

# 耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型の開発

富山県立大学 工学部 医薬品工学科  
教授 竹井 敏

(2019年度 一般研究開発助成 AF-2019006-B2)

キーワード：射出成形，ガス透過性金型，表面ナノ加工

## 1. 研究の目的と背景

プラスチック加工製品は比較的安価で任意の加工形状に成形しやすい点から、日用品や医療機器など多種多様の分野で利用されている。近年、ナノ・マイクロメートルレベルの微細加工をプラスチックの表面に施し、抗菌・防汚・撥水性等の機能を付与する技術がプラスチック加工製品の高付加価値化・新製品開発・差別化のため注目されている。

また、前述のプラスチックの機能発現のために、半導体やディスプレイの製造に使用されているナノ・マイクロメートルの微細加工技術（光・EUV リソグラフィ、電子線 EB リソグラフィ、インプリントリソグラフィ、及びエッチング加工）を適用するには、成形加工面積や曲面加工に限界があり、且つコスト高になる課題が山積していた。

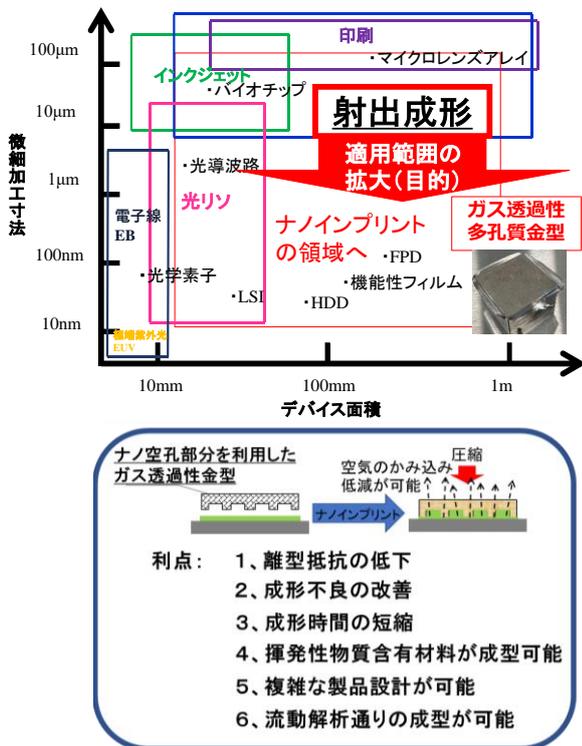


図1 ガス透過性金型による射出成形技術の適用範囲

図1に本研究の目的を示す。ナノ・マイクロメートルレベルの微細加工をプラスチックの表面に施すために、大学シーズである射出成形用耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型（モールド・テンプレート）を新設計し、プラス

チック成形加工技術の一つである射出成形技術の適用範囲拡大によるプラスチック加工製品の高付加価値化・新製品開発・差別化を目指した。

## 2. 実験方法・結果

### 2-1 耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型の表層材 -酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの合成-

耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型の設計方法を図2に示す。耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型のガス透過性表層材には、酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーをゾルゲル法により新設計し、合成した。

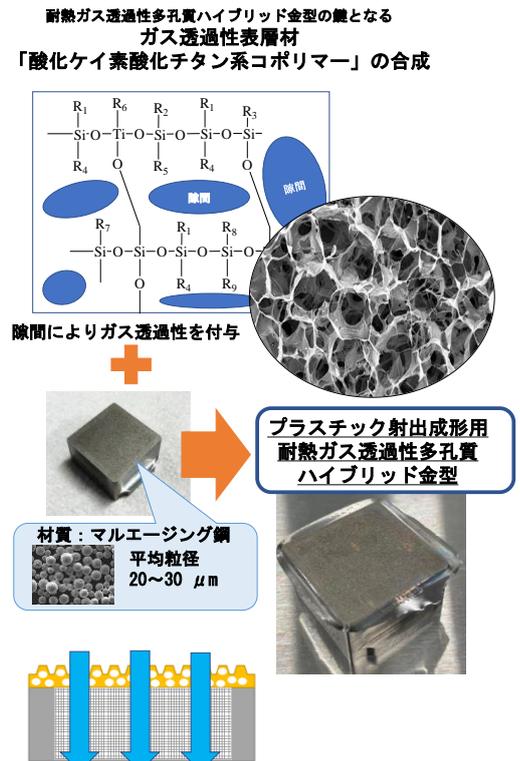
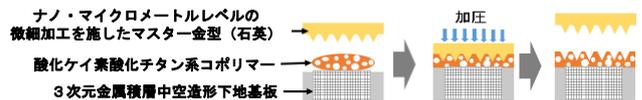


図2 プラスチック射出成形用耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型の製造方法

改良された酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーは、既存の酸化ケイ素ポリマーに比べ原子同士の間隙が多くなるように架橋密度と分子量・分布を最適化した。

## 2・2 酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの酸素ガス透過係数

高耐熱性を示す本研究の酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの酸素のガス透過性係数を図3に示す。大学サイズであった既存のガス透過性金型の表層材である多孔質シクロデキストリン系、ガス透過性を有さない石英、透明材料であるポリメチルメタクリレート、及びガス透過性高分子として使用されているポリエチレンを特性比較のために準備した。

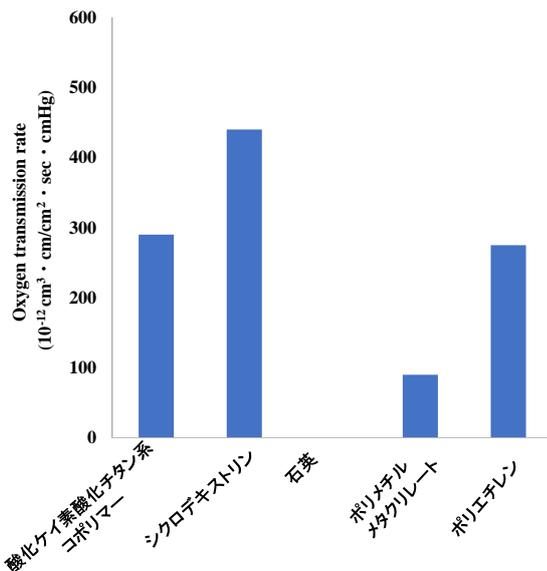


図3 酸素のガス透過性係数 (酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの) の比較

酸素のガス透過性測定は差圧式のガスクロ法ガス透過率測定装置 GTR-11 (GTR テック) を用いた。前述の5種類のサンプルを隔てた一方を酸素ガスで満たし、他方を真空にした際の酸素ガス透過量  $Q$  をガスクロマトグラフ G2700 (ヤナコ計測) にて測定後、膜面積  $S$ 、膜厚  $d$ 、差圧力  $\Delta p$ 、および測定時間  $t$  で規格化した。規格後のデータにより、ガス透過係数  $P$  を計算した。マイクロメータで測定した各サンプルの膜厚は、300 - 500  $\mu\text{m}$  であった。

高耐熱性の酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの酸素のガス透過性係数は、既存のガス透過性金型の表層材である多孔質シクロデキストリン系の酸素ガス透過係数に及ばないが、ガス透過性高分子として使用されているポリエチレンのそれと同様に優れていることが分かった。

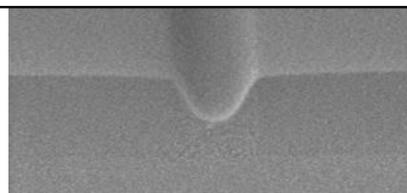
## 2・3 酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの流動性・マスター金型への充填性

酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの流動性・マスター金型への充填性を評価した。合成した酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーが、耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金

型の表層材として機能するには、前述のガス透過性付与 (多孔質化) と共に、図2に示したナノ・マイクロメートルレベルの微細加工を施したマスター金型 (石英) 表面への流動・充填性が要求されたためである。

分子量の異なる2種類の酸化ケイ素酸化チタン系コポリマー溶液をスピナーにより、段差を有する石英基板に塗布した。段差の深さは500 nm、被覆膜の厚さは100 nmの段差基板を用いた。酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーを3次元架橋させ、重量平均分子量 ( $M_w$ 6000と19000) の2種類の酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーを用いた耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型表層材を準備した。ガス透過性表層材の被覆膜を形成した試料の断面を、SEM (走査型電子顕微鏡) で観察した結果を図4に示す。

A: 重量平均分子量 ( $M_w$ 19000) 酸化ケイ素酸化チタン系コポリマー



B: 重量平均分子量 ( $M_w$ 6000) 酸化ケイ素酸化チタン系コポリマー

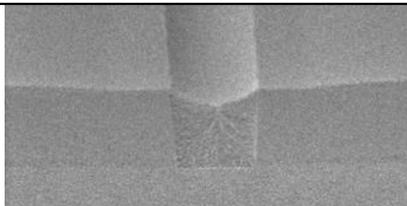


図4 酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの分子量と充填性の関係

重量平均分子量 ( $M_w$ 6000) の酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーは、段差部にて埋め込み性・平坦化性が良好なのに対して、重量平均分子量 ( $M_w$ 19000) の酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーは段差部にて収縮が大きく、埋め込み性・平坦化性に難があることが分かった。

ナノ・マイクロメートルレベルの微細加工を施したマスター金型 (石英) 表面への流動・充填性を考慮して、酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの分子量の最適化を行った。酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの分子量が小さければ、機械的強度の低下が懸念されるが、架橋密度等の分子設計を射出成形用に調整した。

ガス透過性下層金型の表層部の空洞への酸化チタン酸化ケイ素ハイブリッド系ガス透過性表層材の充填性が優れることが、ガス透過性下層金型と酸化チタン酸化ケイ素ハイブリッド系ガス透過性表層材との優れた強固な密着

性が得られると考え、耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型の鍵となる表層材を準備した。

## 2・4 耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型

### -3次元金属積層中空造形下地基板の製造-

耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型の表層材の土台となる多孔質の3次元金属積層中空造形下地基板を、ハイブリッド金属3次元プリンター（LUMEX Avance-25、松浦製作所）を用いて開発した。平均粒径20~30 μmの金属マイクロ粒子（マルエージング鋼、図2）を3次元金属積層中空造形・加工テーブルに供給し、レーザーを照射することで金属マイクロ粒子を一部溶解させた後、切削加工機により形状切削を行った。この一連の操作を10回繰り返して、金属粉を積み上げ加工することにより、多孔質の3次元金属積層中空造形下地基板を作製した。

次に、重量平均分子量(Mw6000)の酸化ケイ素酸化チタン系コポリマー溶液を、3次元金属積層中空造形下地基板の上に塗布し、ナノ・マイクロメートルレベルの微細加工をフォトリソグラフィにて施したマスター金型（石英）を乗せた。ホットプレス機を用いて石英マスターモールドと3次元金属積層中空造形下地基板とを挟み込み、酸化ケイ素酸化チタン系コポリマー溶液を石英マスターモールドの微細パターンに充填させた。その後、熱インプリントリソグラフィにて、表層材の、酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーを硬化させると同時に、酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーの表層材と3次元金属積層中空造形下地基板を接着させた。最後に、石英マスターモールドを取り外すことで、微細パターンを施した耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型を開発した。

### 2・5 耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型を用いた射出成形加工

微細パターンを施した耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型を用いた射出成形加工条件を次に示す。射出成形機(GL150、Sodick)を用い、ポリプロピレン(ノバテック NEWCON NBX08HR、日本ポリプロ)の表面に微細構造を転写した。成形条件は樹脂温度 220 °C、保持圧力 20 MPa、金型温度 30 °C、保圧時間 10 秒、充填時間 1.51 秒、冷却時間 15 秒とした。ポリプロピレン射出成形品のサイズを図5に示した。

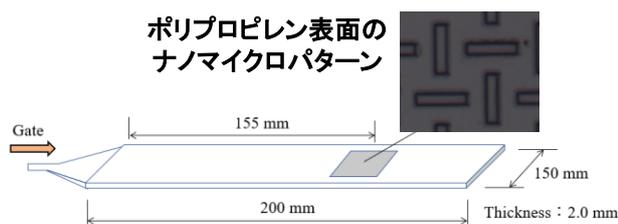


図5 被転写材 ポリプロピレン射出成形品のサイズ

一つの耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型とポリプロピレンを用い、150回射出成形を行った。ポリプロピレンの表面に転写された微細構造(2×7 μmの長方形パターン、900 nm ラインパターン、2 μm ラインパターン)の観察結果を図6に示す。ポリプロピレンの表層の微細構造の観察はカラーコンフォーカル顕微鏡(H1200-R、レーザーテック)を用いた。

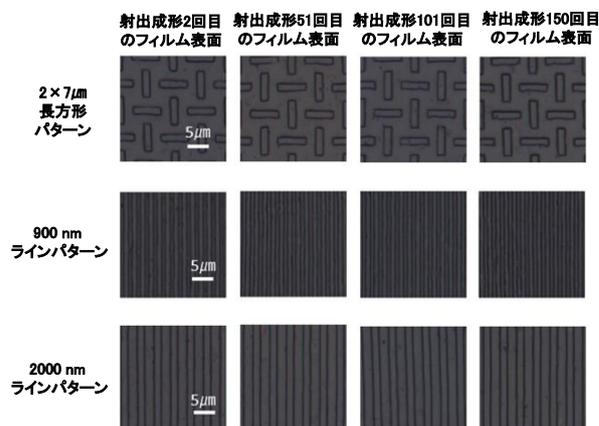


図6 耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型を用いた射出成形加工による被転写材の表面パターンイメージ

本研究のラボ装置を用いた環境においても、ナノ・マイクロメートルレベルのパターニング転写不良はほとんど無く、150回射出成形を行った後の被転写材の表面パターンイメージと2回射出成形を行った後のそれと差異がないことが明らかになった。

更に、2×7 μm長方形パターンの高さを比較すると、2回目射出成形品の高さは421 nm、150回目射出成形品の高さは423 nmであり、良好な転写結果であった。

一方、ガス透過性を有さない既存金型を用いた射出成形加工を行い、ナノ・マイクロメートルレベルのパターニング転写不良を比較した。同条件でガス透過性を有さない既存金型とポリプロピレンを用いた射出成形加工を行った結果を図7に示す。

2回目射出成形品の2×7 μmの長方形パターンと1 μmラインパターンの観察結果から、多数のパターン欠損や気泡欠陥が見られた。耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型を用いた射出成形加工が、ガス透過性を有さない既存金型を用いた射出成形加工に比べ優れることが分かった。

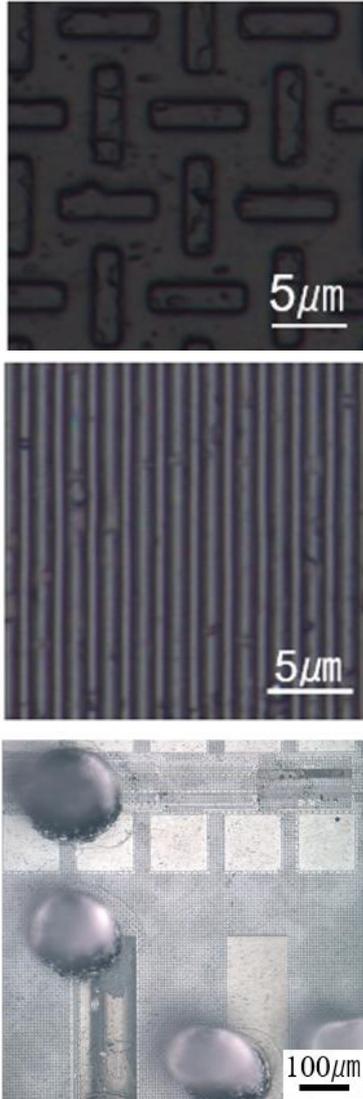


図7 ガス透過性を有さない既存金型を用いた射出成形加工による被転写材の表面パターンイメージ

### 3. まとめ

酸化ケイ素酸化チタン系コポリマーと3次元金属積層中空造形下地基板をハイブリッド化させた、プラスチック射出成形用耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型の設計・試作をした。大学のラボ装置・環境・初期開発においてもプラスチック射出成形用耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型により、パターンの欠損や歪みはなく、900 nm ラインパターンを安定的に150回転写することができた。

プラスチック射出成形用耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型を射出成形法に適用することにより、ナノ・マイクロメートルレベルの微細加工をプラスチックの表面に施す成果が得られた。射出成形用金型に「ガス透過性」を持たせる機能発現により、射出成形時のパターン欠損・マイクロバブルによる成形不良を大幅に減少させることができることが明らかになった。

### 謝辞

本研究は、公益財団法人 天田財団のご支援を受けて実施しました。関係各位に厚く感謝申し上げます。

### 研究成果発表

1. Rio Yamagishi, Sayaka Miura, Kaori Yasuda, Naoto Sugino, Takao Kameda, Yuki Kawano, Yoshiyuki Yokoyama, Satoshi Takei: "Thermal nanoimprint lithography of sodium hyaluronate solutions with gas permeable inorganic hybrid mold for cosmetic and pharmaceutical applications" *Appl. Phys. Express*, 15 (2022) 046502.
2. Syoji Ito, Kengo Hiratsuka, Satoshi Takei, Hiroyasu Nishi, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake, Hiroshi Miyasaka "Spatial distribution of single guest molecules along thickness of thin films of poly(2-hydroxyethyl acrylate)" *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2022, 1-10.
3. Syoji Ito, Misato Funaoka, Itsuo Hanasaki, Satoshi Takei, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Hiroshi Miyasaka "Visualization of the microstructure and the position-dependent diffusion coefficient in a blended polymer solid using photo-activation localization microscopy combined with single-molecule tracking based on one-color fluorescence-switching of diarylethene" *Polym. Chem.*, 2022, 13, 736-740.
4. Naoto Sugino, Satoshi Takei, Toshiyuki Yokoyama, Yuki Kawano, Riku Miyazaki, Kaori Yasuda, Takao Kameda: "Development of Polymer-Metal Hybrid Injection Molds for Fine Transfer" 37th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-37) G01-32(2022).
5. 竹井敏、杉野直人、亀田隆夫、横山義之、川野優希「ナノ加工用ガス透過性金型の研究進捗」北陸技術交流テクノフェア 2021、2021年10月21日
6. 長谷川祐美、成安花南、竹井敏、杉野直人、亀田隆夫、横山義之、川野優希「ガス透過性ハイブリッド金型を用いた射出成形」、高分子学会北陸支部研究発表会、オンライン、2021年11月28日
7. 竹井 敏、「技術創出へ「橋渡し」担う」、北日本新聞 第17面、2021年2月18日
8. 竹井敏、山岸里緒、三浦早耶香「ガス透過性金型による1 cm<sup>2</sup>当たり100万本以上の超微細なマイクロニードルの開発」化粧品 開発展 [東京] -COSME Tech 2021、2022年1月14日
9. 杉野 直人、亀田 隆夫、竹井 敏「高分子-金属ハイブリッド射出成形金型における微細転写技術の開発」成形加工シンポジウム、2020年12月1日