

汎用射出成形装置を活用する

微細ナノ加工用ガス透過性射出成形多孔質金型の開発

富山県立大学 工学部

竹井 敏

1. はじめに

微細ナノ加工技術は、先端 Ai、半導体製造、集積回路技術、センシング素子の製造などのエレクトロニクス産業から発展し、現在では、微生物学、材料科学、物理学、化学、超精密工学、コンピューター、医療機器など、幅広い分野で活用されている⁸。微細加工技術にはフォトリソグラフィ、極端紫外光 EUV リソグラフィ、電子線リソグラフィ、ナノインプリントリソグラフィ、及びインクジェットプリンティング技術等の種類があるが、コストや汎用性の観点から微細ナノ加工技術の適用が制限される。

一方、製造コストに優れる射出成形技術は、複雑な形状、安定した品質を実現できるため、大量生産に向けた加工プロセスだが、ナノサイズの加工は大気中のガスの巻き込みなどが問題となり、成形不良を引き起こす事例がある。さらに、複雑かつ大型金型への被転写材料の充填の難しさやスループットの低下も課題となっている。

本研究は、汎用射出成形装置を活用する微細ナノ加工の基盤技術の確立を目的として、無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型を開発した。

2. 無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型の試作工程

無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型の試作工程を図 1 に示す。①凸型石英マスター金型を、3次元光造形法で積層したガス透過性金属下層基板上に $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性多孔質無機系金型上層膜材料に転写し、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性多孔質無機系金型上層膜を作製する工程と、② $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性多孔質無機系金型を活用して、射出成形によりプラスチックを転写する工程の2段階で構成される。

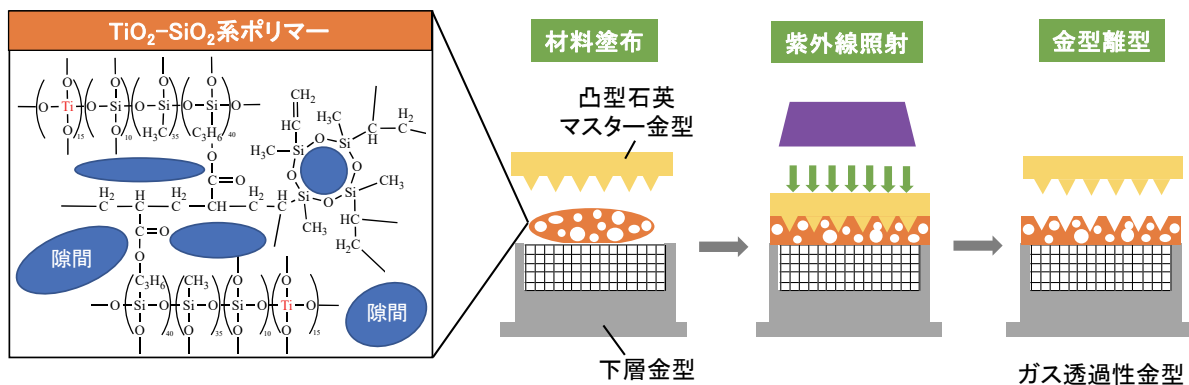


図 1. 無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型の試作工程

①の工程では、凸型石英マスター金型を $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性多孔質無機系金型上層膜材料に乗せて加圧し、加熱または UV 照射により硬化することで $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性多孔質無機系金型上層膜を得た。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性多孔質無機系金型上層膜は、本研究で新たに合成し、汎用射出成形装置に適合できる組成物を見出した。具体的には、3-(acryloyloxy)propyl trimethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, tetraethyl titanate, tetraethoxysilane の 4 成分からなるゾルゲル共重合体をゾルゲル重合により合成した。ゾルゲル共重合体に、架橋剤として 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane を添加した。そして、ゾルゲル共重合体および架橋剤に紫外線ラジカル重合開始剤として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1 フェニルプロパノンを加え、ローラーで 8 時間攪拌した。網目状の鎖とリング構造が多孔質構造を形成し、ガス透過性表面材料にガス透過性を付与している $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性多孔質無機系金型上層膜を準備した。

ガス透過性表面材とガス透過性基板を接合したガス透過性ハイブリッドモールドの作製方法を 図 1 に示す。この石英マスターモールドは、高さ 309nm、底面直径 236nm のナノ構造体である。この石英原型をガス透過性表面材から離型するために、石英原型を離型剤 (DURASURF DS-831TH、ハーベス社製) で処理した。ガス透過性基材上にガス透過性表面材を置き、石英マスターモールドで押圧した。その後、紫外線 ($25\text{mW}/\text{cm}^2$) (LC8: 浜松ホトニクス社製) を用いて、ガス透過性表面材料の重合のための紫外線照射を 60 秒間行い、ガス透過性複合金型内のガス透過性表面材料の表面から石英マスターモールドを離型させた。

3. ガス透過性射出成形多孔質金型の膜物性(酸素ガス透過性とヤング率)

図 2 は、本研究で新たに開発した無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型、本研究前の比較用 SiO_2 系ガス透過性金型、ポリエチレン、石英ガス非透過性金型について、酸素ガス透過率を測定した結果である。値は、ポリエチレンの酸素ガス透過率に対する相対値で表示している。従来の金型に使用されている石英では、酸素ガスは透過しなかった。最も酸素ガス透過率が高かったのは、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性金型であり、高いガス透過性を有する高分子フィルムとして知られるポリエチレンに比べて約 81 倍であった。

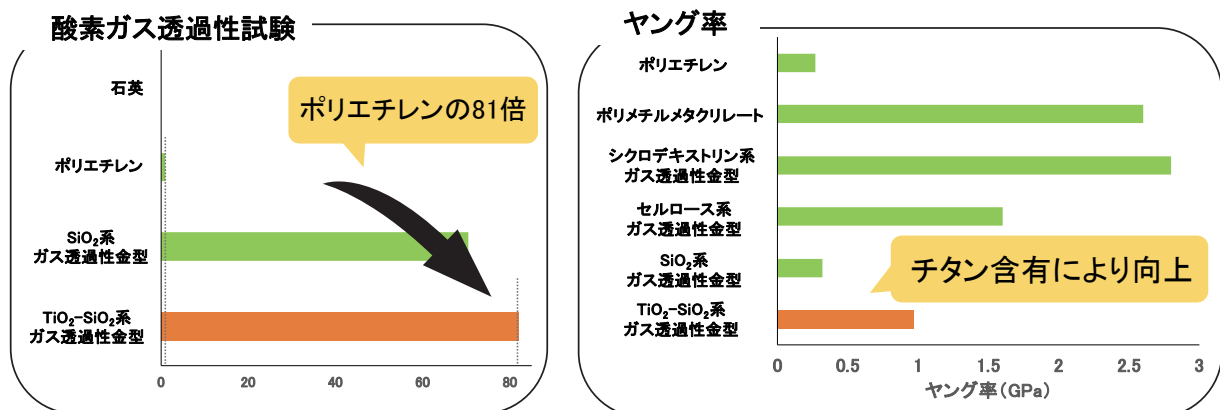


図 2. 無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型の膜物性

また、無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型のヤング率は、本研究前の比較用 SiO_2 系ガス透過性金型とポリエチレンのそれらよりも大きく、機械的特性も制御できることが新たに分かった。

4. ガス透過性射出成形多孔質金型による射出成形によるナノ構造体の製造

図 3 に、無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型からポリプロピレン (PP) への反転ナノ構造体のマイクロインジェクション成形方法を示す。使用した微細射出成形機は、「スクリー予備成形システム」を搭載した微細射出成形機 (GL150 型：ソディック社製) である。作製した無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型を収縮率測定用の平板に配置し、400 回の微小射出成形を行った。微小射出成形条件の基本パラメータである充填速度 (17.5mm/s)、熔融温度 (220°C)、金型温度 (30°C)、保圧 (20MPa)、保圧時間 (10 秒)、冷却時間 (20 秒) は、以下の通りであった。

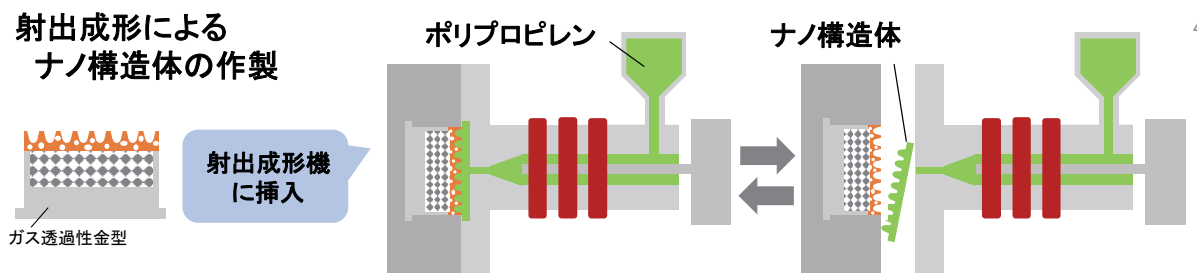


図 3. ガス透過性射出成形多孔質金型による射出成形によるナノ構造体の製造工程

図 4 に、1 つの無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型を用いて、3000 回まで洗浄することなく、(a) 石英マスターモールド、(b) ナノインプリントリソグラフィーによるガス透過性射出成形多孔質金型、(c) ポリプロピレン由来の生体模倣抗菌性ナノ構造体の 50, 800, 1500, 3000 回目の微小射出成形時の走査プローブ顕微鏡イメージを示す。

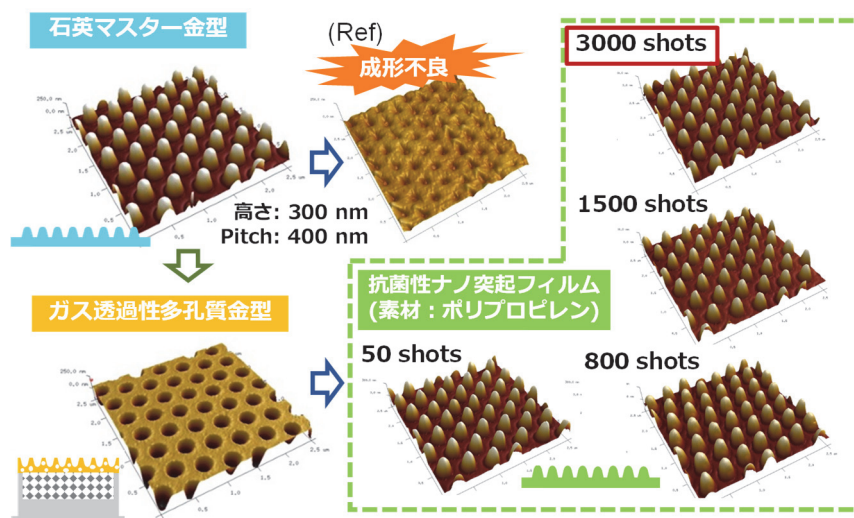


図 4. ガス透過性射出成形多孔質金型による射出成形によるポリプロピレンのナノ構造体

本研究で石英マスターモールドから転写した無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型のガス透過性表面材の作製面は明らかに反転しており、作製した無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型を用いたナノ構造体も良好に成型されていることが確認できた。さらに、5 回目の微細射出成形と 400 回目の微細射出成形で、パターンニング不良に大きな差は見られなかった。400 回目では若干の成形不良が見られたが、ナノ構造体として問題ないと判断された。参考として、無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型を用いずに石英マスターモールドから直接マイクロインジェクション成形した結果、成形不良が発生したため、無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型はナノ構造体に製造に活用できることを示した。

5. 射出成形によるナノ構造体の活用例

本射出成形により成形した面積 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ のポリプロピレンの抗菌性ナノ構造体（平均高さ 300 nm 、底径 220 nm ）を用いて、抗菌活性の評価を行った。抗菌活性の評価方法を以下に示す。ポリプロピレンの抗菌性ナノ構造体と平坦面との大腸菌に対する抗菌活性を比較した。大腸菌 JM109 を NB 培地で 37°C 、16 時間培養し、菌懸濁液を 5000g 、10 分間遠心分離し、上清を捨て、 $1/500\text{NB}$ 培地を 1 mL 加え、ピペットで懸濁液を採取した。この懸濁液を $1/500\text{ NB}$ 培地で 200 倍希釈し、播種用菌体懸濁液とした。この菌体懸濁液を抗菌性ナノ構造体または平板上に置き、ポリエチレンフィルムで液滴を覆った。 37°C 、相対湿度 95% で培養した。24 時間培養後、Mueller-Hinton Broth（極東製薬工業社製）で洗浄し、菌体を回収した。で洗浄し、菌体を回収した。Microbial Viability Assay Kit-WST（同仁堂）を用いて、採取した溶液中の生菌数を測定した。

生体模倣型抗菌ナノ構造体の抗菌活性を評価した結果は、平坦な表面と比較して、ポリプロピレンの抗菌性ナノ構造体では、生菌数が明らかに減少することが分かった。さらに、生菌数の比率は、平坦な表面と比較して約 15% 以上減少していた。微細射出成形した抗菌性ナノ構造体が抗菌活性を示すのは、ナノ構造体の空隙で大腸菌の細胞膜に引張力がかかり、膜が破れて細胞内液が漏れ出すためと推測された。

6. 射出成形によるナノ構造体の活用例 -食品鮮度・腐敗検出技術-

無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型は、酸化チタンと酸化ケイ素のハイブリッド化によるフレキシブル性の制御に優れる利点があり、金型表層の多孔質化による優れた水・ガスを除去できるガス透過性を有することから、複雑な微細構造の離型を可能とし、成形できる構造の多様化が期待できると考えられる。具体的には、無機系 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガス透過性射出成形多孔質金型を用いたエレクトロニクスからライフサイエンス用途への微細加工技術の具体的な期待される用途を図 5 に示す。超微細マイクロニードルの製造の他にも、モスアイ構造を付与した抗菌性ナノ突起フィルムや細胞の成長を促進する 3 次元培養培地、食品腐敗

を検知し食品ロスの低減に貢献できる食品腐敗センサへの応用が期待され、幅広い分野への用途展開を加速していくことにより新たな社会基盤の構築が進むことが予想される。

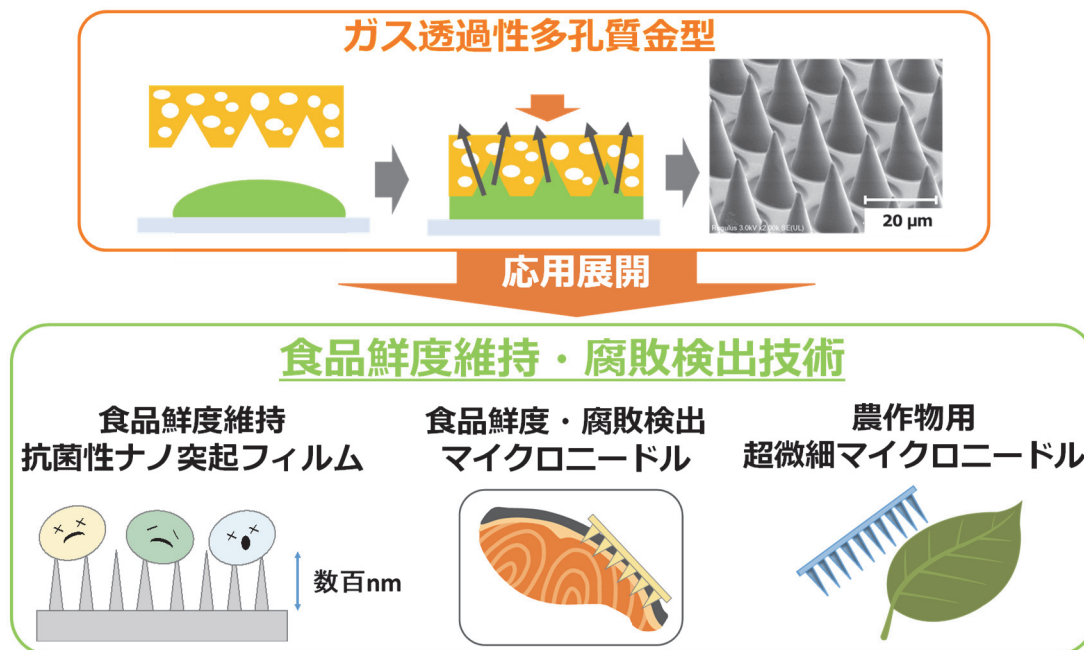


図5. ガス透過性金型による超微細表面ナノ加工で切り開く 食品鮮度・腐敗検出技術

7. まとめ

本研究では、汎用射出成形装置を活用する微細ナノ加工用ガス透過性射出成形多孔質金型を研究した。図1に示すように、射出成形時に巻き込まれる空気を、金型を通して透過させることができるため、射出成形時の大気中のガスの巻き込みによる充填不良や成形不良を改善できる利点を見出した。さらに、ガス透過性金型を使用して高さ約310nm、底面直径約240nmのポリプロピレン製抗菌性ナノ突起プラスチックを3000回以上の射出成形が可能であることが実証された。加えて、作製された抗菌性ナノ突起プラスチックの抗菌評価を行った。この抗菌性ナノ突起プラスチックは、平滑プラスチックよりも約15%高い抗菌活性を示し、抗菌材料としての潜在的な価値を示唆していた。この研究により、ガス透過性射出成形多孔質金型を使用した射出成形による高解像度ナノ構造体の加工技術が確立された¹⁻⁵⁾。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所の関係者様から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。ガス透過性金型下層金属の作製においてご尽力を頂いた三光合成株式会社 満嶋 敏雄 様、亀田 隆夫 様、杉野 直人 様、微細構造評価においてご指導をいただいた富山県産業技術研究開発センター 横山 義之 様、川野 優希 様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Sayaka Miura, Rio Yamagishi, Mano Ando, Arisa Teramae, Yuna Hachikubo, Yoshiyuki Yokoyama, Satoshi Takei: "Cationic Gas-Permeable Mold Fabrication Using Sol–Gel Polymerization for Nano-Injection Molding" *Gels* 2024, 10, 453, 1-12.
- 2) Mano Ando, Yuna Hachikubo, Sayaka Miura, Rio Yamagishi, Naoto Sugino, Takao Kameda, Yoshiyuki Yokoyama, Satoshi Takei "Surface Microfabrication of Lactic Acid–Glycolic Acid Copolymers Using a Gas-Permeable Porous Mold " *Macromol* 2024, 4(3), 544-555.
- 3) Rio Yamagishi, Sayaka Miura, Kana Yabu, Mano Ando, Yuna Hachikubo, Yoshiyuki Yokoyama, Kaori Yasuda, Satoshi Takei: " Fabrication Technology of Self-Dissolving Sodium Hyaluronate Gels Ultrafine Microneedles for Medical Applications with UV-Curing Gas-Permeable Mold" *Gels* 2024, 10, 65.
- 4) Yuna Hachikubo, Sayaka Miura, Rio Yamagishi, Mano Ando, Satoshi Takei " Photoresist for Water-developable Photolithography Process Using Plant-derived Hemicellulose" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 37, 2(2024) 1-8.
- 5) Rio Yamagishi, Sayaka Miura, Mano Ando, Yuna Hachikubo, Naoto Sugino, Yoshiyuki Yokoyama, Kaori Yasuda, Satoshi Takei " Nanoimprint Lithography for Collagen Micropatterning at Low-Temperature 5°C with TiO₂-SiO₂ Gas-Permeable Porous Mold" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 37, 3(2024) 1-6.