3.1.1 項と同一のデジタルソースメータおよびプローブを用いた二端子測定により同構造の電流-電圧曲線を取得した。測定において電圧は 0 から $5\ \text{V}$ まで $0.1\ \text{V}$ ずつ変化させた。測定時間は一つの試料につき約 10 秒である。

3.3.3.2 実験結果および考察

Figure 3-17(a) および 17(b) に Fig. 3-8(a) および 8(b) に示す平行細線複合構造の電流-電圧曲線を示す。二本の細線間距離 d が $6\ \mu\text{m}$ および d が $15\ \mu\text{m}$ におけるそれぞれの抵抗値は $57.3\ \text{k}\Omega$ および $26.3\ \text{k}\Omega$ であった。作製された一本の細線複合構造の暗色部の断面積は、 d が $6\ \mu\text{m}$ の場合よりも d が $15\ \mu\text{m}$ の場合のほうが大きい。そのため、 d が大きいほうが細線複合構造の抵抗値が小さかったと推察される。ただし、平行細線複合構造の抵抗値は、暗色構造の断面積と暗色構造内部に生成する銀構造の密度に依存するため、後者の影響については今後調べる必要がある。 d が $100\ \mu\text{m}$ での抵抗値は $30.3\ \text{k}\Omega$ と d が $15\ \mu\text{m}$ の場合よりも大きかった (Fig. 3-17)。この場合、暗色構造の断面積の総和は d が $100\ \mu\text{m}$ の方が大きいと考えられるが、得られた抵抗値の関係とは合致しない。生成銀構造の密度に関しては更なる研究が必要である。

3.3.4 作製細線複合構造の被覆部の導電性評価

3.3.4.1 実験方法

本実験における構造作製には、 $1\ \mu\text{L}$ の安息香酸銀溶液 ($2\ \text{mg/mL}$) に $10\ \text{mg}$ の PDMS を混合した溶液を用いた。作製した細線複合構造の被覆部の導電性評価には、二つの方法を用いた。一つ目の方法は、3.3.3.1 項と同様である。ただし、作製した構造は、平行細線複合構造ではなく、単一の細線複合構造である。二つ目の方法は Fig. 3-18 のとおりである。まず、金電極を堆積させていない二枚のカバーガラスで挟み込んだ混合溶液にレーザー光を走査し、細線構造を作製した。構造作製時のレーザーパワーは $80\ \text{mW}$ 、走査速度は $2\ \text{m/s}$ 、走査回数は 20 回である。作製した細線構造の一部を幅 $2\ \text{mm}$ のマスクにて覆った後、導電性塗料スプレー (PCS-1201S, Plascoat, 京都, 日本) にて金属電極を作製した。金属電極の高さは細線構造の高さよりも十分に大きくなるようにした。マスクを取り除いた後、3.3.1.1 項と同一のデジタルソースメータおよびプローブを用いた二端子測定により同構造の電流-電圧曲線を取得した。測定において電圧は 0 から $5\ \text{V}$ まで $0.1\ \text{V}$ ずつ変化させた。測定時間は一つの試料につき約 10 秒である。導電性測定により得られた結果を考察するために、作製構造の断面の SEM 像を取得した。断面像取得用の試料は、タングステンカ

ッターにより構造をへき開させることで作製した。

3.3.4.2 実験結果および考察

Figure 3-19(a) は、カバーガラス上にイオンスパッタリングにより二つの金電極を作製し同カバーガラス表面に混合溶液を塗布した後、混合溶液へのフェムト秒レーザーパルス照射により、二つの金電極に跨るように構造を作製したものである。電極間距離は約 2 mm である。Fig. 3-19(a) に示すように、暗色の中心構造と概ね透明な被覆部を有する細線複合構造が得られた。Fig. 3-19(b) は 3-19(a) の電流-電圧曲線である。金電極間に電圧印加すると作製細線複合構造に電流が流れ、印加電圧と電流は比例した。同電流-電圧曲線を基に作製細線複合構造の抵抗値を算出すると、 $R = 64.4 \text{ k}\Omega$ であった。すなわち、作製細線構造が導電性を有することならびに作製細線複合構造の導電部が金電極と接していることが確認された。Fig. 3-19(c) に示す構造の作製においては、まず混合溶液を塗布したカバーガラスへのフェムト秒レーザーパルス照射により細線複合構造を作製した。そして、未反応液を除去した後、細線複合構造にマスキングをして金属コーティングスプレーにより、作製細線複合構造の両端に金属電極を塗布した。Fig. 3-19(c) の拡大図にて示すように、細線複合構造が作製された。Fig. 3-19(d) は 3-19(c) の電流-電圧曲線である。電極間距離は約 2 mm である。Fig. 3-19(d) に示すように、金属電極間への電圧印加時、金属電極に跨るように細線複合構造が存在するにもかかわらず電流はほとんど流れなかった。金属電極間に電流が流れなかった原因を調べるために、Fig. 3-19(c) に示す構造と同様の手順で作製した細線複合構造の断面の SEM 像を取得した (Fig. 3-20)。SEM 像は、スプレーを塗布した領域内にて取得している。Fig. 3-20 の緑枠にて示すように、カバーガラス上に半円の断面を有する構造が観察される。このことから、細線の被覆部が金属電極と接触しており、細線複合構造と電極間の接触が Fig. 3-19(d) にて電流がほとんど流れなかったことの原因ではないと分かる。したがって、Fig. 3-19(d) にて電流がほとんど流れなかったことは、被覆部が電氣的に絶縁であるためだと示唆される。被覆部の電氣的絶縁性は、被覆部の主成分が電氣的に絶縁である PDMS [25] であることを示す。以上より、本条件にて作製した細線複合構造は銀を多く含有するために導電性を有する暗色の中心構造と、PDMS が主成分であるために電氣的に絶縁である被覆部から構成されていることが示された。Fig. 3-19(a) に示すような、金電極表面上の複合構造作製において、電氣的に絶縁である被覆部が導電性構造と金電極

の間に生成すると電流はほとんど流れないと考えられる。しかし、Fig. 3-19(b) に示すように、二つの金電極に跨って作製した複合構造を介して電流が流れたことは、被覆部が金電極と銀構造の間にほとんど生成していないことを示す。これは、暗色の構造の生成と被覆部の生成のタイムスケールから説明できる。焦点を金電極表面に合わせレーザパルス照射した場合、まず電極表面にて銀イオンの光還元および PDMS の光重合が誘起され暗色の構造が金電極と接触するように作製される。一方で、レーザパルス照射により活性化した白金触媒が照射領域外へと拡散し、拡散領域内にて PDMS の重合が促進されることで被覆部が生成する。したがって、暗色の構造の生成は被覆層の生成よりも時間的に先に生じると考えられる。

3.4 作製した銀と PDMS の細線複合構造を用いた力学センシング

3.4.1 実験方法

3.3.1 項にて作製した構造を実験に用いた。構造作製時のレーザパワーは 80 mW、走査速度は 2 mm/s である。走査回数は 4 回、10 回、20 回である。そして、作製した銀と PDMS の細線複合構造の導電性が外部からの力学的作用によりどのように変化するかを調べるために、作製構造へのエアブローによる抵抗値の経時変化を計測した。Fig. 3-21 に示すように、作製構造から約 5 mm 離れた位置から約 5 秒間のエアブローを 30 秒おきに 3 回行った。3.3.1.1 項にて用いたデジタルソースメータおよびプローブを用い、作製構造の抵抗値の経時変化を計測した。この時に使用したエアブローの圧力は、デジタル圧力センサ (GP-M001、Keyence, 大阪, 日本) を用いて測定したところ約 3 kPa であった。

3.4.2 実験結果および考察

Figure 3-22 に銀と PDMS の細線複合構造へのエアブローによる抵抗値の経時変化を示す。横軸は経過時間、縦軸は初期の抵抗値 R_0 と各時刻での抵抗値 R の比である。細線複合構造作製における走査回数は、(a) 4 回、(b) 10 回、(c) 20 回である。図中にて青い領域で示す時間 (約 5 秒間) において細線複合構造へ計 3 回のエアブローを行った。走査回数 4 回にて作製した細線複合構造への 1 回目のエアブローでは、抵抗値が約 9% 増加した (Fig. 3-22(a))。エアブローによる細線複合構造の湾曲に伴う、細線複合構造の長さのわずかな増

加と細線複合構造内部の銀構造の接触状態の変化が抵抗値増加に寄与したと考えられる。Amjadi らは銀ナノワイヤ含有 PDMS を伸長した際の抵抗値増加の原因が、PDMS 内部の銀ナノワイヤ間の断続箇所の増加であると報告している [26]。本章の研究における細線複合構造の屈曲に伴う抵抗値の増加も同様の原理にて説明できる。ただし、本研究では、構造の湾曲を目視あるいは光学顕微鏡により観察することはできなかつたため、湾曲の程度を実験的に調べることはできなかつた。エアブロー印加時の細線複合構造内部の構造変化およびそれに伴う電流の流れ方の変化をシミュレーションすることで、湾曲の程度と細線複合構造の抵抗値増加の関係をより詳細に調べることができると考えられる。エアブローの停止直後、抵抗値は急激に減少した。これは、湾曲した細線複合構造が初期の直線状の細線複合構造に戻るためだと考えられる。エアブローの停止から約 5 秒後に細線複合構造の抵抗値は一定の値となった。しかし、その抵抗値は初期値と比べてわずかに大きかった。これは、エアブローにより湾曲した細線複合構造が完全には初期の直線状に戻らなかつたためだと考えられる。2 回目、3 回目のエアブロー時にもエアブローによる抵抗率変化が観察され、作製細線複合構造が示す力学応答性の再現性が示された。2 回目の抵抗値変化率は約 11 % であり、1 回目の抵抗値変化率と比べてより大きい値を示した。これは、わずかに湾曲した細線複合構造に対してエアブローしたことにより、さらに細線複合構造が湾曲したためではないかと考えられる。これらの結果から、力学作用による細線複合構造の導電性変化とその繰り返し性が実証された。細線複合構造作製において走査回数 10 回 (Fig. 3-22(b)) および 20 回 (Fig. 3-22(c)) として得られた細線複合構造を用いた場合も同様にエアブローによる細線複合構造の抵抗値変化を観測できた。また、走査回数 4 回時と異なり、走査回数 10 および 20 回時では 2、3 回目のエアブロー時においても 1 回目とほとんど同じ抵抗値変化率が得られた。すなわち、走査回数 4 回にて得られた細線複合構造よりも繰り返し性の高い力学応用性を示した。これは、走査回数の増加により細線複合構造が強固となり、力学作用に対する細線複合構造の耐久性が向上したためだと考えられる。Fig. 3-23 に作製時のレーザ光の走査回数と R/R_0 の最大値の関係をプロットした結果を示す。 R/R_0 の最大値は 3 回行ったエアブローのそれぞれにおいて得られた R/R_0 の最大値の平均値としている。Fig. 3-23 に示すように、平均抵抗値変化率は、走査回数 4 回では約 10% であったが、走査回数 10 回では約 5%、走査回数 20 回では約 6% であった。これは、走査回数の増加により細線複合構造内部の銀の量が増加し、細線構造の弾性および柔軟性が減少し硬化するために、エアブローによる湾曲の度合いが減少したためだと考えられる。エアブ

ローセンシングの例としては、液体金属を封入した PDMS マイクロチューブを利用した例が報告されている。同論文では、50-100 kPa のエアブローによるマイクロチューブの形状変化に伴い、マイクロチューブの抵抗値が約 2% 変化することを報告している [27]。本章の研究にて作製した銀と PDMS の細線複合構造の抵抗値は約 3 kPa のエアブローに対し、約 5 – 10% 変化するため、先述のマイクロチューブを用いた力学センシングに関する報告と比較して、同細線複合構造は高い感度の力学応答性を有することが示された。3 kPa より高い圧力条件にて作製複合構造が、破壊されることなく使用可能かどうかについては、試みる応用に応じて都度検証する必要がある。また、構造の耐久性の検証には、1000 回程度以上の試験を行う必要があると考えられる。フェムト秒レーザーパルス照射による光還元により PET 薄膜上に作製した銀構造の屈曲試験は 1000 回行われている [28]。

3.5 まとめ

銀イオンと PDMS の混合溶液にフェムト秒レーザーパルスを照射することにより、銀イオンの光還元と PDMS の光重合を同時に誘起し、銀と PDMS の複合構造を作製した研究結果について述べた。EDX を用いた分析により、作製構造は、銀および PDMS を含有している、すなわち銀と PDMS の細線複合構造であることが実験実証された。また、複数の細線複合構造からなる構造を作製した。次に、作製複合構造の導電性に関する結果について述べた。電流-電圧曲線の測定結果から作製複合構造は導電性を有することが分かった。また、PDMS 10 mg、2 mg/ml の安息香酸銀溶液 1 μ l の条件では、複合構造の被覆部が電氣的に絶縁であることを示した。最後に、作製した銀と PDMS の細線複合構造の抵抗値変化を活用した力学センシングを達成した結果について述べた。センシングの感度は、報告事例のある力学センシングの感度と比較して高かった。

- [1] S. Shukla, X. Vidal, E. P. Furlani, M. T. Swihart, K. T. Kim, Y. K. Yoon, A. Urbas, P. N. Prasad, "Subwavelength direct laser patterning of conductive gold nanostructures by simultaneous photopolymerization and photoreduction," *ACS Nano* **5**(3), pp. 1947–1957 (2011).
- [2] Y. L. Sun, Q. Li, S. M. Sun, J. C. Huang, B. Y. Zheng, Q. D. Chen, Z. Z. Shao, H. B. Sun, "Aqueous multiphoton lithography with multifunctional silk-centred bio-resists," *Nat. Commun.* **6**, 8612 (2015).
- [3] E. Blasco, J. Müller, P. Müller, V. Trouillet, M. Schön, T. Scherer, C. Barner-Kowollik, M. Wegener, "Fabrication of conductive 3D gold-containing microstructures via direct laser writing," *Adv. Mater.* **28**(18), pp. 3592–3595 (2016).
- [4] R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, "Fabrication of gold microstructures using negative photoresists doped with gold ions through two-photon excitation," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**(25), pp. 17024–17028 (2016).
- [5] Y. Liu, Q. Hu, F. Zhang, C. Tuck, D. Irvine, R. Hague, Y. He, M. Simonelli, G. A. Rance, E. F. Smith, R. D. Wildman, "Additive manufacture of three dimensional nanocomposite based objects through multiphoton fabrication," *Polymers* **8**(9), 325 (2016).
- [6] Q. Hu, X. Sun, C. D. J. Parmenter, M. W. Fay, E. F. Smith, G. A. Rance, Y. He, F. Zhang, Y. Liu, D. Irvine, C. Tuck, R. Hague, R. Wildman, "Additive manufacture of complex 3D Au-containing nanocomposites by simultaneous two-photon polymerisation and photoreduction," *Sci. Rep.* **7**, 17150 (2017).
- [7] P. Zhuang, T. Kyu, J. L. White, "Characteristics of Hydroxybenzoic Acid-Ethylene Terephthalate Copolymers and Their Blends With Polystyrene, Polycarbonate, and Polyethylene Terephthalate," *Polym. Eng. Sci.* **28**(17), pp. 1095-1106 (1988).
- [8] S. Wagner, S. Bauer, "Materials for stretchable electronics," *MRS Bull.* **37**(3), 207–213 (2012).
- [9] E. Wiberg, N. Wiberg, A. F. Holleman, *Inorganic chemistry 1st ed.* (Academic Press, 2001).
- [10] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, "The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. part II. the use of group VIII metal catalysts," *J. Am. Chem. Soc.* **79**(4), pp. 974-979 (1957).
- [11] Z. Pan, M. Liu, C. Zheng, D. Gao, W. Huang, "Study of Karstedt's catalyst for hydrosilation of a wide variety of functionalized alkenes with triethoxysilane and trimethoxysilane," *Chin. J. Chem.* **35**(8), pp. 1227-1230 (2017).
- [12] K. Itami, K. Mitsudo, A. Nishino, J. Yoshida, "Metal-catalyzed hydrosilylation of alkenes and alkynes using dimethyl(priidyl)silane," *J. Org. Chem.* **67**(8), pp. 2645-2652 (2002).
- [13] S. E. Denmark, D. Wehrli, "Highly stereospecific, palladium-catalyzed cross-coupling of Alkenylsilanols," *Org. Lett.* **2**(4), pp. 565-568 (2000).
- [14] J. N. Lee, C. Park, G. M. Whitesides, "Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices," *Anal. Chem.* **75**(23), pp. 6544-6554 (2003).
- [15] A. Goyal, A. Kumar, P. K. Patra, S. Mahendra, S. Tabatabaei, P. J. J. Alvarez, G. John, P. M. Ajayan, "In situ synthesis of metal nanoparticle embedded free standing multifunctional PDMS films," *Macromol. Rapid Commun.* **30**(13), pp. 1116–1122 (2009).
- [16] Q. Zhang, J. -J. Xu, Y. Liu, H. -Y. Chen, "In-situ synthesis of poly(dimethylsiloxane)-gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems," *Lab. Chip* **8**(2), pp. 352–357 (2008).
- [17] T. Tanaka, A. Ishikawa, S. Kawata, "Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure," *Appl. Phys. Lett.* **88**(8), 081107 (2006).
- [18] É. Boulais, R. Lachaine, M. Meunier, "Plasma mediated off-resonance plasmonic enhanced ultrafast laser-induced nanocavitation," *Nano Lett.* **12**(9), pp. 4763-4769 (2012).

- [19] C. Jiang, T. Zhao, P. Yuan, N. Gao, Y. Pan, Z. Guan, N. Zhou, Q. H. Xu, "Two-photon induced photoluminescence and singlet oxygen generation from aggregated gold nanoparticles," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**(11), pp. 4972–4977 (2013).
- [20] T. Baldacchini, S. Snider, and R. Zadayan, "Two-photon polymerization with variable repetition rate bursts of femtosecond laser pulses," *Opt. Express* **20**(28), pp. 29890-29899 (2012).
- [21] S. J. Choi, T. H. Kwon, H. Im, D. Il Moon, D. J. Baek, M. L. Seol, J. P. Duarte, Y. K. Choi, "A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**(12), pp. 4552–4556 (2011).
- [22] D. Tan, Y. Li, F. Qi, H. Yang, Q. Gong, "Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 071106 (2007).
- [23] W. M. Haynes ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 95th edition (CRC Press, 2014).
- [24] Y. Y. Cao, N. Takeyasu, T. Tanaka, X. M. Duan, and S. Kawata, "3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction," *Small* **5**(10), pp. 1144–1148 (2009).
- [25] A. P. Gerratt, S. Bergbreiter, "Dielectric breakdown of PDMS thin films," *J. Micromech. Microeng.* **23**, 067001 (2013)
- [26] M. Amjadi, A. Pichitpajongkit, S. Lee, S. Ryu, I. Park, "Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite," *ACS Nano* **8**(5), pp. 5154-5163 (2014).
- [27] W. Xi, J. C. Yeo, L. Yu, S. Zhang, C. T. Lim, "Ultrathin and wearable microtubular epidermal sensor for real-time physiological pulse monitoring," *Adv. Mater. Technol.* **2**(5), 1700016 (2017).
- [28] G. He, M. Zheng, X. Dong, F. Lin, J. Liu, X. Duan, Z. Xhao, "The conductive silver nanowires fabricated by two-beam laser direct writing on the flexible sheet," *Sci. Rep.* **7**, 41757 (2017).

Table. 3-1 Solubility parameters δ [7].

Solvent	δ
perfluorotributylamine	5.6
perfluorodecalin	6.6
pentane	7.1
polydimethylsiloxane (PDMS)	7.3
diisopropylamine	7.3
hexanes	7.3
n-heptane	7.4
triethylamine	7.5
ether	7.5
cyclohexane	8.2
dimethoxyethane (DME)	8.8
xylenes	8.9
toluene	8.9
ethyl acetate	9.0
benzene	9.2
chloroform	9.2
2-butanone	9.3
tetrahydrofuran (THF)	9.3
chlorobenzene	9.5
methylene chloride	9.9
acetone	9.9
dioxane	10.0
ethyl alcohol	12.7
methanol	14.5
ethylene glycol	14.6
glycerol	21.1
water	23.4

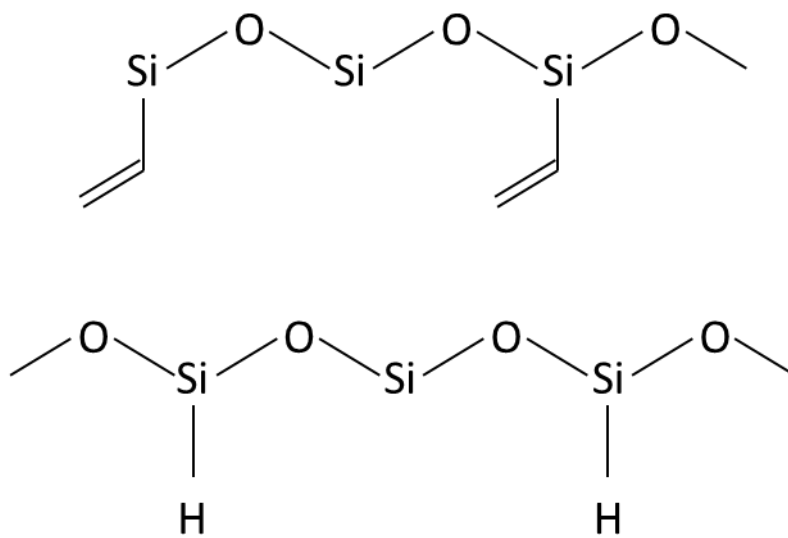


Fig. 3-1 Chemical formula of Precursor of PDMS.

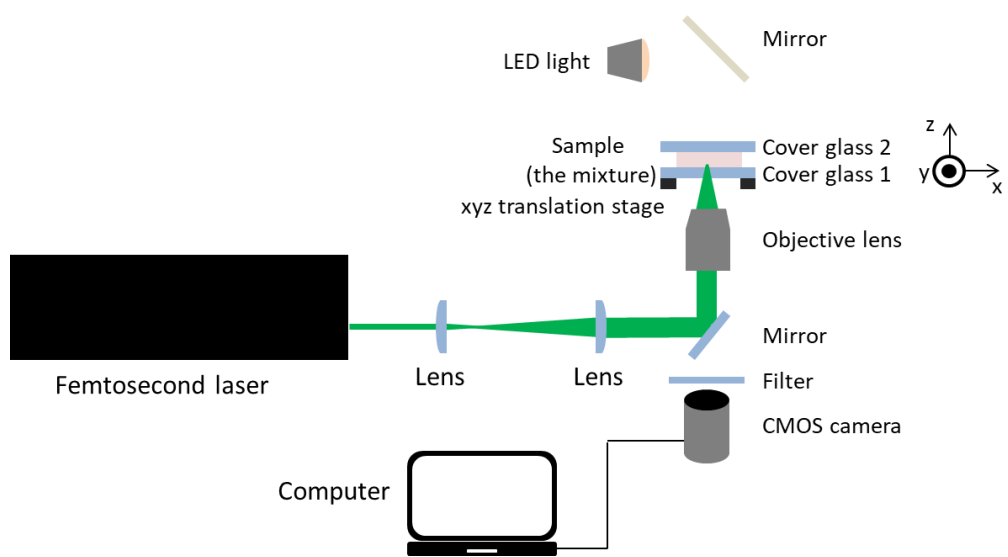


Fig. 3-2 Optical setup for fabrication of composite line structures by laser pulse irradiation with in situ monitoring.

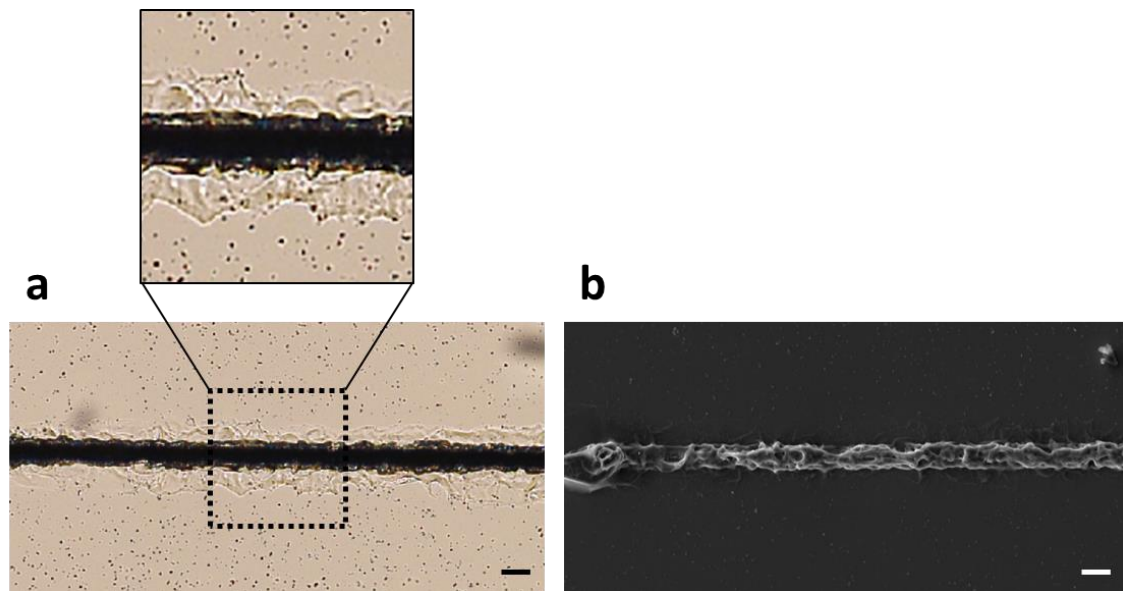


Fig. 3-3 (a) Optical microscope image of a structure fabricated by femtosecond laser pulse irradiation of a mixture of PDMS and silver benzoate in hexane. Laser power was 60 mW. Scanning speed was 2 mm/s. Number of laser scans was 5. Scale bar indicates 25 μm . (b) SEM image of the fabricated structure shown in (a). Scale bar indicates 25 μm .

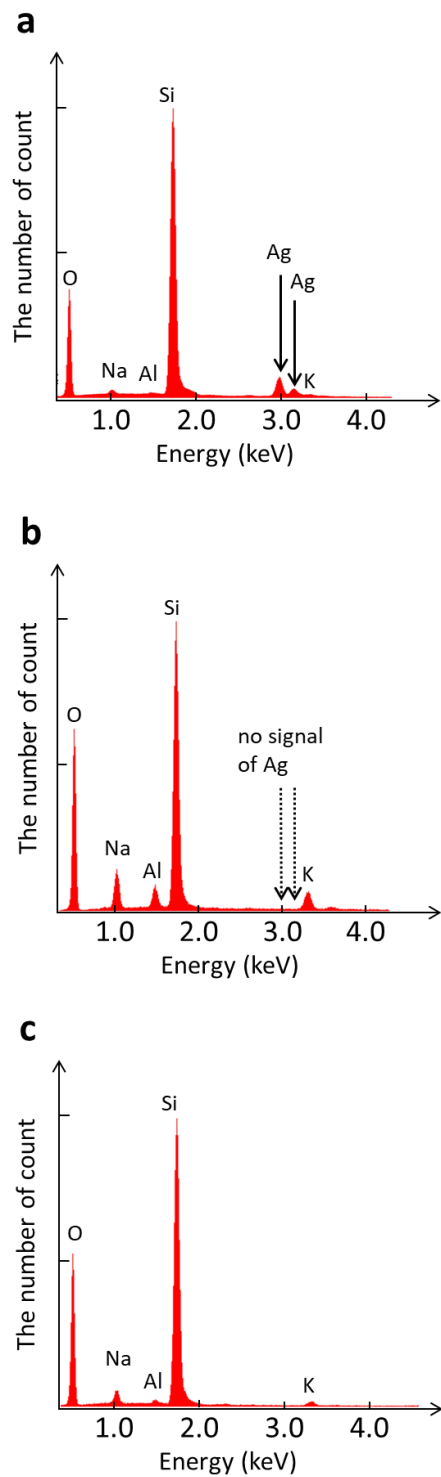


Fig. 3-4 EDX spectra of (a) line structure fabricated by femtosecond laser pulse irradiation of the mixture, (b) a position that the laser pulses did not irradiated in the same sample, and (c) PDMS line structure fabricated without silver ions by femtosecond laser pulse irradiation.

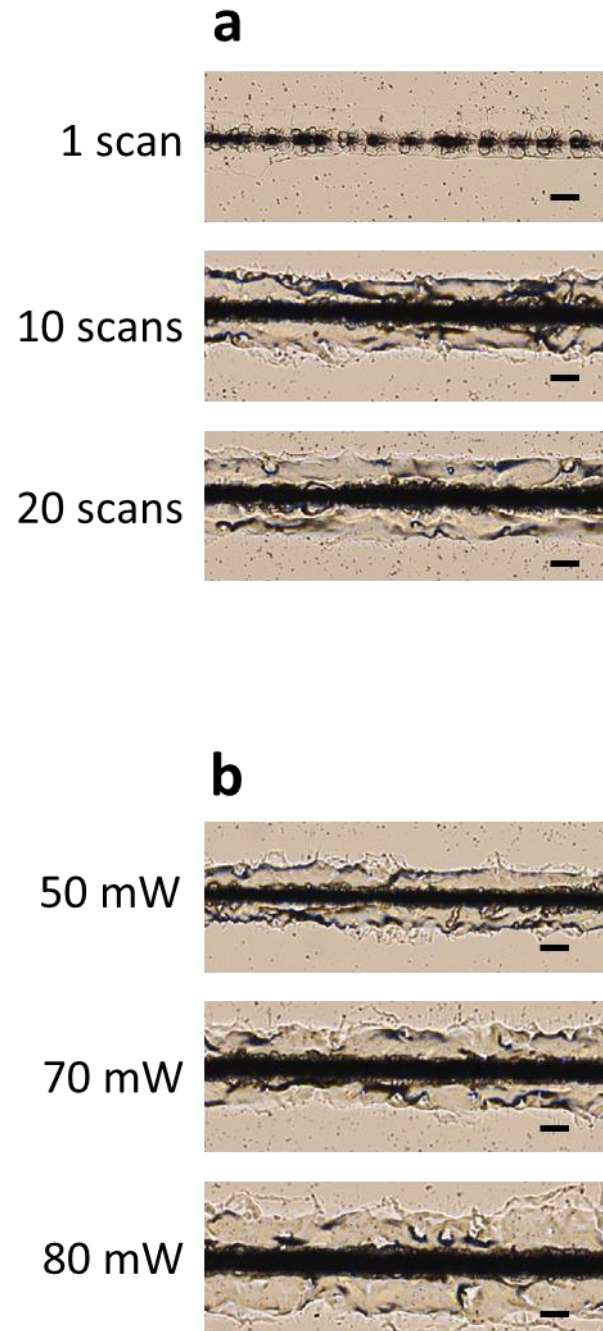


Fig. 3-5 Optical microscope images of silver/PDMS composite line structures fabricated by femtosecond laser pulse irradiation of the mixture fabricated using different laser parameters. Scanning speed was 2 mm/s. (a) 1, 10, or 20 scans were used. Laser power was 60 mW. (b) Laser power of 50, 70, or 80 mW was used. Number of laser scans was 10. All the scale bars in the figures indicate 25 μm .

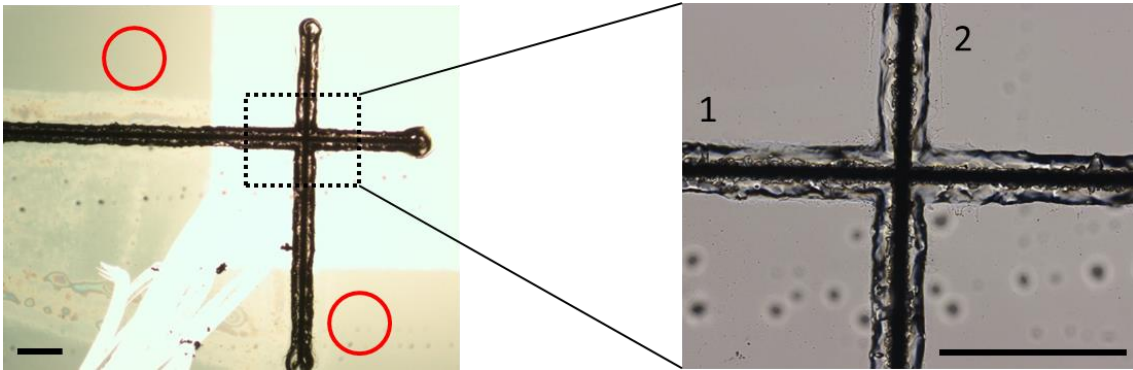


Fig. 3-6 Optical microscope image of a crossing line structure. The number shown in the enlarged figure indicates the order of line fabrication. The red circles indicate the probe positions. The scale bar is 200 μm .

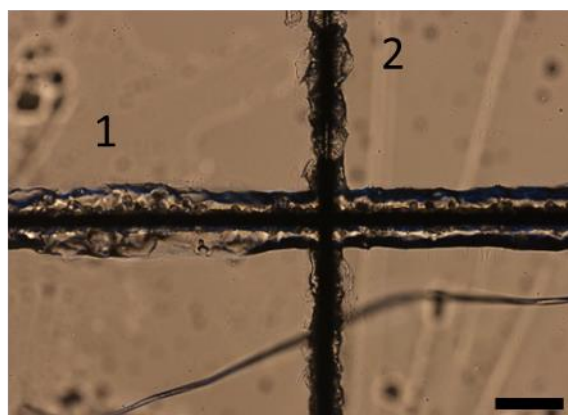


Fig. 3-7 Optical microscope image of a crossing line structure fabricated with different procedure from Fig. 3-6. After fabrication of line 1, the mixture was removed. Then, the mixture was deposited again and line 2 was fabricated. The number shown in the enlarged figure indicates the order of line fabrication. The scale bar is 100 μm .

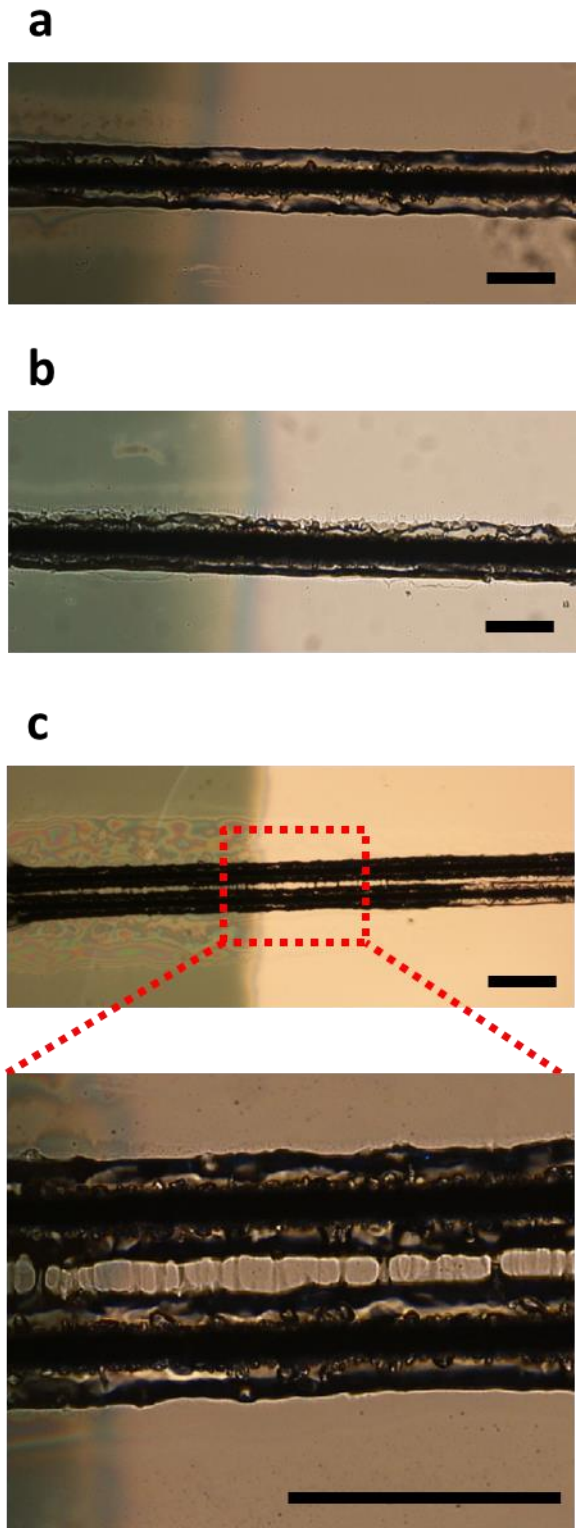


Fig. 3-8 Optical microscope images of parallel line structures with varying distances between lines. The distances between the lines were (a) 6 μm , (b) 15 μm , and (c) 100 μm . The scale bar is 100 μm in all images.

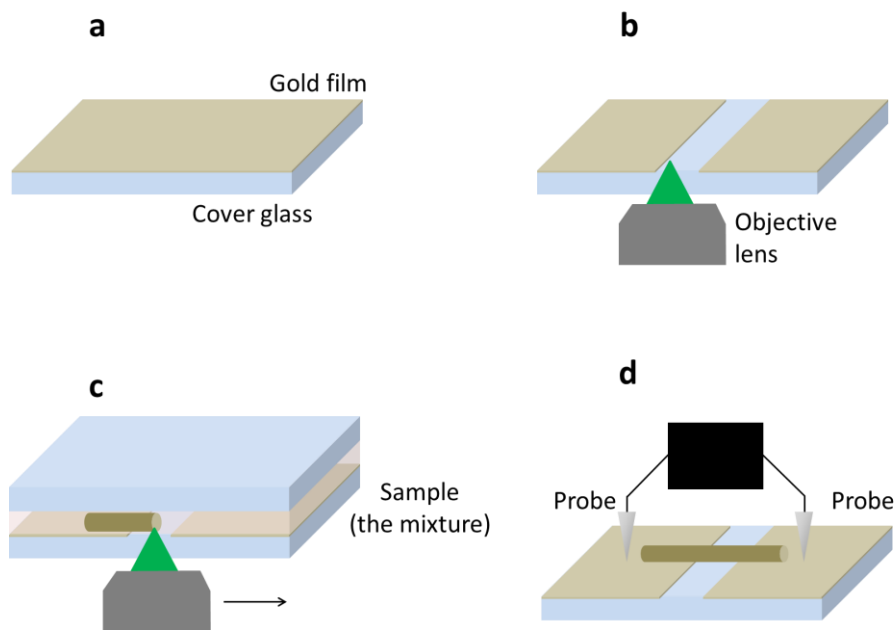


Fig. 3-9 Experimental procedure for electrical conductivity measurement of a fabricated composite line structure. (a) Ion sputtering of an 8-nm-thick gold thin film on a cover glass. (b) Preparation of gold electrodes. Laser ablation was carried out to obtain approximately 90- μm -wide gap of the gold film. (c) Fabrication of a line structure across the two gold electrodes by femtosecond laser pulse irradiation. (d) Electrical conductivity measurement of the line structure.

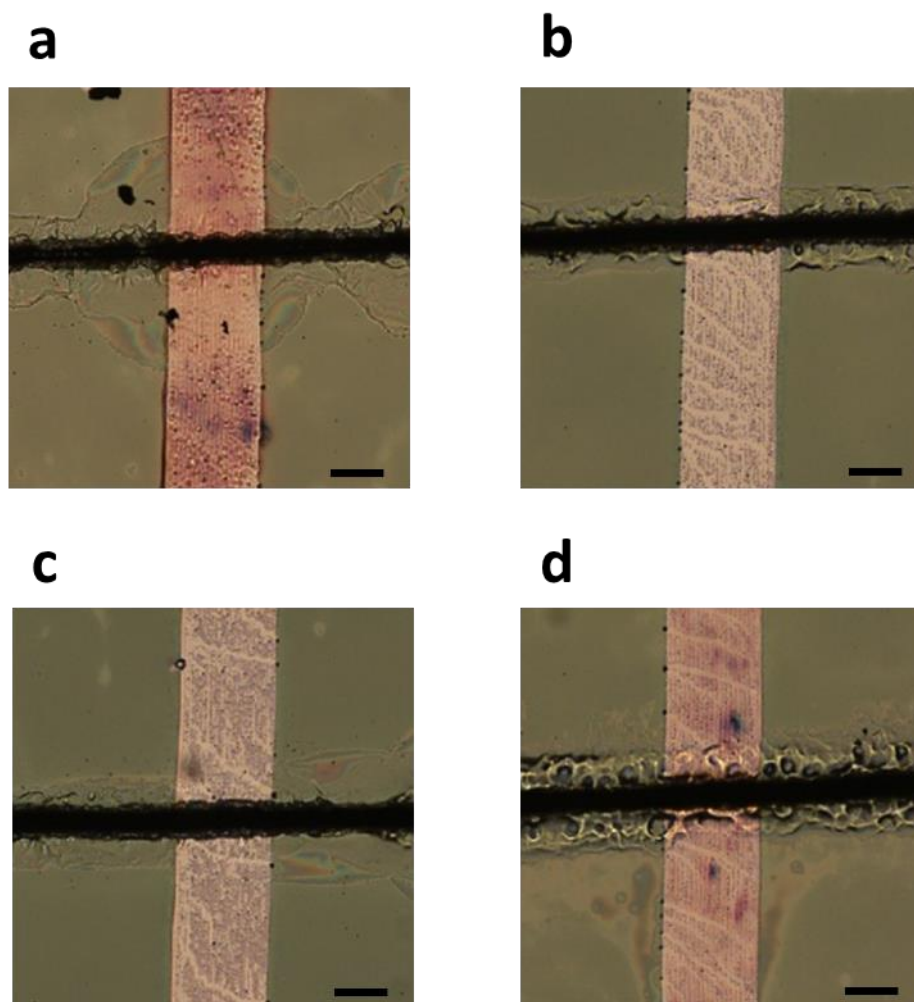


Fig. 3-10 Optical microscope images of the line structures for conductivity measurement. Different numbers of scans were used: (a) 2, (b) 4, (c) 10, and (d) 20 scans. Laser power was 60 mW. Scanning speed was 2 mm/s. All the scale bars in the figures indicate 50 μm .

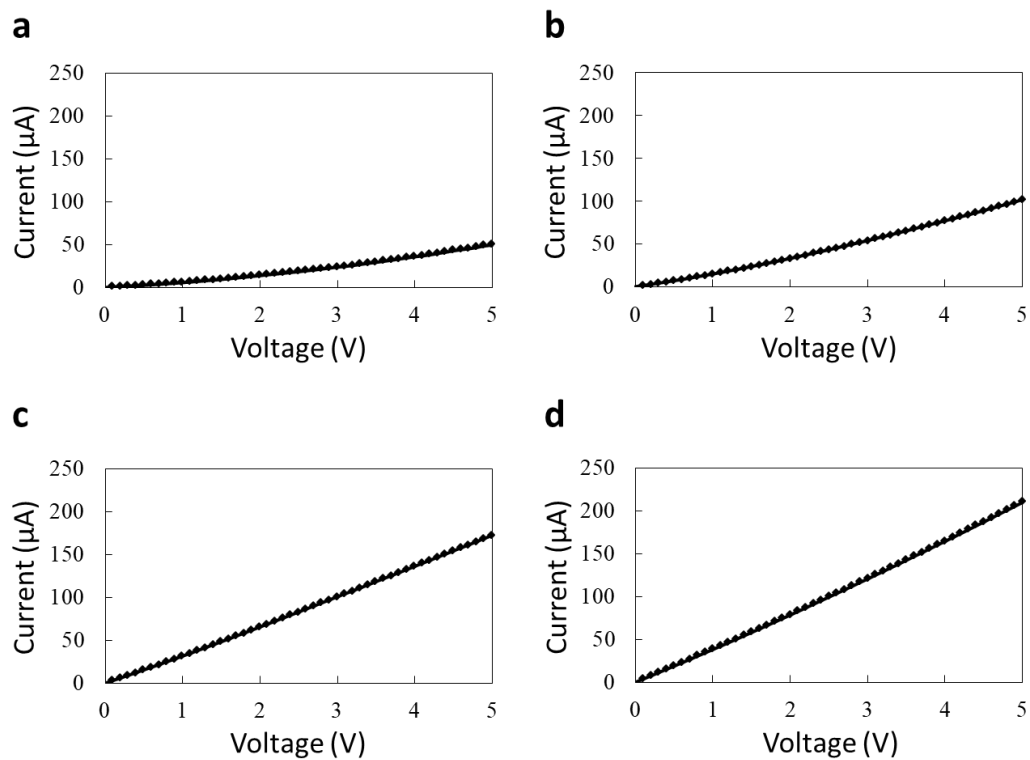


Fig. 3-11 Current–voltage curve of silver/PDMS composite line structures fabricated with different numbers of scans: (a) 2, (b) 4, (c) 10, and (d) 20 scans. Laser power was 60 mW. Scanning speed was 2 mm/s.

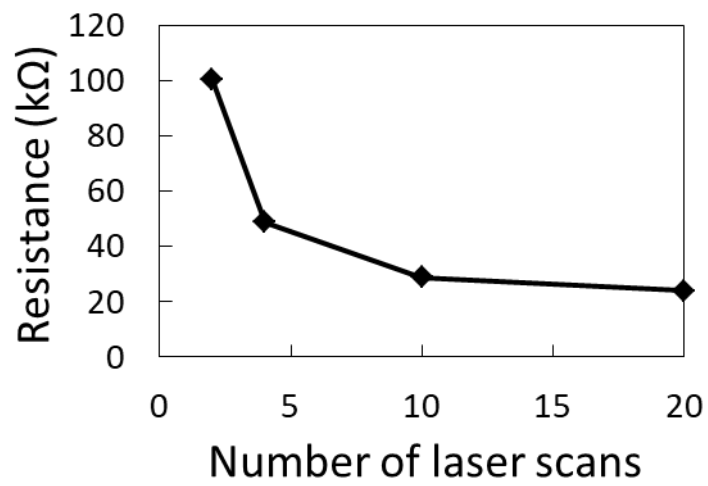


Fig. 3-12 Resistances of composite line structures fabricated by femtosecond laser pulse irradiation of the mixture with different numbers of scans. Laser power was 60 mW. Scanning speed was 2 mm/s.

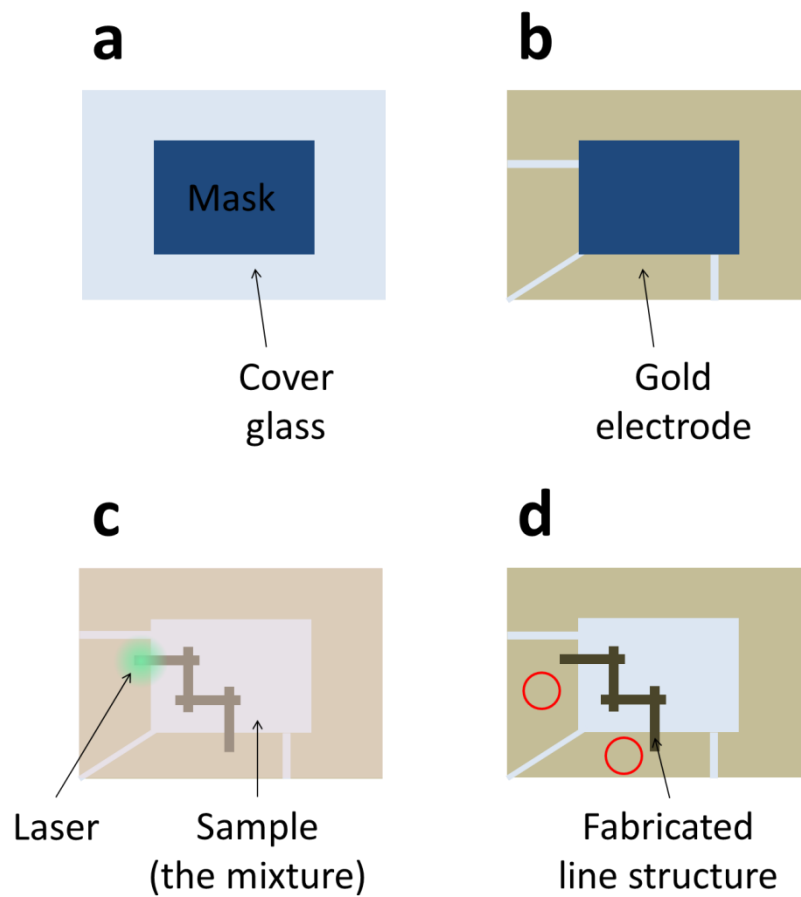


Fig. 3-13 Procedure used to measure electrical conductivity of a crossed line structure. (a) mask deposition, (b) sputtering and peeling of a gold thin film, (c) laser pulse irradiation, and (d) Conductivity measurement. The red circles indicate the probe positions.

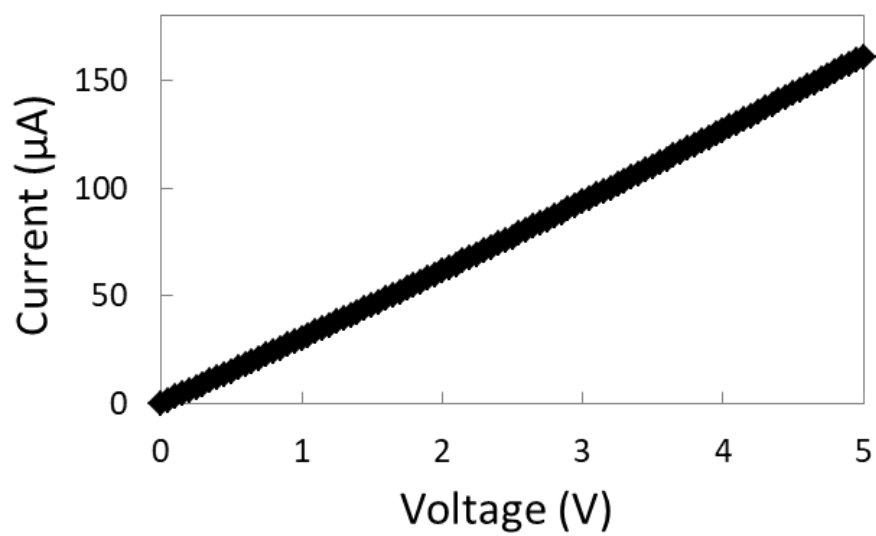


Fig. 3-14 Current-voltage curve of a crossing line structure shown in Fig. 3-7.

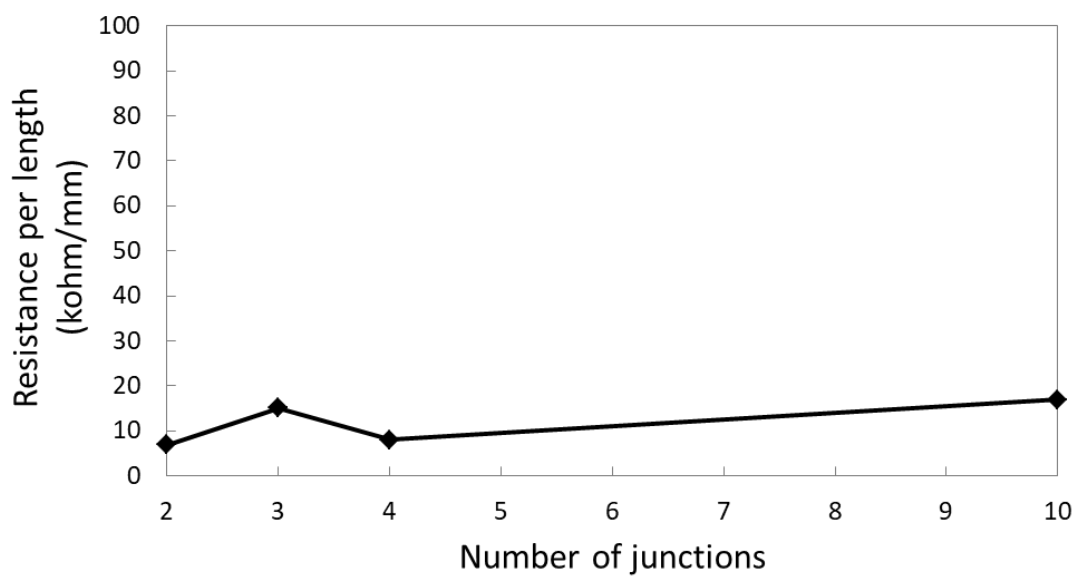


Fig. 3-15 Resistance of crossed line structures with varying junction numbers.

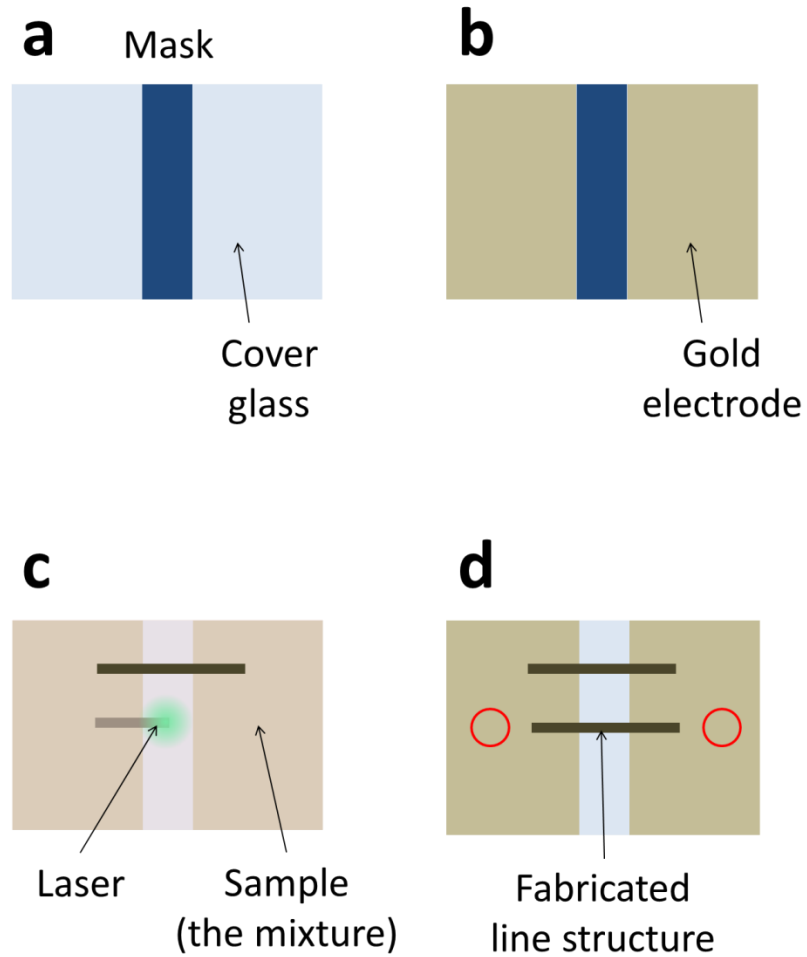


Fig. 3-16 Procedure used to measure electrical conductivity of a parallel line structure. (a) mask deposition, (b) sputtering of a gold thin film, (c) laser pulse irradiation, and (d) conductivity measurement. The red circles indicate the probe positions.

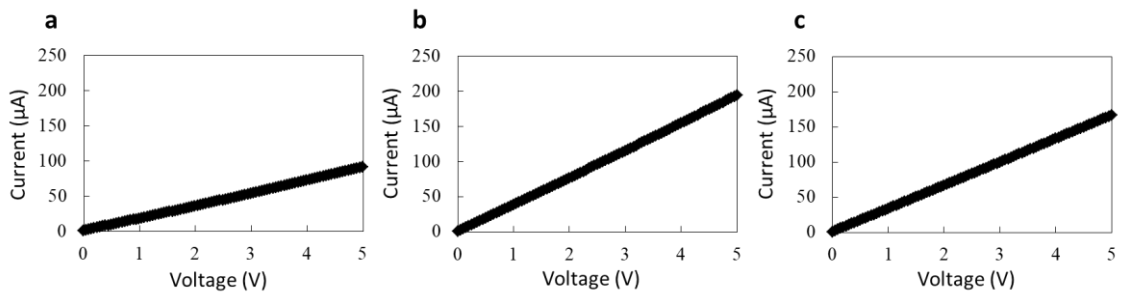


Fig. 3-17 Current-voltage curves of parallel line structures with varying distances between lines. The distances between the lines were (a) 6 μm , (b) 15 μm , and (c) 100 μm .

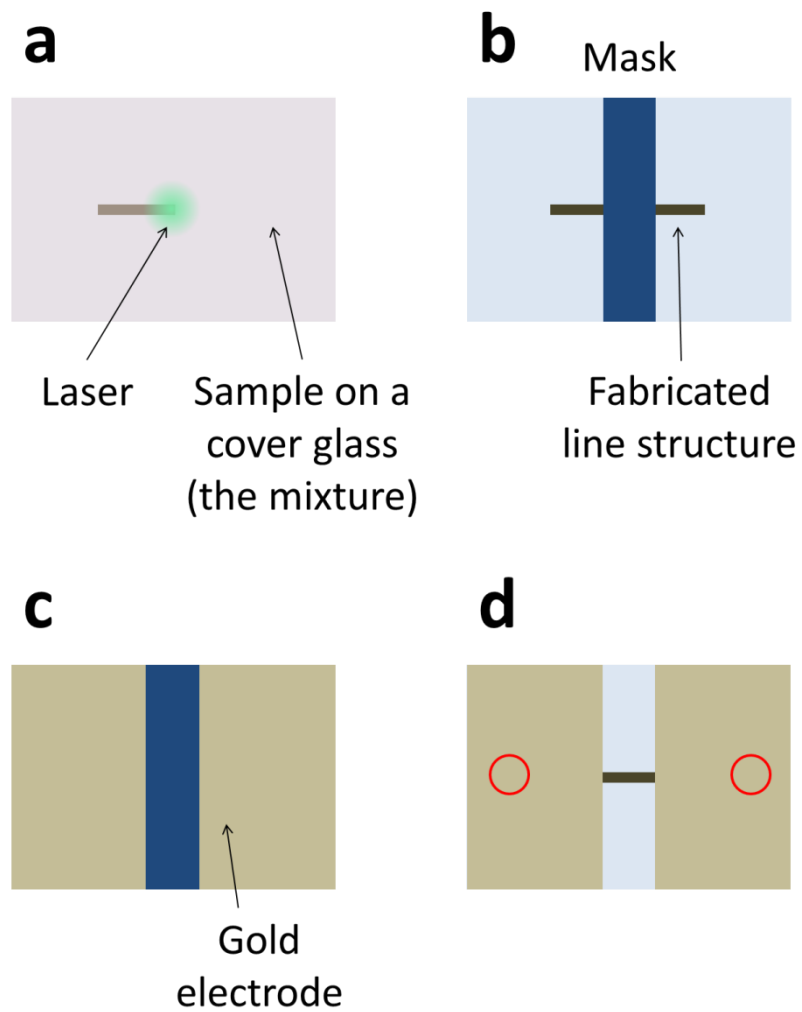


Fig. 3-18 Procedure used to measure electrical conductivity of the surrounding layer of a composite line structure. (a) laser pulse irradiation, (b) mask deposition, (c) sputtering of a gold thin film, and (d) conductivity measurement. The red circles indicate the probe positions.

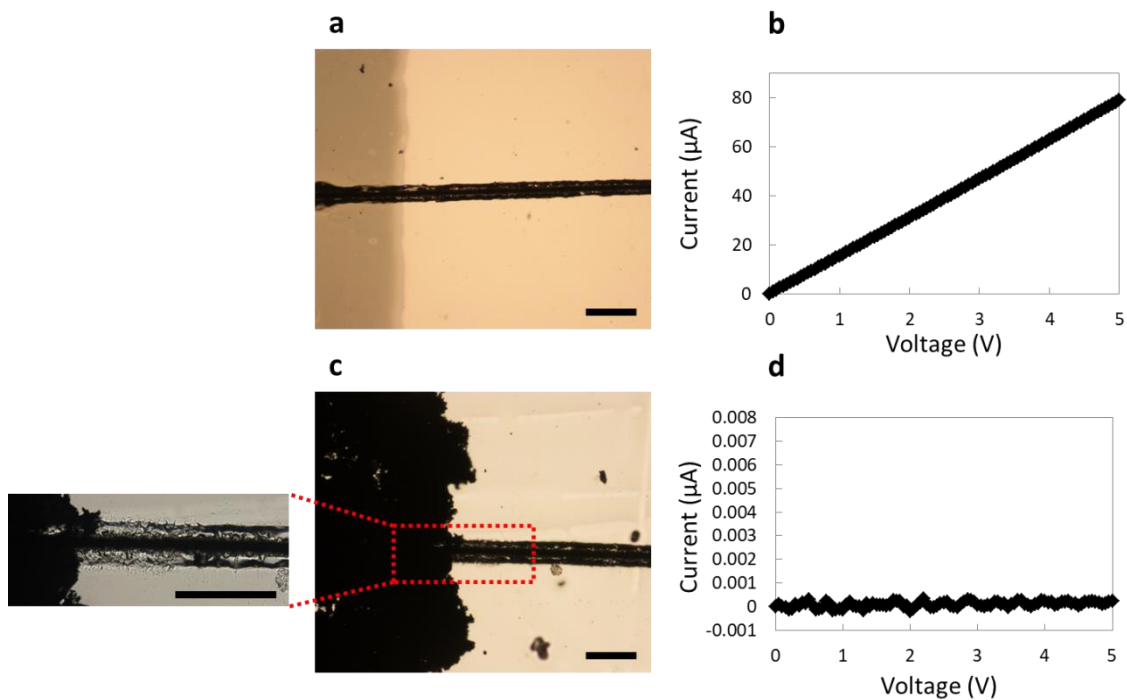


Fig. 3-19 Optical microscope images of structures fabricated with femtosecond laser pulse irradiation and conductivity measurements. (a) Optical microscope image of a line fabricated after fabrication of 10 nm thick gold electrodes on cover glass, and (b) its current-voltage curve. (c) Optical microscope image of a line fabricated on cover glass. After fabrication of the line, metal electrodes were fabricated on both ends of the line. (d) Current-voltage curve of the line in (c). The scale bar is 300 μm in all images.

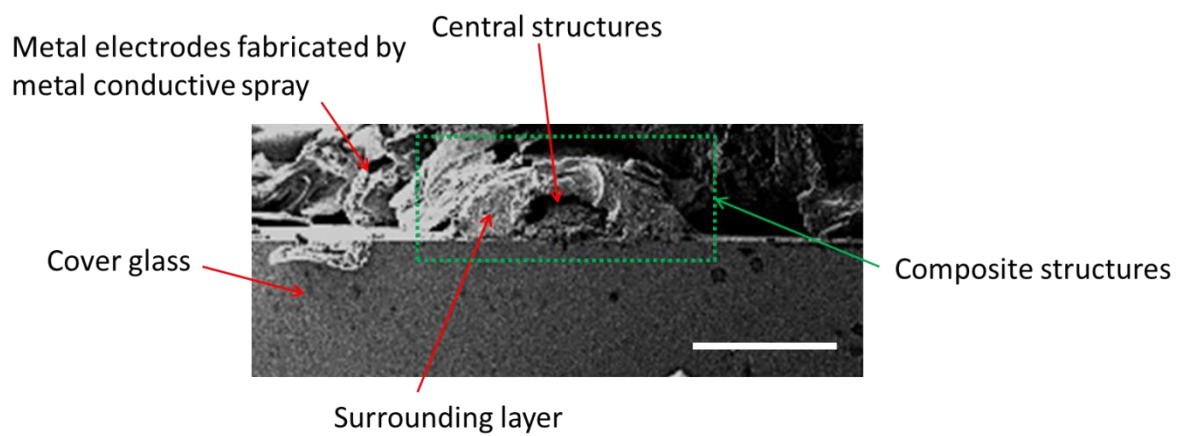


Fig. 3-20 SEM image of the cross section of a structure fabricated under the same experimental conditions as the line in Fig. 3-20(c). The cross section of the structure was observed inside the dotted square. Scale bar indicates 50 μm .

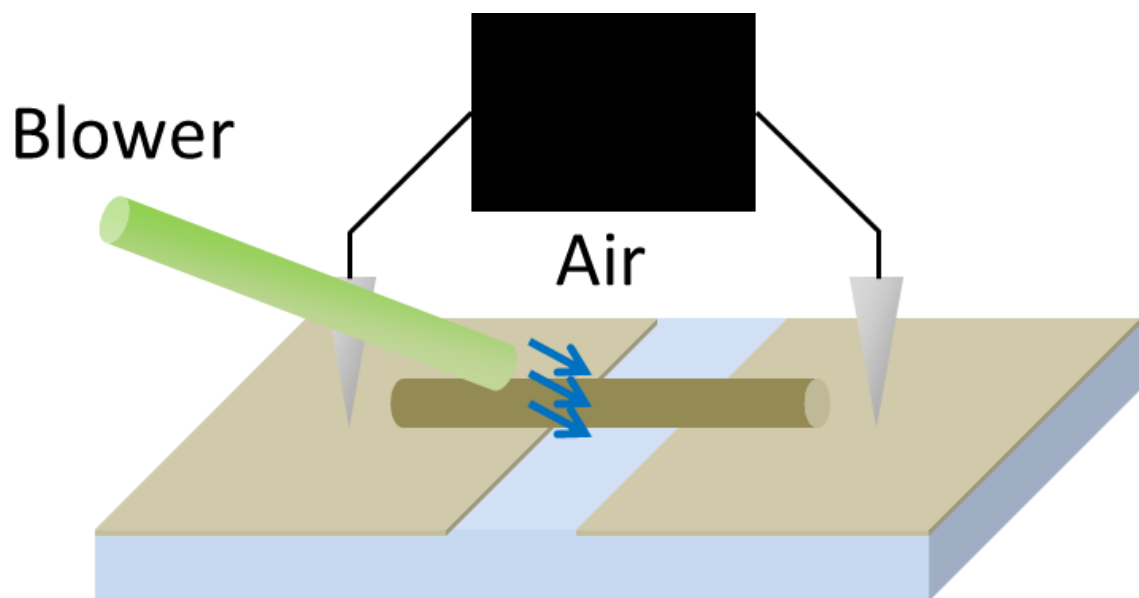


Fig. 3-21 Temporal profile of the resistance of the line structure when 5-second-air-blowing applied.

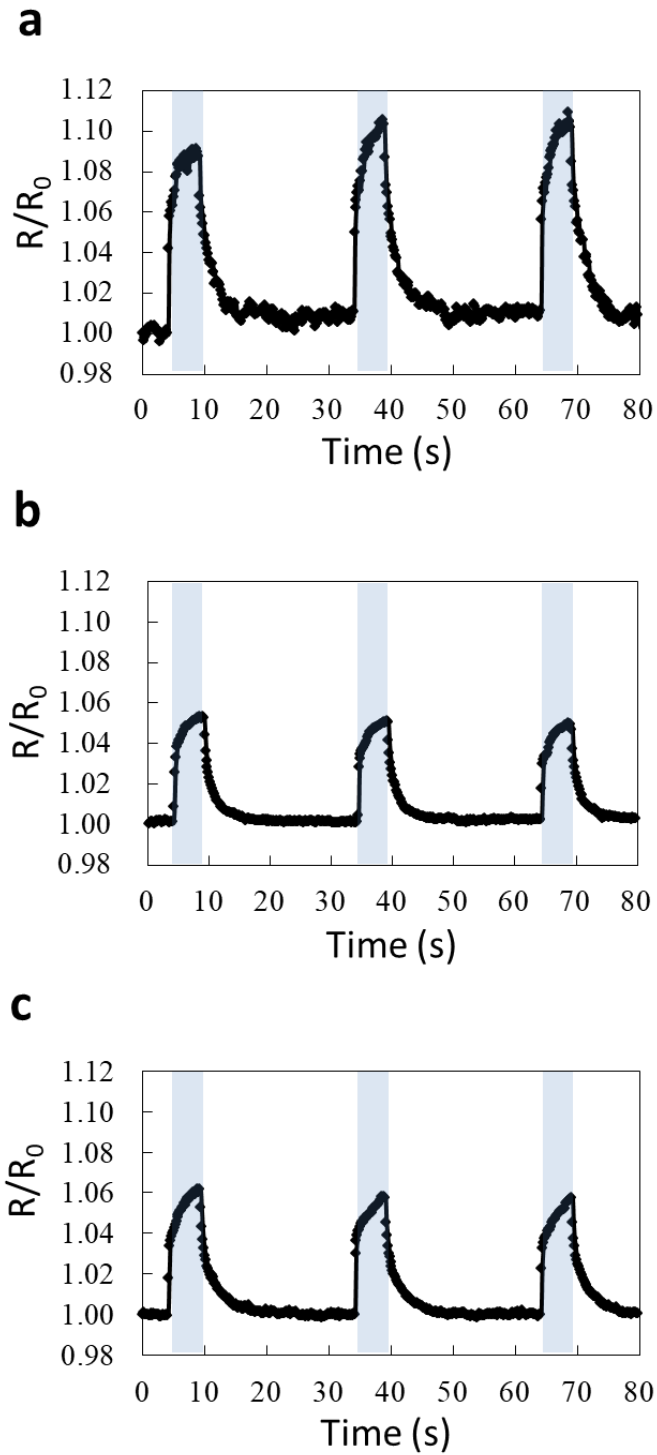


Fig. 3-22 Temporal resistance profiles of the silver/PDMS composite line structures during air-blowing. Laser power was 80 mW. Scanning speed was 2 mm/s. Different numbers of laser scans were used: (a) 4, (b) 10, and (c) 20 scans. Air-blowing was applied to the line structures for 5 s at 30 s intervals, as indicated by blue areas in the figures. R_0 indicates the initial resistances of the fabricated structures.

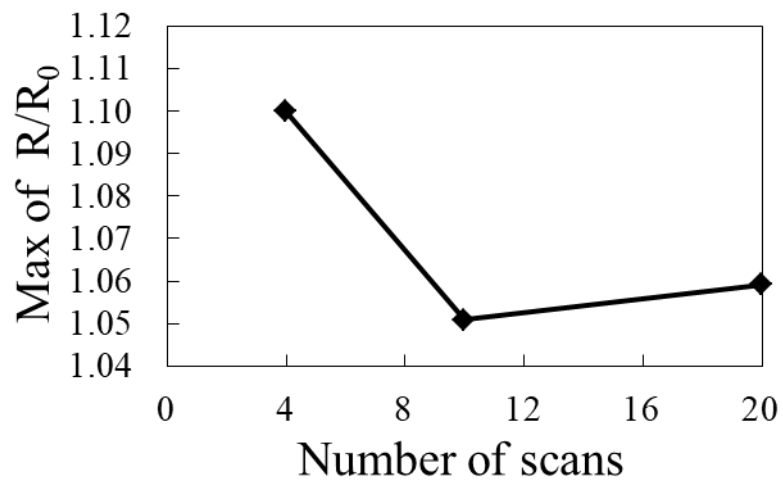


Fig. 3-23 Average values of the maximum measured R/R_0 obtained during each application of air-blowing to samples fabricated using different numbers of laser scans.

第4章

高繰返しフェムト秒レーザーを用いたPDMSの改質による 導電性構造の直接描画

4.1 はじめに

3章では、銀イオンの光還元と PDMS の光重合を誘起するために高繰返しフェムト秒レーザーを用いた研究について述べた。PDMS の光重合の誘起は、PDMS を構成するモノマーあるいはオリゴマー同士の結合生成の促進を意味する。本章では、PDMS の光重合に必要なレーザー強度よりもさらに高い条件にてレーザーパルス照射し、局所的に PDMS を改質すること、すなわち局所的に PDMS 内部の結合を切断し分解することで、PDMS 表面あるいは内部に炭素あるいは炭素化合物からなる構造を作製できないかと着想し実施した研究について述べる。分解生成物である炭素あるいは炭素化合物が導電性を有していれば、PDMS を用いたフレキシブルデバイスの配線として、それらの分解生成物を直接利用できる可能性がある。本章では、フェムト秒レーザーを用いた PDMS の改質による導電性構造の直接描画という研究の実施に至った経緯についてまず述べ、続いて導電性構造作製手法を提案し実験的に作製した研究結果について述べる。

4.2 フェムト秒レーザーを用いた PDMS の改質による導電性構造の直接描画の研究に至った経緯

2章の6節および7節にて述べたポリマーの分解を Fig. 4-1 としてまとめる [1-11]。レーザーを用いた PDMS の改質による導電性構造作製にあたっては、レーザーを用いて PDMS を高温にし熱分解させる必要がある。2.7.2 節にて述べたように、PDMS の熱分解では、ポリマーに特徴的な炭素-水素結合に加え、PDMS 特有のシロキサン結合等の結合エネルギーの大きい結合の切断が必要であり、これらの結合を全て切断するには PDMS を高温にするための大きなエネルギーを要すると推察される。加えて、PDMS の改質により生成する導電性構造を電子回路の配線等に用いることを想定した場合、PDMS 表面の所望の位置に局所的かつ可能な限り小さな寸法で導電性構造を作製することが望ましい。そこで、本学位論文著者は、高繰返しフェムト秒レーザーパルス照射による熱蓄積に着目した。2章にて述べたように、高繰返し周波数のフェムト秒レーザーパルス照射により、材料の温度上昇を効果的に誘起できる [12]。さらに、高強度フェムト秒レーザー光を用いることで、多光子吸収を介した高度空間選択的な光吸収を誘起できるため、材料表面あるいは内部にて高温となる位置を局在化できる。以上の理由から、高繰返しフェムト秒レーザーを用いれば、

PDMS が熱分解するのに十分なエネルギーを局所的に PDMS の表面あるいは内部に吸収させることが可能であると推察される。

4.3 PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射による導電性構造作製の実験実証

4.3.1 実験方法

フレキシブルデバイスに用いる基板には高い柔軟性が求められるがストレッチャブルデバイスに用いられる基板には、高い柔軟性に加え高い弾性が求められる。本章にて述べる研究の適用範囲を広範囲とするために、プレートの材料にはエラストマーである PDMS を用いた。3 章にて述べたように PDMS はヤング率が低いため、高い柔軟性も有する [13]。ポリウレタンもエラストマーであるが、人体への毒性の懸念があり [14]、ウェアブルデバイス等への使用には不向きであるため本章の研究では使用しなかった。モールドに注入した液体の光硬化性 PDMS (KER-4690A/B, 信越化学工業, 東京, 日本) に波長 365 nm の紫外ランプを 30 分間照射して重合し、PDMS プレートを作製した。PDMS プレートをエタノールにより洗浄することで、レーザーパルス照射時に PDMS プレートを設置するカバーガラスと PDMS プレートとの接着を防止した。中心波長 1045 nm のフェムト秒レーザー (High Q-2, Spectra-Physics, Santa Clara, CA, USA) の第二高調波である中心波長 522 nm のレーザーパルスをレーザー直接描画に用いた。フェムト秒レーザーパルスのパルス幅は 192 fs、繰返し周波数は 63 MHz であった。対物レンズ (開口数 (numerical aperture, NA) 0.4, Olympus, Tokyo, Japan) を用いて集光したフェムト秒レーザーパルスを大気中にて下から PDMS の下表面に垂直に照射した (Fig. 4-2)。PDMS はカバーガラスと接触するように設置した。導電性構造作製の実験実証に用いたレーザーパワーは 150 mW である。xyz 移動ステージを用いて試料表面 (xy 平面とする) に二次元的にレーザー光を走査し、PDMS 表面にて複数本の細線構造をアレー状に作製した。この際、レーザー照射領域が一様に改質されるように、得られる細線構造が互いに重なり合うような走査間隔にてレーザー光を走査した。CMOS カメラ (Thorlabs, Newton, NJ, USA) を用いてリアルタイムで照射部を観測した。

レーザーパルス照射により作製した構造は、光学顕微鏡 (ECLIPSE Ti, Nikon, 東京, 日本) および走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM, Inspect F50, FEI, Hillsboro, OR, USA) により観察した。さらに、フーリエ変換赤外分光 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, ALPHA-E, Bruker, Billerica, MA, USA) および X 線回折 (X-ray diffraction,

XRD, D8 Discover, Bruker, Billerica, MA, USA) を用いた構造の分析を行った。FTIR 分析の測定範囲は、波数 400 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} 、XRD の測定範囲は 2θ が 12.4° から 100° とした。XRD に用いる発生電圧は 40 kV とした。

作製構造の電流-電圧曲線は、デジタルソースメータ (2401, Keithley, Cleveland, OH, USA) を用いた二端子測定により取得した。その際、電圧は、0 から 10 V の範囲にて 0.1 V ずつ変化させた。測定時間は一つの試料につき約 8 秒 であった。導電性測定時、プローブ (Model 1754 Universal Test Lead kit, Keithley, Cleveland, OH, USA) は作製構造表面上にて 6 mm 離れた状態で設置した。各電圧における抵抗値を計算し、それらの抵抗値の平均値を作製構造の平均抵抗値とした。

4.3.2 実験結果と考察

x 方向に走査速度 2 mm/s にて走査しながら集光フェムト秒レーザーパルス照射し、走査間隔 $20\text{ }\mu\text{m}$ にて複数の細線構造を作製した。走査領域の大きさは x および y 方向にそれぞれ 5 mm である。Fig. 4-3(a) に PDMS 表面に作製した構造の光学写真を示す。光学的に透明であった PDMS プレート表面は、フェムト秒レーザーパルス照射により暗色に変化した。目視ではレーザーアブレーション痕は確認できなかった。Fig. 4-3(b) に 4-3(a) に示す暗色構造の SEM 像を示す。暗色構造の表面にマイクロ寸法の表面凹凸が観察された。レーザー光の走査方向に沿って、溝構造 (リップル構造) が観察される。リップル構造の溝方向が走査方向と一致すること、並びにリップル構造の溝間隔が走査間隔と同程度であることから、観察される溝はレーザー光の走査により得られたと推察される。ビーム径 D は $D = 1.22\lambda/\text{N.A.}$ に則り約 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ とすると、本実験条件における集光位置でのピーク強度は、 $6.2 \times 10^{11}\text{ J/cm}^2$ と見積もられる。このピーク強度は PDMS をフェムト秒レーザーパルス照射によりアブレーションした研究において用いられた条件 (波長 527 nm 、パルス幅 300 fs 、繰返し周波数 33 Hz) におけるピーク強度よりも小さいと見積もられる [4]。本実験では、繰返し周波数 63 MHz のフェムト秒レーザーパルスを用いているため、レーザーパルス列による熱蓄積が暗色構造の生成に寄与したと推察される。本実験にて用いたピーク強度は、PDMS の屈折率変化を誘起した研究において用いられた波長 800 nm 、パルス幅 130 fs 、繰返し周波数 1 kHz の条件におけるピーク強度 [15] とほぼ同等である。PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射による屈折率変化の機構は明らかとなっていないが、レーザーパルス照

射が化学的な構造変化を含む PDMS の改質が生じたのではないかと推察されている [15]。本章の研究においても、フェムト秒レーザーパルス照射による PDMS の化学的な構造変化が生じた可能性はある。また、上記の PDMS の屈折率変化を誘起した研究では、プラズマの生成が観察されたことが報告されており、本実験においてもプラズマが生成し PDMS 内部の化学結合切断が生じた可能性がある。

フェムト秒レーザーパルス照射により作製した暗色構造の導電性評価のために、 x 方向に 8 mm、 y 方向に 2 mm の構造を作製した。構造は、 x 方向への走査速度 2 mm/s、走査間隔 25 μm の条件にて作製した。Fig. 4-4 に作製構造の電流-電圧曲線を示す。電圧の増加に伴い、線形に電流は増加した。この結果より、レーザーパルスを照射した PDMS が導電性構造に改質されたことが示された。Fig. 4-4 より作製構造の平均抵抗値を計算すると 4.8 k Ω であった。1 本の作製細線の線幅は約 45 μm 、プローブ間距離は 6 mm であるため、半円の断面を有する細線が 25 μm の間隔にて 2 mm にわたり作製されたと仮定すると、その構造の抵抗率は 5.3 $\Omega \cdot \text{cm}$ と算出される。

暗色構造の化学組成を調べるために FTIR 分析を行った。Fig. 4-5(a) はレーザーパルス照射していない PDMS (native PDMS) の FTIR スペクトル、4-5(b) は、Fig. 4-3 に示した暗色構造を作製するために用いた照射条件と同一の条件にてフェムト秒レーザーパルス照射した PDMS の FTIR スペクトルである。レーザーパルス照射していない PDMS では、C-H (2950 および 2900 cm^{-1})、CH₂ deformation (1400 cm^{-1})、Si-CH₃ deformation (1250 cm^{-1})、Si-O (1080 cm^{-1})、Si-CH₃ rocking (820 cm^{-1})、Si-O-Si deformation (460 cm^{-1}) の位置に鋭いピークが観察される。一方で、レーザーパルス照射した PDMS では、Si-O (1080 cm^{-1})、Si-CH₃ rocking (820 cm^{-1})、Si-O-Si deformation (460 cm^{-1}) の位置に幅の広いピークが観察され、鋭いピークは観察されなかった。炭素と水素間の典型的な結合である C-H (2950 および 2900 cm^{-1})、CH₂ deformation (1400 cm^{-1}) が観察されなかったことは、これらの化学結合がレーザーパルス照射により切断され、炭化水素や二酸化炭素、等のガス種として PDMS から放出されたことを示唆している。炭素材料の多くが有するピークである D band (1350 cm^{-1}) および G band (1598 cm^{-1}) は観察されなかった。これは、本章の研究にて PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射による炭素材料の生成がほとんど生じなかったことを示す。一方で、Si-O (1080 cm^{-1}) に由来するピークはレーザーパルス照射後においても観察されていることから、SiO₂ および SiO が生成した可能性がある。レーザーパルス照射していない PDMS と比較して、レーザーパルス照射した PDMS ではピークの信号量は全体的に小さい。

この理由として、PDMS 表面に作製された暗色構造のマイクロあるいはナノ寸法の微細構造による光の多重反射や散乱等の影響が考えられる。

暗色構造を構成する物質を同定するために XRD 分析を行った。Fig. 4-6(a) にフェムト秒レーザーパルス照射していない PDMS の XRD パターンを、4-6(b) にフェムト秒レーザーパルス照射した PDMS の XRD パターンを示す。Fig. 4-3 に示した暗色構造を作製するために用いた照射条件と同一の条件を用いた。レーザーパルス照射していない PDMS については、目立った回折ピークは観察されなかった。一方で、フェムト秒レーザーパルス照射した PDMS については、 $2\theta = 36^\circ$ 、 60° 、 72° の位置に回折ピークが観察された。これらの回折ピークは、結晶質である β -SiC の回折面 (111)、(220)、(311) に対応することから、SiC が生成したことが示された。 β -SiC の抵抗率は $0.13 \Omega \cdot \text{cm}$ [16] であるが、Fig. 4-4 に示す構造の抵抗率は $5.3 \Omega \cdot \text{cm}$ と約 40 倍大きかった。これは、生成構造が β -SiC 以外の物質も含有するためだと考えられる。生成構造間同士の物理的接触が抵抗率増加の原因である可能性もある。

FTIR の結果 (Fig. 4-5(b)) より PDMS の分解が生じたことが示されていることから、SiC 構造生成の支配的な機構として、フェムト秒レーザーパルス照射により PDMS の熱分解が生じて SiC へと改質された可能性が高い。これは、本章の研究にて用いた 63 MHz という繰返し周波数では、熱緩和が生じる前に後続のレーザーパルス照射がなされ、熱蓄積により材料温度が上昇するためである。本章の研究では、高繰返し周波数のフェムト秒レーザーパルス照射による熱蓄積が、PDMS の熱分解を促進する温度以上かつ生成 SiC の改質が生じない温度以下の範囲内にて PDMS の温度上昇を誘起したと考えられる。SiC の生成機構としては、Fig. 4-7 に示す反応が可能性として考えられる。Fig. 4-7 に示す反応は、二つある。一つ目は側鎖の切断により生成するラジカルとシロキサン結合の切断により生成するラジカルが反応し、Si-C-Si の結合が生じる反応である。二つ目は、Si-C-Si の側鎖の脱離により生成するラジカルと、シロキサン結合の切断により生成するラジカルの反応である、これらの反応およびこれらの反応に類似する反応が繰返し誘起されることにより SiC が生成したと推察される。ただし、Si および C は PDMS を設置したカバーガラスにも含まれるため、PDMS 以外による Si と C の供給により SiC が生成した可能性も完全には棄却できない。次節では、本章の研究における SiC の生成機構を明らかにするために Si と C の供給源を限定した条件にて PDMS にフェムト秒レーザーパルス照射した研究について述べる。

4.4 異なる実験条件における PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射

4.4.1 SiC 構造の生成機構に関する仮説

4.3 節にて述べた研究により、カバーガラス上に設置した PDMS プレートの下表面 (カバーガラスと PDMS の境界面) へのフェムト秒レーザーパルス照射により SiC 構造が生成することを明らかにした。SiC の生成機構解明に向けては、Si および C の供給源をまず考える必要がある。PDMS は Si および C を有していることから、Si および C の供給源でありうる。例えば、先述のように PDMS の熱分解による SiC の生成が考えられる。PDMS 以外に Si を供給しうる材料は、本実験系ではカバーガラスとして用いたホウケイ酸ガラスのみである。PDMS 以外に C を供給しうる材料は、4.3 節にてカバーガラスと PDMS の接着防止に用いたエタノールおよび空気中の二酸化炭素等の C を含む気体である。これらの Si および C の供給源は、熱炭素還元反応により SiC を生成しうる [17]。熱炭素還元法による β -SiC 生成の総括反応は、式 (4.1) にて示す化学反応である [18]。



4.3 節にて述べた方法において、式 (4.1) に基づき β -SiC が生成する機構における SiO_2 と C の供給源として考えられる主な材料はそれぞれ以下のようにまとめられる。

SiO₂: カバーガラス中の SiO₂ および PDMS の分解により生じる SiO₂

C: エタノール、空気中の C を有する気体および PDMS

以下では、上述の SiO₂ と C の供給源を踏まえ、SiO₂ と C の供給源をそれぞれ一つに限定した条件下にて SiC が生成するののかについて実験的に調べた結果を述べる。さらに、 β -SiC の生成においては、式 (4.1) の反応を生じさせるための温度が重要となるため、その点に関する考察も必要となる。

4.4.2 実験方法

PDMS プレートおよび用いたフェムト秒レーザーは 4.4 節で述べた実験にて用いたものと同一である。以下に示す異なる条件 (A) および (B) にてレーザーパルス照射を行った (Fig. 4-8(A) および 8(B))。

(A) 底面のカバーガラスから $145 \pm 15 \mu\text{m}$ 上部に設置した PDMS の下表面にフェムト秒レーザーパルスを下から照射した。照射位置において、カバーガラスと PDMS プレートは接着していないため、カバーガラスの SiO_2 が SiC 生成に与える影響は無視できる。

(B) 0.56 mg/ml のエタノール水溶液に浸された PDMS プレート下表面にフェムト秒レーザーパルスを下から照射した。照射位置にてエタノールが十分に存在し、エタノールの C と、PDMS の分解により生成する副生物の SiO_2 の化学反応が生じる。

生成構造の XRD 分析を行った。XRD 分析に用いた装置は、4.3 節にて用いた装置と同一である。

4.4.3 実験結果および考察

カバーガラス底面から $145 \pm 15 \mu\text{m}$ 上部に設置した PDMS プレートの下表面にフェムト秒レーザーパルス照射 (Fig. 4-8(A)) して作製した構造の XRD パターンを Fig. 4-9(b) に示す。レーザーパワーは 150 mW 、走査速度は 2 mm/s とした。 $2\theta = 36^\circ, 60^\circ, 72^\circ$ の位置に回折ピークが観察されたことから $\beta\text{-SiC}$ の生成が示された。このことから、カバーガラスの有無によらず、PDMS プレートへのフェムト秒レーザーパルス照射により SiC が生成することが分かった。したがって、4.4.1 項にて述べた $\beta\text{-SiC}$ の生成機構において SiO_2 の供給元がカバーガラスではないことが示された。したがって、SiC 生成のための Si は PDMS 由来であると言える。Fig. 4-9(d) に、エタノール水溶液に浸された PDMS 下表面へのフェムト秒レーザーパルス照射 (Fig. 4-8(B)) により得られた構造の XRD パターンを示す。 $2\theta = 36^\circ$ の付近にわずかに回折ピークがあるように見えるが、全体にわたり鋭い回折ピークは見られない。これは、 $\beta\text{-SiC}$ がほとんど生成していないことを示す。したがって、本実験における $\beta\text{-SiC}$ の生成において、エタノールからの C の供給はほとんど生じていないと考えられる。これにより、4.4.1 項にて述べたエタノールからの C の供給という可能性が棄却できる。ただし、アモルファスの SiC においては鋭い回折ピークが観察されない [19] ことからアモルファスの SiC が生成している可能性はある。以上より、大気中での PDMS へのフェムト秒レーザーパルス照射による $\beta\text{-SiC}$ の生成機構は、PDMS の熱分解が支配的であることが示された。しかし、エタノール水溶液に浸された PDMS 表面へのフェムト秒レーザーパルス照射においても、PDMS の熱分解が誘起されれば、 $\beta\text{-SiC}$ が生成すると推察される。しかし、本実験においては、それらの条件下において $\beta\text{-SiC}$ の生成は確認されなかった。その

要因として、エタノールの存在下では、PDMS の温度上昇が熱分解を促進する程度にまで至らなかったことが推察される。大気中にて PDMS にフェムト秒レーザーパルス照射する場合は大気の断熱効果により PDMS プレート表面における熱蓄積が促進されると想定される。一方で、エタノールに浸された PDMS プレート表面においては、フェムト秒レーザーパルス照射により生じる熱がエタノールを通じて拡散すると考えられる。これにより、エタノールに浸した環境においては、 β -SiC の信号が検出されなかったと推察される。フェムト秒レーザーパルス照射は PDMS を熱分解するほか、光化学的に PDMS の化学結合を切断しうる。PDMS の化学結合を構成する電子がレーザー光を吸収し振動準位へ励起し結合乖離エネルギー以上のエネルギーを有するようになると結合切断により生成したラジカル等が PDMS の他の結合に作用し結合切断を繰返し誘起し PDMS を分解する可能性がある。PDMS は波長 522 nm において光学吸収をほとんど持たない [20] ため、これらの現象は PDMS による多光子吸収を起点としていると推察される。

4.5 異なる照射条件および材料での PDMS の熱分解

4.5.1 実験方法

レーザー照射条件が PDMS の熱分解の有無あるいは程度に与える影響を調べるために、PDMS プレート以外の Si および C の供給源をほぼ無視できる条件である 4.4 節の (A) にてレーザーパワーおよび走査速度を変化させ、導電性構造を作製した。レーザーパワーは 70 mW から 350 mW まで、走査速度は 0.5 mm/s から 20 mm/s まで変化させた。また、光硬化性 PDMS 以外の材料にも本章の研究が適用可能かどうかを調べるために、熱硬化性 PDMS (Sylgard 184, Dow Corning, Midland, MI, USA) からなるプレートへのフェムト秒レーザーパルス照射による構造作製を行った。プレートはモールド中の熱硬化性 PDMS を 80 °C にて 30 分間オープンにて加熱し作製した。4.4 節で述べたものと同じの手順にて導電性評価を行った。4.3 節にて用いた装置と同一のものを用いて、作製構造の SEM 像および XRD 分析結果を取得した。さらに、作製構造の導電性を測定した。導電性の測定方法は、4.3 節にて用いた測定方法と同一である。

4.5.2 実験結果と考察

Figures 4-9(a)-(c) に異なるレーザーパワーにて作製した構造の XRD パターンを示す。レーザーパワーは、70 mW (4-9(a)) および 250 mW (4-9(c)) である。走査速度は 2 mm/s に一定とした。70 mW では、 $2\theta = 36^\circ$ 付近に微弱な回折ピークが見られる。このことから、わずかに β -SiC が生成していると推察される。一方で、250 mW では、 $2\theta = 36^\circ$ 、 60° 、 72° の位置に鋭い回折ピークが観察される。このことから、70 mW 時と比して 250 mW では、より多量の β -SiC が生成していると推察される。レーザーパワーが低い条件では β -SiC 由来の回折ピークがほとんど観察できなかった理由として、注入エネルギーが小さいために PDMS の熱分解がほとんど促進されなかったことが挙げられる。3 章では、PDMS の光重合を誘起するのに用いたレーザーパワーは 50-80 mW であった。一方で、PDMS の熱分解に関しては、レーザーパワーが 70 mW ではごくわずかな量の β -SiC が生成し、150 mW (Fig. 4-9(b)) および 250 mW (Fig. 4-9(c)) では多量の β -SiC が生成した。このことから、PDMS の光重合よりも、PDMS の熱分解に要するレーザーパワーは高いことが分かった。Fig. 4-10 に異なる走査速度にて作製した構造の XRD パターンを示す。レーザーパワーは 150 mW に固定し、走査速度を 0.5 mm/s (a)、1 mm/s (b)、5 mm/s (c) に変化させた。走査速度 0.5 mm/s では、 β -SiC 由来の回折ピークはわずかに観察されるものの (Fig. 4-10(a))、1 mm/s、5 mm/s の条件のほうが鋭い β -SiC 由来の回折ピークを有している (Fig. 4-10(b) および 4-10(c))。走査速度が遅い条件では同一箇所に照射されるレーザーパルス数 (パルスオーバーラップ) が多い。 β -SiC 由来の回折ピークが微弱であった理由として、過剰な後続の照射レーザーパルスにより生成 β -SiC 構造が改質され、アモルファスの SiC あるいは他の物質に変化したことが考えられる。走査速度 10 mm/s および 20 mm/s では、ほとんど β -SiC の信号が見られなかった。これは、走査速度が過剰に速くパルスオーバーラップが小さいために PDMS の改質による β -SiC の生成がほとんど生じなかったことを示す。Fig. 4-11 に熱硬化性 PDMS からなるプレートへのフェムト秒レーザーパルス照射により作製した構造の XRD パターンを示す。レーザーパワーは 150 mW、走査速度は 2 mm/s とした。 $2\theta = 36^\circ$ 、 60° 、 72° の位置に鋭い回折ピークが観察される。このことから、 β -SiC が生成していると推察される。したがって、 β -SiC は光硬化性 PDMS と熱硬化性 PDMS のいずれを用いた場合にも生成することが分かった。

Figure 4-12 に異なるレーザーパワー条件にて PDMS プレート表面に作製した構造の SEM

像を示す。 β -SiC の回折ピークが微弱であった条件であるレーザーパワー70 mW、走査速度 2 mm/s では、走査方向に沿った構造が観察される。レーザーパワーが低いために、未改質の PDMS が残存した、あるいは β -SiC を生成するほどの PDMS の改質が生じなかった可能性がある。走査速度 2 mm/s、レーザーパワー150 mW および 250 mW の条件においても、走査方向に沿って構造が並んでいる様子が観察された。ただし、並んでいる構造同士は部分的に結合している。サブミクロン寸法で隣接する構造間にて光が増強した結果 [21]、照射領域内への後続のレーザーパルス照射により SiC の融点 [22] を超え、局所的な溶融が生じた結果、構造同士の結合が誘起される箇所が生じることは可能性として十分考えられる。Fig. 4-13(a)-(c) は、レーザーパワーを 150 mW に固定し、走査速度を変化させ得られた構造の SEM 像を示す。走査速度 0.5 mm/s では、バンプおよびクラックが観察された (Fig. 4-13(a))。同走査速度におけるスポット当たりのパルス数は 20000 パルスと計算される。そのため、パルス数 20000 のフェムト秒レーザーパルスが高繰返し周波数にて照射されることによる熱蓄積が生じ、生成 SiC の分解によるガス放出等を経てバンプおよびクラックが生じたと推察される。1 mm/s、5 mm/s では表面は比較的滑らかである (Fig. 4-13(b) および 4-13(c))。

Figure 4-14(a) にレーザーパワーと生成構造の平均抵抗値の関係を示す。Fig. 4-14(a) に示すように、平均抵抗値はレーザーパワーの変化とともに変動した。本章の研究にて用いた照射条件の中では、150 mW にて平均抵抗値が最小となった。レーザーパワーが 150 mW より高いと生成構造表面にてクラックが生成している (Fig. 4-12(c))。これは、導電性構造間の接続不良をもたらすため、抵抗値増加の要因となる。Fig. 4-14(b) に走査速度と生成構造の平均抵抗値の関係を示す。レーザーパワーを 150 mW に固定すると、走査速度 2 mm/s にて平均抵抗値が最小となった。走査速度 0.5 mm/s では、電流がほとんど流れず抵抗値の計測ができなかったため、グラフにプロットはしていない。走査速度 0.5 mm/s および 1 mm/s では、クラックの生成および β -SiC の改質が過剰な熱影響により生じたと推察される。これは、生成構造の抵抗値増加の要因となる。走査速度 4 mm/s および 5 mm/s では、平均抵抗値はそれぞれ、262.5 k Ω 、740.9 k Ω と測定された。XRD 結果では、 β -SiC の生成は同走査速度においても可能であることが示されているため (Fig. 4-10(c))、導電性が得られたこととは矛盾しない。ただし、これらの抵抗値は走査速度 2 mm/s での抵抗値と比べてはるかに大きい。これは、走査速度が大きい場合には作製構造の溶融による生成 β -SiC 構造同士の電氣的接続の改善がほとんどなされなかったためだと考えられる。ただし、走査速度が

過剰に遅いと、生成 β -SiC の改質が生じるため、生成 β -SiC の改質を生じる走査速度よりも速く、生成 β -SiC 構造同士の電氣的接続の改善のための作製構造の熔融が生じはじめる走査速度よりも遅い範囲内にて走査速度を選定することが重要である。走査速度 10 mm/s、20 mm/s では抵抗値はさらに大きかった。これは、走査速度が過剰に速いために熱がほとんど蓄積せず β -SiC がほとんど生成しなかったことが原因であると考えられる。また、同走査速度ではレーザー照射条件が一定であるにもかかわらず PDMS 表面の場所によっては暗色の構造が生成せず加工が不安定であった。これも抵抗値増加の原因であると考えられる。作製構造の抵抗値は、断面積にも依存する。本節の実験で 150 mW、2 mm/s にて得られた構造の断面は半径約 100 μm の半円 (Fig. 4-15) であったが、レーザーパルス照射時の z 方向の焦点位置制御により、断面の形状および面積を変化させられる。焦点位置の変化に伴う作製構造の抵抗値変化については更なる研究が必要である。導電性構造作製に使用可能な走査速度の範囲は Fig. 4-14(b) にて狭いように見えるが、より高いレーザーパワーを用いることで、高い走査速度時にも高い導電性の構造を作製できる可能性はある。

4.6 PDMS 内部へのフェムト秒レーザーパルス照射による三次元構造作製への展開の検討

4.5 節まででは、PDMS プレート表面に導電性構造を作製するための実験結果について述べた。より複雑な電気デバイスを作製するためには、PDMS を支持体として用いてその内部に三次元の配線を作製する技術が求められる。本節では、PDMS 内部への集光フェムト秒レーザーパルス照射により、三次元的に空間選択的な構造作製が可能であることを明らかにするための研究について述べる。

4.6.1 実験方法

PDMS プレートおよび用いたフェムト秒レーザー、対物レンズ、xyz 移動ステージは 4.4 と同一である。カバーガラス上に設置した PDMS 内部に集光したフェムト秒レーザーパルスを下から照射した。集光位置は、PDMS の下表面 ($z = 0$) から、100 μm ずつ内部にずらし、各 z 位置にて構造を作製した。各 z 位置での構造作製にあたっては、x 方向に 100 μm ずつ位置をずらしている。レーザーパワーは 150 mW、走査速度は 6 $\mu\text{m}/\text{s}$ とした。作製構造は、光学顕微鏡にて観察した。

4.6.2 実験結果と考察

Figure 4-16(a) のように PDMS プレート内部に集光フェムト秒レーザーパルスを照射した。Fig. 4-16(b) に、作製した構造の光学顕微鏡像を示す。顕微鏡像の焦点は、 $z = 800 \mu\text{m}$ の位置に合わせた。PDMS 下表面から $800 \mu\text{m}$ 内部の位置に細線構造が明瞭に観察された。また、他の細線は不明瞭に観察されることから、 z 方向に空間選択的な加工がなされたことが示された。得られた細線構造の線幅はおよび $20 \mu\text{m}$ であった。これは、ビーム径 $1.6 \mu\text{m}$ よりもはるかに大きい。高繰り返しフェムト秒レーザーパルス照射による熱蓄積が線幅増大に寄与したと推察される。

4.7 まとめ

本章では、PDMS への局所的な導電性付与を目的として、高繰り返しのフェムト秒レーザーを用いた PDMS の改質により、導電性構造を直接描画する方法について述べた。高繰り返し周波数のフェムト秒レーザーパルスを用いることにより、PDMS の熱分解を効果的に誘起し、 β -SiC へと改質することを実験実証した。異なるレーザーパワーおよび走査速度の照射条件を用いた実験により、 β -SiC の生成可能条件および生成構造の導電性と照射条件の関係を明らかにした。さらに、集光フェムト秒レーザーパルスによる PDMS プレートの内部改質を試み、三次元高度空間選択的な加工が潜在的に可能であることを示した。

- [1] Y. Hasegawa, M. Iimura, S. Yajima, "Synthesis of continuous silicon carbide fibre Part 2 Conversion of polycarbosilane fibre into silicon carbide fibres," *J. Mater. Sci.* **15**(3), pp. 720-728 (1980).
- [2] K. Jakubenas, H. L. Marcus, "Silicon carbide from laser pyrolysis of polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.* **78**(8), pp. 2263-2266 (1995).
- [3] P. Colombo, A. Martucci, O. Fogato, P. Villoresi, "Silicon carbide films by laser pyrolysis of polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(1), pp. 224-226 (2001).
- [4] P. A. Atanasov, N. E. Stankova, N. N. Nedyalkov, N. Fukata, D. Hirsch, B. Rauschenbach, S. Amoroso, X. Wang, K. N. Kolev, E. I. Valova, J. S. Georgieva, S. Arnyanov, "Fs-laser processing of medical grade polydimethylsiloxane (PDMS)," *Appl. Surf. Sci.* **374**, pp. 229-234 (2015).
- [5] N. E. Stankova, P. A. Atanasov, R. G. Nikov, R. G. Nikov, N. N. Nedyalkov, T. R. Stoyanchov, N. Fukata, K. N. Kolev, E. I. Valova, J. S. Georgieva, S. A. Arnyanov, "Optical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) during nanosecond laser processing," *Appl. Surf. Sci.* **374**, pp. 96-103 (2016).
- [6] J. C. C. Alcántara, M. C. Zorrilla, L. Cabriales, L. M. L. Rossano, M. Hautefeuille, "Low-cost formation of bulk and localized polymer-derived carbon nanodomains from polydimethylsiloxane," *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**(1), pp. 744-748 (2015).
- [7] H. Takao, M. Okoshi, N. Inoue, "Fabrication of SiO₂-Humps on Silicone Rubber Using F₂ Laser," *J. J. Appl. Phys.* **41**, pp. L1088-L1089 (2002).
- [8] K. F. Cai, A. X. Zhang, J. L. Yin, "Ultra thin and ultra long SiC/SiO₂ nanocables from catalytic pyrolysis of poly(dimethyl siloxane)," *Nanotechnology* **18**(48), 485601 (2007).
- [9] R. Rahimi, M. Ochoa, B. Ziaie, "Direct laser writing of porous-carbon/silver nanocomposite for flexible electronics," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(26), pp. 16907-16913 (2016).
- [10] J. Bin In, B. Hsia, J. H. Yoo, S. Hyun, C. Carraro, R. Maboudian, C. P. Grigoropoulos, "Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide," *Carbon* **83**, pp. 144-151 (2015).
- [11] F. Wang, W. Duan, K. Wang, X. Dong, M. Gao, Z. Zhai, X. Mei, J. Lv, W. Wang, C. Zhu, "Graphitized hierarchically porous carbon nanosheets derived from bakelite induced by high-repetition picosecond laser," *Appl. Surf. Sci.* **450**, pp. 155-163 (2018).
- [12] S. Eaton, H. Zhang, P. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, A. Arai, "Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate," *Opt. Express* **13**(12), pp. 4708-4716 (2005).
- [13] S. Wagner, S. Bauer, "Materials for stretchable electronics," *MRS Bull.* **37**(3), 207-213 (2012).
- [14] R. L. Ohler, John, D. Houghton, W. C. Moloney, "Urethane toxicity Report of a case of hepatic necrosis apparently due to urethane," *N. Engl. J. Med.* **243**(25), pp. 984-988 (1950).
- [15] S. Cho, W. Chang, K. Kim, J. W. Hong, "Femtosecond laser embedded grating micromachining of flexible PDMS plates," *Opt. Commun.* **282**(7), pp. 1317-1321 (2009).
- [16] G. V. Samsonov, Plenum press handbooks of high temperature materials No. 2 properties index (Plenum Press, 1965).
- [17] O. Suttman, K. Obata, Y. Nakajima, A. Hohnholz, J. Koch, "UV laser photo-polymerization of elastic 2D/3D structures using photo-curable PDMS (polydimethylsiloxane)," *J. Laser Micro. Nanoen.* **12**(2), pp. 153-158 (2017).
- [18] R. Koc, S. V. Cattamanchi, "Synthesis of beta silicon carbide powders using carbon coated fumed silica," *J. Mater. Sci.* **33**(10), pp. 2537-2549 (1998).
- [19] 下尾 聡夫, "シリカの熱炭素還元法によって合成した SiC 粉末の脱炭と酸化," *日本セラミックス協会学術論文誌* **99**(9), pp. 768-773 (1991).
- [20] T. Chen, F. Köhler, A. Heidt, Y. Huang, F. Finger, R. Carius, "Microstructure and electronic

properties of microcrystalline silicon carbide thin films prepared by hot-wire CVD,”*Thin Solid Films* **519**(14), pp. 4511-4515 (2011).

[21]M. Terakawa, N. N. Nedyalkov, “Near-field optics for nanoprocessing,” *Adv. Opt. Technol.* **5**(1), pp. 17-28 (2016).

[22]P. Ashwath, M. A. Xavier, “Processing methods and property evaluation of Al₂O₃ and SiC reinforced metal matrix composites based on aluminium 2xxx alloys,” *J. Mater. Res.* **31**(9), pp. 1201-1219 (2016).

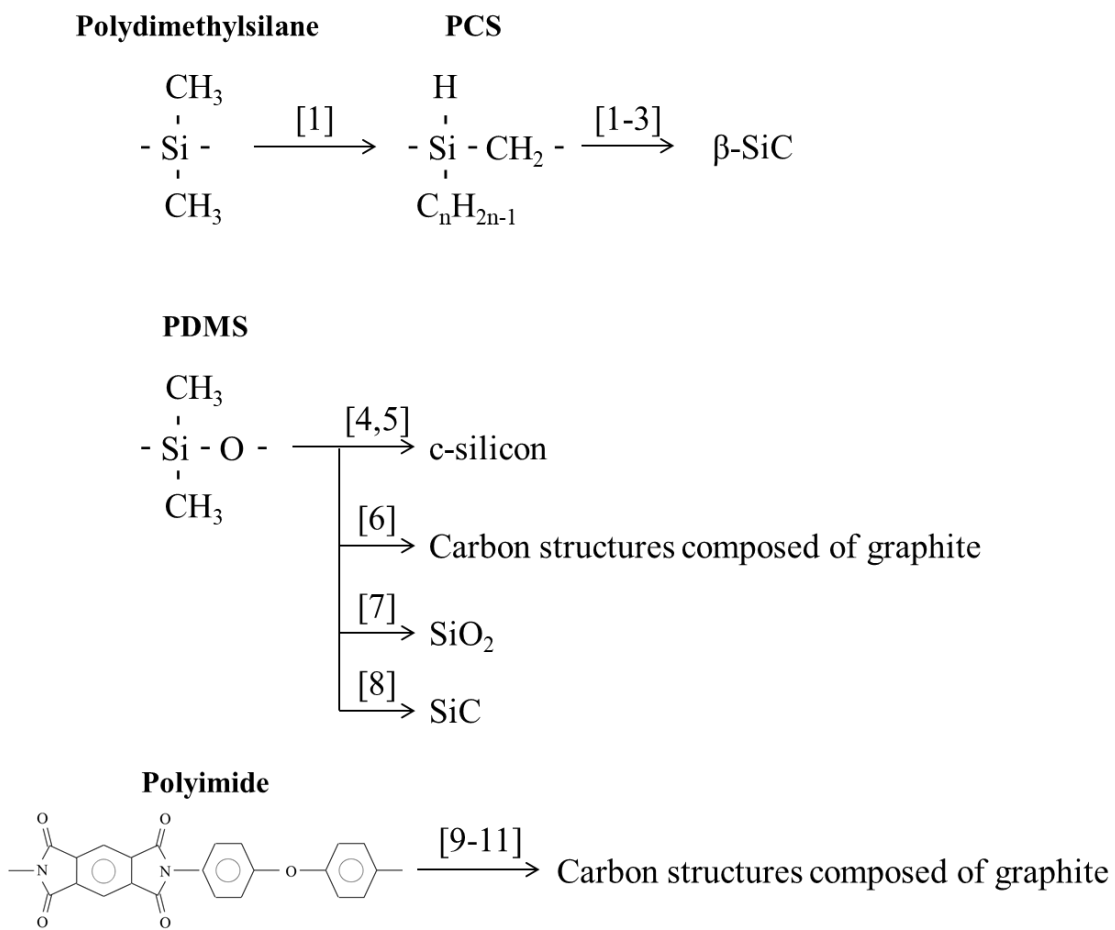


Fig. 4-1 Degradation of various polymers [1-11].

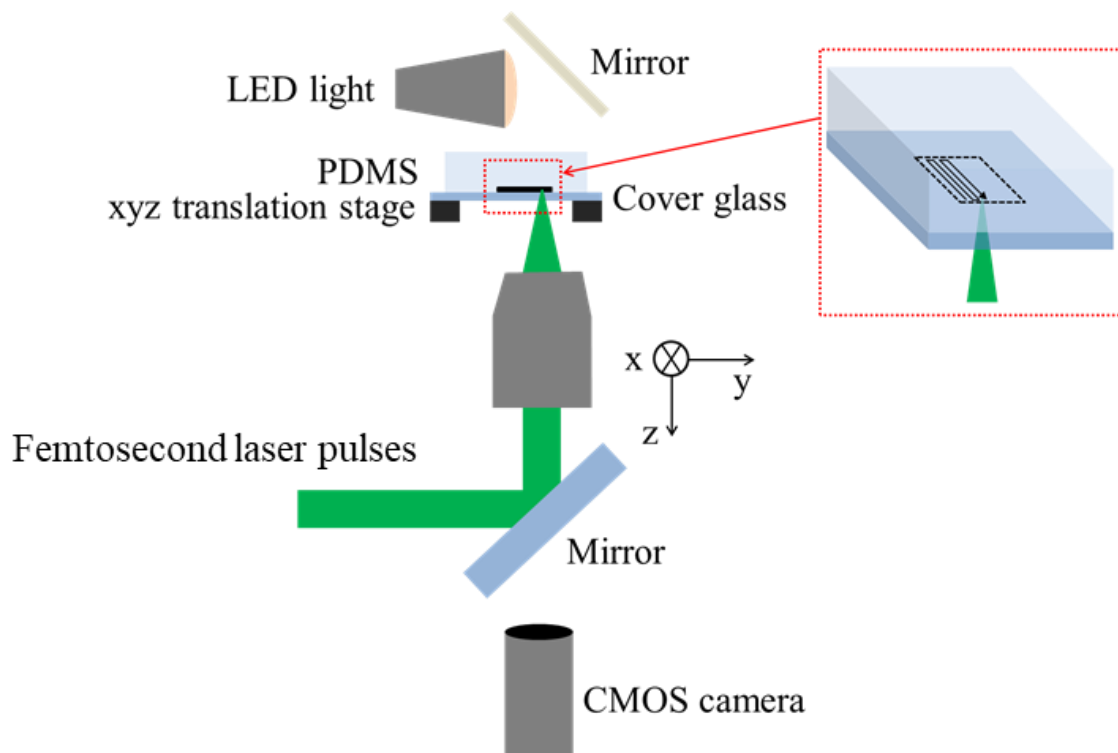


Fig. 4-2 Experimental setup for fabrication.

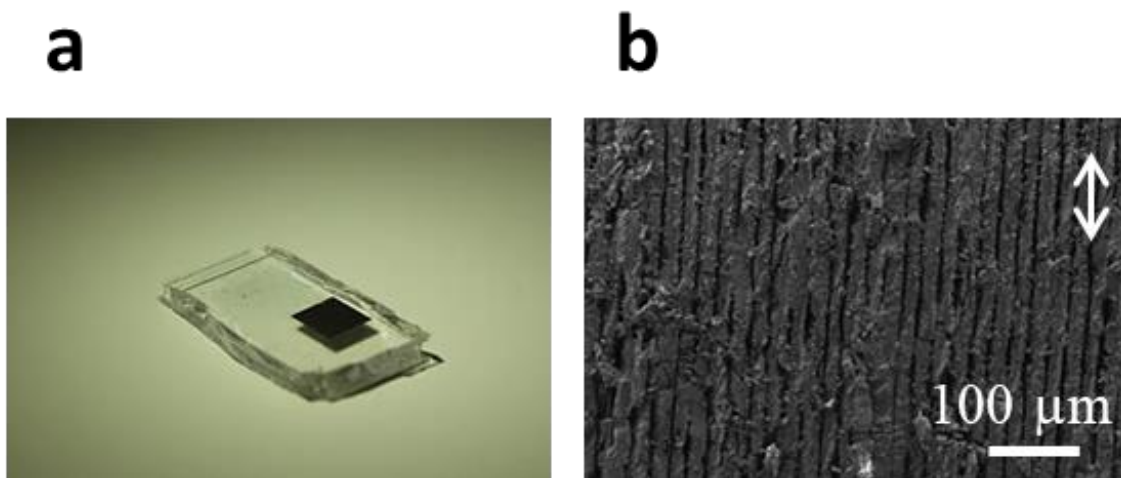


Fig. 4-3 (a) Photographic image of the structure fabricated on the surface of native PDMS. Multiple lines were fabricated with a line-to-line interval of $20\ \mu\text{m}$ by moving the sample at a scanning speed of $2\ \text{mm/s}$ in x-direction. The laser power was $150\ \text{mW}$. The size of the scanned area was $5\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$. (b) SEM image of the irradiated area on the PDMS surface. The white double-headed arrow shows the scanning direction.

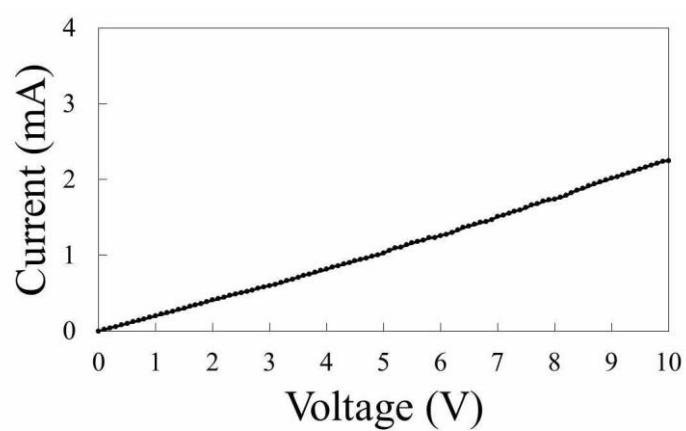


Fig. 4-4 Current–voltage curve of the structures fabricated by laser pulse irradiation. Multiple lines were formed with a line–to–line interval of 25 μm by moving the sample at a scanning speed of 2 mm/s in x-direction. The size of the scanned area was 8 mm in the x-direction and 2 mm in the y-direction. The laser power was 150 mW.

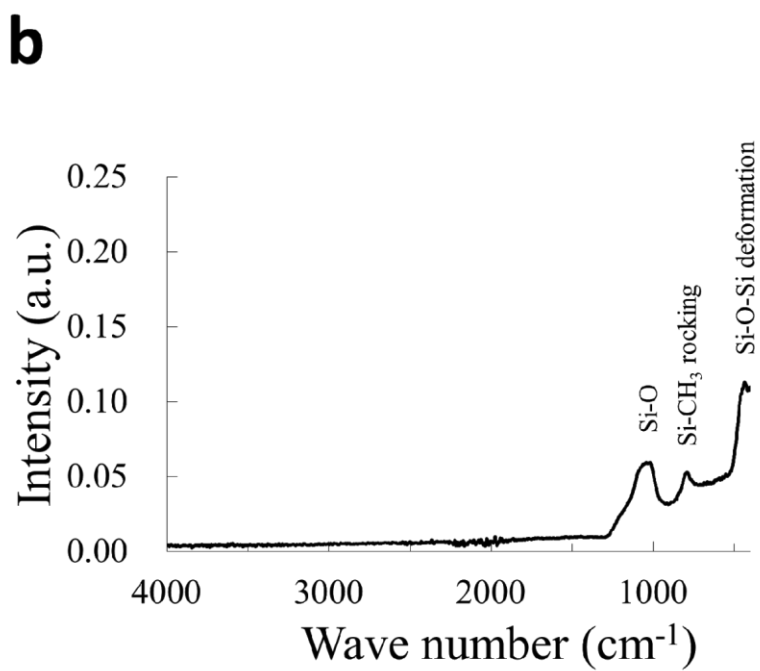
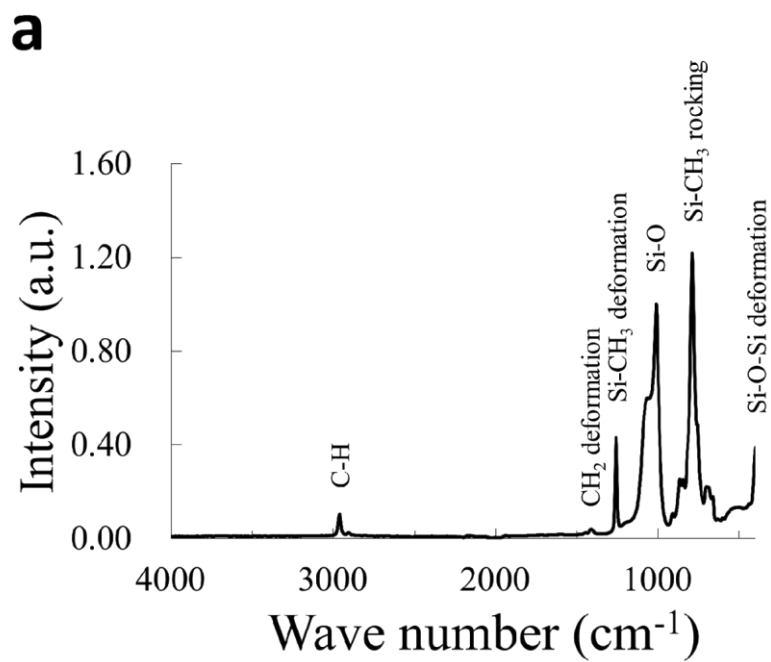


Fig. 4-5 FTIR spectra of (a) native PDMS and (b) PDMS irradiated by femtosecond laser pulses at 150 mW.

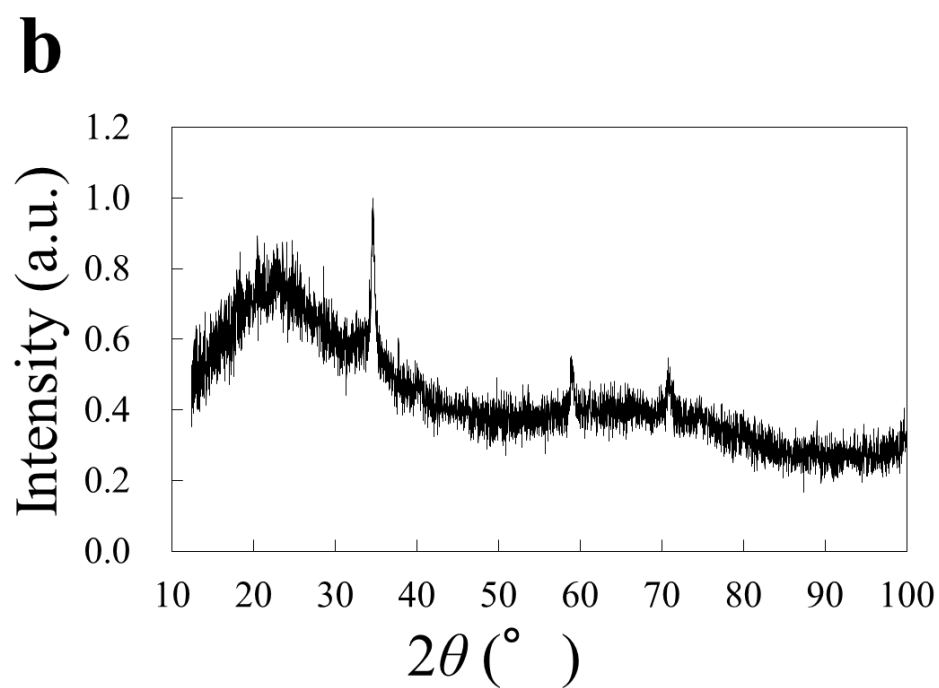
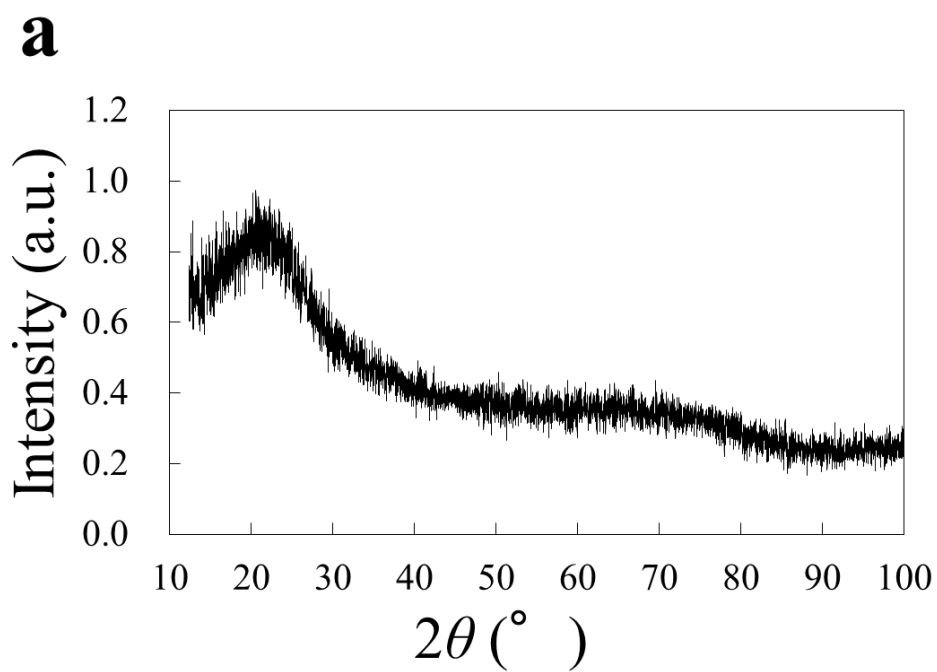
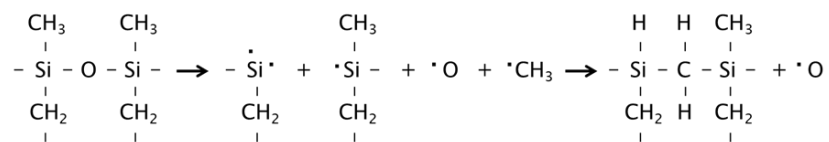


Fig. 4-6 XRD patterns of (a) native PDMS and (b) PDMS irradiated by femtosecond laser pulses at 150 mW.

Reaction 1



Reaction 2

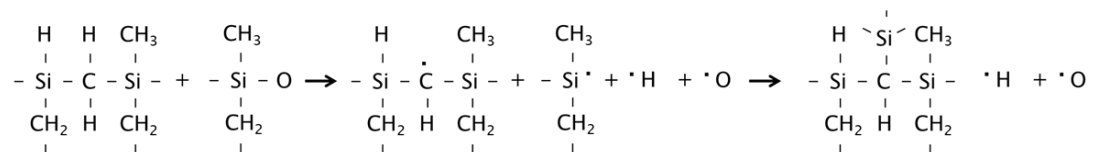


Fig. 4-7 Possible chemical reaction for formation of SiC by irradiation of femtosecond laser pulses to PDMS.

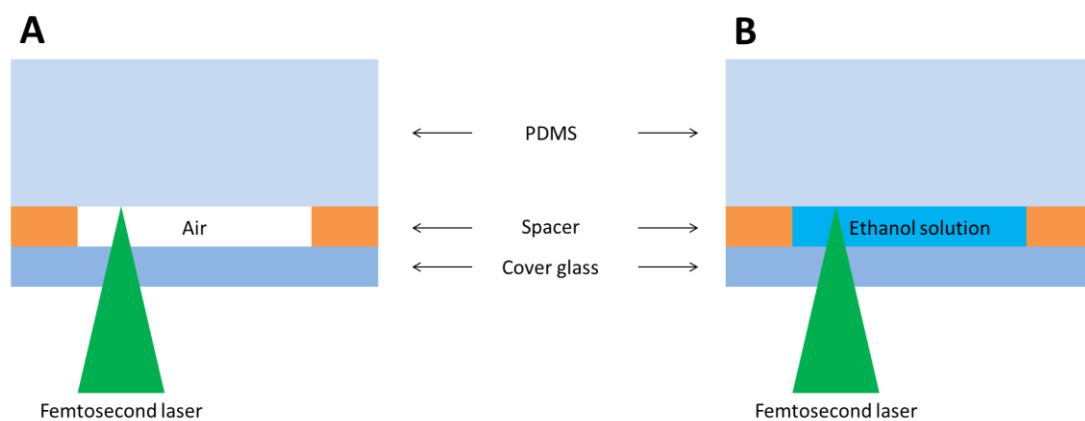


Fig. 4-8 Experimental setups to investigate formation mechanism of SiC in this study. The gap between PDMS and a cover glass was filled with (A) air and (B) ethanol solution. Thickness of spacers is $145 \pm 15 \mu\text{m}$ for A and $500 \mu\text{m}$ for B.

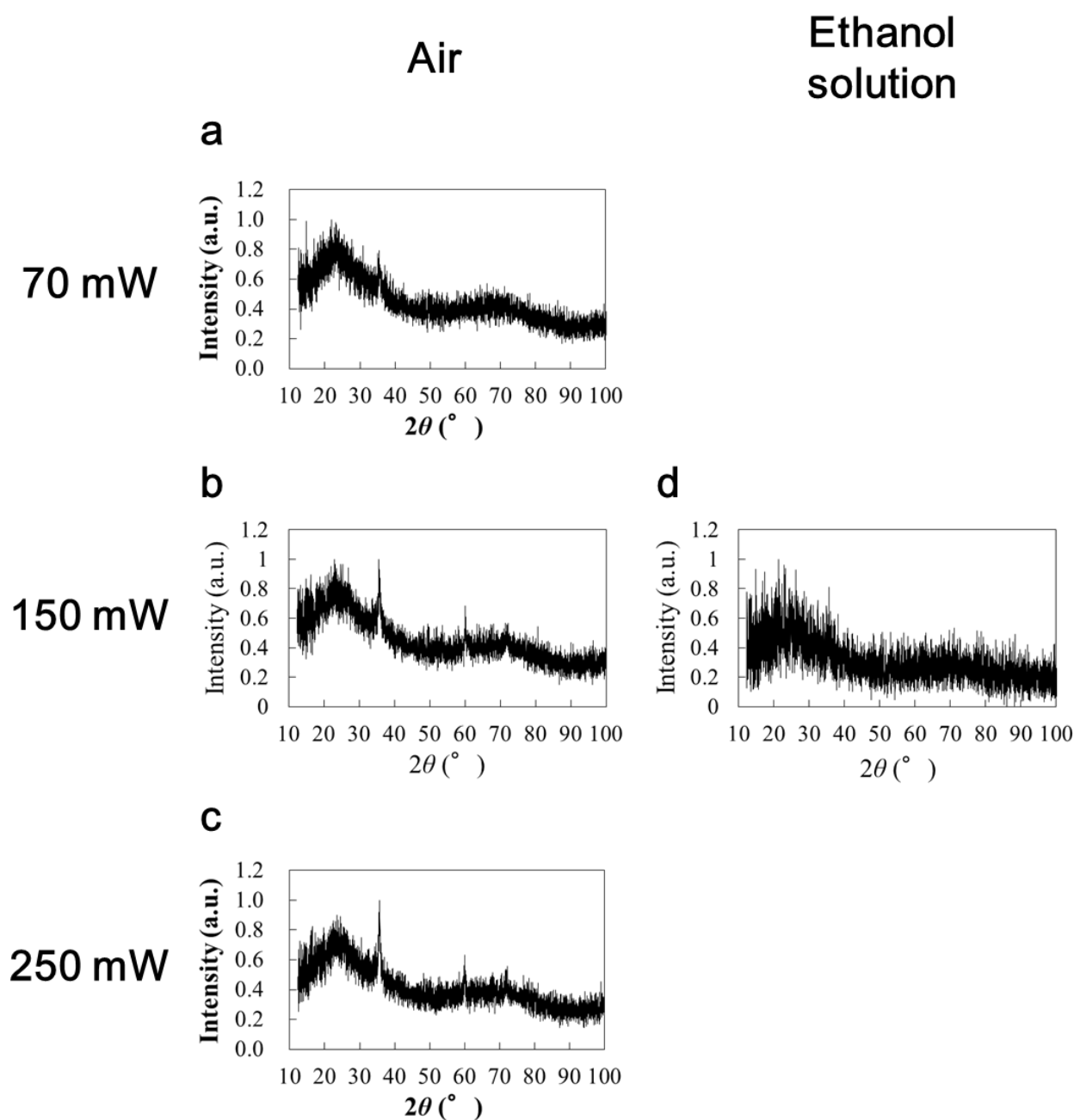


Fig. 4-9 XRD patterns of the irradiated PDMS by using experimental setups shown in Fig. 4-6. The gap between PDMS and a cover glass was filled with air (a-c) and ethanol solution (d). Laser power was 70 mW for (a), 150 mW for (b) and (d), and 250 mW for (c). Scanning speed was 2 mm/s.

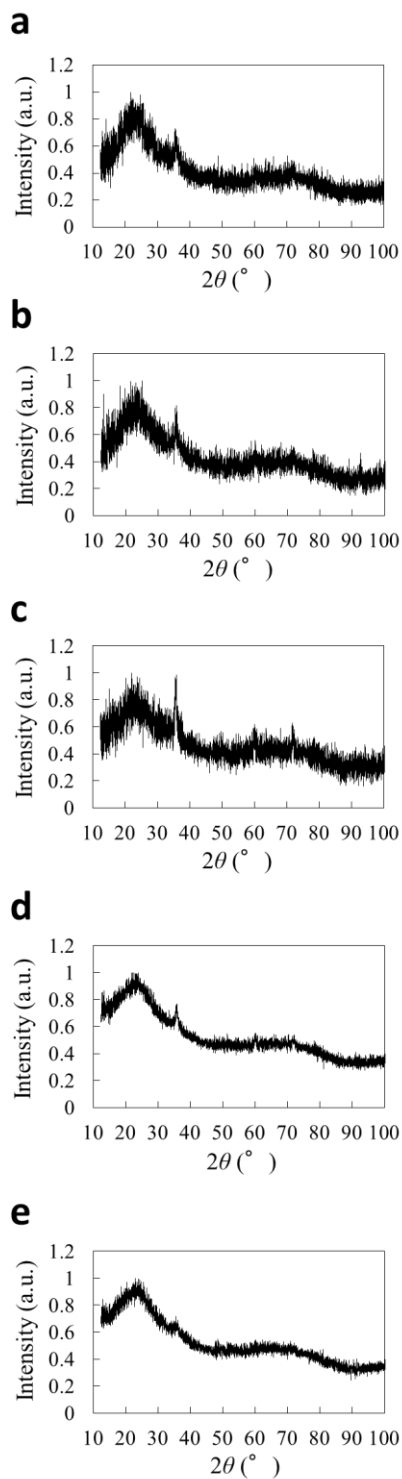


Fig. 4-10 XRD patterns of structures fabricated by laser pulse irradiation to native PDMS at different scanning speeds. Laser power was fixed at 150 mW. Scanning speed was 0.5 mm/s (a), 1 mm/s (b), 5 mm/s (c), 10 mm/s (d), and 20 mm/s (e), respectively.

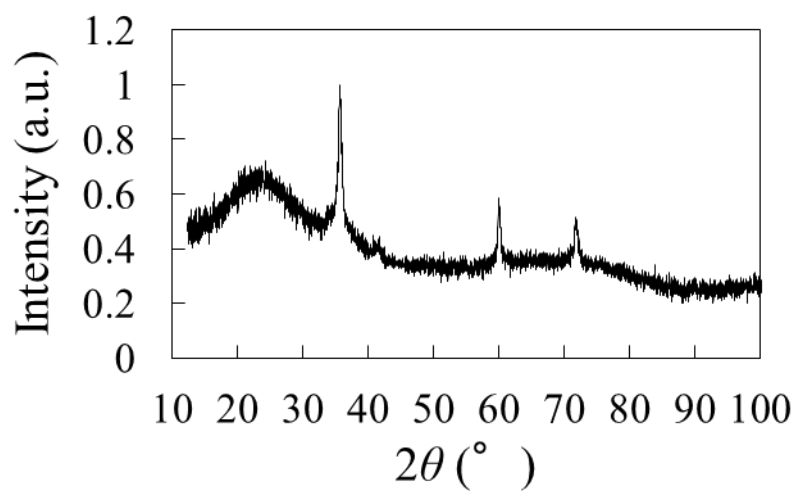
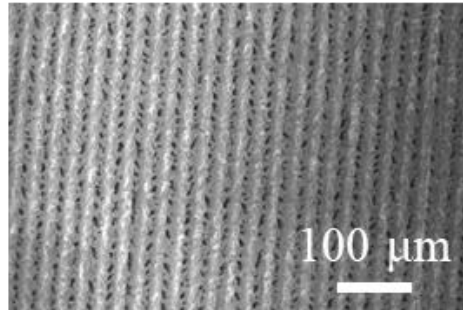
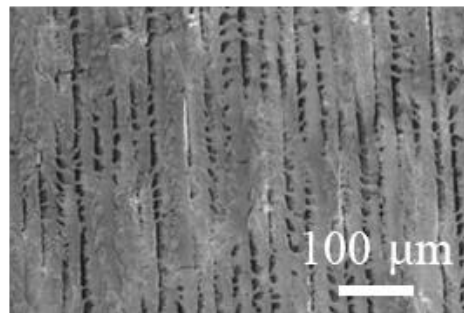


Fig. 4-11 A XRD pattern of structures fabricated by laser pulse irradiation to native PDMS composed of heat curable PDMS. Laser power was 150 mW. Scanning speed was 2 mm/s.

a



b



c

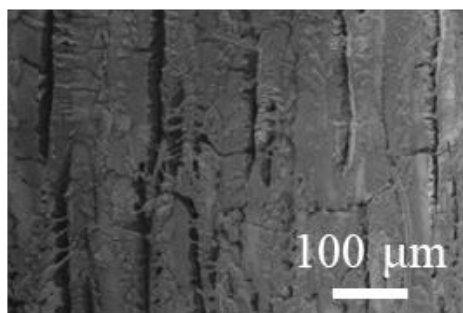
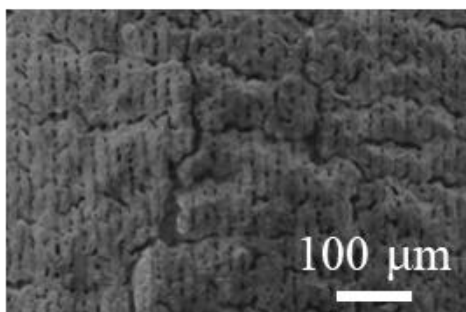
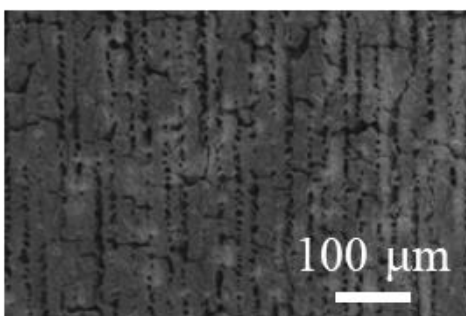


Fig. 4-12 SEM images of SiC surface fabricated on PDMS under different laser powers. Scannign speed was fixed at 2 mm/s. Laser power was 70 mW(a), 150 mW(b), 250 mW(c).

a



b



c

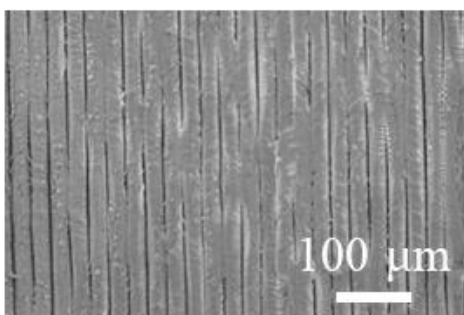


Fig. 4-13 SEM images of SiC surface fabricated on PDMS under different scanning speeds. Laser power was fixed at 150 mW. Scanning speed was 0.5 mm/s(d), 1 mm/s(e), 5 mm/s(f).

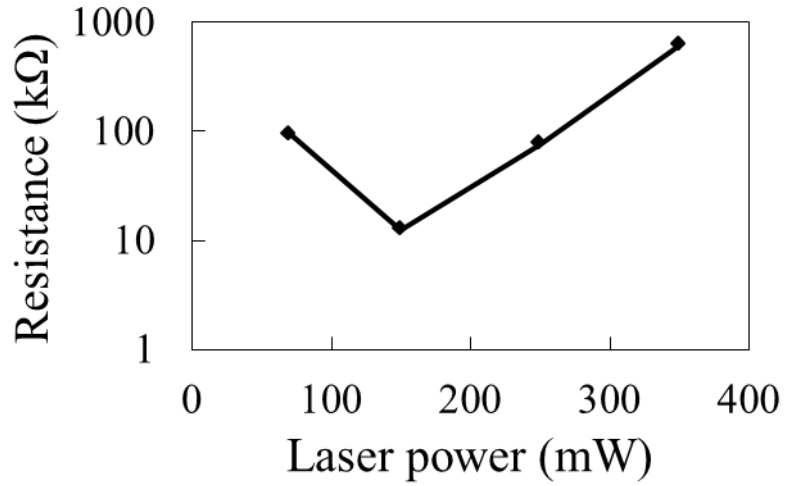
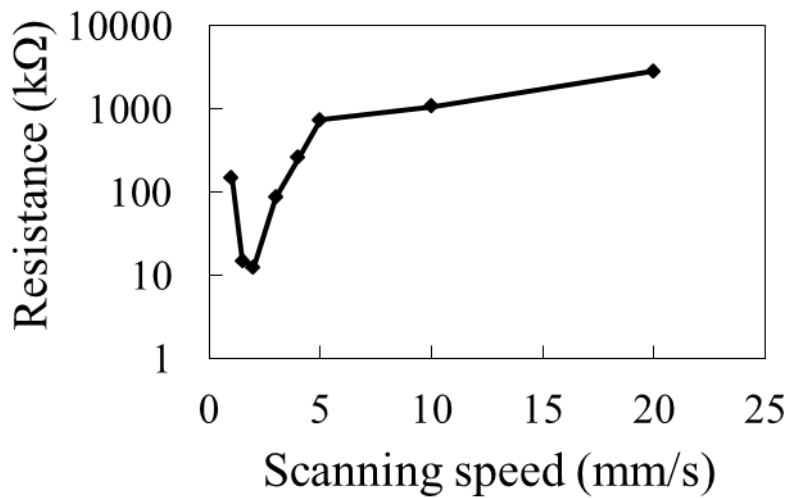
a**b**

Fig. 4-14 (a) Laser power dependence on average resistance of formed structures. Scanning speed was 2 mm/s. (b) Scanning speed dependence on average resistance of formed structures. Laser power was 150 mW. Hardly any current flowed at 0.5 mm/s.

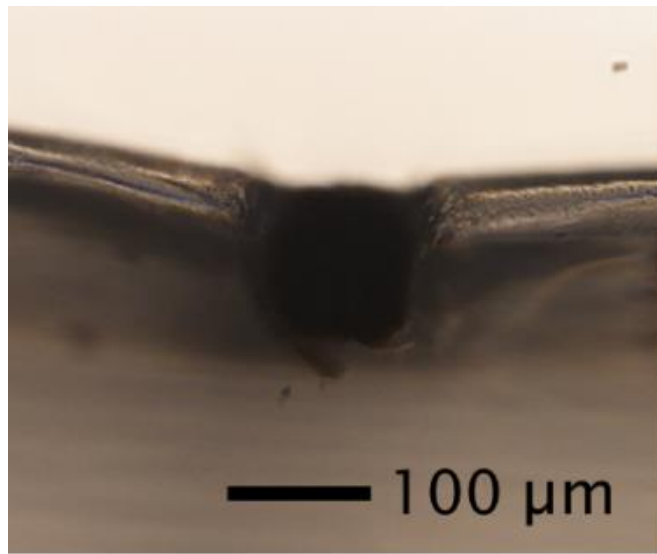


Fig. 4-15 Optical cross-sectional image of the line structure fabricated on the surface of PDMS. Laser power was 150 mW. Scanning speed was 2 mm/s.

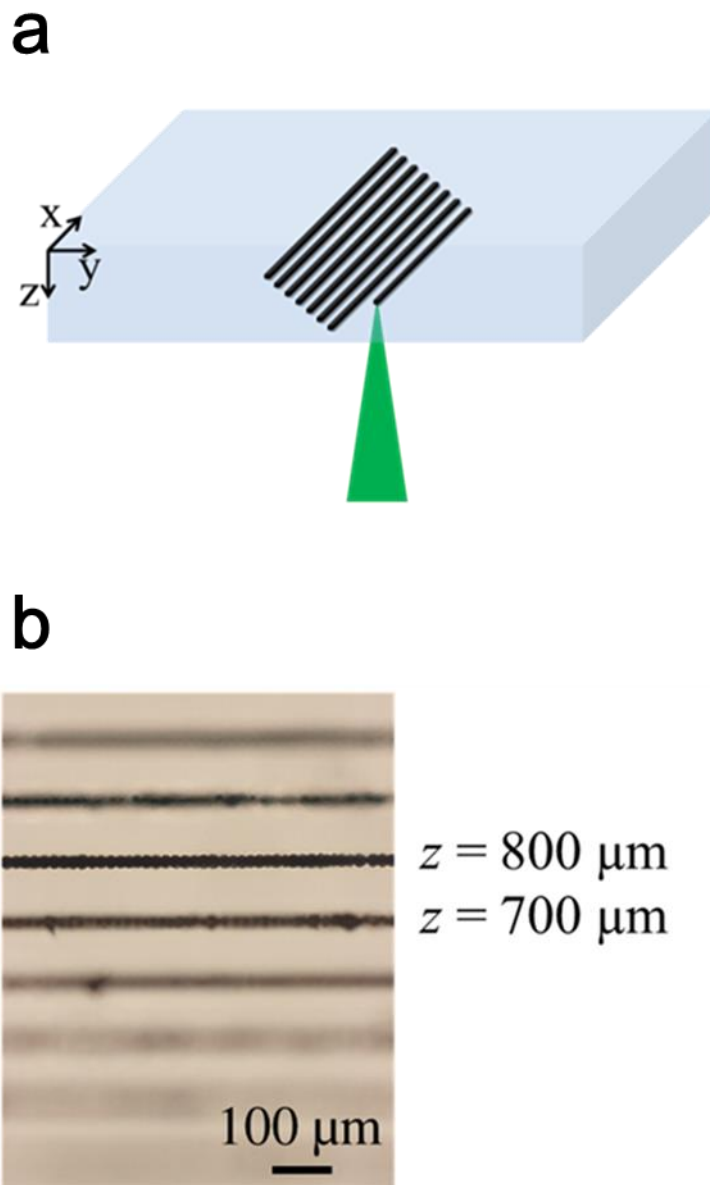


Fig. 4-16 (a) Experimental setup for fabrication inside the PDMS plate. (b) Optical microscopy image of the lines formed inside PDMS by the femtosecond laser pulse irradiation. The line-to-line intervals were $100\ \mu\text{m}$ in both y- and z-directions. The laser power was 150 mW. The scanning speed was $6\ \mu\text{m/s}$ in the x-direction. The focus was set at a depth of $800\ \mu\text{m}$ from the surface of PDMS during the observation.

第 5 章

結論

5.1 はじめに

フレキシブルデバイスの特長は、軽い、薄い、落としても壊れにくい、折り曲げ可能であることである。これらの特長により、人々との親和性が高く、より安心な生活を提供できるデバイス、具体的にはリアルタイムヘルスケアモニタリングのためのウェアラブルデバイス等を実現できる。フレキシブルデバイスの作製には、従来のエレクトロニクスにて用いられてきたフォトリソグラフィ等の加工手法をそのまま用いることが困難な場合が多く、フレキシブルデバイス作製のための様々な材料加工手法が提案されている。しかし、少ない工程数、少量多品種生産への適用可能性、三次元構造作製への適用可能性等の条件をいずれも満たす材料加工手法の実現には未だ至っていない。

レーザプロセッシングは、照射条件による加工制御が可能であるほか、レーザ光の走査により形状自由度の高い加工が可能であるため、従来の生産手法である少品種多量生産ではなく、需要が高まりつつある少量多品種生産に適している。中でも、フェムト秒レーザプロセッシングでは非線形相互作用を集光部近傍にのみ局所的に誘起できるため、回折限界を超える加工および三次元加工が可能であることから、複雑な形状の導電性構造を有するフレキシブルデバイス作製のための次世代の手法として有用である。本研究では、高繰返しフェムト秒レーザを用いてエラストマーであるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane, PDMS) を加工することで、フレキシブルデバイスに活用可能な導電性構造を作製することを目的とした。具体的には、導電性微細複合構造の作製ならびに材料改質による PDMS への局所的導電性付与を研究した。以下に各章ごとに得られた成果をまとめ、最後に総括する。

5.2 フェムト秒レーザプロセッシングにおける光と材料の相互作用 (第 2 章)

第 2 章では、まず、フェムト秒レーザプロセッシングにおける光と材料の相互作用について述べた。その後、光化学反応のうち、光還元、光重合および熱分解に関して述べた。最後に、多パルス照射時においてパルスとパルスの時間間隔 (パルス間隔) が短い場合に生じる熱蓄積の影響を述べた。そして、3 章および 4 章にて述べた研究を行うにあたり、フェムト秒レーザを用いて誘起可能な物理現象あるいは化学反応を明らかにするとともに、高繰返し周波数を活用することで効率的な加工が可能であることを明確化した。

5.3 フェムト秒レーザーを用いた光還元と光重合の同時誘起による金属と PDMS の複合構造作製 (第 3 章)

銀イオンと PDMS の混合溶液にフェムト秒レーザーパルスを照射することにより、銀イオンの光還元と PDMS の光重合を同時に誘起し、銀と PDMS の複合構造を作製した研究結果について述べた。複合構造の作製に関する研究では、EDX を用い銀と PDMS の細線複合構造生成を実験実証した。また、複数の細線複合構造が部分的に重なり合うあるいは近接するように構造作製した際に、どのような構造が得られるのかについて調べた。生成細線複合構造の線幅は数十 μm であった。本章の研究では、複合構造が銀を含有することが確かめられていることから、銀イオンの還元および PDMS の重合により複合構造が得られていることは検証済みであるが、4 章にて述べたような PDMS の改質が部分的に生じている可能性は否定できない。次に、作製複合構造の導電性に関する研究結果について述べた。同研究では、まず、電流-電圧曲線の測定結果から作製複合構造は導電性を有することを明らかにした。例えば、レーザーパワー 60 mW、走査速度 2 mm/s、走査回数 10 回の条件にて作製した複合構造の抵抗値は 28.8 k Ω であった。また、PDMS 10 mg に対してヘキサンの量が 1 μl の実験条件下では、複合構造の被覆部が電氣的に絶縁であることを示した。最後に、作製した銀と PDMS の細線複合構造の抵抗値変化を活用した力学センシングを達成した結果について述べた。細線複合構造へのエアブロー時にのみ細線複合構造の抵抗値は増加し、抵抗値の増加率は最大で約 10% であった。

5.4 フェムト秒レーザーを用いた PDMS の改質による導電性構造の直接描画 (第 4 章)

PDMS への局所的な導電性付与を目的として、高繰返しのフェムト秒レーザーを用いた PDMS の改質により、導電性構造を直接描画する研究結果について述べた。高繰返し周波数のフェムト秒レーザーパルスを用いることにより、PDMS の化学結合を切断し PDMS を熱分解することで、 $\beta\text{-SiC}$ が生成することを明らかにした。4 章にて述べた研究では 2 mm \times 6 mm の構造を作製し、作製構造は導電性を有することを確認した。作製構造の抵抗値は最小で 4.8 k Ω であった。異なるレーザーパワーおよび走査速度の照射条件を用いた実験により、 $\beta\text{-SiC}$ の生成可能条件および生成構造の導電性と照射条件の関係を明らかにした。そ

して、条件最適化により、作製構造の抵抗値が 4 章にて用いた実験条件の中ではレーザーパワー150 mW、走査速度 2 mm/s にて抵抗値が最小となることが分かった。作製構造が β -SiC の信号を有すること、作製構造の抵抗値がおよそ 100 k Ω 以下であること、目立ったクラックおよびバンプが作製構造上にて観察されないこと、加工結果が安定していることをプロセスウィンドウの定義とすると、パワーのプロセスウィンドウは 70 - 250 mW 程度、走査速度のプロセスウィンドウは 1 - 5 mm/s 程度であった。さらに、集光フェムト秒レーザーパルスによる PDMS の内部改質を試み、三次元高度空間選択的な加工が潜在的に可能であることを示した。

5.5 総括

本研究は、高繰返しフェムト秒レーザーを用いて PDMS を加工することで、フレキシブルデバイスに活用可能な導電性構造を作製することを目的とした。具体的には、フェムト秒レーザーを用いた金属イオンの光還元と PDMS の光重合の同時誘起により、金属と PDMS の複合構造を作製した。作製構造が導電性を有することを明らかにし、外力が加えられた際の作製複合構造の導電性の変化を活用した力学センシングが可能であることを実験的に示した。また、高繰返しフェムト秒レーザーを用いた改質による PDMS への局所的導電性付与に関する研究を行った。高繰返しフェムト秒レーザーパルスを PDMS に照射することで、PDMS を熱分解し、導電性 SiC 構造を生成できることを示した。3 章にて述べた研究にて作製した細線複合構造の抵抗率と比べると PDMS の改質により得られた構造の抵抗率は約 2 倍小さかった。細線複合構造の導電部は銀のみから構成されているわけではなく PDMS と銀の複合状態となっているために、銀を含有するにもかかわらず、細線複合構造は PDMS の改質により得られた構造より高い抵抗率を有したと考えられる。3 章および 4 章における構造作製においては、高い繰返し周波数を用いることが重要であったと考えられる。これは、高い繰返し周波数が以下の二つを誘起するためである。一つは、熱緩和が生じる前に後続のレーザーパルス照射がなされ、熱蓄積が生じると、光還元および光重合の他、PDMS の改質のための化学結合切断が促進されることである。もう一つは、ラジカルのライフタイムよりも短い時間間隔にてレーザーパルス照射がなされると、繰返しラジカルが生成され、光還元および光重合が促進されることである。

本研究により作製可能な、高い導電性と柔軟性あるいは弾性を兼ね備える金属とポリマ

一の複合構造は、フレキシブルセンサー等のフレキシブルデバイスに活用可能な導電性微細構造として利用できる。また、PDMS 表面に導電性構造を直接描画できることは、PDMS を用いた導電性フレキシブルデバイスの簡易な作製手法の実現に貢献する。さらに、本研究ではレーザを用いているため、複雑かつ任意の形状の導電性微細構造作製が可能である。

5.6 展望

本論文にて述べた手法の最適化実験を行うことがまず重要である。本論文では繰返し周波数を 63 MHz に固定し実験を行ったが、生成構造の寸法制御に向けては、繰返し周波数の選定による物理現象および化学反応の誘起の制御が重要だと考えられる。これは、繰返し周波数がラジカル生成の時間間隔およびレーザパルス照射時の活性酸素種の生成の阻害の程度に影響するためである。パルスピッカー等により変化させた複数条件での繰返し周波数にて PDMS と銀の複合構造の作製および PDMS の改質を行い、得られた構造の寸法を評価することは興味深い。繰返し周波数の増加は熱蓄積の促進およびラジカル生成の時間間隔の短縮に寄与する一方で、活性酸素種の生成の阻害にも寄与するため、繰返し周波数と生成構造の線幅の関係については実験的研究が一層重要となる。構造寸法の微小化について検討することも興味深い。フェムト秒レーザプロセッシングにおいては電子系から格子系へのエネルギー移動が始まるタイムスケールよりも前に加工を誘起できるため熱影響の少ない加工が可能だが、光還元および光重合はラジカル生成を起点としており、そのタイムスケールにおいては電子系から格子系へのエネルギー移動が生じ始めている。したがって、熱拡散、熱蓄積およびラジカルの拡散による構造寸法の増大が考えられる。ただし、フェムト秒レーザを用いた場合の熱拡散長はナノ秒レーザを用いた場合よりも数桁小さく、数百 nm 程度に熱拡散を抑制することが可能である。いずれにせよ構造寸法の増大の可能性がある中、回折限界を超える加工を行うにあたっては、熱影響がない条件での構造生成領域の縮小が重要であると考えられる。フェムト秒レーザプロセッシングでは多光子吸収が生じる領域は照射領域よりも小さいため回折限界を超える加工が可能である。さらに、多光子吸収が生じる領域内にて加工のための化学反応領域を限定できれば生成構造の寸法を小さくできる。光還元および光重合の反応領域の縮小には界面活性剤および重合抑制剤の利用が有効である。さらに、繰返し周波数の選定により、熱蓄積による光還元および光重

合、改質の促進が生じる範囲内で、温度上昇を最低限にとどめることが可能である。これらの工夫により、加工寸法を小さくし、回折限界を超える加工が潜在的には可能ではないかと考えられる。構造寸法に関する検討の他、生成構造の物性についてもさらに調べる必要がある。銀と PDMS の複合構造に関しては、複合構造内部の銀が一部酸化している可能性がある。作製複合構造の結晶状態を分析し、銀の酸化の有無について調べることは、より高い導電性を有する複合構造作製に向け有益である。また、本研究では金と比べ安価な銀を用いたが、酸化のしにくさの観点でいえば金を PDMS との複合構造の材料として用いることも検討する必要がある。PDMS の改質により得られる導電性構造に関しては、生成構造の抵抗値減少が今後の課題となる。生成構造を熔融させるパワー以上クラックおよびバンプを生成しないレーザーパワー以下の範囲で構造作製時とは異なるレーザーパワーにて暗色の構造をさらに改質しアニーリングすることでより抵抗値の小さい構造を作製できる可能性がある。ただし、PDMS に直接導電性構造を作製できるということは他手法とは代替が難しい利点だと考えられる。

3章にて述べた、フェムト秒レーザーを用いた金属イオンの光還元と PDMS の光重合の同時誘起による金属と PDMS の複合構造作製手法は、自立したフレキシブル導電性構造の作製に有用である。したがって、4章とは異なり複合構造のみを変形させることで、基板の変形とは独立の応答を誘起できる。さらに、複数の複合構造に対し異なる応答を誘起することも可能である。任意の形状の二次元あるいは三次元の複合構造を作製できることは、フレキシブルデバイスを構成する導電性構造の作製に活用できる。例えば、3章にて述べたように、金属と PDMS の細線複合構造は力学センサーとして活用できるため、細線複合構造を二次元的にフレキシブル基板上に配列して作製することで基板にかかる圧力の空間分布を測定できるセンシングデバイスを作製できる。ただし、3章にて述べた実験結果にて、構造へのエアブローの停止直後から初期の抵抗値に戻るまでに数秒かかっているため、ミリ秒以下の時間間隔にて繰返し力が印加されるセンシングには不向きであり、一定の力が印加された状態のモニタリング等に使用可能であると考えられる。こうした応用展開をする際には、AFM 等で作製複合構造の硬さ測定を行い、作製複合構造の柔軟性および外力印加に対する耐久性を調べておくことは重要である。自立した三次元構造を作製する際には、構造の自重による倒壊が懸念される。そのため、シラン化等のガラスの前処理により構造とガラスの接着性の向上が求められる可能性がある。また、作製複合構造の被覆部の電氣的絶縁性はフレキシブルデバイスの動作の安定性の向上に大いに活用で

きる。例えば、フレキシブルデバイスの配線に本研究にて作製した複合構造を用いれば、フレキシブルデバイスの屈曲に伴う配線同士の接触を防ぐことができ、所望の電気特性を保つことができる。これは、複合構造を用いた三次元電気回路作製においても有用である。

4章にて述べた、フェムト秒レーザを用いた改質により PDMS への局所的導電性付与という手法は、フレキシブルデバイスの基板あるいは支持体として用いる PDMS 表面あるいは内部に任意の形状の電気回路を作製できる技術として有用である。今後、PDMS 支持体内部に導電性構造を作製できれば、三次元的な導電性構造を有する PDMS を作製できる。基板あるいは支持体としての用途以外にも、PDMS は、高い光学的透明性、柔軟性、弾性、耐薬品性を有することから、例えばマイクロ流路にも用いられてきた。さらに、生体適合性を有することから、細胞シートといった、バイオ応用にも活用されている。上述の応用に活用する導電性微細構造作製も可能である。例えば、フェムト秒レーザパルス照射によりマイクロ流路を形作っている PDMS の一部分に導電性を付与できれば、電気回路を組み込んだマイクロ流路を作製できる。さらに、PDMS の改質により生成する SiC の特性を活用することで、トランジスタ等の半導体素子をマイクロ流路に作製できる可能性もある。バイオ応用に関しては、細胞シート表面への任意の形状の導電性構造作製により、所望の細胞への電気刺激が可能な細胞シートを容易に作製できる可能性もある。さらに、3章にて述べたとは異なり 4章にて述べた手法は、導電性構造に微量の白金触媒以外の貴金属を用いておらず人体に優しいと考えられるため、生体応用に適した手法である可能性がある。

謝辞

本研究は、慶應義塾大学大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻において、2018年度末まで慶應義塾大学理工学部准教授 寺川 光洋 博士の御指導のもとに行われたものである。本研究を行うにあたり、多大なる御指導、御鞭撻を賜りました 寺川 光洋 博士に深く感謝の意を表します。

本論文の完成にあたり、多くの御指導と御助言を頂きました慶應義塾大学理工学部教授 齋木 敏治 博士、同准教授 木下 岳司 博士、同准教授 柿沼 康弘 博士に心より感謝申し上げます。

Prof. Dr. Nikolay Nedyalkov (ブルガリア科学アカデミー)、小幡 孝太郎 博士 (理化学研究所)、杉岡 幸次 博士 (理化学研究所) には本研究に関して数々の御助言を頂き、またお力添えしてくださりました。厚く御礼申し上げます。

慶應義塾大学理工学部寺川研究室の諸兄、諸氏には公私にわたり多々御配慮を頂きました。特に、研究に対する心構えや姿勢等、多大な御指導と御助言を頂きました 角井 泰之 博士 (防衛医科大学校) には感謝の念が絶えません。厚く御礼申し上げます。また、常日頃より数え切れないほどの御協力を頂きました 町田 茉南 氏、片山 暁人 氏、林 秀一郎 氏に厚く御礼申し上げます。研究室の同輩であり、互いに切磋琢磨して研究に励んできた阿久津 佑介 (現 株式会社東芝)、有安 和優 氏 (現 株式会社日立製作所)、矢田 周平 氏 (現 株式会社野村総合研究所) に深く感謝致します。また、研究室の全ての諸兄、諸氏に心より感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、博士課程に特別研究員 (DC1) として研究生活を財政面で支えて頂きました独立行政法人日本学術振興会、修士課程に奨学金を頂きました独立行政法人日本学生支援機構および慶應義塾大学に厚く御礼申し上げます。また、国際会議発表のための渡航費用を御支援頂きました慶應義塾先端科学技術研究センター (KLL) に厚く御礼申し上げます。

最後に、大学院後期博士課程への進学に御理解頂き、絶え間ない御支援と御協力を賜りました家族に深く感謝致します。

著者論文目録

1. 原著論文

1.1 本研究に関連する論文

1. Yasutaka Nakajima, Kotaro Obata, Manan Machida, Arndt Hohnholz, Jürgen Koch, Oliver Suttman, Mitsuhiro Terakawa, "Femtosecond-laser-based fabrication of metal/PDMS composite microstructures for mechanical force sensing," *Optical Materials Express*, Vol.7, No.11, pp.4203-4213 (2017).
2. Yasutaka Nakajima, Shuichiro Hayashi, Akito Takayama, Nikolay N. Nedyalkov, Mitsuhiro Terakawa, "Femtosecond laser-induced modification of PDMS to electrically conductive silicon carbide," *Nanomaterials*, Vol. 8, No. 7, pp. 558/1-9 (2018).

1.2 その他の論文

1. Yasutaka Nakajima, Nikolay N. Nedyalkov, Akihiro Takami, Mitsuhiro Terakawa, "Formation of periodic metal nanowire grating on silica substrate by femtosecond laser irradiation," *Applied Physics A*, Vol. 119, No. 4, pp. 1215-1221 (2015).
2. Mitsuhiro Terakawa, Maria Leilani Torres-Mapa, Akihiro Takami, Dag Heinemann, Nikolay N. Nedyalkov, Yasutaka Nakajima, Anton Hördt, Tammo Ripken, Alexander Heisterkamp, "Femtosecond laser direct writing of metal microstructure in a stretchable poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) hydrogel," *Optics Letter*, Vol. 41, No. 7, pp. 1392-1395 (2016).
3. Nikolay N. Nedyalkov, Yasutaka Nakajima, Akihiro Takami, Mihaela Koleva, Daniela Karashanova, Mitsuhiro Terakawa, "Laser induced morphological and optical properties changes in Au doped aluminum oxide and silicon oxide thin films," *Optics and Laser Technology*, Vol. 79, pp. 179-187 (2016).
4. Nikolay N. Nedyalkov, Yasutaka Nakajima, Mitsuhiro Terakawa, "Magnetic nanoparticle composed nanowires fabricated by ultrashort laser ablation in air," *Applied Physics Letter*, Vol. 108, No. 4, pp. 043107/1-4 (2016).
5. Nikolay N. Nedyalkov, Mihaela Koleva, Rosen Nikov, Petar A. Atanasov, Yasutaka Nakajima, Akihiro Takami, Akimichi Shibata, Mitsuhiro Terakawa, "Laser

- nanostructuring of ZnO thin films," *Applied Surface Science*, Vol. 374, pp. 172-176 (2016).
6. Yasutaka Nakajima, Nikolay N. Nedyalkov, Akihiro Takami, Mitsuhiro Terakawa, "Fabrication of isolated platinum nanowire gratings and nanoparticles on silica substrate by femtosecond laser irradiation," *Applied Surface Science*, Vol. 394, pp. 108-114 (2017).
 7. Akihiro Takami, Yasutaka Nakajima, Mitsuhiro Terakawa, "Formation of gold grating structures on fused silica substrates by femtosecond laser irradiation," *Journal of Applied Physics*, Vol. 121, No. 17, pp. 173103/1-5 (2017).
 8. Akihiro Takami, Yasutaka Nakajima, Nikolay N. Nedyalkov, Mitsuhiro Terakawa, "The influence of the thermal diffusivity of the substrates on fabrication of metal nanostructures by femtosecond laser irradiation," *Applied Physics A*, Vol. 123, No. 2, pp. 126/1-9 (2017).
 9. Oliver Suttman, Kotaro Obata, Yasutaka Nakajima, Arndt Hohnholz, Jürgen Koch, Mitsuhiro Terakawa, Ludger Overmeyer, "UV laser photo-polymerization of elastic 2D/3D structures using photo-curable PDMS (polydimethylsiloxane)," *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, Vol. 12, No. 2, pp. 153-158 (2017).
 10. Nikolay N. Nedyalkov, Rosen Nikov, Anna Og Dikovska, Genoveva B. Atanasova, Yasutaka Nakajima, Mitsuhiro Terakawa, "Gold nanostructures deposition by laser ablation in air using nano- and femtosecond laser pulses," *Applied Physics A*, Vol. 123, No. 5, pp. 306/1-11 (2017).
 11. Nikolay N. Nedyalkov, Mihaela Koleva, Nadya Stankova, Rosen Nikov, Mitsuhiro Terakawa, Yasutaka Nakajima, Lyubomir Aleksandrov, Reni Iordanova, "Laser-assisted fabrication of gold nanoparticle-composed structures embedded in borosilicate glass," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Vol. 8, pp. 2454-2463 (2017).
 12. Manan Machida, Yasutaka Nakajima, Maria Leilani Torres-Mapa, Dag Heinemann, Alexander Heisterkamp, Mitsuhiro Terakawa, "Shrinkable silver diffraction grating fabricated inside a hydrogel using 522-nm femtosecond laser," *Scientific Reports*, Vol. 8, No. 187, pp. 1-8 (2018).

2. 総説論文

1. 寺川光洋, 町田菜南, 中島康貴, "フェムト秒レーザーによるソフトマテリアル・金属複合微細構造の作製," *レーザー研究*, 第46巻, 第5号, pp. 272-276, 2018年5月.

3. 国際会議

1. Yasutaka Nakajima, Hisashi Shimizu, Takuya Shinohara, Mitsuhiro Terakawa, “Periodic nanostructure formation on platinum thin film by femtosecond laser irradiation,” International Workshop on the Fabrication and Application of Microstructured Optical Devices, P8, Yokohama, Japan (February 2014).
2. Yasutaka Nakajima, Hisashi Shimizu, Takuya Shinohara, Mitsuhiro Terakawa, “Formation of periodic nanowire array by femtosecond laser irradiation,” The First Smart Laser Processing Conference (SLPC 2014), SLPC4p-11, Yokohama, Japan (April 2014).
3. Yasutaka Nakajima, Hisashi Shimizu, Takuya Shinohara, Mitsuhiro Terakawa, “Fabrication of periodic nanowire gratings and dotted structures on a silica substrate by femtosecond laser irradiation,” SPIE Photonics West 2015, 9350-1, San Francisco, USA (February 2015).
4. Taira Enami, Shuhei Yada, Yasutaka Nakajima, Mitsuhiro Terakawa, “Experimental study on early stage of LIPSS formation on SiC by using double pulses of femtosecond laser,” SPIE Photonics West 2015, 9350-54, San Francisco, USA (February 2015).
5. Akihiro Takami, Yasutaka Nakajima, Nikolay N. Nedyalkov, Mitsuhiro Terakawa, “Nanowire grating formation on different substrates by femtosecond laser irradiation,” The 2015 European Materials Research Society Spring Meeting, CC.P23, Lille, France (May 2015).
6. N. Nedyalkov, M. Koleva, R. Nikov, P. Atanasov, Y. Nakajima, M. Terakawa, “Laser nanostructuring of ZnO thin films,” The 2015 European Materials Research Society Spring Meeting, CC.P29, Lille, France (May 2015).
7. Yasutaka Nakajima, Nikolay Nedyalkov, Akihiro Takami, Mitsuhiro Terakawa, “High-throughput fabrication of nanowire-gratings on substrate by femtosecond laser irradiation,” Collaborative Conference on 3D and Materials Research 2015, Busan, Korea (June 2015).
(招待講演)
8. M. Terakawa, Y. Nakajima, A. Takami, S. Yada, A. Shibata, N. Nedyalkov, “Ultrafast laser-induced scattered far-field for fabrication of nanostructures,” 17th International Conference on Transparent Optical Networks ICTON, Budapest, Hungary (September 2015). (招待講演)
9. Yasutaka Nakajima, Nikolay Nedyalkov, Akihiro Takami, Mitsuhiro Terakawa, “Structure evolution of metal nanowire gratings to nanodots by femtosecond laser irradiation,” The

Second Smart Laser Processing Conference 2016, Yokohama, Japan (May 2016).

10. Yasutaka Nakajima, Nikolay Nedyalkov, Akihiro Takami, Mitsuhiro Terakawa, “Fabrication of metal nanowire gratings and their structural evolution by femtosecond laser irradiation,” Materials Science and Biophysics Seminar, Boston, USA (November 2016).
11. Manan Machida, Maria Leilani Torres-Mapa, Yasutaka Nakajima, Dag Heinemann, Toshihiko Uemura, Alexander Heisterkamp, Mitsuhiro Terakawa, “Fabrication of silver periodic microstructure in hydrogel by femtosecond laser direct writing,” SPIE Photonics West 2017, 10094-3, San Francisco, USA (January 2017).
12. Yasutaka Nakajima, Mitsuhiro Terakawa, “Fabrication of PDMS/silver composite micro line structures by using 522 nm femtosecond laser,” CIAiS International Symposium 2017, Tokyo, Japan (February 2017).
13. Yasutaka Nakajima, Kotaro Obata, Manan Machida, Jürgen Koch, Oliver Suttman, Mitsuhiro Terakawa, “Fabrication of silver/PDMS composite microstructures by using femtosecond laser,” The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM 2017), A035, Toyama, Japan (June 2017).
14. Oliver Suttman, Kotaro Obata, Yasutaka Nakajima, Arndt Hohnholz, Jürgen Koch, Mitsuhiro Terakawa, Ludger Overmeyer, “UV laser photo-polymerization of elastic 2D/3D structures using photo-curable PDMS (polydimethylsiloxane),” The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM 2017), A087, Toyama, Japan (June 2017).
15. Yasutaka Nakajima, Kotaro Obata, Manan Machida, Arndt Hohnholz, Jürgen Koch, Oliver Suttman, Mitsuhiro Terakawa, “PDMS/metal composite nanowire fabrication by femtosecond laser direct writing,” International Conference on Laser Ablation 2017 (COLA 2017), Marseille, France (September 2017).
16. Manan Machida, Yasutaka Nakajima, Toshihiko Uemura, Maria Leilani Torres-Mapa, Kotaro Obata, Oliver Suttman, Alexander Heisterkamp, Dag Heinemann, Mitsuhiro Terakawa, “Laser direct writing of silver microstructure in hydrogel by using 522-nm femtosecond laser,” International Conference on Laser Ablation 2017 (COLA 2017), 52, Marseille, France (September 2017).
17. A. Hohnholz, K. Obata, Y. Nakajima, J. Koch, M. Terakawa, O. Suttman, and L. Overmeyer, “Hybrid UV laser direct writing of UV curable PDMS thin film using aerosol jet printing,” International Conference on Laser Ablation 2017 (COLA 2017), 56, Marseille, France (September 2017).
18. Manan Machida, Yasutaka Nakajima, Toshihiko Uemura, Maria Leilani Torres-Mapa, Dag

Heinemann, Alexander Heisterkamp, Mitsuhiro Terakawa, “Elastic diffraction grating in a hydrogel fabricated by femtosecond-laser-photoreduction,” SPIE Photonics West 2018, 10522-3, San Francisco, USA (January and February 2018).

19. Akito Katayama, Yasutaka Nakajima, Oliver Suttman, Mitsuhiro Terakawa, “Femtosecond laser direct writing of PDMS/metal composite microstructure under different metal ion concentrations,” The 19th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM 2018), Tue-5-OR9, Edinburgh, UK (June 2018).

4. 国内会議

1. 中島康貴, 清水久史, 篠原拓也, 寺川光洋, “レーザー誘起表面微細周期構造を利用した白金ナノワイヤアレーの作製,” 第14回レーザー学会東京支部研究会, 東京, 2014年3月.
2. 中島康貴, 寺川光洋, “金属薄膜へのフェムト秒レーザー照射によるドット構造の作製,” 第81回レーザー加工学会講演会, 大阪, 2014年5月.
3. 中島康貴, 寺川光洋, “フェムト秒レーザー照射による低空間周波数ナノワイヤ構造の作製,” レーザー学会学術講演会第35回年次大会, 東京, 2015年1月.
4. Nikolay N. Nedyalkov, Manan Machida, Yasutaka Nakajima, Akihiro Takami, Mitsuhiro Terakawa, “Laser-induced optical properties changes in gold doped materials,” 第76回応用物理学会秋季学術講演会 JSAP-OSA Joint Symposia, 愛知, 2015年9月.
5. 町田茉南, 中島康貴, 高見明裕, Nikolay N. Nedyalkov, 寺川光洋, “フェムト秒レーザー照射による基板上への銀ナノ粒子生成,” 第16回レーザー学会東京支部研究会, 東京, 2016年3月.
6. 町田茉南, Maria Leilani Torres-Mapa, Dag Heinemann, 中島康貴, 植村俊彦, Alexander Heisterkamp, 寺川光洋, “金属イオンの二光子還元によるハイドロゲル内部への銀マイクロ構造作製,” レーザー学会学術講演会第37回年次大会, 徳島大学常三島キャンパス, 徳島, 2017年1月.
7. 植村俊彦, 町田茉南, 中島康貴, 寺川光洋, “フェムト秒レーザー還元法により作製した銀マイクロ構造の形状変化,” 第17回レーザー学会東京支部研究会, P-32, 東海大学高輪キャンパス, 東京, 2017年3月.
8. 中島 康貴, 町田 茉南, 小幡 孝太郎, Jürgen Koch, Oliver Suttman, 寺川 光洋,

“フェムト秒レーザー照射による光重合と光還元による PDMS/金属複合微細構造の作製,” 電気学会 光・量子デバイス研究会, 伊勢, 2017年3月.

9. 町田 茉南, 中島 康貴, Maria Leilani Torres-Mapa, Dag Heinemann, Alexander Heisterkamp, 寺川光洋, “二光子還元によるハイドロゲル内部への金属構造作製とその可変光学特性,” 第 88 回レーザー加工学会講演会, 大阪, 2017年10月.
10. 植村俊彦, 町田 茉南, 中島 康貴, 寺川光洋, “フェムト秒レーザー照射によるハイドロゲル内部への導電性構造の作製,” 第 88 回レーザー加工学会講演会, 大阪, 2017年10月.
11. 中島 康貴, 小幡孝太郎, 町田 茉南, Jürgen Koch, Oliver Suttman, 寺川光洋, “フェムト秒レーザー照射により作製した銀/PDMS 複合微細構造を活用した力学センシング,” レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会, 京都, 2018年1月.
12. 中島 康貴, 町田 茉南, 寺川光洋, “多光子還元と重合によるソフトマテリアルと金属の複合微細構造作製,” レーザー学会第 518 回研究会, 広島, 2018年3月.
13. 片山 暁人, 中島 康貴, 寺川光洋, “フェムト秒レーザーを用いた PDMS と銀の複合微細構造作製における銀による光重合への効果,” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2018年3月.

5. 受賞

1. Yasutaka Nakajima, Mitsuhiro Terakawa, “Fabrication of periodic nanowire gratings and dotted structures on a silica substrate by femtosecond laser irradiation,” SPIE Photonics West 2015, San Francisco, USA (February 2015). Best Presentation Award (Oral presentation).
2. Yasutaka Nakajima, K. Obata, M. Machida, A. Hohnholz, J. Koch, O. Suttman, M. Terakawa, “Fabrication of silver/PDMS composite microstructures by using femtosecond laser,” The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM 2017), Toyama, Japan (June 2017). Outstanding Student Paper Award.