ガス透過性多孔質金型を活用する
注射不要の無痛・貼るナノマイクロニードルプラスチック用
低温減圧微細成形技術の開発

富山県立大学　工学部　医薬品工学科
教授　竹井　敏
（2022 年度　一般研究開発助成 AF-2022019－B3）

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

経口投与の簡便さと注射の高いバイオアベイラビリティを兼ね備えた薬物送達方法への需要が高まる中、経皮薬物送達システムが注目されており、2030 年にはその市場規模が 873 億ドルに達すると推定されている。特に、皮膚のバリア機能を物理的に回避できるマイクロニードル技術は、医療や化粧品分野での用途拡大を通じて、新たな可能性を切り開いている（図 1）。マイクロニードルの製造には高精度かつ成形不良のない微細加工が求められる。

しかし、マイクロニードルの基材となるヒアルロン酸・コラーゲン等の生体高分子やプラスチックには、高温で熱分解する可能性を有する場合があり、またその高い粘度ゆえにモールド内での気泡トラップや流動性の低下が問題となり、高精度・高解像度の微細成形が極めて困難な課題がある。微細成形技術については、高粘度特性はモールド内の充填を阻害し、成形工程において先端部の欠損や構造の不均一性を引き起こす要因となっている。

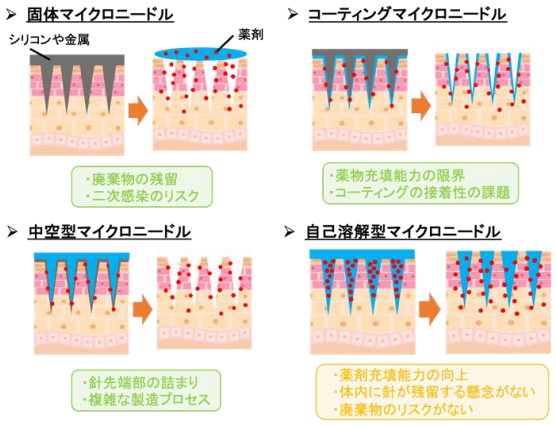


図 1　マイクロニードルの種類とその特性

図 2 に示すように、既存のマイクロニードルの高さは一般に 100～1000　μｍ　である。その高さは、その特定の機能と用途に関係している。マイクロニードルの高さが大きく、皮膚痛点に到達する場合は痛みが生じる原因となる。本研究では、無痛ナノ・マイクロメートルレベルの微細加工をマイクロニードルの基材となるヒアルロン酸・コラーゲン等の生体高分子やプラスチックの表面に施すために、大学シーズである低温減圧用耐熱ガス透過性多孔質モールド（金型）を新設計した。ガス透過性多孔質モールドは、特異な分子構造と、それによって生じる自由体積（Free Volume）」の大きさのバラツキを活用した酸化チタン・酸化ケイ素ハイブリッド高分子を試作した。ゾルーゲル法などの化学反応で制御された、微細な連通孔（トンネル）を持つ多孔質（ポーラス）機構を持つ無機高分子を有機基で共有結合させる新素材を用いた。ガス透過性多孔質モールドプラスチック成形加工技術の一つであるナノインプリント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。

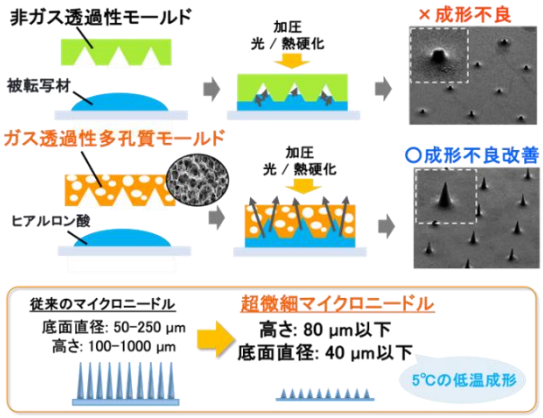


図 2　ガス透過性多孔質金型（モールド）を活用する低温減圧微細成形技術の開発

２．実験方法

２・１　耐熱ガス透過性多孔質ハイブリッド金型の表層材 －TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質ポリマーの合成－

ガス透過性多孔質モールドの設計方法を図 3 に示す。セラミックスを作る「ゾルーゲル反応」と、プラスチックを固める「光重合（UV 硬化）」を組み合わせた酸化チタン・酸化ケイ素ハイブリッド高分子を光硬化させて、ガス透過性多孔質モールドを準備した。ガスは逃がしたいが、金型のように硬くて熱に強くなければならないという、相反する要求を満たすために、図 3 に示す TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質ポリマー母材を新設計した。TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質ポリマー母材 87　wt%、光架橋反応を促進する高分

子 10 wt%、及び光架橋反応を促進する開始剤 3 wt%からなる光硬化型ガス透過性多孔質モールド組成物を調製した。ゾルーゲル反応が進む過程で、溶媒が揮発したり分子が収縮したりすることで、ナノメートルサイズの微細な「連続した空孔（メソポーラス構造）」が形成される機構を採用した。

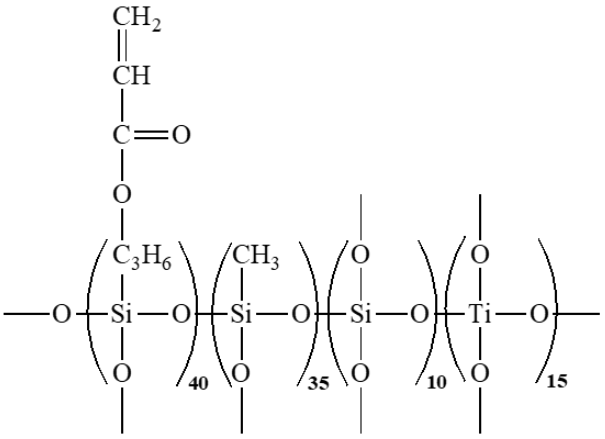


図 3　TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質ポリマー母材

2・2　ナノインプリント①（TiO_2-SiO_2 ポリマーを用いたガス透過性多孔質モールド作製）

ナノマイクロニードルプラスチックの成形用凸型金属マスターモールドの表面に、シランカップリング剤（DS-5935TH、DURASURF）を塗布し、2 時間乾燥させることにより離型処理を行った。図 3 に示す光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性ポリマーを含む組成物をスライドガラス上に塗布し、離型処理後の金属マスターモールドを乗せて加圧した。紫外線 UV スポット光源（LIGHYNING CURE™ LC8、浜松ホトニクス）で 2 分間 UV 照射をした。UV 光の強度は、UV 照度計（ACCU-CAL™-50、DYMAX）を用いて測定し、25 mW/cm² であった。その後、凸型金属マスターモールドを離型することにより、凹型パターンを有する光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドを得た（図 4）。

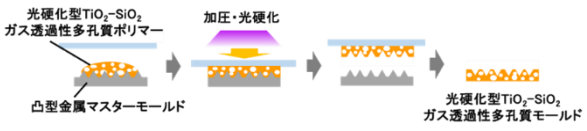


図 4　TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドの作製法

2・3　ナノインプリント②（TiO_2-SiO_2 ポリマーを用いたガス透過性多孔質モールドを用いたナノマイクロニードル用ヒアルロン酸の超微細加工）

ヒアルロン酸との密着性を向上させるためコーティング前にガラス基板に UV オゾン処理装置（LTOZ-180、Litho Tech Japan）を用いて親水処理を行った。このガラス基板にヒアルロン酸水溶液を塗布し、ガス透過性を有する金属を載せて加圧した。5℃の冷蔵条件にて乾燥し、モールドを取り除くことにより分子量の異なる 3 種（のヒアルロン酸超微細マイクロニードルを得た（図 5）。

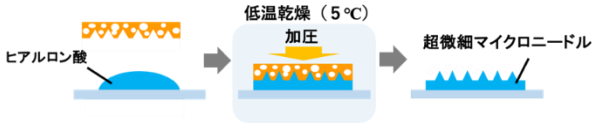


図 5　TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドを用いたヒアルロン酸の微細パターン成形法

ヒアルロン酸の分子量は、マイクロニードルの溶解性、皮膚透過性、機械的強度などの特性に大きな影響を与える可能性がある。一般に、ヒアルロン酸は、数千～数百万程度まで幅広い領域の分子量のものが使用されている。低い機械的強度や低い粘度により、分子量 1 万以下の低分子量のヒアルロン酸は、マイクロニードルの素材として使用されることは少ない。分子量 100 万以上の高分子量のヒアルロン酸は、高粘度によりモールドへの充填時に不完全な充填を生じる可能性が高く、高精度なマイクロニードルの作製に適していない。また、分子量 100 万以上の高分子量ヒアルロン酸は抗原の免疫原性を低下させる可能性があり、ワクチン接種の基材としては適していない可能性がある。

一方で、その中間の分子量領域では、適度な粘度、高い機械的特性、調製のしやすさなどの様々な利点がある。分子量により皮膚組織へのヒアルロン酸の浸透は異なり、分子量 1 万～25 万では真皮層への浸透、25 万～100 万では表層へ浸透する。また、分子量の違いは、生物学的応用において異なる特性を有する可能性がある。分子量 1 万~25 万では腫瘍の治療やワクチン接種の基材として使用され、分子量 25 万～100 万ではインスリン投与のための基材として使用される。

以上の特性より、分子量 2-3 万（HALF-5A、キユーピー株式会社ファインケミカル本部）、分子量 5-11 万（FCH-SU、キッコーマンバイオケミファ）、分子量 5,000 のヒアルロン酸（マイクロヒアルロン酸 FCH、キッコーマンバイオケミファ）に分子量 5-11 万のヒアルロン酸を混合させたもの 3 種類のヒアルロン酸を選定し、異なる分子量における超微細マイクロニードルの特性を比較した。分子量の異なるヒアルロン酸水溶液により作製される超微細マイクロニードルを、MN 5-11 万、MN 2-3 万、MN 5000+5-11 万と呼ぶこととした。

3．結果と考察

3・1　光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドのガス透過率測定

図 6 に酸素ガス透過率測定試験の結果を示す。本研究で試作した光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールド、本研究開始前の熱硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールド、石英、PDMS、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンにおける酸素ガス透過率の結果は、それぞれ

17,200、290、0、14,800、210、320、380 10-12 cm^3・cm/cm^2・sec・cmHg であった。分子設計を制御した光硬化型ガス透過性モールドの酸素ガス透過率は、従来の熱硬化型ガス透過性モールドの酸素ガス透過率と比較して向上していることが明らかとなった。

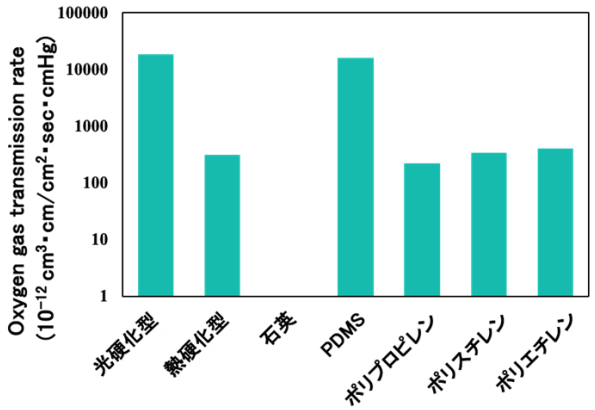


図 6　酸素ガス透過性測定試験の結果

従来の熱硬化型のガス透過性モールドでは、ゾル-ゲル重合の過程で生成されるシラノール基 Si-OH と架橋剤およびポリマーが有する SiH 基の縮合反応により硬化時にポリマーが収縮する可能性がある。これに対し、光硬化型のガス透過性モールドは、熱硬化型と比較して収縮率が小さく、架橋密度が疎である可能性がある。したがって、光硬化型のガス透過性モールドは、熱硬化型と比較してガス透過率が大幅に向上したと考えられる。

また、代表的な 3 つの汎用性プラスチックよりも明らかに優れたガス透過率の数値を示した。さらには、高いガス透過性を備える高分子としてナノインプリントにおけるレプリカモールド材料に選択されている PDMS と同等のガス透過率を有することが明らかとなった。前述のように、従来のモールド材料である PDMS はケイ素のみで構成されているが、本研究で創出した TiO_2-SiO_2 ガス透過性モールドは、ケイ素に加えてチタンも有するため、モールドの柔軟性と強度をコントロールできる利点がある。

また、PDMS は完全に硬化させるために 80℃の加熱と 30 分の架橋時間を必要とし、熱硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドは 180℃の加熱と 20 分の架橋時間を必要とする。一方で、光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドは、2 分での硬化が可能であるため、モールドの製造時間を大幅に短縮できる。また、光硬化型は熱硬化型と比較して保存安定性に優れるメリットがあるといえる。

本研究における TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドの架橋密度とガス透過性の関連性について検討するためには、陽電子寿命測定法による空孔サイズの測定が有用であると考えられる。さらに、示差走査熱量測定や X 線解析法による結晶化度の評価を通じ、材料構造の詳細な分析を進めることで、ガス透過特性の解明に寄与できると期待される。

3・2　光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドの粘弾性測定

図 7 に示すように、測定開始から 60 秒後に照射源がオンになり、重合反応が起こり、貯蔵弾性率 G’と損失弾性率 G’’が増加した。ゲル化（G’ = G’’）までの時間は、液状樹脂から固体ポリマーへの転移を示すもので、UV 照射後 3 秒（照射強度：約 30 mJ/cm^2）であった。貯蔵弾性率のおおよその硬化率は、UV 照射後 120 秒の値を基準として、UV 照射後 20 秒、50 秒、100 秒の値を比較することで決定した。それぞれ 74%、92%、98%の硬化率を示しており、約 90%硬化した固体ポリマーを得るには、少なくとも 0.5～1 J が必要であることが明らかとなった。また、tanδ＝G’/G’’で定義される tanδの値は、UV 照射開始直後、顕著に減少し、限りなく 0 に近い数値を示した。この結果より、UV 硬化後の光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドは理想的な弾性体に近い性質を有することが示唆された。

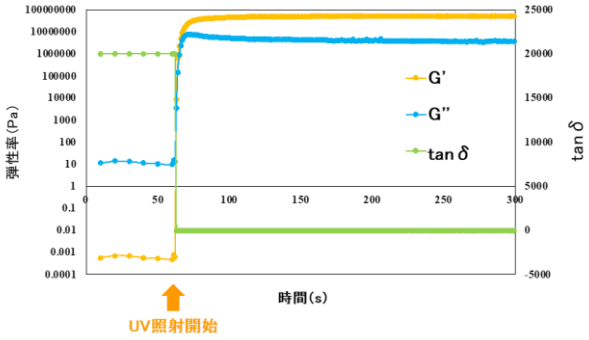


図 7　ガス透過性多孔質モールドの粘弾性測定結果

3･3　低温ナノインプリントリソグラフィによる微細成形加工の形状評価

図 8 に、SEM を用いて観察したナノインプリント加工の結果を示す。(a)は金属マスターモールド、(b)は(a)を用いて作製した光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールド、(b)を用いて作製した(c)MN 5-11 万、(d) MN 2-3 万、(e)MN 5000+5-11 万の転写結果を示す。ガス透過性モールドを使用しない石英モールドによるヒアルロン酸マイクロニードルの成形において、溶液とモールド間での高い界面張力と先端部にトラップされる気泡の影響により成形不良を生じる。これに対して、ガス透過性多孔質モールドを用いることにより多孔質構造から気泡が除去され、成形不良が改善される。

(c) (d) (e) の転写結果に示されるように、光硬化型ガス透過性モールドの使用により先端の鋭いニードルの成形が可能であることが明らかとなった。また、一般的なモールドへの充填法である遠心分離や真空引きのステップが不要となる利点がある。

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、100 回成形を行った後の被転写材の表面パターンイメージと初回成形を行った後のそれと差異がないことが明らかになり、ガス透過性多孔質金型を活用する注射不要の無痛・貼るナノマイクロニードルプラスチック用微細成形技術の開発が実現することが分かった。

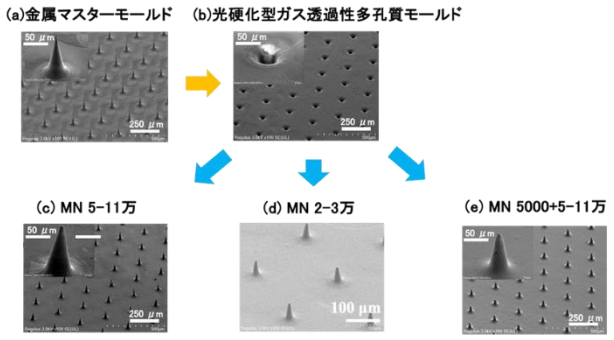


図 8　光硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性多孔質モールドを用いたナノインプリントリソグラフィによるヒアルロン酸微細成形加工の結果

本研究開始前の熱硬化型 TiO_2-SiO_2 ガス透過性モールドを用いた超微細マイクロニードル成形プロセスでは、40℃での真空乾燥が必要であったため、熱に弱い薬剤の封入が困難であった。また、加熱による急激な乾燥により、成形不良なく作製できる面積がモールドの大きさの約 2 分の 1 であるという課題があった。本研究で新たなに創出した光硬化型のガス透過性多孔質モールドにより、前述のようにガス透過率が格段に向上し、熱によるダメージが懸念される薬剤に配慮した 5℃の低温条件下において、大面積の超微細マイクロニードルの成形に成功した。

異なる分子量における成形性への影響について、高さ方向の転写率は、高さ 80 μm の金属マスターモールドの設計に対し、(c) MN 5-11 万において 86%、(d) MN 2-3 万において 77%、(e) MN 5000+5-11 万において 83%であった。MN 2-3 万における転写率が他の 2 種の超微細マイクロニードルと比較して低下した要因について、2 つの仮説に基づき考察を行った。

まず、第一の要因として考えられるのは、ヒアルロン酸の水分保持能力である。低分子量のヒアルロン酸は高分子量のヒアルロン酸と比較して分子内のヒドロキシル基が少なく、水分子との水素結合形成能力が低下する。この特性により、乾燥固化過程において水分保持能力が低くなり、結果として乾燥固化時に顕著な収縮が発生したと推察される。特に、微細な構造を持つマイクロニードルでは、わずかな収縮でも形状精度に大きな影響を与え、転写率低下の一因となったと考えられる。

次に、第二の要因として粘度による形状維持能力の問題が挙げられる。以前の研究では、ヒアルロン酸の分子量の増加は、ヒアルロン酸溶液のゼロせん断粘度の 10 倍の増加をもたらすことが報告されている。したがって、低分子量のヒアルロン酸は高分子量のヒアルロン酸と比較して、粘度が低い性質を有する。この低粘度は成形工程における溶液の流動性を高め、モールド内での形状維持が困難になる原因となる。特にニードル先端部や細部構造では、流動による変形が発生しやすく、その結果として形状崩壊や寸法不良が生じ、転写率の低下を招いたと考えられる。

これらの要因を解決する方法として、ヒアルロン酸水溶液の固形分濃度を高く設定することで、乾燥収縮を抑制し、形状保持能力を向上させる方法が挙げられる。また、収縮を考慮したモールド設計、すなわち乾燥固化後に適正な寸法が得られるよう大きめのモールドを設計する手法も有効である。さらに、カルボキシメチルセルロースやプルランなどの増粘剤を添加することで、粘度を向上させ、成形中の形状保持性を改善することも期待できる。

3・4　レオメーターによる超微細マイクロニードルの圧縮試験

効果的かつ安全な臨床使用のためには、超微細マイクロニードルは曲がったり折れたりすることなく皮膚に挿入する必要がある。マイクロニードルにおける材料組成は、皮膚への挿入に影響を与える要因の一つである。皮膚の角質層に穿刺する際、機械的強度に優れた材料により挿入効率が高まることが報告されている。

したがって、十分な機械的強度を確保することは、経皮薬物送達の目的の結果を達成する上で非常に重要である。そこで、超微細マイクロニードルの皮膚穿刺能力を評価するために、動的粘弾性測定装置を使用して、垂直方向への荷重に対する機械的特性試験を実施した。

図 9 に、分子量の異なる 3 種類の超微細マイクロニードルにおいてそれぞれの圧力で圧縮した後の超微細マイクロニードルの共焦点レーザー顕微鏡画像を示す。MN 5-11 万では 10 N で先端部分の変形、MN 2-3 万および MN 5000+5-11 万では 20 N で先端部分の変形が生じた。

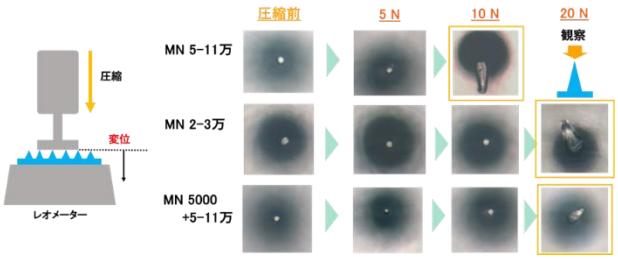


図 9　動的粘弾性測定装置の模式図（左）と圧縮試験前後のニードル形状の結果（右）

ナノマイクロニードルの圧縮力と変位の関係をから考察する。MN 2-3 万の場合、移動量が 0 mm から 0.015 mm に増加すると、圧縮力が 0.08 N から 2.96N に増加した。MN 5000+5-11 万では、同様の移動量(0.015 mm)において、圧縮力の変化は 0.08 N から 1.75 N と小さいことが分かった。MN 5-11 万では、同様の移動量(0.015 mm)において、圧縮力の変化は 0.09 N から 0.61 N と、最も小さいことが

分かった。この結果は、MN 2-3 万の垂直方向における機械的強度が最も高く、MN 5-11 万の垂直方向における機械的強度が、最も低いことを意味している。

このような結果が得られた要因について、モデル化して説明する。以前の研究では、ヒアルロン酸の強度は、分子量の増加とともに減少することが報告されている。これは、高分子のヒアルロン酸の線形構造は、分子の凝集においてより多くの回転および曲げを形成する傾向があり、非効率な分子パッキングにより機械的強度が低下するためであると報告されている。このような要因が、分子量の高い MN 5-11 万の垂直方向における機械的強度の低下に寄与したと考えられる。一方で、MN 2-3 万においては、短い分子鎖により、高密度な分子パッキングを形成し、MN 5-11 万と比較して機械的強度が向上したと考えられる。

また、MN 5000+5-11 万と MN 5-11 万においては、低分子量のヒアルロン酸を含む MN 5000+5-11 万が、優れた機械的強度を有することが明らかとなった。低分子は一般的に小さな分子サイズを持ち、他の分子と密接に結合しやすい性質がある。これにより、分子内部の隙間を埋め、高密度な分子パッキングを可能とする。また、高分子は長い分子鎖を持ち、弾性の向上の役割を果たす。したがって、低分子と高分子を混合することで、高分子鎖間の隙間を埋める低分子の充填効果と高分子の弾性が相乗的に作用し、機械的強度が向上したと考えられる。これらの知見から、ヒアルロン酸の分子量に応じた分子パッキング特性および機械的強度の変化が、超微細マイクロニードルの性能に大きな影響を与えることが示唆された。さらに、本考察をより深く検証するために、示差走査熱量測定や X 線解析法を用い、分子量の異なるヒアルロン酸の結晶化度の違いを評価することが必要であると考えられる。

４．まとめ

本研究開始前の熱硬化型ガス透過性多孔質モールドと比較してガス透過性に優れる光硬化型ガス透過性モールドを用いたナノインプリントリソグラフィにより、5℃の低温で分子量の異なる溶解性ヒアルロン酸超微細マイクロニードル（高さ 80 μm、底面直径 40 μm）の大面積化を可能とする低温成形条件を見出した。

既存のガス透過機能を持つモールドである PDMS では、ポリマーの硬化に高温加熱と長い架橋時間を要するが、分子設計の工夫により光硬化型にすることにより、常温で短時間での硬化が可能となった。ガス透過性多孔質モールドの製造時間が大幅に短縮しスループットを向上させることができる可能性がある。

さらに、異なる分子量のヒアルロン酸（分子量 5-11 万、分子量 2-3 万、分子量 5000+5-11 万）における超微細成形性や強度、溶解性について比較し、超微細マイクロニードルとしての適性を評価した。光硬化型ガス透過性多孔質モールドを用いた微細加工において、特に分子量 5-11 万のヒアルロン酸が優れた成形性を示すことが明らかとなった。一方、ナノマイクロニードルの機械的強度測定では、分子量 2-3 万のナノマイクロニードル（MN 2-3 万）が垂直方向で最も高い機械的強度を示し、逆に分子量 5-11 万の超微細マイクロニードル（MN 5-11 万）の強度が最も低いことが明らかとなった。

また、圧縮試験の結果より、超低分子量(Mw 5,000)のヒアルロン酸をブレンドすることで、「石垣モデル」を形成し、圧縮強度の向上と迅速な溶解性を同時に満たす設計が可能であることが明らかとなった。

本研究では、MN 2-3 万において高い機械的強度と皮膚透過性を有することが明らかとなったが、さらに高い溶解性、皮膚透過性を付与するためにはマトリクスとしてのヒアルロン酸材料設計の工夫が必要である。そこで、MN 2-3 万に対して低分子量のヒアルロン酸（例えば分子量 5,000 のヒアルロン酸）をブレンドすることにより、石垣モデルを形成し、圧縮強度と溶解性の相反するパラメータを同時に満たす材料設計が実現できると考えられる。このようなアプローチにより、超微細マイクロニードルに含まれる薬剤がより効率的に皮膚へ浸透し、有効性を向上させる可能性が期待される。

本研究では、既存のマイクロニードル（高さ 100 ～ 1000 μm）に対して高さ 80 μm 以下と超微細であり、このような皮膚の浅層に特化した薬物送達は、薬剤が血流に直接到達するのを防ぎ、局所的な効果を発揮させる点で特に有用であると考えられる。このようなマイクロニードルの微細設計は、皮膚関連疾患や局所的な炎症の治療において、新たな治療戦略として応用できる可能性がある。

また、本研究におけるコア技術となる「ガス透過性多孔質モールド」は、ナノマイクロニードルのみならず、半導体やディスプレイ等のエレクトロニクス分野、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 次元培養培地などのライフサイエンス分野の表面機能性発現に応用できる可能性があり、幅広い分野への用途展開を加速していく計画である（図 10）。



図１０　ガス透過性多孔質モールドの応用展開

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) Mano Ando, Naoto Sugino, Yoshiyuki Yokoyama, Nur Aliana Hidayah Mohamed, Satoshi Takei Satoshi Takei ″Microstructured Coatings and Surface Functionalization of Poly(caprolactone-co-lactide) Using Gas-Permeable Mold ″ Coatings, 16(1) (2026) 10, 1-14.
2) Misaki Oshima, Mayu Morita, Mano Ando, Rio Yamagishi, Sayaka Miura, Arisa Teramae, Yuna Hachikubo, Sen Lean Goo, Hiryu Hayashi, Naoto Sugino, Satoshi Takei ″ TiO_2-SiO_2 Radical-Based Gas-Permeable Mold for High-Precision UV Nanoimprint Lithography″ Journal of Photopolymer Science and Technology, 38, 4(2025) 303-314.
3) Mayu Morita, Misaki Oshima, Sayaka Miura, Rio Yamagishi, Arisa Teramae, Mano Ando, Yuna Hachikubo, Sen Lean Goo, Hiryu Hayashi, Naoto Sugino, Yoshiyuki Yokoyama, Satoshi Takei ″Micro-injection Molding of Biodegradable Polylactic Acid Microstructures Using Amine-containing Gas-permeable Hybrid Molds″ Journal of Photopolymer Science and Technology, 38, 4(2025) 269-276.
4) Sayaka Miura, Rio Yamagishi, Mano Ando, Yuna Hachikubo, Nor Amirrah Ibrahim, Nur Izzah Md Fadilah, Manira Binti Maarof, Misaki Oshima, Sen Lean Goo, Hiryu Hayashi, Mayu Morita, Mh Busra Fauzi, Satoshi Takei: ″ Fabrication and Biological Evaluation of Dissolving Hyaluronic Acid Microneedle Patches for Minimally Invasive Transdermal Drug Delivery by Nanoimprinting″ Gels 2025, 11, 89, 1-17.
5) 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.
6) 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.
7) 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 TiO_2-SiO_2 Gas-Permeable Porous Mold″ Journal of Photopolymer Science and Technology, 37, 3(2024) 457-463.
8) 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.
9) Sayaka Miura, Yuna Hachikubo, Rio Yamagishi, Mano Ando, Satoshi Takei: ″ Water-soluble biomass resist materials based on polyglucuronic acid for eco-friendly photolithography″ Coatings 13 (2023) 2038-2050.
10) Mano Ando, Rio Yamagishi, Sayaka Miura, Yuna Hachikubo, Tsugumi Murashita, Naoto Sugino, Takao Kameda, Yoshiyuki Yokoyama, Yuki Kawano, Kaori Yasuda, Satoshi Takei ″ Surface nanopatterning of bioabsorbable materials using thermal imprinting technology″ Journal of Photopolymer Science and Technology, 36, 5(2023) 277-282.
11) Sayaka Miura, Rio Yamagishi, Naoto Sugino, Yoshiyuki Yokoyama, Riku Miyazaki, Kaori Yasuda, Mano Ando, Yuna Hachikubo, Tsugumi Murashita, Takao Kameda, Yuki Kawano, Satoshi Takei ″ Nanoimprint lithography and microinjection molding using gas-permeable hybrid mold for antibacterial nanostructures ″ Journal of Photopolymer Science and Technology, 36, 3(2023) 183-190.
12) Rio Yamagishi, Sayaka Miura, Mano Ando, Yuna Hachikubo, Tsugumi Murashita, Naoto Sugino, Takao Kameda, Yoshiyuki Yokoyama, Yuki Kawano, Kaori Yasuda, Satoshi Takei ″ Ultraviolet-curable material with high fluorine content for biomimetic functional structures achieved by nanoimprint lithography with gas-permeable template for life science and electronic applications″ Journal of Photopolymer Science and Technology, 36, 2(2023) 83-90.