

表面修飾による高分子超薄膜の高機能化とその応用

東海大学 工学部機械工学科 マイクロ・ナノ研究開発センター
専任講師 砂見 雄太
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016039)

キーワード: 高分子超薄膜, ナノシート, エンボス加工, プレス加工, 表面修飾

1. 研究の目的と背景

近年, 創傷被覆材として高柔軟性や高接着性を有する膜厚 100 nm 以下の高分子超薄膜 (以下, ナノシートと称する) に注目が集まっている. ナノシートは接着剤を使用せず物理吸着のみで複雑な表面の皮膚や臓器に貼り付けることができる. そのため, 止血治療および二次感染を防ぐ保護治療のような医療分野での活用が増えるとともに, 患者の負担を軽減し, 治療することが可能である. 岡村ら⁽¹⁾は, 手術用縫合糸や骨接合材などに用いられている生分解性高分子であるポリ乳酸を用いて作製したナノシートの柔軟性・接着性を検証するために, 弾性率測定, 接着性測定について実験的に検討を行い, また動物実験を実施しマウスの火傷治療に成功した. これらより, ナノシートの展望に対する期待が更に高まっている.

一般にナノシートは溶液を塗布した基板を高速回転させ, その遠心力によって, 溶液を薄く均一な状態にするスピコート法により作製される. しかしながら, 本手法では, ナノシートを作製する際に使用するシリコン基板の面積に制限があるため, 需要の拡大が予想されるナノシートの大量生産に対応できないと考えられる. この課題に対して, 砂見らはロール・ツー・ロール生産方式⁽²⁾ (以下, R2R 生産方式と称する) とマイクログラビア方式を組み合わせた生産手法が検討されている. R2R 生産方式は, 基板となるフィルムを多数のローラにより支持・搬送し, その過程において塗布, 乾燥, ラミネートなどの工程を一連して行うことにより, フィルム製品の大量生産が可能である. この方式にマイクログラビア方式 (以下, MG と称する) を用いた塗工工程を組み込むことによりナノシートの大量生産が可能と考えられる.

一方, マイクロ・ナノの分野では数十 nm レベル

の凹凸の微細なパターンを持つモールドを樹脂に押し付けそのままパターンを転写することが可能である. ナノインプリント技術に期待が集まっている. ナノインプリント技術には熱ナノインプリント法, 光ナノインプリント法や大量生産に適しているロールナノインプリント法などがある. Ogino et. al⁽²⁾は, 微細な形状をもつベルト型のモールドをローラに貼り合わせ被成形材料となるポリスチレンシートと重なるように搬送し 200 nm のドットパターンとなる微細構造を有するフィルムの大量生産に成功している. しかしながら, これらはナノシートに微細構造を付与するナノインプリントの実験的な研究はほとんどなされていない.

そこで本研究では, エンボス加工を施した基板の PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムを用いてナノシートの表面修飾について実験的に検討した.

2. 実験装置及び実験方法

本研究では, 百合ロール機械 (株) の装置を用いてまずは厚さ 100 μm の PET フィルムに, 図 1 に示すようなハニカム構造のエンボス加工を施した.

ハニカムロールの表面は, ピッチ 32 μm , 深さ 18 ~ 21 μm , 線幅 1~2 μm , 六角形の一辺 17~18 μm である. エンボスロール表面上のハニカム構造体を PET フィルム基材に転写するために, まず, エンボスロールを加熱した後, PET フィルム基材をエンボスロールとゴムロールで挟み込んだ. その後, 上部エンボスロールに圧力をかけ, PET フィルムを押し出した. エンボス加工を PET フィルムに施す各条件においては実験計画法を用いて検討した. 表 1 に実験条件を示す.

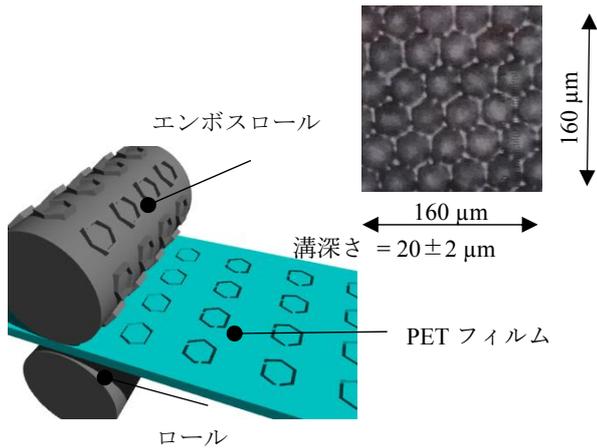


図1 エンボス加工の概略図

表2 エンボス加工の実験計画法を用いた条件

| | 温度 T [°C] | 圧力 P [kg/cm] | 搬送速度 V [m/min] |
|---|----------------|-------------------|---------------------|
| 1 | 120 | 100 | 1 |
| 2 | 120 | 100 | 2 |
| 3 | 120 | 200 | 1 |
| 4 | 120 | 200 | 2 |
| 5 | 150 | 100 | 1 |
| 6 | 150 | 100 | 2 |
| 7 | 150 | 200 | 1 |
| 8 | 150 | 200 | 2 |

その後、作製したハニカム PET フィルム を基板とし、図2に示すようなスピコート法を用いてナノシートを作製した。これらのナノシートは、数分あれば作製可能であり非常に簡便な方法である。ナノシートにハニカム構造が転写されたかどうかを判断するために、レーザー顕微鏡を用いてナノシートの表面観察を行った。

また、エンボス加工を施されたナノシートの評価

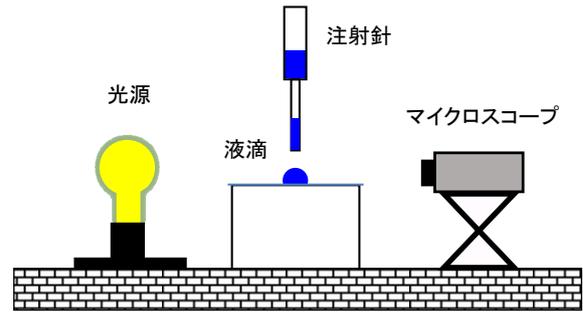


図3 接触角の測定方法

としては、水を用いた接触角を測定した。図3に接触角の測定方法の概略図を示す。注射器を用いて、水を何も表面に施していないナノシートと表面修飾を施したナノシート上に滴下し、マイクروسコープをもちいて水滴を確認した。本研究では、接触角の算出には $\theta/2$ 法を用いた。

3. 実験結果および考察

図4にレーザー顕微鏡を用いて観察したハニカム PET フィルムの画像を示す。同図から見て取れるように全ての PET フィルムにおいて表面上にハニカム構造の形状を付与することが確認された。しかしながら、実験条件の違いにより模様ははっきりしているものとそうでないもの確認される。例えば、試料番号7と試料番号8ははっきりとした模様を確認でき、実験条件と照らし合わせると温度が150°Cで圧力が200 kg/cmの際にきれいにエンボスできている。これらを定量的に評価するためにハニカム構造部分の溝高さをレーザー変位計を用いて測定した。

図5にPETフィルムのハニカム構造体の溝の高さの比較を示す。各プロットは3回の実験の平均を示し、エラーバーは標準偏差を表している。また、高

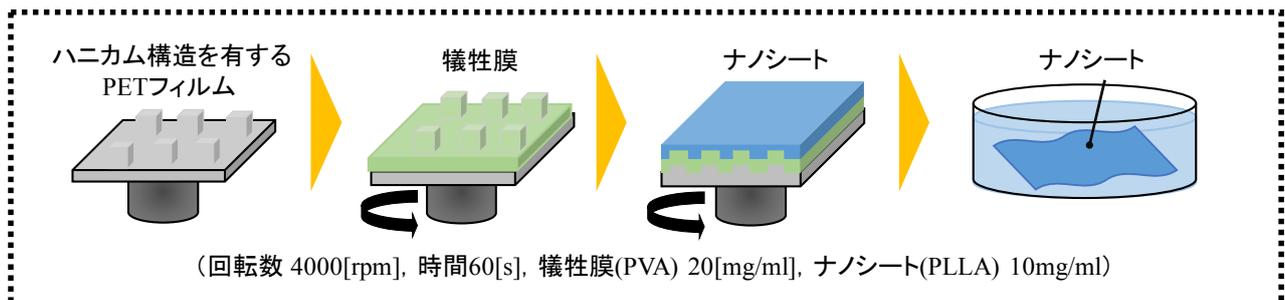


図2 スピコート法によるナノシートの作製手順

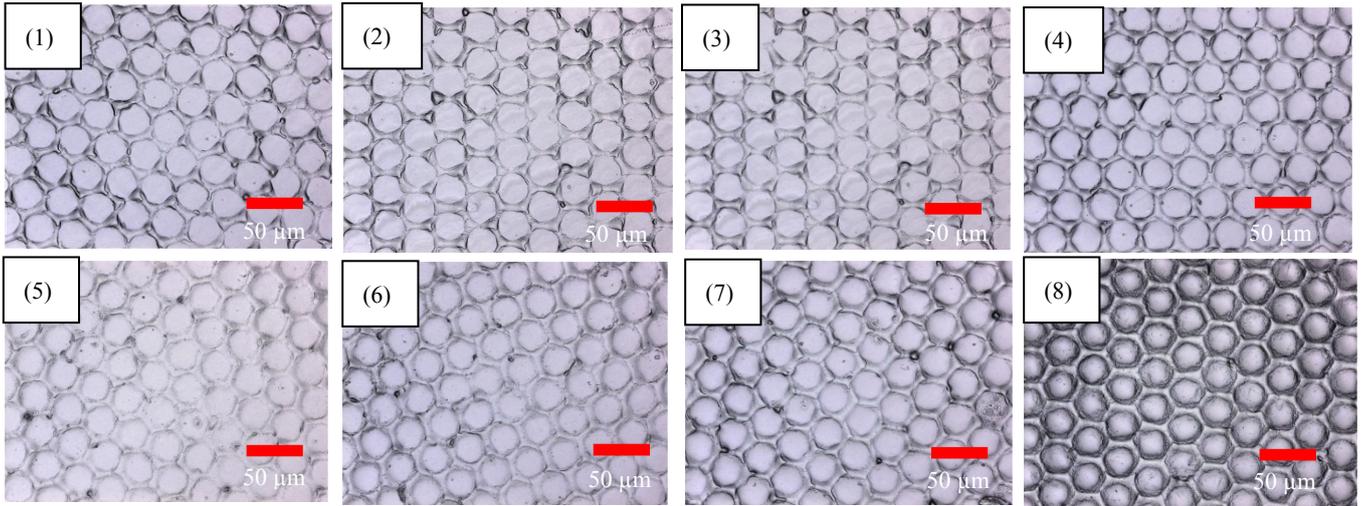


図4 エンボス加工した PET フィルムの顕微鏡写真 (50 倍)

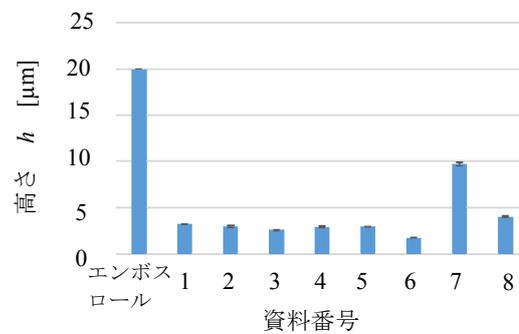
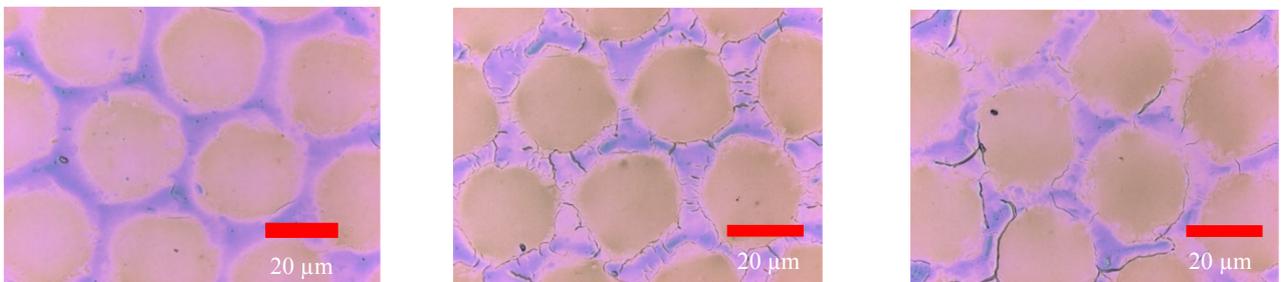


図5 ハニカム構造体の溝の高さ



(a) 資料番号 6

(b) 資料番号 7

(c) 資料番号 8

図6 レーザー顕微鏡を用いたナノシートの表面構造 (150 倍)

さは六角形の凹凸の高さと六角形の中心と定義した。なお、参考値として同図にはエンボスロールの溝深さも併記している。

同図より、試料番号7が最も高いことが判明した。高温高圧下での搬送速度を遅くすることにより、ハニカム構造体をしっかりと押圧することができたと考えられる。

図6にレーザー顕微鏡で撮影したハニカムナノシートの画像を示す。高さの異なる試料番号6, 7,

8のハニカム構造を有するPETフィルムを用いて作製したナノシートを選択した。六角形の一番大きい辺を有するナノシート(試料番号7)には多くの傷を有することを確認した。これは、溶液をスピコートする際に段差が高いため、均一に塗布できなかったためと考えられる。

図7に接触角を測定した際の写真を示す。ここでは、スピコート法で作製したナノシートと最近研究を実施している連続搬送(グラビア印刷を用いた

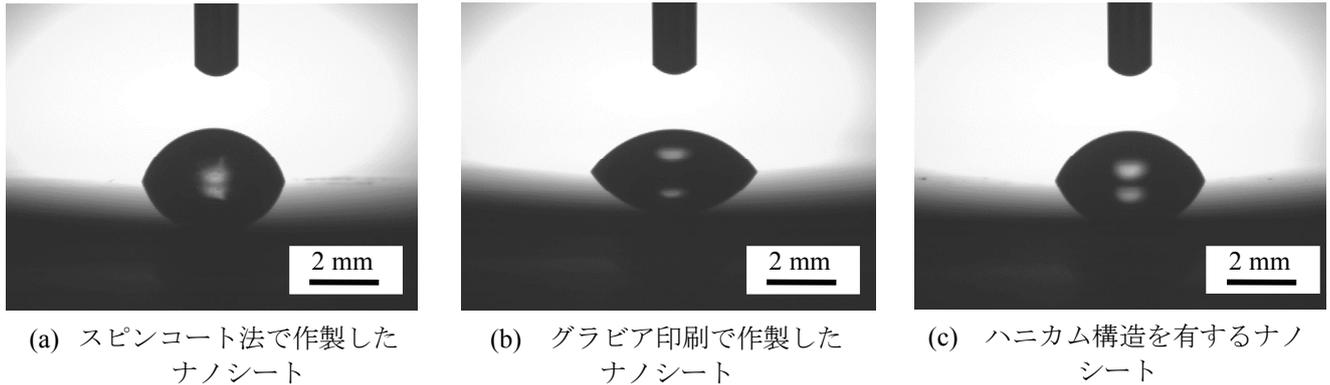


図7 各ナノシートの接触角の撮影写真

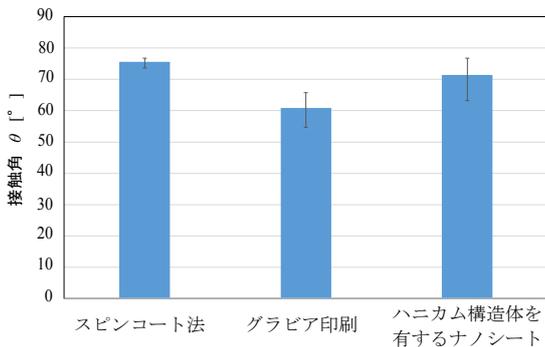


図8 各ナノシートの接触角値

場合) にて作製したナノシート⁽⁴⁾、ハニカム構造体を有するナノシートの結果をそれぞれ示している。写真だけでは判別がし難いため、図8に接触角をまとめた結果を示す。同図より、グラビア印刷を用いて作製したナノシートの接触角が他に比べると少し低い値を示しているが、大きな有意差はない。これらより本研究で実施したハニカム構造体は残念ながら接触角をコントロールすることは難しいと考えられる。

このため、今後は表面修飾を施したナノシートを細胞培養などに利用可能か検討していくことを考えている。

4. 結 言

本研究では、ハニカム構造を有するエンボス加工を施したPETフィルムを用いてナノシートの表面修飾を実施した。得られた結果を以下に示す。

1. エンボス加工を用いることにより連続的にPETフィルムにハニカム構造を付与することができた。

2. ロール温度および面圧を高くして、搬送速度を遅くすることによりよりきれいなハニカム構造体をフィルムに付与できることを確認した。
3. スピコート法を用いてハニカム構造を有するナノシートの作製ができた。
4. ハニカム構造体を有するナノシートの接触角は何も表面修飾を施していないナノシートと大きな差はないことを確認した。

謝 辞

本実験の一部は、百合ロール機械株式会社様のご協力を得て実施したものである。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- (1) 岡村陽介, “ユニークな特性を発現する高分子超薄膜 (ナノシート) の開発とその医療応用”, 高分子論文集(2013), pp. 351-359.
- (2) 橋本巨, “入門ウェブハンドリング”, 加工技術研究会 (2010), pp.17-27.
- (3) Masahiko Ogino, et al, “Fabrication of 200-nm Dot Pattern on 15-m-Long Polymer Sheet Using Sheet Nanoimprint Method”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 035201-1-4 (2013).
- (4) Sheng Zhang, Yoshitomo Kai, Yuta Sunami, Tactile Sliding Behavior of R2R Mass-Produced PLLA Nanosheet towards Biomedical Device in Skin Applications, nanomaterials, Vol. 8, No. 4 (2018) pp. 210.