

## 3次元マイクロ・ナノ光造形による機能構造体の開発 Development of Functional Devices Using Three-Dimensional Micro/Nano Stereolithography

丸尾 昭二  
Shoji MARUO

横浜国立大学大学院工学研究院 システム統合工学専攻 教授  
Professor, Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Japan

### Abstract

Recently micro/nano stereolithography techniques have been widely applied to many application fields including photonics, MEMS and lab-on-a-chip. In particular, two-photon microstereolithography using a femtosecond pulsed laser has attracted much attention due to its ability to provide both 100 nm resolution and wide varieties of materials. In this paper, recent progress of two-photon microstereolithography is briefly reviewed. As one of promising applications, functional lab-on-a-chip devices driven by a laser beam are demonstrated. Three-dimensional (3-D) molding process for the production of ceramic microdevices such as microchannels, scaffolds and energy harvesters is also demonstrated. The combination of microstereolithography and ceramic molding process will open a new way to produce 3-D functional ceramic microstructures.

### 1. はじめに ～モデル試作から機能部品の製造へ～

現在、3次元CAD (Computer-Aided Design) モデルから、立体モデルを自在に造形できる3Dプリンティングが注目を集めている。なかでも、光造形法は、1981年に小玉秀男氏(当時、名古屋市工業研究所に所属)によって発表された日本発の技術であり、3Dプリンターの原点とも言える技術である<sup>1)</sup>。光造形法の大きな特徴は、光硬化性樹脂を材料に用いるため透明な3Dモデルを作製できることである。このため、エンジンプロックや配管の流体可視化用モデルの作製など工業製品の試作に幅広く活用されてきた。また、光造形法は3Dプリンターの中でも最も加工分解能が高く、高精細なモデルを作製できるという特徴がある。そこで現在では、フィギュアやジュエリーなどの高精細な3次元モデルの製造技術としても活用されている。また、歯科医療においてインプラントなどの作製にも広く利用されている。

この光造形法の加工分解能・加工精度をさらに向上し、マイクロ・ナノスケールの加工分解能をもつ造形技術の研究開発も盛んに進められている。黎明期である90年代初めには、機械工学を専門とする日本の研究者らが、光造形法の加工自由度の高さに着目し、光造形法の加工分解能をミクロンオーダーまで向上させて、立体的なマイクロマシンを作製しようという試みが始められた。特に、生田らは、従来の光造形法と同様に、光硬化性樹脂の薄層を積層させて3次元構造を形成する手法を用いて、光硬化性樹脂の硬化特性を改良することで、世界で初めて面内5 $\mu\text{m}$ 、奥行き3 $\mu\text{m}$ という高い加工分解能を実証した<sup>2)</sup>。そして、マイクロ光造形法を用いることで、リソグラフィーを基礎とする微細加工では作製が困難な複雑な3次元形状やハイアスペクト比構造を造形できることを実証した。しかしながら、この方法では、規制液面法と呼ばれる積層造形法を採用していたため、紫外光が照射されるガラス窓に、硬化した光硬化性樹脂が接着してしまうなどの影響によって、歩留まりが低いという課題があっ

た。また、紫外光によって光硬化性樹脂を硬化させるため、硬化反応の感度が極めて高く、微細な造形を安定に行うことが困難であり、広く活用されるまでには至らなかった。

一方、1997年に、従来の紫外光を用いたマイクロ光造形法ではなく、フェムト秒パルスレーザーによる2光子重合反応を用いる「2光子マイクロ光造形法<sup>2,3)</sup>」(以下、2光子造形法)と呼ばれる手法が提案・実証された<sup>3)</sup>。この2光子造形法を用いれば、光の回折限界を超えた約0.1 $\mu\text{m}$ の加工線幅で複雑な3次元モデルを再現性よく作製することができる<sup>4)</sup>。また、最近では、光硬化性樹脂を硬化させるフェムト秒パルスレーザー光と同時に、硬化反応を阻害する別のレーザー光を同時に照射することで、硬化領域をさらに微小化し、0.1 $\mu\text{m}$ 以下の3次元ナノ加工を可能とする新技術の開発が進められている。ごく最近報告された例では、9nmの加工線幅も実証されており、高分解能化が急速に加速している<sup>5,6)</sup>。

このため、2光子造形法は単なる3次元高精細モデルの作製だけでなく、ナノ・マイクロ領域の産業応用も検討されている。例えば、光通信分野では、フォトニック結晶と呼ばれる微細で複雑な格子構造や、光ファイバーを接続する3次元コネクタの作製などに応用されている<sup>7,8)</sup>。機械工学分野では、特異な機械特性を示す複雑な機械部品が作製されている<sup>9,10)</sup>。また、我々は、化学分析装置や細胞解析装置を手のひらサイズに小型化したラボオンチップへの応用を目指して研究開発を行っている。これまでに、光駆動型のマイクロポンプやマイクロミキサー、マイクロピンセットなど高機能マイクロ流体デバイスを開発している<sup>11-13)</sup>。

このように2光子造形法の応用研究が活発に行われているが、これらの研究では、材料である光硬化性樹脂そのものを3次元マイクロ・ナノ構造体に加工することで機能デバイスを作製している例がほとんどであった。そこで、最近では、光硬化性樹脂の特性を改良して、3次元構造体に新しい機能を付与する研究が活発化している。例えば、磁気ナノ微粒子やカーボンナノチューブなどのナノ材料を混合したハイブリッド樹脂が開発されている<sup>14,15)</sup>。また、pHに応じて膨潤するゲル材料<sup>16)</sup>を用いたマイクロバルブや、色素を混合した生体高分子<sup>17)</sup>を用いたドラッグデリバリーデバイスなども試作されている。

さらに、2光子造形法で作製した樹脂構造体に後処

理を加えることで、機能を付与する研究も行われている。例えば、我々は、熱処理によって樹脂を炭化させて、アモルファスカーボンからなる3次元構造体を形成できる樹脂材料を開発している<sup>18)</sup>。また、作製した3次元樹脂構造体に無電解めっきを施して樹脂構造体を金属化し、立体的なマイクロエレクトロニクスデバイス<sup>19)</sup>や、高効率な光駆動マイクロマシンなどが開発されている<sup>20,21)</sup>。

また、我々は、光硬化性樹脂材料に限定されることなく、多種多様な材料を用いて3次元機能構造体を作製する方法として、マイクロ光造形法を用いた3次元鋳型技術を開発している<sup>22)</sup>。この鋳型技術では、マイクロ光造形によって作製した3次元樹脂鋳型に、セラミックス微粒子からなる高濃度の懸濁液(セラミックス・スラリー)を注入し、乾燥後に樹脂鋳型を焼失して、セラミックス構造体を形成する。したがって、母型の材料である光硬化性樹脂に制限されることなく、様々な材料を用いて最終製品であるセラミックス構造体を形成できる。これまでに、紫外レーザーを用いたマイクロ光造形法および2光子造形法を用いて樹脂鋳型を作製し、シリカ製の3次元流体回路の作製に成功している<sup>23,24)</sup>。また、バイオセラミックスを用いた医療用足場<sup>25)</sup>や、圧電セラミックスを用いた振動発電素子などを作製している<sup>26)</sup>。

上記のように2光子造形法は、単なる3次元マイクロ・ナノ構造体の作製にとどまらず、適用材料の拡張や後処理技術との融合によって実用的なマイクロ・ナノデバイスの製造技術として発展しようとしている。以下では、2光子造形法の原理と特徴について述べ、加工分解能や加工速度の向上など最近の造形技術の進展について簡潔に紹介する。次に、2光子造形の応用研究の例として、我々が開発している高機能なラボオンチップの開発について述べる。また、マイクロ光造形法で作製した3次元樹脂鋳型を用いて、多種多様なセラミックス材料からなる機能デバイスを創製する鋳型技術についても詳しく紹介する。最後に、我々が現在取り組んでいる研究プロジェクトである内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)の革新的設計生産技術「超3D造形技術プラットフォームの開発と高付加価値製品の創出」に関して紹介する。

## 2. 2光子マイクロ光造形法の原理と特徴

図1に、2光子造形法の原理を示す。この方法で

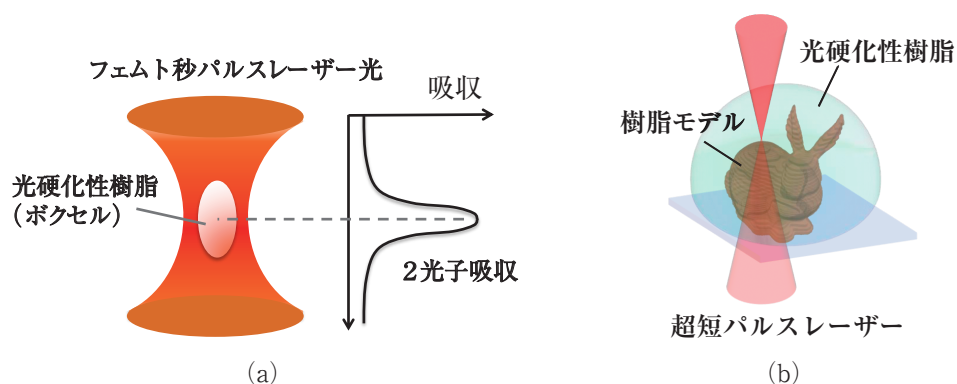


図1 2光子マイクロ光造形法の原理

(a) 集光レーザーによる樹脂の硬化 (b) レーザー走査による樹脂中での3次元造形

Fig. 1 Fabrication principle of two-photon microstereolithography

(a) Solidification of photopolymer using a focused laser beam (b) 3D fabrication of a polymeric model

は、従来法で用いられる紫外光による1光子吸収ではなく、紫外光の2倍の波長を持つ近赤外フェムト秒パルスレーザー光による2光子吸収によって樹脂を硬化させる。硬化形状は、2光子吸収の発生確率が光強度の2乗に比例するという特性から、光軸方向に長軸を持つ楕円体（ボクセルと呼ぶ）となり、その大きさは集光スポットよりも小さくなる（図1(a)）<sup>4,5)</sup>。したがって、レーザー光を樹脂の内部で3次元走査することにより、光の回折限界を超える加工分解能で3次元微小構造体を作製できる（図1(b)）。

図2は、我々が2光子造形法を用いて作製した3次元マイクロ造形物の例である。図2(a)のワイヤーフレームモデルは、光硬化性樹脂の内部で集光スポットを3次元的に走査して作製した。このように2光子

造形では、集光スポット内の微小領域のみで光硬化性樹脂が硬化するため、従来の積層造形とは全く異なり、あらゆる方向に造形物を造形できる。まさに、究極の3次元レーザー描画技術と言える。

また、2光子造形では、従来法のように光硬化性樹脂をタンク等に貯蔵する必要がなく、所望の箇所に必要最少量の樹脂液滴を滴下して、3次元造形を行うことができる。よって、例えば、光ファイバーの先端や毛髪の上、さらにはマイクロ流路の内部など、さまざまな場所に3次元マイクロ構造体を付加加工できる。例えば、我々は、図2(b)に示したように毛髪の上に微細なウサギモデルを作製できることを実証している。

さらに、2光子造形法を用いると、光硬化性樹脂の

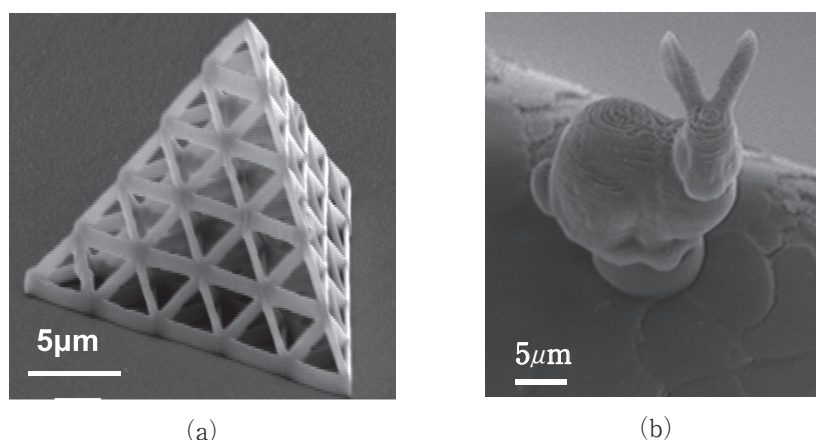


図2 3次元構造体の造形例 (a) フレームモデル (b) 毛髪上に作製したウサギモデル

Fig. 2 Fabrication of 3D microstructures (a) Frame model (b) Bunny model fabricated on a human hair

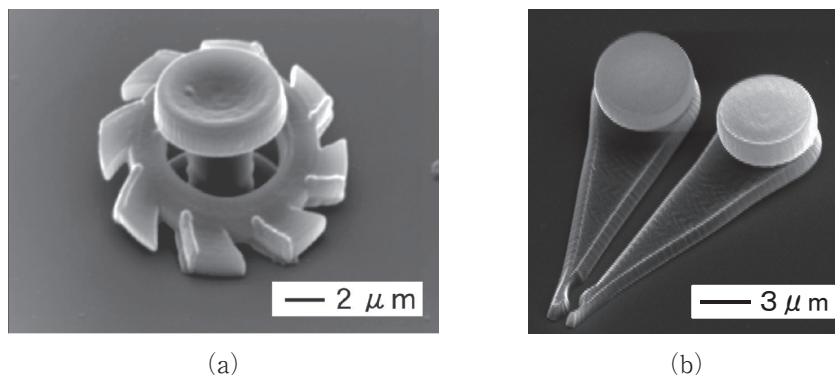


図3 マイクロ可動部品の造形例 (a) マイクロタービン (b) マイクロピンセット  
Fig. 3 Fabrication of movable microparts (a) Microturbine (b) Microtweezers

内部でレーザー光を走査するだけで、シャフトと一体化した微小な可動部品を持つマイクロマシンも一括作製できる<sup>27)</sup>。図3は、ガラス基板上に一括作製したマイクロギアとマイクロナビュレータの例である。従来の光造形法では、可動部品を造形するためにサポートと呼ばれる支持構造が不可欠であった。また、リソグラフィーを基礎とするマイクロマシン作製法でも犠牲層と呼ばれる支持構造が必要であった。一方、2光子造形では、光硬化性樹脂中でレーザー光を3次元的に自在に走査するだけで、任意の3次元形状をもつ可動部品を指示構造なしでダイレクトに造形できる。

現在、この2光子造形法を用いた市販の3次元マイクロ光造形装置がドイツのNanoscribe社から販売されている<sup>28)</sup>。2光子造形に適したフォトリジスト材料も提供されており、フォトンクス、バイオ、メカニクスなど幅広い応用に活用できる装置である。したがって、光学や材料の専門知識を持たない医療・バイオ系など幅広い研究者・技術者が活用できる超高精細な3Dプリンターとして世界的に利用者が拡大しつつある。今後、ますます2光子造形のユーザーが増え、さまざまな応用研究が加速すると予想される。

また、2光子造形法の加工分解能および加工速度の向上に関する研究が世界中で活発に行われている。なかでも、加工分解能と加工速度の向上が大きく進展している。面内および奥行き方向の加工分解能の評価では、図1(a)に示したボクセルと呼ばれる硬化単位形状を計測する方法や、基板上に細線を描画し、その線幅を評価する方法などが用いられている。河田らは、世界に先駆けて120 nmの加工線幅を実証し、2光子造形法の有用性が世界に広く知られるようになった<sup>4)</sup>。その後も加工分解能の向上に関しては、多くの

研究が行われている。例えば、フェムト秒レーザーの波長を短波長化することで、加工線幅を微細化する試みが行われた。例えば、Haskeらは、波長520 nmのレーザーを用いることで、60 nmの加工線幅を実証している<sup>29)</sup>。

最近では、樹脂を硬化させるレーザー光に加えて、硬化反応を阻害するレーザー光を同時に照射することで、樹脂が硬化する領域を制限し、加工分解能を向上させるナノ光造形法が複数提案されている<sup>5,6)</sup>。これらの方式では、硬化用レーザーの集光スポットの周囲に、ドーナツリング状の強度分布を持つ硬化阻害用レーザーを重ねて照射することで、ボクセルサイズをより小さくしている。例えば、Wegenerらの研究グループは、蛍光顕微鏡の3次元分解能を数10 nmまで向上させるSTED (Stimulated Emission Depletion) 法を用いた造形法を開発し、65 nmの加工線幅を実証している<sup>30)</sup>。また、Fourkasらの研究グループは、特殊な色素を光重合開始剤に用いることで、樹脂を硬化させるフェムト秒パルスレーザーと同波長の連続光で光重合反応を阻害できることを実証し、奥行き方向に40 nmの加工線幅を実証している<sup>31)</sup>。さらに、Guらの研究グループは、紫外光の阻害レーザー光を用いる手法を開発し、9 nmの加工線幅を実証した<sup>6)</sup>。今後、サブ10 nmの加工線幅の再現性が向上されれば、リソグラフィーの代替技術としても活用が期待できる。さらに、2次元的な描画だけではなく、3次元マイクロ・ナノ構造体を自在に作製できるようになれば、ナノフォトンクスやメタマテリアルと呼ばれる新しい3次元マイクロ・ナノデバイスの製造技術として利用も期待される。



### 3. 2光子造形法を用いた 光制御ラボオンチップの開発

現在、2光子造形法の普及に伴って、さまざまな分野において応用研究が活発に行われている。主な応用例としては、フォトニック結晶<sup>7)</sup>や3次元光導波路<sup>8)</sup>などのフォトニクス応用や、医療用スキャフォールド<sup>32)</sup>、微細で複雑なワイヤーフレーム形状を有する超軽量機械部品への応用<sup>9,10)</sup>などが挙げられる。

一方、我々は、独自の高性能ラボオンチップの研究開発を進めている。ラボオンチップとは、ガラスやプラスチックの微小な流体回路を用いて、化学反応や細胞分析を行うマイクロ化学分析チップである。分析装置をマイクロ化することで、試薬や試料の低減、分析速度の向上などが期待できる。しかしながら、一般的なラボオンチップは、流路や反応部だけが微小化された単純な流体回路が用いられていることが多く、ポンプやバルブなどの流体制御素子は外付けである。このため、試料や試薬の微量化に限界があり、微小なポン

プやバルブを内蔵した高性能かつ廉価なラボオンチップの実現が期待されている。

そこで我々は、2光子造形法によって、マイクロ流体回路の内部に、マイクロポンプやマイクロピンセットを内蔵させて、これらを光ピンセットを用いて遠隔駆動する「光制御ラボオンチップ (図4(a))」を提案・開発している<sup>33,34)</sup>。

図4(b)、(c)に、我々が開発したマイクロポンプの例を示す。図4(b)は、2つのロータを噛み合わせて液体を輸送するローブ型ポンプであり、レーザー光を時間分解して、2つのロータに交互に照射させて、同時に回転させている<sup>11)</sup>。また、図4(c)は、2枚のらせん状ブレードを持つダブルスパイラルロータを用いた粘性型マイクロポンプである。このロータは、レーザー光を集光させるだけで回転するため、従来のようにガルバノスキャナを用いてレーザーを回転させる必要がない。よって、マイクロポンプの駆動システムの小型化、低コスト化が可能となる。将来は細胞などの生体試料を搬送するセルソータなどへの応用が期待できる。

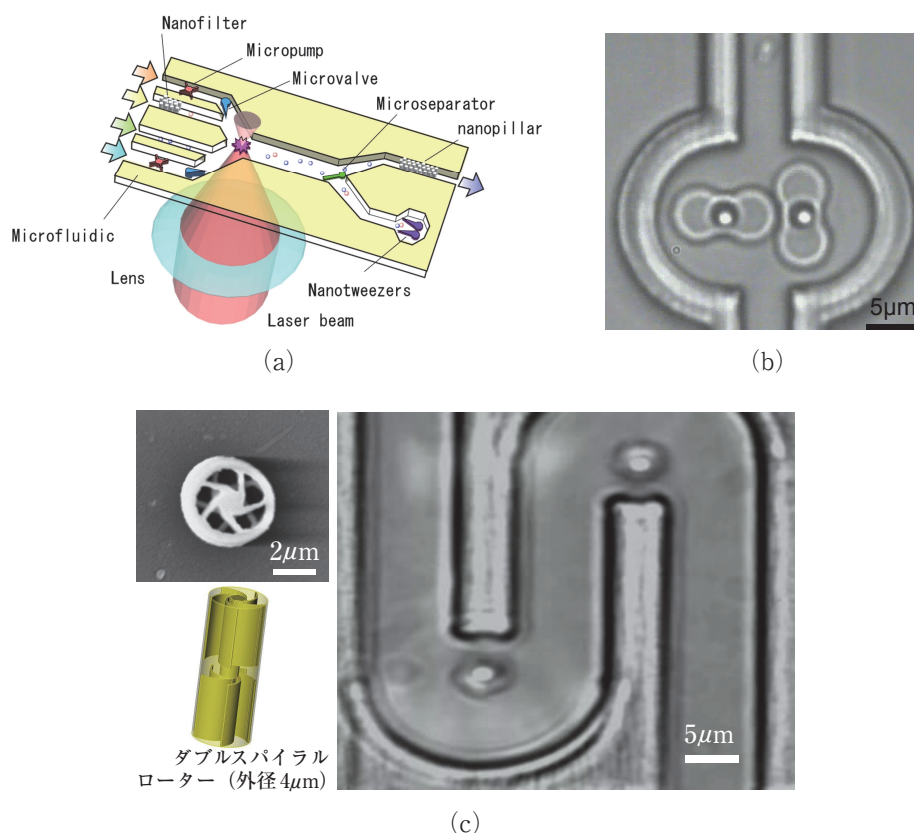


図4 光制御ラボオンチップの開発例

(a) 概念図 (b) ローブ型マイクロポンプ (c) 粘性型マイクロポンプ

Fig. 4 Development of optically controlled lab-on-a-chip

(a) Concept (b) Lobed micropump (c) Viscous micropump

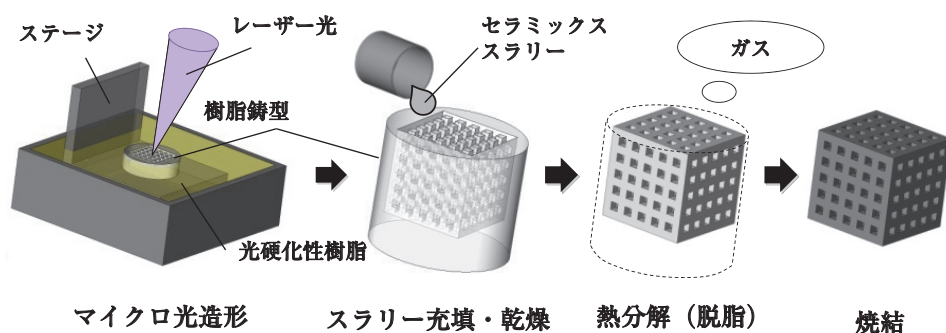


図5 マイクロ光造形と鋳型技術を用いた3次元セラミックス構造体の作製工程

Fig. 5 Fabrication process of 3D ceramics microstructures by the combination of microstereolithography and molding process

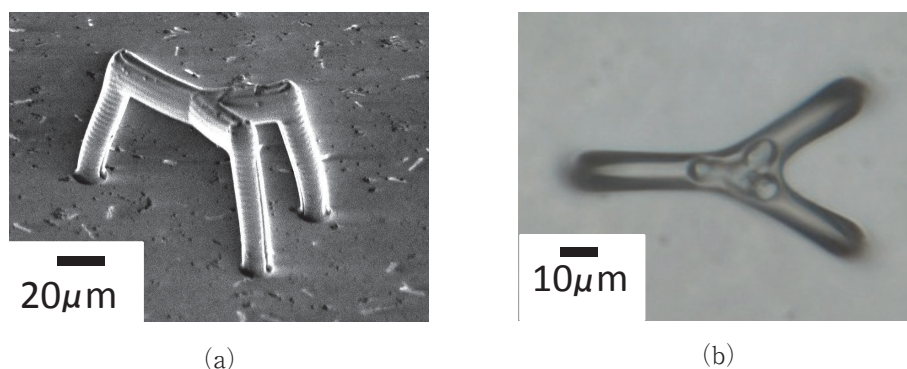


図6 シリカ微粒子スラリーを用いた透明なマイクロ流体回路の作製

(a) 樹脂鋳型 (b) シリカ製マイクロ流体回路

Fig. 6 Fabrication of a transparent microchannel using silica slurry

(a) Polymeric mold (b) Silica microchannel

#### 4. セラミックススラリーを用いた鋳型技術による機能構造体の作製

これまで紹介した研究例では、最終的な機能構造体の材料として、光硬化性樹脂あるいは後処理を行った樹脂材料が用いられていた。このため、機能構造体の物性が原材料である光硬化性樹脂の物性に制限されるという本質的な課題がある。そこで、我々は、光硬化性樹脂に限定されることなく、さまざまなセラミックス材料を用いて3次元微小構造体を作製できる鋳型技術の開発に取り組んでいる<sup>22)</sup>。本手法では、図5に示すように、2光子造形あるいは従来の紫外レーザーを用いたマイクロ光造形法を用いて樹脂鋳型を作製し、セラミックス微粒子からなる高濃度スラリーを型に注入し、これを乾燥する。そして、樹脂鋳型を熱分解によって除去した後、焼結することで、鋳型の反転形状をもつセラミックス構造体を形成する。

この方法を用いて、これまでにシリカ微粒子（平均粒径：340 nm）を用いて作製した高濃度スラリーを使用して、透明なマイクロ流体回路を作製することに成功した<sup>23, 24)</sup>。図6は、2光子造形によって作製した樹脂鋳型と、この樹脂鋳型を焼失して作製したシリカ製マイクロ流体回路の例である。このような3D流体回路は、高機能なラボオンチップに応用できる。

本手法にバイオセラミックスを使用すれば、歯や骨を再生するための足場も作製できる。図7は、紫外レーザーを用いたマイクロ光造形法によって作製した樹脂モデルを鋳型として、バイオセラミックス（ $\beta$ -TCP）を用いて作製した耳小骨モデルである<sup>25)</sup>。樹脂鋳型によって最終製品の形状を自由に規定できるため、テーラーメイド医療への応用が期待できる。

また、最近、圧電セラミックスを用いてスパイラル形状の振動発電素子の開発にも取り組んでいる（図8）<sup>26)</sup>。従来の圧電セラミックスを用いた振動発電素

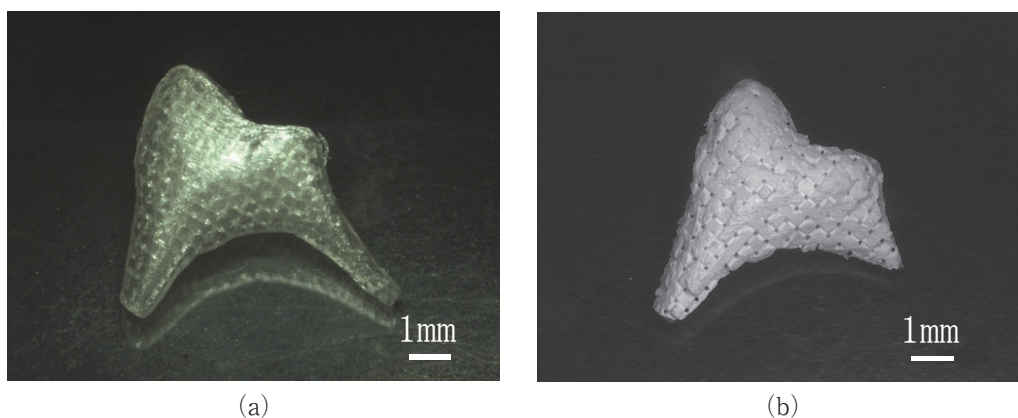


図7 バイオセラミックス構造体の作製  
 (a) 樹脂鋳型 (b) バイオセラミックス構造体  
 Fig. 7 Fabrication of a bioceramics microstructure  
 (a) Polymeric mold (b) Bioceramics microstructure

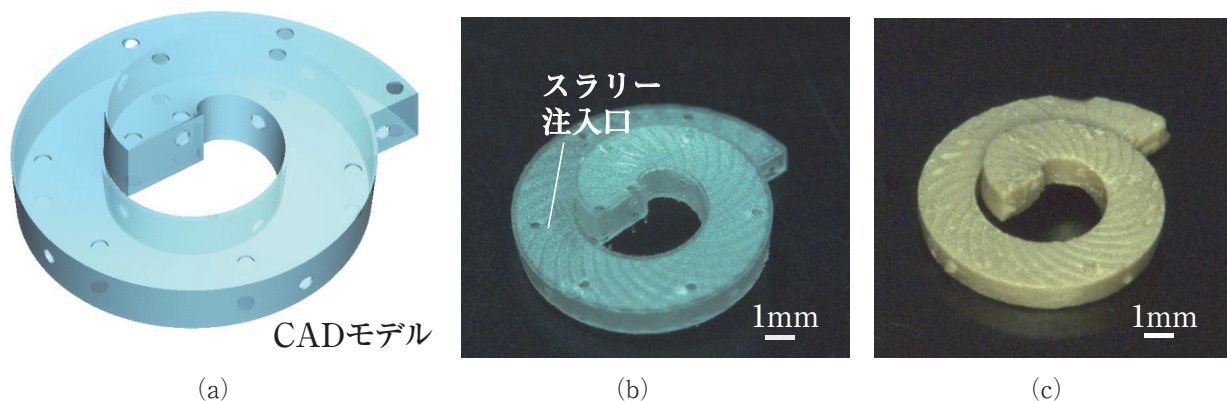


図8 スパイラル型発電素子の作製  
 (a) CAD モデル (b) ポリマー鋳型 (c) 焼結体  
 Fig. 8 Fabrication of a spiral-shaped energy harvester  
 (a) CAD model (b) Polymeric mold (c) Sintered body

子の多くは、2次元的な片持ちはり構造が主流であり、1方向の振動エネルギーしか利用できないが、スパイラル型発電素子は3次元的な振動エネルギーを電気エネルギーに変換できるため、発電効率の向上が期待できる。

## 5. 今後の展望 ～超3D造形技術プラットフォームによる産学官連携～

これまで紹介したように2光子造形法は、最も高精細な3Dプリンティング技術としてフォトニクス、バイオ、マイクロマシンなど幅広い分野への応用研究が進められている。また、我々の独自技術であるセラミックス鋳型技術を活用すれば、複雑な3次元構造を有

するセラミックス機能デバイスの創製も可能となる。そこで現在、我々は、マイクロ・ナノ光造形を実用的な製造技術に発展させるために、平成26年度から戦略的イノベーション創造プログラム「革新的設計生産技術」において「超3D造形技術プラットフォームの開発と高付加価値製品の創出」プロジェクトを推進している。本プロジェクトでは、我々が開発するマイクロ・ナノ光造形装置を活用して、産学官連携による3次元マイクロ・ナノ機能デバイスの創製を目指している。今後、さまざまな分野の方々に活用いただき、新ビジネスの創出に貢献したいと考えている。詳しくは我々の研究プロジェクトのホームページ<sup>35)</sup>を参照していただきたい。

## 参考文献

- 1) H. Kodama, Rev. Sci. Instrum. 52, 1770 (1981).
- 2) K. Ikuta and K. Hirowatari, Proc. of the IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 93), 42 (1993).
- 3) S. Maruo, et al.: Optics Letters, 22 (1997) 132-134.
- 4) S. Kawata, et al.: Nature, 412 (2001) 697-698.
- 5) J. Fischer, et al.: Laser & Photonics Reviews, 7 (2013) 22-44.
- 6) Z. Gan, et al.: Nature Communications, 4 (2013) 2061.
- 7) B. H. Cumpston, et al.: Nature, 398 (1999) 51-54.
- 8) N. Lindenmann, et al.: Optics Express, 20 (2012) 17667-17677.
- 9) T. Bückmann, et al.: Advanced Materials 24, (2012) 2710-2714.
- 10) M. Kadic: Appl. Phys. Lett., 100 (2012) 191901.
- 11) S. Maruo and H. Inoue: Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 144101.
- 12) S. Maruo and H. Inoue: Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 084101.
- 13) S. Maruo, et al.: Optics Express, 17 (2009) 18525-18532.
- 14) J. Wang, et al.: Optics Letters, 34 (2009) 581-583.
- 15) S. Ushiba, et al.: Carbon, 59 (2013) 283-288.
- 16) Bryan Kaehr et al.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 105 (2008) 8850-8854.
- 17) J. D. Pitts, et al.: Macromolecules, 33 (2000) 1514-1523.
- 18) Y. Daicho, et al.: Optical Materials Express, 3 (2013) 875-883.
- 19) A. Farrer, et al.: J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 1796-1797.
- 20) T. Ikegami, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2012) 06FL17.
- 21) T. Ikegami, et al.: Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 8 (2013) 6-10.
- 22) 丸尾昭二: 粉体技術, 5 (2013) 638-645.
- 23) M. Inada, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 48 (2009) 06FK01.
- 24) S. Maruo: SPIE Newsroom (29 November 2012) DOI: 10.1117/2.1201211.004378.
- 25) T. Torii, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 06GL15.
- 26) K. Monri and S. Maruo, Sensors and Actuators A, 200 (2013) 31-36.
- 27) S. Maruo, et al.: J. of Microelectromech. Syst., 12 (2003) 533-539.
- 28) <http://www.nanoscribe-japan.com>
- 29) W. Haske, et al.: Optics Express, 15 (2007) 3426-3436.
- 30) J. Fischer, et al.: Advanced Materials, 22 (2010) 3578-3582.
- 31) L. Li, et al.: Science, 324 (2009) 910-913.
- 32) A. M. Greiner, et al.: Biomaterials 35, 611-619 (2014).
- 33) 丸尾昭二: 機械の研究, 58 (2006) 735-741.
- 34) 丸尾昭二: 光学 41, 84-89 (2012).
- 35) <http://super-3dfab.ynu.ac.jp>