

界面不安定性機構を基盤としたトポロジカル塑性変形 薄膜転写型全自動立体造形法の開発

富山県立大学 工学部 機械システム工学科
准教授 遠藤 洋史
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016033)

キーワード：リンクル，弾性毛管力，立体造形

1. 研究の目的と背景

『界面不安定性』とは 1960 年代に M. A. Biot が提唱した等方的圧縮場における弾性力学理論であり¹⁾，生物発生学に至る様々な表面形状転移の共通原理として理解されている。その後 G. M. Whitesides らがポリジメチルシロキサン (PDMS) フィルムへ金属蒸着膜を形成し，2 層間の熱膨張・残留応力ミスマッチに起因する界面不安定性の 1 種である塑性変形過程の『表面座屈』を誘起して自発的・幾何学的な『リンクルパターン』を構築し，材料化学へ展開した²⁾。この研究を契機に，煩雑・多工程を経る従来のトップダウン型 2 次元微細加工とは異なるアプローチとして，また独特の曲率形状を有するパターン・空間を利用して各種ナノ材料の配列制御や表面機能化など数多くの理論・実践研究が行われている³⁻⁷⁾。

一方，3 次元微細加工においてマイクロ光造形法の進展により精度の高い造形体の構築が可能となっている。しかしながら，この手法は高出力エネルギーや大型装置を必要とするため生産性に乏しく，熱的・化学的に脆弱な樹脂を使用しなければならない制約がある。近年ではインクジェット方式を基盤とした『3D プリンティング技術』も目覚ましく進歩している。工程の簡易化・製造装置の小型化が可能であり，従来の真空プロセスを経ないためコスト面においても大幅な生産性の向上が期待できる。超微量インクジェット装置の開発から細胞組織プリンターへと展開されているが，ナノオーダーからの微細凹凸構造を精密・周期的かつ簡便・迅速に付与できる立体造形技術は未だに達成されていない。

また，弾性薄膜に液滴を滴下すると，薄膜と液滴間に働く弾性毛管力に基づき，薄膜は自発的に 3 次元状に液滴を包み込むフォールディング挙動を示す⁸⁾。この“Capillary origami”とも呼ばれる挙動は薄膜形状に依存して折り畳まれ，様々な形で内包流体を形作ることができる。

以上より，本研究ではフォールディング挙動を利用した新たな立体造形技術の開発を目的とした。弾性薄膜には表面座屈現象により誘起された微細リンクル構造を有する PDMS 薄膜を用いた。リンクル薄膜で光架橋性オリゴマー液体をフォールディング後，内包液体をゲル硬化させ，リンクル構造が立体転写された 3D 造形体の構築を試みた (図 1)。

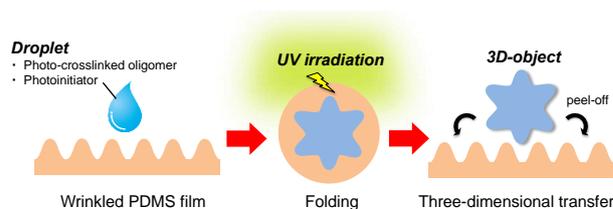


図 1 フォールディング型 3D 造形のコンセプト

2. 実験方法

2.1 立体伸長によるストライプ型リンクル薄膜の作製

2.1.1 極薄 PDMS フィルムの作製

PDMS はエラストマーキット (Sylgard 184, 東レ・ダウコーニング株式会社) より，プレポリマーと硬化剤を重量比 10 : 1 で混合して調整した。自転公転ミキサー (あわとり 練太郎，株式会社シンキー) で攪拌脱泡後，さらに真空引きを数回繰り返して，十分に脱気した。その後，疎水処理を施した Si 基板にスピコートした (1300 rpm, 30 s)。大気中で 1 時間静置し，最後に乾燥機中 (70 °C) で 2 時間硬化させ Si 基板から剥離し極薄フィルム (膜厚: 約 70 μm) を得た。実験には 3 cm × 4 cm 寸法で切り出して使用した。PDMS の化学構造を図 2 に示す。

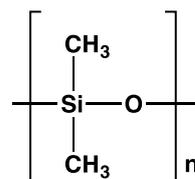


図 2 PDMS の化学構造

2.1.2 立体伸長法によるリンクル構造の作製

上記で得た PDMS フィルムをオリジナルの自動長軸 (軸長: 40 mm, 軸径: 6 mm) 立体伸長装置に固定し (図 3)，所定の高さ (6, 8, 10 mm) にて突き上げ，その状態を維持してプラズマ処理 (PIB-20 Plasma Ion Bombarder, (株) 真空デバイス) を 5-20 min 行った。この時，表面にはシリカ-like の硬化層が形成される。その後，伸長を一定速度 (0.5 mm/s) で解放しストライプ型リンクル構造を誘起した。作製スキームを図 4 に示す。



図3 自動長軸立体伸長装置の写真

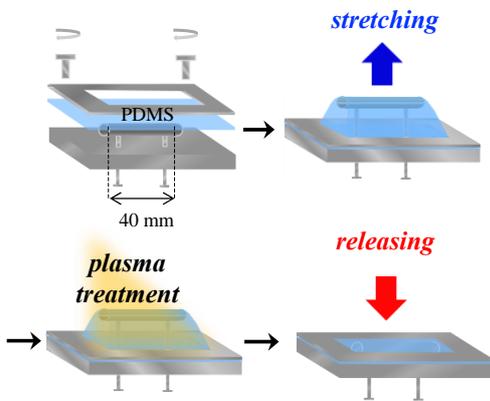


図4 立体伸長の作製スキーム

2.2 流体フォールディングによる立体光造形

2.2.1 光架橋性オリゴマー溶液の調製

フォールディングの際の内包流体として、光架橋性オリゴマー(Polyethylene glycol diacrylate(PEGDA, M_n : 700), Sigma-Aldrich: 図5(a))に光重合開始剤(2-Hydroxy-2-methyl propiophenone, Sigma-Aldrich: 図5(b))を5 wt%混合し、10分間攪拌することにより調整した。

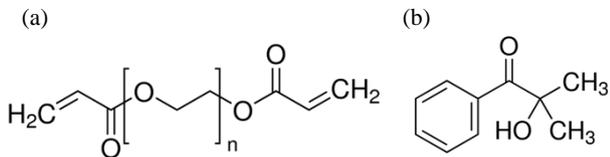


図5 フォールディングに用いた試薬の化学構造

2.2.2 フォールディングによるリンクル構造の立体転写

フォールディングには突き上げ高さ10 mmおよびプラズマ照射時間10 minで作製したリンクル薄膜のサイド部分を切り出して使用した。この薄膜上に、上述の光架橋性オリゴマー溶液をピペットマンで5 μ Lずつ滴下し、フォールディングを誘起した。フォールディング後、石英ライトガイド5 cm下にフォールディング体を静置させ、UV

照射(LA410-UV(200 W水銀キセノンランプ, 光量4.5 W), 林時計工業株式会社)を1分間行い光架橋した。ゲル化後にリンクル薄膜を剥離し、造形体を得た。

2.2.3 フォールディングによる金属ナノ薄膜の立体転写

2.2.2で用いたリンクル薄膜に真空蒸着装置(SVC-700TMS, サンヨー電子株式会社)により金もしくは銀((株)ニラコ)を20 nm蒸着した。その後、同様のフォールディング操作を行い、金属ナノ薄膜を転写した。

2.2.4 フォールディング挙動観察

フォールディング挙動の動的観察を動き解析マイクロスコープ(VW-6000, (株)キーエンス)にて撮影した。

2.3 リンクルフィルムおよび3D造形体の構造評価

原子間力顕微鏡 AFM(SPM-9700, (株)島津製作所)により各フィルムおよび光造形体の構造解析(波長, 振幅)を行った。バネ定数26 N/m, 共振周波数300 kHzのカンチレバーを用いてタッピングモードにて測定した。広範囲の観察には形状解析レーザー顕微鏡(VK-X250, (株)キーエンス)を使用した。

3. 結果および考察

立体伸長法の特徴には、まず極薄PDMSフィルムを使用しても破断せずに伸張できることがある。また伸長治具の軸に接していたフィルム中央部と非接触のサイド部分とは異なる波長・振幅のリンクル構造を同時に得られることが挙げられる。この違いは両部分において異なる伸長状態にあることに起因する。そのためリンクルフィルムの外観は両部分で構造色の色合いが異なっていた(図6)。



図6 リンクルフィルムの外観

このリンクルフィルム表面をAFM・レーザー顕微鏡観察した結果、長軸と平行にストライプ状にリンクル構造が形成していた。また従来の一軸伸長法ではストライプ方向と直交して多数のクラックが確認されたが(図7(a))、本フィルムにおいてはそれが劇的に減少していた(図7(b))。フィルム四方を固定することにより、一軸伸長の際のポアソン効果を抑制できたものと考えられる(図7(c))。

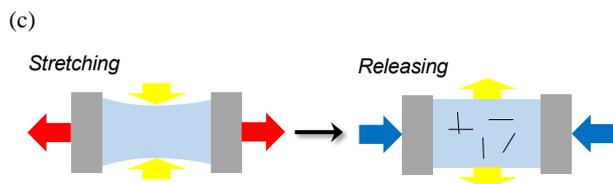
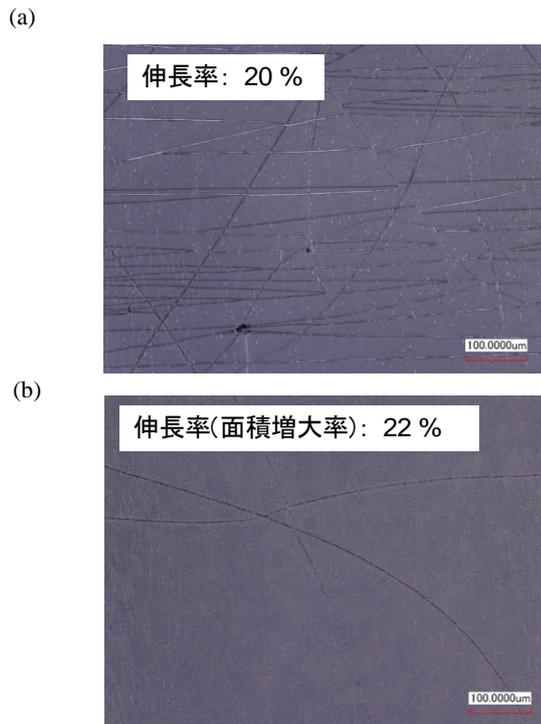


図7 レーザー顕微鏡観察によるクラック形成画像と一軸伸長によるクラック形成メカニズム

次にサイド部分における、突き上げ高さ毎のプラズマ処理時間変化に伴うリンクル波長(図 8(a))と振幅(図 8(b))の推移を示す。処理時間が経過するにつれ、波長・振幅共に大きくなる傾向を示した。Winkler model から導出されるリンクル形成の基礎式において⁹⁾、波長・振幅の大きさは共に硬化層の膜厚に比例することが分かっている。したがって、プラズマ照射時間が長いほど架橋密度が増し、硬化層の膜厚も増大したことが要因として考えられる。

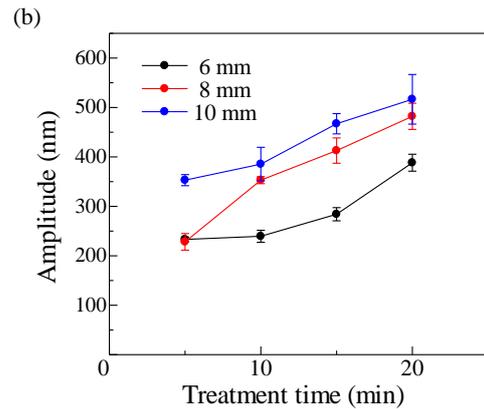
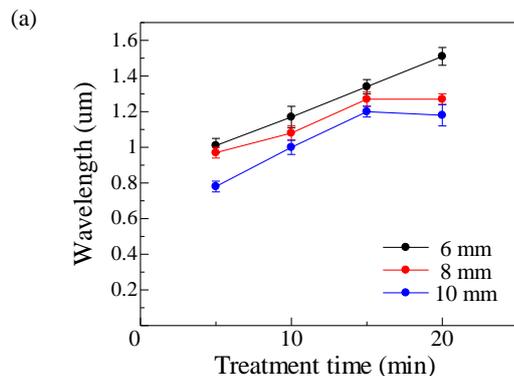


図8 突き上げ高さ毎のプラズマ処理時間変化に伴うリンクル波長と振幅の推移

また同一処理時間において、突き上げ高さ(すなわち伸長率)が増加するにつれ波長は小さくなり、振幅は大きくなる傾向にあった。伸長率の増加に伴い、圧縮応力も増加したことが要因として考えられる。

このように、伸長率とプラズマ処理時間を変化させることにより、PDMS 薄膜に形成されるリンクル構造、およびフォールディング後の光造形体に転写されるリンクル構造の波長と振幅も精密に制御できる。

図 9 に一連のフォールディング造形の工程写真を示す。矩形に切り出したサイド部分のリンクル薄膜上に光架橋性オリゴマー溶液を滴下していくと、リンクル方向に依存したフォールディング挙動が即座に誘起された。その後、UV 照射・剥離過程を経て円柱状の 3D 造形体を得た。

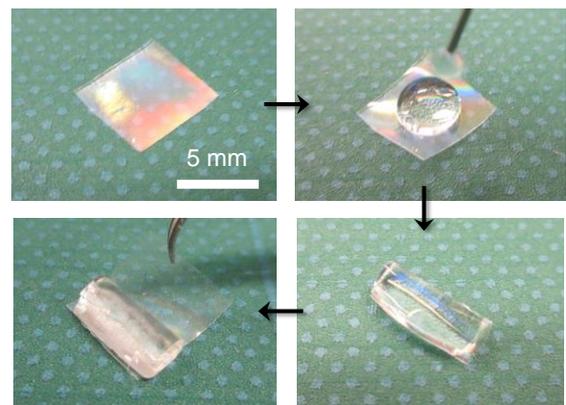


図9 フォールディング造形の工程写真

上記で得た 3D 造形体表面(図 10(a))および転写モールド側のリンクル薄膜表面(図 10(b))を AFM 観察した。その結果、3D 造形体のリンクル波長: 約 1 μm, 振幅: 約 390 nm と薄膜のリンクル波長: 約 1.1 μm, 振幅: 約 380 nm は良い一致を示し、良好な立体転写が可能であった。

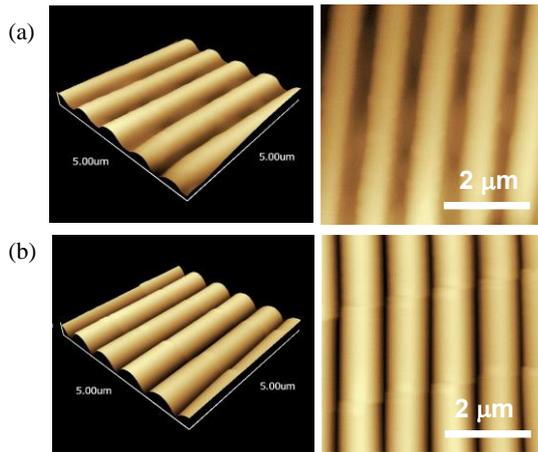


図 10 3D 造形体表面および転写モールド側のリンクル薄膜表面の AFM 画像

最後に銀蒸着した金属リンクル薄膜からの金属ナノ薄膜の立体転写を試みた。膜厚 20 nm 程度であれば、ヤング率の高い剛直な金属も転写可能であることが分かった(図 11)。



図 11 銀ナノ薄膜転写ピラミッド体

4. 結言

本研究では立体伸長法により PDMS 薄膜にリンクル構造を作製し、光架橋性流体をフォールディング後、内包液体をゲル硬化させることにより、リンクル構造が立体転写された 3 次元構造体の構築を試みた。まとめを以下に示す。

- 1) 立体伸張法およびプラズマ処理により突き上げ長軸と平行にストライプ型リンクル表面を形成した。
- 2) AFM 観察の結果、伸長率が增大するほど波長は小さく振幅は大きくなり、プラズマ処理時間の増加に伴い、波長と振幅共に増大する傾向にあった。これらは硬化層の膜厚と圧縮応力が大きくなるためであった。
- 3) 光架橋性オリゴマーおよび光重合開始剤をリンクル薄膜によりフォールディング後、UV 硬化させることにより、リンクル構造が精密に立体転写された 3 次元造形物を作製することに成功した。
- 4) リンクル構造のストライプ方向がフォールディング挙動に大きく影響しており、フォールディング形状を、ストライプ方向によって制御可能であることが明らかとなった。
- 5) ヤング率の高い金属薄膜も膜厚 20 nm 程度であればフォールディングによる転写が可能であることが確認できた。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団平成 28 年度一般研究開発助成により実施したものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) M. A. Biot: *Appl. Sci. Res.* **12**, 168 (1963).
- 2) N. B. Bowden et al.: *Nature* **393**, 146 (1998).
- 3) J. Y. Chung et al.: *Adv. Mater.* **23**, 349 (2011).
- 4) H. Endo *CPMT Symposium Japan (ICSJ), 2015 IEEE*, 173 (2015).
- 5) H. Endo et al.: *Coll. Surf. A.* **443**, 576 (2014).
- 6) H. Endo et al.: *Langmuir* **29**, 15058 (2013).
- 7) 遠藤洋史: *プラスチック* **67**, 44 (2016).
- 8) B. Roman et al.: *J. Phys. Condens. Matter.* **22**, 493101 (2010).
- 9) A. L. Volynskii et al.: *J. Mater. Sci.* **35**, 547 (2000).