

博 士 論 文

射出成形における微細形状の創製と  
転写性に関する研究

Study on Micro-Structure Fabrication and Transcription Properties  
in Injection Molding

吉 村 千 里

## 第1章 序 論

1.1 本研究の背景.....	1
1.2 既往の研究とその流れ.....	1
1.2.1 ナノインプリント法 .....	2
1.2.1.1 技術の概要 .....	2
1.2.1.2 技術の課題 .....	5
1.2.2 溶融転写法 .....	8
1.2.3 射出成形法 .....	9
1.3 本研究の目的.....	13
1.4 本論文の構成.....	15
参考文献.....	18

## 第2章 LIGA プロセスを用いた高アスペクト比プラスチック射出成形品の製法と評価

2.1 はじめに.....	23
2.2 実験方法.....	23
2.2.1 テストパターンの形状 .....	23
2.2.2 PMMA 構造体の製作 .....	24
2.2.3 Ni 電鍍スタンプの製作 .....	25
2.2.4 樹脂射出成形品の製作 .....	26
2.2.4.1 樹脂の流動特性.....	26
2.2.4.2 成形設備 .....	26
2.2.4.3 選定材料と評価項目.....	27
2.3 結果と考察.....	28
2.3.1 充填性 .....	28
2.3.2 離型性 .....	32
2.3.3 平面度 .....	32
2.3.4 転写性 .....	34
2.4 まとめ.....	37
参考文献.....	38

## 第3章 高アスペクト比プラスチック射出成形品の製品展開への検討

3.1 はじめに.....	39
3.2 LIGA プロセスを用いた高アスペクト比のプラスチック微細注射筒の製作検証.....	39
3.2.1 製作パターンの形状 .....	39
3.2.2 結果 .....	39

3.2.3	まとめ .....	39
3.3	微細円柱群を利用した高速高感度免疫検査検出デバイスの評価 .....	41
3.3.1	免疫測定の概要 .....	41
3.3.2	微細円柱群を有するデバイス Immuno Disc の概要.....	42
3.3.3	実験方法 .....	45
3.3.3.1	実験手順 .....	45
3.3.3.2	反応基質の選定.....	46
3.3.3.3	流路内の反応面積.....	46
3.3.4	検討と検証 .....	46
3.3.4.1	反応時間 .....	46
3.3.4.2	濃度勾配 .....	47
3.3.4.3	測定可能範囲.....	50
3.3.5	考察 .....	51
3.3.5.1	反応時間 .....	51
3.3.5.2	測定可能範囲.....	52
3.3.6	まとめ .....	52
	参考文献.....	54

#### 第4章 LIGA プロセスを用いた三次元形状のプラスチック射出成形品の製作法と評価

4.1	はじめに.....	55
4.2	実験方法.....	56
4.2.1	テストパターンの形状 .....	56
4.2.2	PMMA レジスト構造体の製作 .....	56
4.2.3	樹脂射出成形品の製作 .....	58
4.2.3.1	成形材料 .....	58
4.2.3.2	評価法 .....	58
4.3	充填結果と考察.....	59
4.4	成形品の強度評価.....	62
4.4.1	曲げ試験の方法 .....	63
4.4.2	解析シミュレーションの方法 .....	63
4.4.3	結果と考察 .....	64
4.5	まとめ.....	67
	参考文献.....	68

#### 第5章 三次元形状のプラスチック射出成形品の製品応用の検証

5.1	はじめに.....	70
-----	-----------	----

5.2 評価項目 .....	70
5.3 実験方法 .....	70
5.3.1 皮膚通孔性, 薬液の皮膚透過性 .....	70
5.3.2 滅菌処理, 表面改質処理による強度変化 .....	71
5.3.3 滅菌処理による化学構造の変化 .....	72
5.4 結果と考察 .....	72
5.4.1 皮膚貫通性 .....	72
5.4.2 薬液の透過促進効果 .....	72
5.4.3 滅菌処理, 表面改質処理による強度変化 .....	72
5.4.4 滅菌処理による化学構造の変化 .....	73
5.5 まとめ .....	80
参考文献 .....	82

## 第6章 型材料が射出成形によるサブミクロン構造創製に与える影響

6.1 はじめに .....	84
6.2 実験方法 .....	84
6.2.1 微細形状型の創製 .....	84
6.2.2 樹脂材料 .....	87
6.2.3 成形法 .....	88
6.3 充填高さの測定結果 .....	89
6.4 表面の影響 .....	94
6.4.1 型の濡れ性の評価 .....	94
6.4.2 濡れ性と充填高さ .....	94
6.5 まとめ .....	98
参考文献 .....	99

## 第7章 射出成形における樹脂材料のサブミクロン構造への充填挙動

7.1 はじめに .....	100
7.2 実験方法 .....	100
7.2.1 金型（キャビティブロック） .....	100
7.2.2 樹脂材料 .....	100
7.2.3 成形品形状 .....	101
7.2.4 成形法と測定法 .....	101
7.2.4.1 成形条件 .....	101
7.2.4.2 測定法 .....	101
7.3 最終充填プロファイルの測定結果 .....	101

7.3.1 ポリカーボネート樹脂 .....	102
7.3.2 シクロオレフィン樹脂 .....	109
7.4 充填初期の濡れ特性の観察結果 .....	109
7.5 抽出した組合せでの成形品の観察結果 .....	111
7.6 まとめ .....	113
参考文献 .....	114
<b>第8章 結 論</b>	
8.1 研究成果の要約 .....	115

# 第 1 章

## 「序 論」

## 1.1 本研究の背景

近年、IT・エレクトロニクス、バイオ・ライフサイエンス、環境・エネルギーなど様々な産業分野において、ナノ・マイクロサイズの精密な構造体群が発現する光学特性、流動制御特性、潤滑機能が注目されている。このナノ・マイクロ構造体群の創製は、薄肉・軽量・高性能化された様々なディスプレイ、桁違いに大容量となる記録メディア、微量で飛躍的に高速化されたマイクロ化学分析、生体内に近い培養環境における医学の解明や創薬スクリーニングで期待されている三次元細胞培養セル、モバイル電源、および更なる利便性の向上が期待されるウェアブル太陽電池等々、多くの産業分野の発展、社会貢献へと繋がると考えられる。したがって、このナノ・マイクロ構造体群のための経済的で量産性に優れた製造方法を開発することが急務である。

プラスチックの成形加工技術は量産性に優れ非常に経済的な製造方法であり、これまで半世紀以上に亘って様々な分野の基幹部品を創出してきた。ナノ・マイクロ構造体群についてもこのプラスチック成形加工技術によって実用化できれば、今後も我が国は国際競争力のある高付加価値製品を生み出し続けることができると考える。

ここで、様々な分野で要求される精細化構造体群のサイズと製品との関係について概観すると、図 1.1 に示すように、数百 nm から数百  $\mu\text{m}$  サイズの基幹部品が多数を占めていることが分かる。したがって、この領域の構造体群を形成するのに必要な精密製造プロセスを高い再現性・量産性・コスト競争力を有するプラスチック成形加工で実現すること、かつ、その上で製造プロセスに起因する製品設計の制約を極力排除した自由度の高い設計が得られる製造技術として確立することが市場の要求を満たすものとする。

## 1.2 既往の研究とその流れ

プラスチックで微細構造体群を形成する工法としてナノインプリント法、溶融微細転写法、射出成形法が挙げられる。ナノインプリント法は 1995 年 Chou が  $\phi 25\text{nm}$  のドットパターンを PMMA に転写し<sup>[1-2]</sup>、半導体リソグラフィー以外の工法では形成が困難とされた超微細構造を安価なプレス技術を応用して実証したことで注目を集めた。その後、超微細構造を形成する様々な工法が開発され<sup>[1-3]~[1-13]</sup>、半導体リソグラフィーの技術ロードマップを大きく塗り替えられる期待が高まった<sup>[1-14]~[1-16]</sup>。溶融微細転写法は、ナノインプリント法と射出成形法の間期的とも言える転写法で<sup>[1-17]</sup>、プラスチック表面に数百 nm から数百  $\mu\text{m}$  レベルの微細構造を成形する目的で日本製鋼所が手掛け、2008 年には国際プラスチックフェア（IPF）にて他者に先駆けて装置デモを公開した。その後もハイスループット化など普及に向けて開発が継続されている。一方、射出成形法は家電・情報機器・自動車産業などの基幹産業において、サブ mm レベルの精度が必要な

精密部品に対する最も汎用的な量産工法として発展を続けてきた。数百 nm から数百  $\mu\text{m}$  サイズの精密転写に関する研究開発も盛んに行われており3つの製造工法の中で最も実用化が進んでいる。

以下、これら3つの工法を概説する。

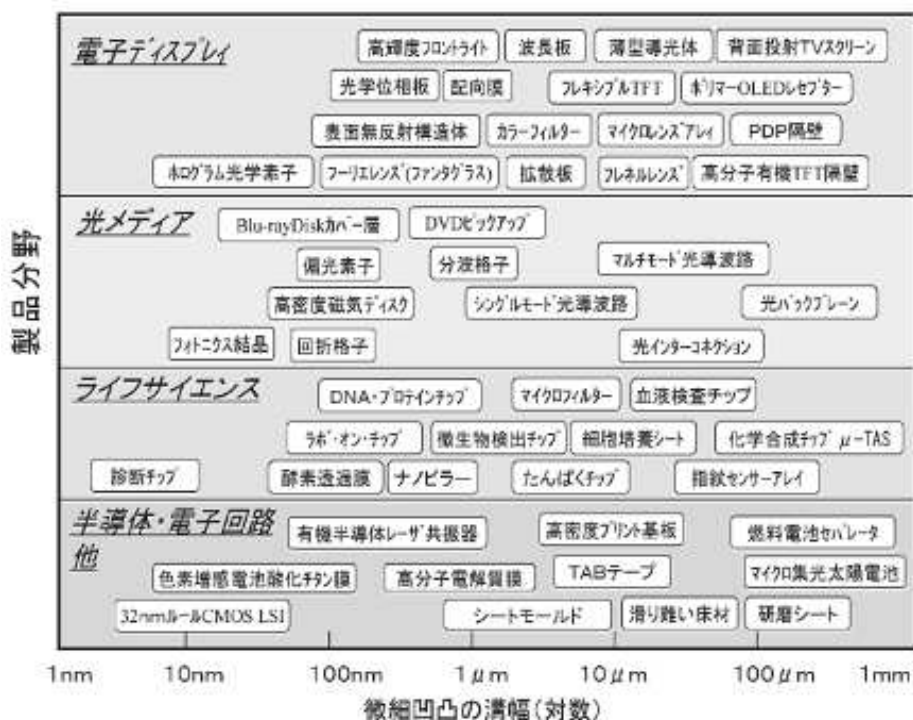


図 1.1 各製品分野の代表的な微細加工品とサイズ  
(日本製鋼所 文献資料<sup>[1-1]</sup>より引用)

## 1.2.1 ナノインプリント法

### 1.2.1.1 技術の概要

ナノインプリントとは、シリコン、ニッケル、石英などの型部材に微細な構造を形成し、押圧によって被転写材に転写する加工法である。被転写材料のガラス転移点 ( $T_g$ ) 付近への昇温、冷却という熱サイクル工程を用いて転写する方法は熱ナノインプリント、低粘性の紫外線硬化樹脂を用い紫外線を照射して硬化させる方法は光ナノインプリントと称されている。

初めに熱ナノインプリント法について述べる。熱ナノインプリントは、シート状の熱可塑性樹脂を被転写材料として  $T_g$  付近まで加熱し、軟化させた後、型を押圧して構造体群を転写し、そのまま樹脂が固化する温度まで冷却させた後、離型させる。転写の押圧は数 MPa～十数 MPa 程度必要とされている。熱可塑性樹脂であれば転写できることから材料の選択幅が広く得られ、



産業上の応用範囲も広い．形成可能な構造体の形状は，有限要素法を用いた押圧時の樹脂の変形状態の解析<sup>[1-18]</sup>を行った平井らによると，構造体が微細か否かではなくアスペクト比（最小加工幅に対する高さの比）に大きく影響されることが示されている．図 1.2 より 10nm 以上の構造体サイズであればアスペクト比は 0.8，被転写材の膜厚は構造体の高さの 2～3 倍程度以上であると最も転写し易く，アスペクト比が高くなる（線幅が狭くなる）と樹脂は変形し難くなり，アスペクト比にほぼ比例して押圧が高くなり，逆にアスペクト比が低くなる（線幅が広くなる）と構造体のエッジ部分のみが変形し中央部が窪んだ形状となり全体を変形させるには大きな圧力が必要となったこと，また，被転写材の厚みが薄いと被転写材の表面近くの変形抵抗が大きくなるため厚い方が成形しやすいことなども示されている．

ナノインプリント法の要素技術には，プレス装置，型技術，被転写材料，転写プロセス，ハイサイクル温調技術，離型剤，離型処理等が挙げられる．工業化には，被転写材や型の昇温，冷却時間（dead time）の短縮が不可欠となるが，昇温速度の実情は  $0.5\sim 5^{\circ}\text{C/s}$  程度である．

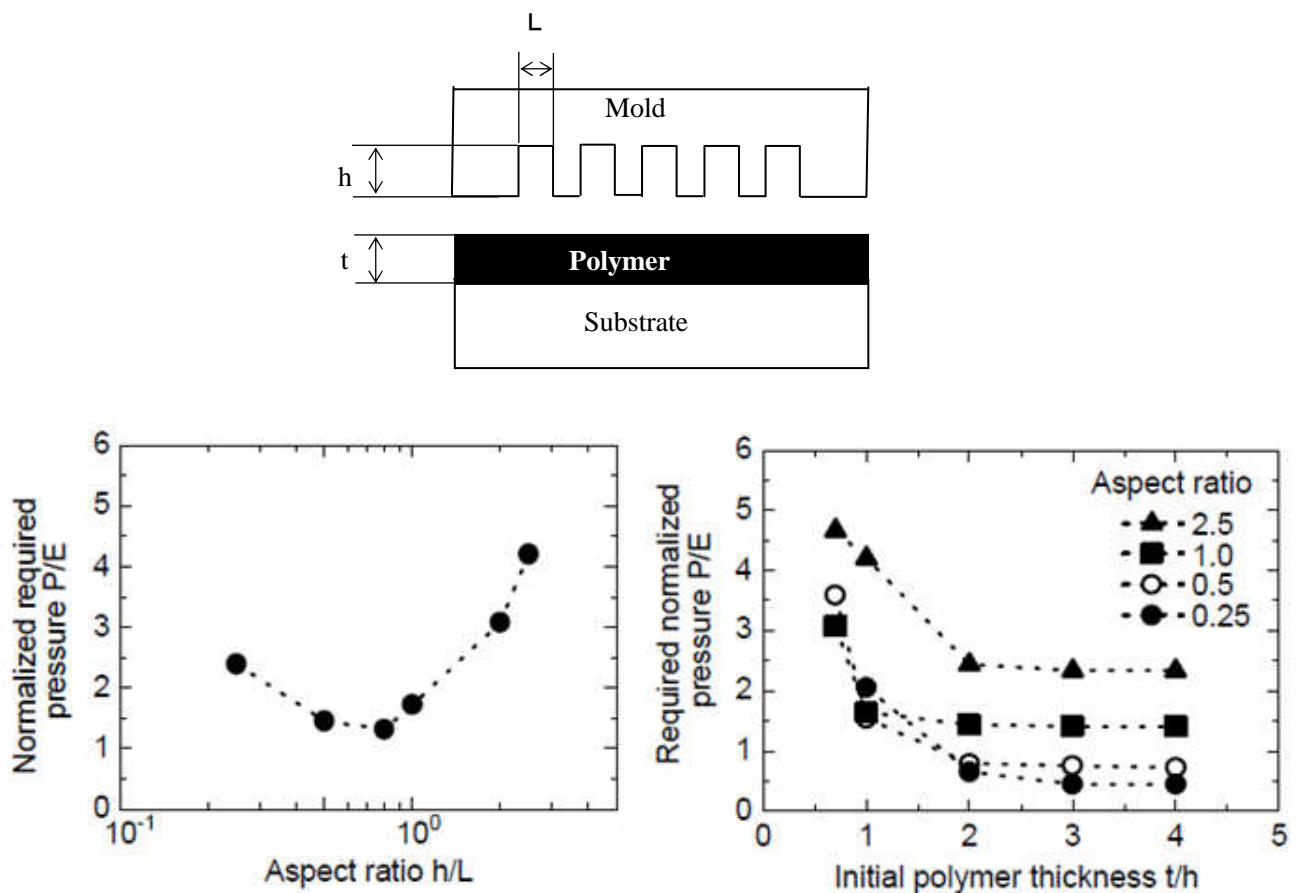


図 1.2 熱ナノインプリントにおける充填に必要な圧力とアスペクト比依存性，被転写材の膜厚依存性（平井義彦 文献資料<sup>[1-18]</sup>より引用）

転写面全体を一括で押圧する方式では、転写面積の拡大に伴う押圧の増大、型や被転写材の平面度、両者の平行度、均一な面内荷重や面内温度に対して厳しい制御が要求されることになる。そこで、平板状の型を押圧する部材として加熱ローラーを用いることで、接触形態が線接触となり押圧の低減、温度の制御が容易となる形式<sup>[1-24]</sup>や、型を円筒状に形成してフィルムなど連続した平板状の被転写材に直接押圧しながら回転させることで連続的な転写性が得られる形式<sup>[1-25]</sup>など、「ローラー式」と呼ばれる工法が開発された。後者のローラー式ナノインプリント法は、大面積化・ハイスループットへのアプローチとして期待され開発が進められている<sup>[1-26]~[1-28]</sup>。

次に光ナノインプリントについて述べる。光ナノインプリントは、基板上に被転写材となる紫外線硬化樹脂を塗布し、主に石英製の型を用いて押圧し、紫外線照射により樹脂を硬化させた後、離型させる<sup>[1-3][1-4]</sup>。低粘度の液体樹脂を用いることで型の押圧が殆ど不要となるため 5nm の最小線幅の形成など、より高精細な加工性が報告されており<sup>[1-19]</sup>、半導体集積回路用の次世代リソグラフィ技術として最も有望とされている。被転写材は東洋合成工業の PAK-01, PAK-02 が国内外の研究機関で幅広く使用されている。被転写材は紫外線硬化時に基材との付着力が要求されるため、必然的に型との付着力も大きくなるので離型処理が不可欠となる。固化した樹脂の型への固着を防止するため、通常、フッ素系の離型膜を型にコーティングしている。

谷口らは、チャンネルの大きさが 500, 1000, 1500nm の構造型を東レ・ダウコーニング社製, HSQ : Fox-14 (電子ビームレジスト) を用いて作製し、研究開発にて広く利用されているダイキン工業社製のオプツール DSX で離型処理を施し、PAK-01 を被転写材としてチャンネルの大きさ毎にインプリント圧力を変化させてどのように充填されるかを検証した<sup>[1-20]</sup>。離型剤を施した型側壁では、液体樹脂との接触角が増大することから、図 1.3 に示すようにチャンネルが狭くなる高アスペクト比構造体になるほど充填には大きな押圧力が必要となる。

光ナノインプリントでは、液状やフィルム状の紫外線硬化樹脂を基板に接合する際、薄膜化、厚さ精度の均一化など精密なコーティング技術が要求される。また、転写時に大気中の泡が取り込まれ構造体の形成不良が生じる恐れがあるので  $10^{-2}$ Torr の真空雰囲気中で行う装置が実用化されているが、量産性を向上させるため気泡発生のメカニズムの研究<sup>[1-21][1-22]</sup>や、特殊なガス雰囲気中での転写により樹脂の粘度低下や、収縮率を増大させた研究が報告されている<sup>[1-23]</sup>。

光ナノインプリントは加熱・冷却工程が不要なためハイスループット化が可能となる。三菱レイヨンでは、2008 年 世界で初めて表面に 100nm 程度の規則的な突起配列をもつ、通常の光反射率の 1/20 以下となる飛躍的な反射防止効果が得られたフィルムを、継ぎ目なく連続して製造する工法の開発に成功し、2012 年 販売を開始した。同様に押出成形法や印刷法のロール技術を応用したロール・ツー・ロール光ナノインプリントの装置メーカーである東芝機械でもフレキ

シブル太陽電池向け、光電変換高効率フィルムとしてモスアイ構造のフレキシブルデバイスの製造事例を発表している。しかしながら、光ナノインプリントでは製品に求められる材料特性を選択する自由度が極めて低く、一部の用途に限定されている。

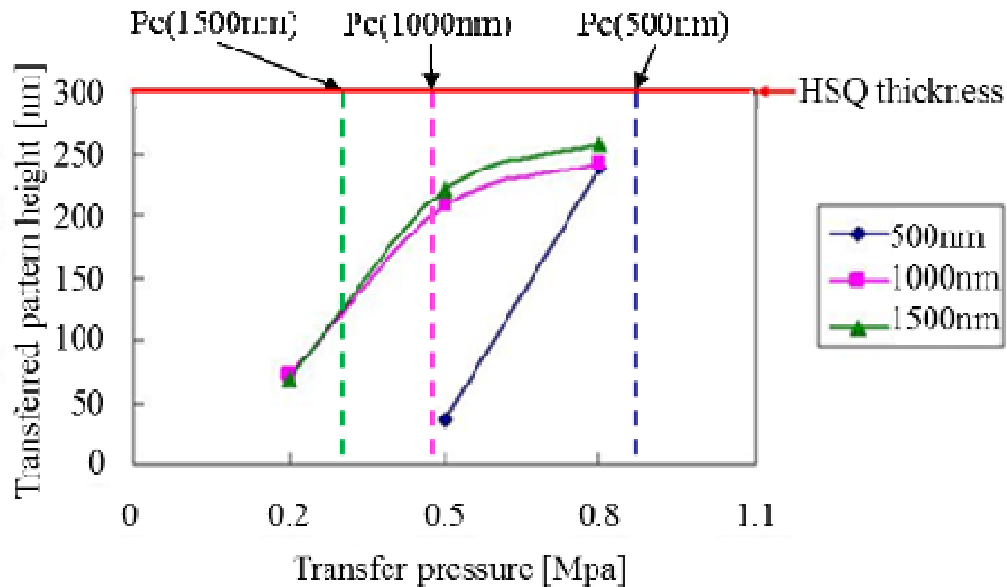


図 1.3 光ナノインプリントのチャネルの大きさと、押圧力と、転写高さ  
(谷口淳 文献資料<sup>[1-20]</sup>より引用)

#### 1.2.1.2 技術の課題

ナノインプリント法が量産工法に至るまでの技術課題として (1)離型性向上, (2)設計の制約の解消, が挙げられている。

##### (1) 離型性

ナノインプリント法は離型剤を用いずに構造体を形成することが難しい。射出成形法の場合、樹脂材料に微量の離型用添加剤がコンパウンドされているので熔融して金型内に射出される際、ガス化された微量の添加剤が樹脂に先んじて金型表面に吸着し、熔融樹脂が金型に充填、転写されるなどの効果によって金型と樹脂との離型がスムーズに行われるが、ナノインプリント法の場合は、離型剤がガス化されないためその技術を利用できない。そこで表面エネルギーの小さいフッ素系ポリマー系の単分子膜を、シランカップリング剤を介して型表面に塗布して結合させる簡便な離型処理工法が研究用として利用されている。膜厚はポリマーの分子量で規定されるため型のパターン寸法への影響が軽微な数 nm レベルで形成できるとされている。しかしながら、

離型剤の耐久性に乏しいため頻繁に離型処理を施さねばならず、量産には大きな障害となっている。アスペクト比が高くパターン密度が高い程、表面積効果が影響して離型剤の寿命は更に短くなる。

光ナノインプリントの離型剤の寿命予測として、谷口らは、石英型に離型剤（ $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{H}_{45}\text{SiCl}_3$ （Gelest 社製））を塗布して転写を繰り返し、離型力と、石英型の接触角を評価した<sup>[1-29]</sup>。図 1.4 より、構造体は何も形成されていない平面にて 1000 回の繰り返しでは、樹脂の型への付着は見られず長寿命であると述べている。しかしながら、サイクルタイム 3sec の量産で 1000 回の転写に要する時間は僅か 50 分である。密集した構造体群が形成されている型では、更に短い寿命が容易に推測される。

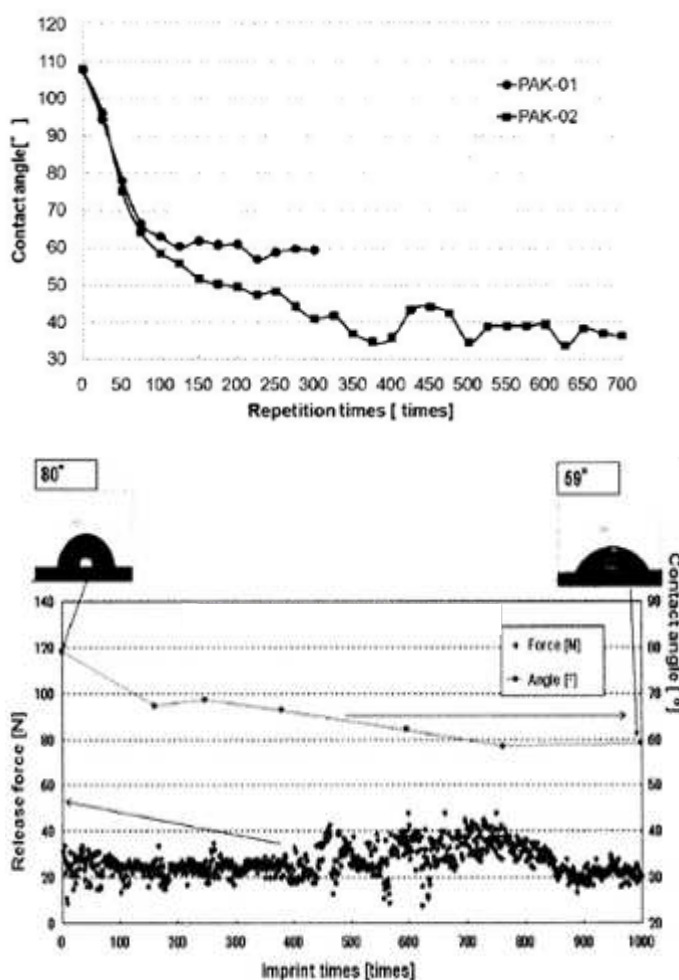


図 1.4 光ナノインプリントにおける離型剤の劣化特性  
(谷口淳 文献資料<sup>[1-29]</sup>より引用)

次に、型の製作法による構造体の側壁の表面粗さについて考察する。側壁が粗くなると被転写材が入り込んでアンカー効果が働き離型抵抗が大きくなる。垂直な矩形パターンはエッチングで型を製作する場合が多く、特にアスペクト比が高い場合にはその傾向が顕著になる。大面積の微細構造体群の形成においては離型抵抗が広域に及ぶため、微細構造体の破壊、変形不良が生じやすく、離型不良により型側に被転写材が固着してしまうと構造体のサイズが小さい分、洗浄、検査等も容易ではないことも量産時の課題として挙げられる。特に光ナノインプリントでは高額な石英を型として用いることが多いため、離型不良からの型の欠損は製造コストに少なからず影響を与える。そこで異なる視点からの量産化技術のアプローチもされている。製造工程は増しコストもかさむが、型を消耗品として扱うレプリカモールド工法<sup>[1-30][1-31]</sup>が開発され、費用対効果に見合うごく一部の高付加な価値をもつ製品には実用化されている。

## (2) 設計の制約

前述したように熱ナノインプリントではアスペクト比 0.8 程が最も転写しやすく<sup>[1-18]</sup>、また、光ナノインプリントではアスペクト比が 2 以上になると離型が難しくなる<sup>[1-32]</sup>との報告によれば、高アスペクト比の構造体群の転写は難しいことになる。

また、異なるサイズや異なる構造体が混在する設計を行うと、熱ナノインプリントにおいては均一に荷重を加えることが困難となって充填の不均一が生じ、光ナノインプリントにおいては押圧後の残膜ムラを生じさせる原因となる。構造体群の密度の不均一な設計は適さない。

転写面積が大きい場合も同様に、生産の難易度が高まって歩留まりを悪化させることになる。

大面積化に対応すべくローラー式の転写法も開発されている。ローラー型が回転するため、その離型方向は被転写材と垂直な位置関係を保持することができないことから、構造体の形状は離型可能な形状に制約されることになる。

ナノインプリント法は、通常、平面基板上に構造体群を形成されている。立体部品などの曲面への転写には、柔らかいゴム状のシリコン樹脂 (PDMS) の表面に紫外線硬化樹脂を塗布し、光ナノインプリントで構造体を形成し、それを型として用いる工法である。PDMS は柔らかいため、曲面に沿って変形し、紫外線硬化樹脂は硬いので構造体を転写することができるが、紫外線硬化樹脂に構造体を形成する際、マスター型からの離型時に欠損や、離型剤を塗布しすぎると紫外線硬化樹脂がマスター型に充填されないといった課題が生じ、その解決法として、型を溶かす方法<sup>[1-33]</sup>が提案されている。この工法は、煩雑な工程、高額でシビアな品質管理が要求される設備やレジスト材料が必要となる。

ナノインプリント法は、光ナノインプリントにて厳密な形状の転写性が要求されない反射防止

フィルムが実用化され、有機 EL、高輝度白色 LED、カメラレンズなどの基幹部品の実用化に向け、量産性を得るための研究開発が進められている。また、研究報告より、量産時に型を精密に転写して形成される構造体の形状として、そのアスペクト比は最大2程度と考える。

### 1.2.2 溶融転写法

溶融微細転写法とは、微細パターンが形成された金型キャビティを被転写材のガラス転移点以上に加熱し、型を開いて溶融樹脂をキャビティの微細パターンに塗布し、型を閉じて加圧転写し、キャビティをガラス転移点以下の樹脂が固化する温度に降温した後、成形品を離型する工法である。装置の構成はナノインプリント装置と同じく上下に金型を開閉させ、金型を押圧するプレス部、射出成形機と同じくペレット状の樹脂材料を溶融混練する可塑化部、可塑化部からフィルム状に溶融樹脂を吐出するダイが金型のキャビティ面を水平移動する機構を併せ持つハイブリッドな構成である<sup>[1-17]</sup>。射出成形法では金型内で樹脂が流動しながら固化するのに対し、溶融微細転写法ではダイから吐出された直後の温度低下の少ない溶融樹脂をダイの方が動いてキャビティにフィルム状に直接塗布するので溶融樹脂の流動性が転写面全面で保持され、更に、金型の温度を成形サイクル内で変動させ、固化しない温度のキャビティに溶融樹脂を塗布しているので充填特性は良好となる。また、射出成形と同様の汎用材料が利用できるため、材料の選択幅が広く安価な材料が使える。可塑化工程は射出成形と同様に行うのでナノインプリントのように樹脂と型との離型が問題になっていない。

但し、樹脂材料の流動特性、成形品の厚さ、大きさに応じて樹脂が均等に流出される、いわゆるフィルム製造で培われたダイの設計、製造技術が必要となり、材料、成形品形状毎に専用のダイを用いることになる。また、溶融樹脂を塗布する際、ダイの内部の一部のみ溶融樹脂の流量を変化させることは難しいことから薄肉で均一厚さ形状となる成形品への展開が考えられている。

溶融転写法を創出した焼本らは、 $\phi 10\mu\text{m}$  の半球状の凹部への転写性について、樹脂温度による転写形状の差異は殆ど生じず、スタンパの温度を高くするほど転写が促進され、ポリカーボネート (PC) では  $175^{\circ}\text{C}$ 、シクロオレフィンコポリマー (COP) では  $170^{\circ}\text{C}$  で完全に転写し、塗布時の樹脂圧力を高めて溶融樹脂を凹部に押し込む、塗布速度を遅くして押し込む時間を長くすることで充填が促進されたことから、溶融樹脂を塗布する際の樹脂圧力印加時の微細形状への充填を弾性的挙動と粘性的挙動に大別し、弾性的な充填量は樹脂の弾性率、粘性的な充填量は緩和時間に強く支配され、樹脂温度が高いほど弾性率は小さいため変形量は大きくなり、樹脂圧力が高いと変形量は増大し、圧力印加時間を長くすると、時間と共に増加するクリープで進

展する樹脂量が増大するとの考察を報告している<sup>[1-34]</sup>。

実用化においては、通常の射出成形では PC, COP の金型温度は 80～120℃程度で一定であるが、熔融転写法ではそれよりも 50～95℃高温に設定して塗布し、且つ、離型のため降温させなければならないため成形サイクルは数分単位を要している。熔融転写法では薄肉で均一厚さ形状となる成形品の量産性向上など課題の解決に向けた生産技術開発が行われている。

### 1.2.3 射出成形法

射出成形法はプラスチック部品を成形する代表的な工法で、豊富な材料設計が可能であり、設計形状の自由度が高く、立体的で複雑な形状に対応できることから複数の部品の機能を一体化して部品点数を削減する合理化設計が可能であり、不定形の材料を少ない工程で短時間に高い転写性を有する高精度な完成品が量産でき、形状の再現性も高く、プラスチック成形の中でも最も普及している工法である。射出成形では成形品の外形を構成する金型キャビティ面を熔融樹脂が滑りながら流動するのではなく、流動先端部の中央から噴水状にキャビティ壁面向かって熔融樹脂が流動することが知られている。金型温度は樹脂の固化温度よりも低く設定されるため、壁面に接触した熔融樹脂は急速に冷却され、その場所に固化する。固化した樹脂は壁面との断熱層として作用し、後から流れる熔融樹脂は固化した樹脂の中を通過して流動先端部に到達し噴水状に流動する。金型形状の樹脂への転写は、上記の熔融樹脂の充填過程、その後の保圧過程で行われるとされている。

射出成形におけるマイクロ、サブミクロンサイズの微細形状をもつ製品の代表事例として、光ディスク、フレネルレンズのブレード、液晶用導光板などが挙げられる。これら IT 関連やモバイル機器の高機能化に不可欠となった主要部品は、微細転写技術の進歩により精度、再現性良く安価に大量生産されている。汎用の射出成形法にて、導光板に用いられる形状として  $\phi 200 \sim 350 \mu\text{m}$  の円弧をもつ深さ  $36 \mu\text{m}$  の凹面へは高い転写率が示されているが<sup>[1-35]</sup>、斎藤、加藤らの検証で、円錐状凹部への充填の限界領域は  $\phi 10 \mu\text{m}$  程度であることが示されている<sup>[1-36] [1-37]</sup>。そのため、より微細化された構造体の形成には、樹脂の固化速度を遅らせて固化する前に転写を完了させる技術開発が行われてきた。

転写性を向上させるための既往の技術として、(1)超高速射出成形・射出圧縮成形・型内減圧、(2)高温金型成形、(3)CO<sub>2</sub> ガス注入成形、(4)超音波振動成形、を挙げてその研究報告、生産時の採択状況について以下に概説する。

#### (1) 超高速射出成形・射出圧縮成形・型内減圧

超高速射出成形とは、スキン層が形成される前に熔融樹脂を超高速充填し、金型に密着させて

転写性を上げる方法である。一般の成形機の数倍から 20 倍程の射出速度（ $\sim 2000\text{mm/sec}$ ）で金型内に充填することにより、熔融樹脂に高いせん断発熱が生じて粘度が低下するため、低圧成形となって、転写性や寸法精度が向上する。また、キャビティ内の樹脂圧力、樹脂温度、配向の均一化が図れるため、歪や反りが少なくなり、通常の成形では困難な薄肉製品に適応されている。高速で射出するため、僅かな時間差で金型への過充填や破損などを招かないよう精密な充填量の制御が必要となる。加えて、通常よりも高いせん断発熱が生じるため、熔融樹脂から発生するガスや、金型内に残留している空気の逃げ遅れが生じると、成形品表面のガス焼けや転写性が阻害されることから、強制的にキャビティ内の排気する減圧法が併用されていることが多い。

減圧と転写性についての研究は、0.1 気圧まで減圧させ 5～10% の転写性が向上したとの安原らの報告<sup>[1-38]</sup>がある。減圧値の追及は生産性を損ねることになるので、キャビティからの気体の排出流れを形成することを考え、金型分割面やキャビティ及びコア部分からのガス抜きにより金型内を真空ポンプによる減圧状態にする方法が、生産現場では一般的に採用されている。

超高速射出による微細転写成形についての研究は、横井らが、導光板やフレネルレンズの性能向上となる転写性向上を目指し、頂角 90 度、ピッチ  $50\mu\text{m}$  のプリズムパターン  $150\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  をアクリル樹脂（PMMA）を用いて、金型温度  $80^\circ\text{C}$ 、保圧 120 MPa、射出率  $800\text{ cm}^3/\text{s}$ 、にて平均転写率 0.97 であったと報告し、ピッチ  $25\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$  の転写性の向上には、熔融樹脂の流動方向と溝の配置方向、及び金型温度の影響が大きいとの報告がある<sup>[1-39]</sup>。

次に、射出圧縮成形について述べる。射出圧縮成形は、金型を僅かに開いた状態で熔融樹脂を金型に射出することで充填を無理なく行い、樹脂が冷却固化する前、充填途中から充填完了直後の適正なタイミングに型締め機構や金型内に組み込まれた油圧シリンダーなどを利用して成形品の一部あるいは全面を加圧、圧縮して所定の形状を形成する工法である。充填完了後に型移動を行う成形法を射出圧縮成形<sup>[1-40]</sup>、充填途中に型移動を開始する成形法を射出プレス成形<sup>[1-41]</sup>と称されている。薄肉成形時に末端部まで充填が困難な場合や、圧力差による転写ムラが生じやすい場合、充填を無理なく行え、圧縮圧力を均等に掛けられることからスキン層、コア層ともに均質な内部構造を有して分子配向が起り難く、低歪成形となるため、残留応力が減少して変形なども少なくなる。

サブミクロンサイズのピット（凹部）が一面に形成されている光ディスクは超高速射出、射出圧縮、金型内の減圧を組み合わせた成形法が一般的に採用されている<sup>[1-42]~[1-44]</sup>。ピットの幅に対する深さの比（アスペクト比）は  $1/2 \sim 1/6$  程で、僅か 2.5 秒程のサイクルタイムで高い寸法安定性を確保して生産されている。転写精度は導光板ほど要求されていない。

ミクロンサイズの形状をもつ成形品として、マイクロフレネルレンズや導光板などの光学部品



がある。アスペクト比は1程の比較的充填しやすいV溝が連続した鋸状のパターンが形成されている。光ディスクよりも精密な転写精度が要求されるため、射出圧縮成形法は特に有効な手段として多数採用されている。安原らは、先端角 $90^\circ$ 、深さ $15\mu\text{m}$ のV溝への射出圧縮成形において、粘弾性材料の膜の張り出し変形と圧縮圧力の除荷後の変形回復量を予測する力学的モデルを提案し、転写に影響を及ぼす要因として圧縮時間、金型温度、V溝の大きさを挙げ、圧縮圧力を維持して除荷後の変形回復を抑えるために2秒程度の保圧時間が有効であると報告している<sup>[1-45]</sup>。更に、ポリスチレン（PS）、金型温度 $80^\circ\text{C}$ の成形圧縮条件下における深さ $15\mu\text{m}$ のV溝の転写性については転写率8割強、深さが $2\mu\text{m}$ では転写率7割弱と報告している<sup>[1-46]</sup>。

超高速射出、射出圧縮成形、型内減圧を組み合わせ、アスペクト比1で、 $5\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンへの転写した横井らの報告によると、パターン突起部の根元に部分的に亀裂が生じ、その要因として、ミクロンオーダー溝内への圧縮操作による強制充填過程で固層押出変形によるせん断亀裂などを挙げている<sup>[1-47]</sup>。

## (2) 高温金型成形

通常の射出成形法において、成形条件の中で金型温度が転写性に最も影響を与える因子であることが報告されている<sup>[1-48]~[1-50]</sup>。金型に熱媒体を流して金型表面を溶融樹脂が固化する温度以上に加熱した状態で樹脂を充填した後、冷媒を流して型を冷却し離型する金型サイクル加熱冷却法や、通常の射出成形のように冷却水は金型に流したままで金型表層のみ選択的に、高周波、レーザー輻射、通電などを用いて溶融樹脂が固化する温度以上にする金型表面加熱法<sup>[1-51]~[1-54]</sup>や、金型表面に断熱層を被覆して金型表面の急速な温度低下を防ぎ、樹脂の温度低下による固化を遅らせて押圧する金型表面断熱法<sup>[1-55][1-56]</sup>など、溶融樹脂が充填される際の金型表面を高温に保つことで固化時間を遅らせると熱可塑性樹脂の転写性は向上するため、微細転写においても様々な工法が研究されている。安原らは、対角線長さ $30\mu\text{m}$ のマイクロビッカーズの圧痕（深さ約 $4\mu\text{m}$ ）にポリスチレン（PS）を用いて通電による金型表面を加熱する方法で転写条件を調査し、転写は充填直後の微小時間（ $0.5\sim 0.8\text{sec}$ ）の表面の温度の影響を受け、保圧の影響は小さく、保持時間の影響は受けないと報告している<sup>[1-57]</sup>。Choiらは、 $\phi 50\text{ nm}$ 、深さ約 $35\text{ nm}$ 、ピッチサイズ $100\text{ nm}$ の転写性について、ポリカーボネート（PC）を用いて通電加熱金型、及び断熱金型を利用すると3倍以上の転写率を得たと報告している<sup>[1-58]</sup>。Tsengらは、インクジェットプリンタのノズルプレートをポリプロピレン（PP）の融点付近 $150^\circ\text{C}$ で成形したと報告している<sup>[1-59]</sup>。

金型温度は転写性への寄与率が最も高いことから急速加熱・冷却を可能とする金型温調システムも色々な工法が実用化されているが、成形のサイクルタイムが通常に比べて超過することは避けられず、それに起因して溶融樹脂の熱劣化が懸念される。射出成形では、通常数ショット

分の樹脂は成形機のシリンダー内で加熱溶融されて滞留している。金型が所定の温度になるまでの待ち時間が長くなるほど、シリンダー内に滞留した溶融樹脂は、加熱による劣化、分解、ガスの発生等が生じ易くなり、成形不良も発生し易くなる。加えて、設備投資や製造ライセンスなどによる製造コストの上昇、消費電力量の増大による環境影響への負荷などは避けられない。また通電による金型表面を加熱する工法は、射出圧によるダメージとなる型の耐久性にも配慮しなければならない。よって、この工法を採択する製品は限定される。

### (3) CO<sub>2</sub>ガス注入成形

シリンダー内の溶融樹脂に炭酸ガスを溶解させる、金型内に炭酸ガスを満たして樹脂を射出する、樹脂射出後の金型内に炭酸ガスを注入するなどの方法で転写性を向上させる工法がある。加藤らは、炭酸ガスが溶融樹脂の高分子構造の隙間に入り込み、高分子鎖同士の絡み合いが緩和して流動しやすくなるため、溶融樹脂の流動性が向上して薄肉成形品の金型への充填が良好になり、また、樹脂のガラス転移点が低下して金型に触れた樹脂が固まるのが遅くなるため、溝幅 5 $\mu$ m、深さ 15 $\mu$ m のパターンが通常の射出成形では深さ 0.38 $\mu$ m の充填だったのに対し、CO<sub>2</sub>ガス注入成形では 9.2 $\mu$ m の深さまで充填したと報告している<sup>[1-60]</sup>。この工法は付帯設備のコストが高額で、導入の際にはライセンス料が必要となるなど、採択する製品は限定される。

### (4) 超音波振動成形

金型全体を超音波振動により共振させながら射出成形を行う方法で、樹脂の充填過程で超音波振動による慣性力と音圧によりキャビティ内圧が増大し、保圧過程で超音波の局所過熱により固化層の形成を遅らせ、保圧が効率的に働くことが転写性の向上に繋がると佐藤らは報告している<sup>[1-61]</sup>。振動により摩擦が低減して樹脂の流動性が上昇することで転写性の向上が期待できる。出光石油化学では、記録メディアのディスク、スピーカーコーン、精密レンズなどへ周波数 19kHz、振幅 5～10 $\mu$ m のシステムを開発した<sup>[1-62]</sup>。コストについては、超音波発振機が必要な他、金型全体を共振設計する必要がある。加えて導入の際にはライセンス料が必要となり、普及率は僅かである。

以上、射出成形法において、マイクロサイズではアスペクト比 1 程度の V 溝、サブミクロンサイズではアスペクト比 1/2 から 1/4 程度のピットへの転写に向けて、超高速射出成形・射出圧縮成形・型内減圧が採択され量産実績を得ている。成形プロセスの最中に熱、ガス、超音波振動など外部からエネルギーを与えて溶融樹脂の流動性を担保するという観点から研究開発が進められているが、設備投資、ライセンス料などのコスト面などから、二次加工が不要となって採算が取れる外観部品への適応に限られている。

### 1.3 本研究の目的

汎用的な射出成形法を用いて、従来の技術では困難とされていた設計の自由度をもつ高精細な構造体群を形成する製造プロセスの実用化に向け、まず、マイクロサイズの高精細化、高アスペクト比な構造体の形成を阻害する要因の掌握、それを解決する製造プロセスの開発を行う。次にサブマイクロサイズ転写性の向上における研究開発として、外部からエネルギーを与えて熔融樹脂の流動性を担保するという既往の観点からではなく、転写性を妨げる抵抗が何なのかを本質的に考え、定量的に把握することを目的とする。

高精細、高アスペクト比な構造体の成形で懸念される離型時の破損の抑止には、まず、微細構造体の強度低下が考えられるため強度の把握や、加工面の面粗度のみならず、加工の方向性などの検討が必要となる。更に、形状が精細化することを考えた場合、熔融樹脂の充填や離型の際の抵抗は、体積に対して圧倒的に表面エネルギーの比率が大きくなるため、いわゆる機械的な引っ掛かりの抵抗ではなく、表面の凝着力に起因することが考えられる。その場合、材料の表面エネルギー、樹脂材料に対する親和性などの検討が必要となる。更に精細化が進むと、材料自体の物性についての検討が必要となり、今まで考えられていなかった側面からの研究的要素を検討することが必要となる。即ち、充填させる大きさのレベルにより、転写性を妨げる要因が何なのかを考え、そのために解決すべき課題を検討しなければならない。

ここで、ナノ、マイクロサイズの充填性に起因する要因として、表面張力と粘性力との比を表す毛管数を用いて、既往の研究と本研究との相違を述べる。

既往の研究成果やそれに基づく手法は、樹脂の流動性を担保するという観点、例えば、充填性を向上させるために金型を樹脂の固化温度以上に高温にして成形サイクル中に変動させる、などが検討されてきた。ここで、基幹部品における微細構造体群のアスペクト比を考慮したマクロな代表サイズの上限と毛管数との概念的な関係を図 1.5 に示す。毛管数は、粘性係数 $\times$ 速度 $\div$ 表面張力で表され、形成するサイズを精細化するためには毛管数が小さくなる方向に働きかければ良いことがわかる。ここで、充填挙動のモデルについて考察する。毛管数のパラメータである流速は、熔融樹脂がゲートを通過する際に生じるせん断発熱という熱エネルギーに置き換えられるという考え方ができるが、更なる高精細化が進んだ形状、困難とされている高アスペクト比な形状の場合、充填挙動は熔融樹脂の流速よりも、熱ナノインプリントによる転写形態に近いと考えられ、射出速度には限界があるので速度のパラメータは固定値とする。毛管数を小さくするには粘性係数を小さくするか、表面張力を大きくすることになる。温度依存性について考えると、表面張力は依存性が小さいのに対し、粘度の依存性は大きい。既往の概念は、粘度を低下させることで毛管数を小さくさせるものであるが、温度を局所的に著しく変えない限り難しいことに

なる。それに対して、我々は、表面張力を積極的にコントロールするという観点から充填を支援することを考えた。

高アスペクト比で微細な凹部構造体の中まで樹脂を充填させるにあたり、型材料と樹脂材料との組合せなどの検証を、今まで製造現場で普及している汎用的な射出成形法を用いて行い、更なる微細化を目指すことが、本研究の目的と方法論の大枠である。

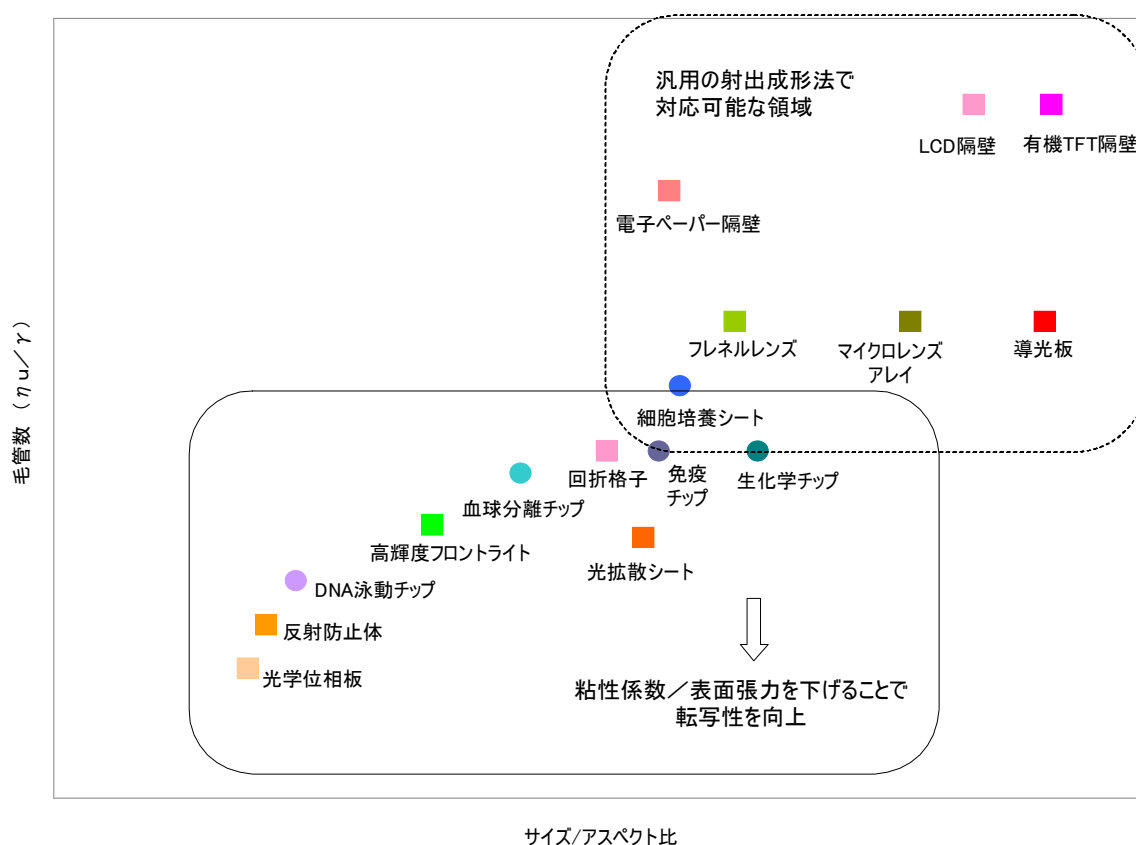


図 1.5 マクロな代表サイズ/アスペクト比と、毛管数との関係を示す概念図

## 1.4 本論文の構成

本論文は「射出成形における微細形状の創製と転写性に関する研究」と題し、本章を含めて8章より構成される。

### 第1章「序 論」

ナノ・マイクロサイズの精密な構造体群を形成する製造プロセスの実用化技術が多くの産業分野の発展，社会への貢献に繋がることを示唆し，既往の技術として，ナノインプリント法，熔融転写法，及び，転写性を向上させる射出成形法に関するこれまでの研究報告などから，形成可能な形状のサイズ，研究の動向，生産実績などについて概説し，本研究の目的と本論文の構成と概要について述べた。

### 第2章「LIGA プロセスを用いた高アスペクト比プラスチック射出成形品の製作と評価」

従来困難とされてきた高アスペクト比，テーパーレス形状の射出成形品の製造プロセスの開発において，シンクロトロン放射光の透過性と直進性を生かした LIGA プロセスを採用して，通常の射出成形法にて高アスペクト比な成形品を創製するプロセスの最適化を図り，困難とされてきた要因の解明を目的としている。

### 第3章「高アスペクト比プラスチック射出成形品の製品展開」

第2章にて開発した LIGA プロセス工法を用いた産業への展開を視野に入れ，微細円柱群の製品展開例を考案した．1 つは微細注射筒を想定し，更なる高アスペクト比な円柱，円筒状構造体を創製することにより，微細構造体群における形状設計の自由度を示すことを目的としている．もう1つの事例は，微細円柱群を形成した流路を用いた免疫学的測定法における基幹部品 Immuno Disc を発案，創製して機能評価を行い，円柱群の効果による測定感度の上昇及び，測定的高速化を実証し，本研究が，新たに高機能化された基幹部品の創出に有益であることを示すことを目的としている。

### 第4章「LIGA プロセスを用いた三次元形状のプラスチック射出成形品の製作と評価」

リソグラフィーはマスクに描かれた二次元形状を投影した形状をレジストに形成する手法が汎用的であるが，医学，生物学，光学などの分野にて自由曲面，傾斜側面，尖端形状など，設計の自由度は，更なる高性能な基幹部品の創製領域の広がりに関わる．そこで，三次元の微細構造体を構成要素として形成できる工法の開発として，レジストに X 線エネルギー吸収量の分布をも

たせることで、リソグラフィーによる三次元な自由曲面を得る製作プロセスの開発に取り組み、医療用途での展開を考えて先端形状を高密度に有するマイクロニードルアレイを創製すること及び、その強度測定について示すことを目的とする。

#### 第5章「三次元形状のプラスチック射出成形品の製品応用の検証」

第4章で製作したマイクロニードルアレイが、医療領域で活用されることを想定し、その際に要求される性能について評価、検討することを目的とする。

#### 第6章「型材料が射出成形によるサブミクロン構造創製に与える影響」

第5章の結果を踏まえ、射出成形にてサブミクロンサイズの充填が可能か否かの判断要因がどこにあるかの知見を得ることが必要であると考え、DLC面へのFIB（集束イオンビーム）加工を試み、面粗度及び、形状維持が非常に良好なサブミクロンサイズの微細形状を有する射出成形金型を創製し、成形の可否に影響する表面効果の因子を定量化するための基本的な研究として濡れや摩擦に大きな影響を及ぼすと考えられる型の表面エネルギー、樹脂材料の極性を取り上げ、サブ $\mu\text{m}$ サイズの単純形状への射出成形による充填性について検証することを目的とする。

#### 第7章「射出成形における樹脂材料のサブミクロン構造への充填挙動」

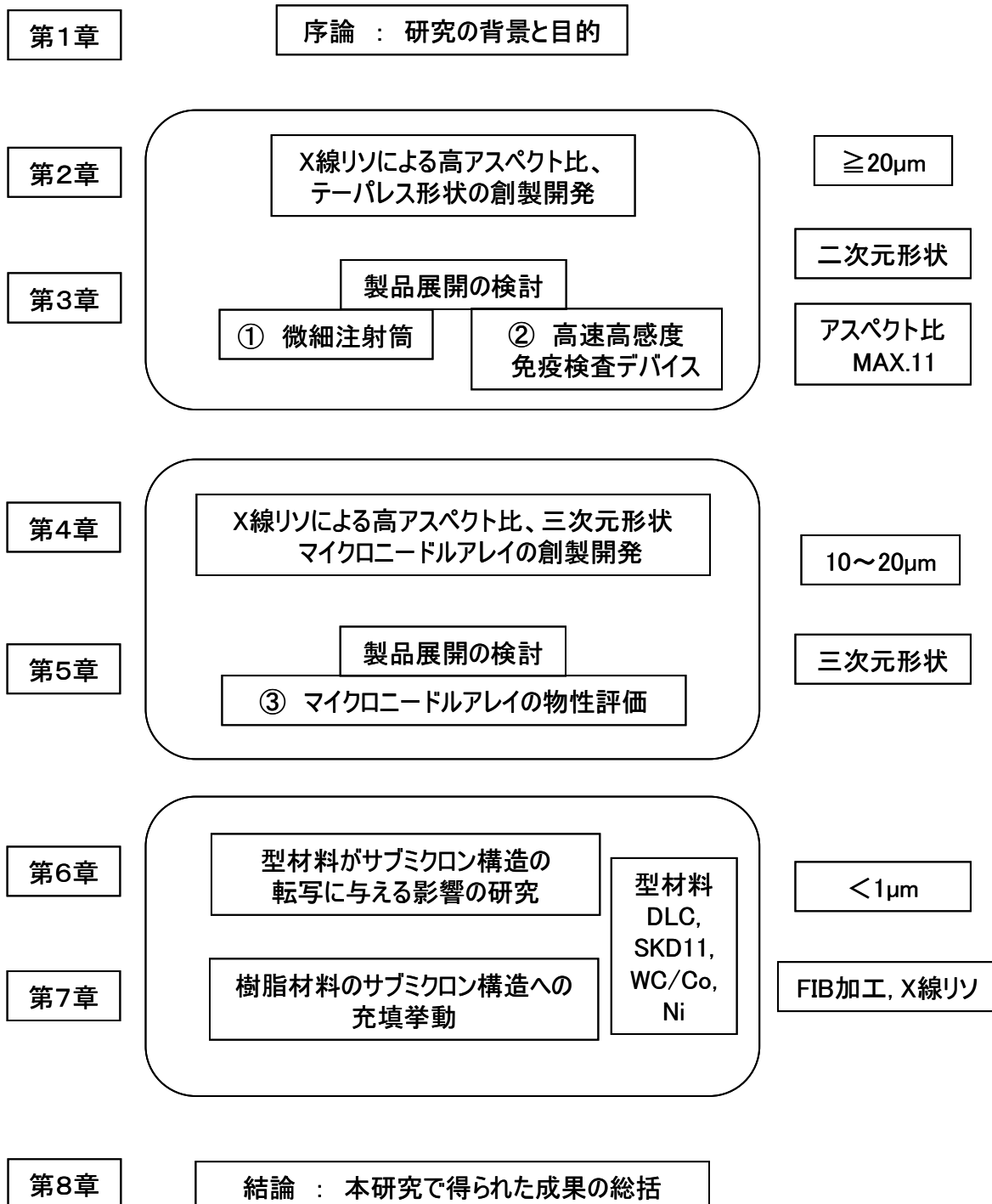
第6章の結果を踏まえ、充填された樹脂の表面形状を詳細に測定し、金型材料と樹脂材料の組合せによる充填時の樹脂流動状態の詳細検証や初期の濡れ特性が金型材料によって異なるなど、サブミクロン形状の先端の高精細化に影響する因子について詳細の検証を行うことを目的とする。

#### 第8章「結 論」

本研究で得られた結果を総括した。

本論文の構成を以下に示す。

テーマ：射出成形における微細形状の創製と転写性に関する研究



## 参考文献

- [1-1] 岸田 和人, 焼本 数利, 伊東 宏, 白銀 屋司, “薄肉大面積マイクロ・ナノ構造体の溶融微細転写プロセス,” 表面技術. 59, No. 10 (2008), pp. 676-681.
- [1-2] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, “Imprint of Sub-25 nm Vias and Trenches in Polymers,” Appl. Phys. Lett., 67 (21), (1995), 3114
- [1-3] J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel, and J. van den Berg, “Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication,” J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14, No. 6 (1996), pp. 4124-4128.
- [1-4] T. Bailey, B. J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson, “Step and flash imprint lithography: Template surface treatment and defect analysis,” J. Vac. Sci. Technol. Vol. 18, No. 6 (2000), pp. 3572-3577.
- [1-5] A. Kumar and G. M. Whitesides, “Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamps and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching,” Appl. Phys. Lett. 63 (1993), 2002
- [1-6] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, “Nanoimprint lithography,” J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14, No. 6 (1996), pp. 4129-433.
- [1-7] T. K. Whidden, D. K. Ferry, M. N. Kozicki, E. Kim, A. Kumar, J. Wilbur and G. M. Whitesides, “Pattern transfer to silicon by microcontact printing and RIE,” Nanotechnology, Vol. 7, No. 4 (1996), pp. 447-451.
- [1-8] S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, M. Komuro and H. Hiroshima, “Room temperature replication in spin on glass by nanoimprint technology,” J. Vac. Sci. Technol., Vol. 19, No. 6 (2001), pp. 2801-2805.
- [1-9] Y. Igaku, S. Matsui, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, M. Komuro and H. Hiroshima, “RoomTemperature Nanoimprint Technology Using Hydrogen Silsequioxane (HSQ),” Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002), 4198
- [1-10] L. Bao, X. Cheng, X. Huang, L. J. Guo, S. W. Pang and A. F. Lee, “Nanoimprinting over topography and multilayer three-dimensional printing,” J. Vac. Sci. Technol., Vol. 20, No. 6 (2002), pp. 2881-2886.
- [1-11] H. Tan, A. Gilbertson, and S. Y. Chou, “Roller nanoimprint lithography,” J. Vac. Sci. Technol., Vol. 16, No. 6 (1998), pp. 3926-3928.



- [1-12] X.. Cheng and L. J. Guo, “A combined-nanoimprint-and-photolithography patterning technique,” *Microelectronic Engineering* 71 (2004), 277
- [1-13] X. Cheng and L. J. Guo, “One-step lithography for various size patterns with a hybrid mask-mold,” *Microelectronic Engineering* 71 (2004), 288
- [1-14] ITRS. “LITHOGRAPHY,” ITRS 2009 Edition. p12  
 <[http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters\\_2009Tables/2009\\_Litho.pdf](http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters_2009Tables/2009_Litho.pdf)>
- [1-15] “ナノインプリント応用事例,” 情報機構 (2007)
- [1-16] “ナノインプリントの衝撃,,,” 日経マイクロデバイス 5月号 (2008), pp. 35-47.
- [1-17] 焼本 数利, 伊東 宏, 竹谷 正彦, “溶融微細転写装置 MTM2 130-30 の開発と成形実例,” 日本製鋼所技報, No. 62 (2011), pp. 73-80.
- [1-18] Y. Hirai, T. Konishi, T. Yoshikawa, and S. Yoshida, “Simulation and experimental study of polymer deformation in nanoimprint lithography,” *J. Vac. Sci. Technol., B* 22 (2004), pp. 3288-3213.
- [1-19] M.D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S.A. Lyon and S.Y. Chou, “Fabrication of 5 nm Linewidth and 14 nm Pitch Features by Nanoimprint Lithography,” *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004), pp. 5299-5301.
- [1-20] K. Osari, N. Unno, J. Taniguchi, K. Machinaga, T. Ohsaki and N. Sakai, “Evaluation of filling behavior on UV nanoimprint lithography using release coating,” *The 35th International Conference on MNE*, Vol. 87, 5-8 (2010), pp. 918-921.
- [1-21] D. Morihara, H. Hiroshima, Y. Hirai, “Numerical Study on Bubble Trapping in UV-nanoimprint Lithography,” *Microelectronic Engineering*, Vol. 86 (2009), pp. 684-687.
- [1-22] Y. Nagaoka, D. Morihara, H. Hiroshima, and Y. Hirai, “Simulation Study on Bubble Trapping in UV Nanoimprint Lithography,” *Journal of Photopolymer Science and Technol.*, Vol. 22, No. 2 (2009), pp. 171-174.
- [1-23] M. Okada, Y. Kang, K. Nakamatsu, M. Iwasa, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, “Characterization of Nanoimprint Resin and Antisticking Layer by Scanning Probe Microscopy,” *Journal of Photopolymer Science and Technol.*, Vol. 22, No. 2 (2009), pp. 167-169.
- [1-24] H. Goto, M. Takahashi, S. W. Youn, M. Ogiwara, and R. Maeda, “Roller Type Nanoimprint Process for Large Area Replication,” *JSPE, Spring Meeting*, J09 (2006), pp. 739-740.
- [1-25] H. Tan, A. Gillbertson, and S. Y. Chou, “Roller nanoimprint lithography,” *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 6 (1998), pp. 3926-3928.

- [1-26] 松井 真二, “産官学連携によるナノインプリント装置の製品化,” 産学官連携ジャーナル, 3 (2007), pp. 25-26.
- [1-27] S. Ahn, J. Cha, H. Myung, S. Kim, and S. Kang, “A continuous UV roll nanoimprinting lithography process for large area applications,” Appl. Phys. Lett., 89 (2006), 213101
- [1-28] 小久保 光典, 宮島 健二, “ナノインプリント装置の技術動向--Roll to Roll 法, 一括転写法によるナノインプリント技術・装置開発について,” 月刊トライボロジー 24, 2 (2010), pp. 48-51.
- [1-29] J. Tanicughi, Y. Kamiya, T. Ohsaki, and N. Saka, “Release Properties and durability of release layer on UV nanoimprint lithography,” J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 22, No. 2 (2009), pp. 175-180.
- [1-30] C.D. Schaper, “Water-soluble Polymer Templates for High-resolution Pattern Formation and Materials Transfer Printing,” J. Micro/Nanolith., MEMS MOEMS, 3(1) (2004), pp. 174-185.
- [1-31] 関口 敦, “LTJ の新たなインプリント法の試み モールドの離型を不要とするレプリカ転写法によるインプリントの検討,” Semiconductor FPD World, 8 (2007), pp. 48-51.
- [1-32] 谷口 淳, 好野 則夫, 坂井 信支, “ナノインプリントにおける離型問題の評価とその対策,”
- [1-33] J. Zhang, B. Cui, H. Ge, “Fabrication of flexible mold for hybrid nanoimprint-soft lithography,” Microelectronic Engineering, 88 (2011), pp. 2192-2195.
- [1-34] 伊東 宏, 佐藤 勲, 斉藤 卓志, 焼本 数利, “熔融樹脂の塗布による微細転写挙動の基礎的研究,” 成形加工 Vol. 21, No. 2 (2009), pp. 94-102.
- [1-35] Y. H. Lin, C. F. Huang, H. C. Cheng, Y. Lin, J. L. Lee, and Y. K. Shen, “Flatness and microstructure of a light guide plate fabricated by microinjection molding,” Polymer Engineering & Science, Vol. 53, No. 1, Jan. (2013), pp. 212-218.
- [1-36] 佐藤 健, 宮口 孝司, 斎藤 博, “プラスチック製機能部品のナノレベル成形技術に関する調査研究,” 工業技術研究報告書, 新潟県工業技術総合研究所, No. 37 (2008)
- [1-37] 加藤 隆典, “局所温調法による高効率・高転写微細成形技術,” 素形材, Vol. 50, No. 3 (2009), pp. 21-26.
- [1-38] 安原 鋭幸, 澤本 晃一, 加藤 和典, 村上 碩哉, 大竹 尚登, “プラスチック射出成形における微細形状の転写特性-金型内残留空気の影響,” 第54回塑性加工連合講演会 講演論文集 (2004), pp. 319-320.
- [1-39] 韓 雪, 横井 秀俊, 金藤 芳典, “超高速射出成形による二方向同時転写技術の開発,” 生産研究, Vol. 58, No. 2 (2006), pp. 142-145.

- [1-40] 齋藤 義昭, 松本 悟士, 阿部 知和, “射出圧縮成形における樹脂流動性について,” 成形加工, Vol. 10, No. 6 (1998), pp. 389-393.
- [1-41] 榊井 捷平, 松本 正人, “SP モールドの最近の状況,” 合成樹脂, Vol. 42, No. 3 (1996), pp. 51-56.
- [1-42] 大寺 泰章, “高密度光ディスクの成形技術,” 成形加工, Vol. 17, No. 6 (2005), pp. 384-387.
- [1-43] 半沢 伸一, 本川 昌明, 野中 吉隆, 糸魚川 昌秀, 平井 良和, 丸山 治久, “DVD レプリケーション技術の開発,” パイオニア R&D, Vol. 6, No. 2 (1998), pp. 62-66.
- [1-44] 河野 泰久, “次世代光ディスク成形工法の開発と実際例,” 合成樹脂, Vol. 42, No. 3 (1996), pp. 46-50.
- [1-45] 安原 鋭幸, 加藤 和典, 今村 博史, 大竹 尚登, “射出成形における微細形状の転写機構,” 塑性と加工, Vol. 43, No. 492 (2002), pp. 45-50.
- [1-46] 安原 鋭幸, 今村 博史, 加藤 和典, 大竹 尚登, “プラスチックの射出成形における微細形状の転写性 –V 溝サイズの影響について–,” 塑性加工春季講演会 (2001), pp. 257-258.
- [1-47] 大森 瑛, 横井 秀俊, “超高速射出圧縮成形による微細表面形状の高転写成形 II,” 成形加工, Vol. 17th (2006), pp. 3-4.
- [1-48] M. Yoshii, H. Kuramoto, and Y. Ochiai, “Experimental study of transcription of minute width grooves in injection molding,” Polymer Engineering & Science, Vol. 34, No. 15, Aug. (1994), pp. 1211-1218.
- [1-49] K. Mönkkönen, T.T. Pakkanen, J. Hietala, E.J. Pääkkönen, P. Pääkkönen, T. Jääskeläinen, and T. Kaikuranta, “Replication of sub-micron features using amorphous thermoplastics,” Polymer Engineering & Science, Vol. 42, No. 7, Jan. (2002), pp. 1600-1608.
- [1-50] 村上 治, 山田 和志, 小滝 雅也, 濱田 泰以, “微細 V 溝転写ポリカーボネート成形品の輝度特性に及ぼす転写率と複屈折の影響,” 成形加工 Vol. 20, No. 10 (2008), pp. 762-768.
- [1-51] 和田 明紘, 川端 繁忠, “射出成形品の外観に関する研究,” 成形加工, 3, 2 (1991)
- [1-52] 黒崎 晏夫, 佐藤 公俊, 繁友 良太, 斉藤 卓志, “赤外線照射支援による超精密転写成形(第一報: 二工程成形による表面情報の転写性の向上),” 第 37 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol. 2 (2000), pp. 495-496.
- [1-53] K. M. B. Jansen and A. A. M. Flaman, “Construction of fast-response heating elements for injection molding applications,” Polymer Engineering & Science, Vol. 34, No. 11 (1994), pp. 894-897.

- [1-54] K. M. B. Jansen, and A. A. M. Flaman, “The influence of surface heating on the birefringence distribution in injection molded parts,” *Polymer Engineering & Science*, Vol. 34, No. 11 (1994), pp. 898-904.
- [1-55] 中村 千明, “The development of instantaneous heating technology on cavity surface of mold,” *成形加工シンポジウム'94* (1994), pp. 42-47.
- [1-56] 田原 久志, 兼石 彰雅, “セラミックスを用いた断熱金型の開発,” *成形加工*, Vol. 1999 (1999), pp. 321-322
- [1-57] 安原 鋭幸, 加藤 和典, 藤澤 直樹, 大竹 尚登, “通電加熱金型を用いた射出成形における転写精度向上に関する研究,” *日本機械学会論文集. C編* Vol. 67, No. 657 (2001), pp. 1640-1647.
- [1-58] M. Choi, N. Lee, J. Han, J. Hong, S. Kang, “Analysis of Injection Molding to Fabricate Patterned Media with Nano Pillars,” *ANTEC conference proceedings*, 4 (2007), pp. 2018-2022.
- [1-59] S. C. Tseng, Y. C. Chen, C. H. Lin, B. Y. Shew and C. L. Kuo, “A Study of Integration of LIGA and M-EDM Technology on the Micro Injection Molding of Super Thin Plates with Micro Through Holes,” *International Polymer Processing*, Vol. 21, No. 4 (2006), pp. 340-347.
- [1-60] T. Katoh, R. Tokuno, Y. Zhang, M. Abe, K Akita, and M. Akamatsu, “Micro injection molding for mass production using LIGA mold inserts,” *Microsyst Technol*, 14 (2008), pp. 1507-1514.
- [1-61] 佐藤 淳, 片桐 邦俊, “超音波の射出成形への応用(その 2),” *成形加工*, Vol. 12, No. 6 (2000), pp. 340-345.
- [1-62] 佐藤 淳, “超音波成形—超音波振動下における樹脂の流動挙動—,” *成形加工*, Vol. 16, No. 4 (2004), pp. 206-210.

## 第2章

「LIGA プロセスを用いた高アスペクト比  
プラスチック射出成形品の製作法と評価」

## 2.1 はじめに

マイクロセンサやインクジェットヘッドのアクチュエータなどを構成する微細で立体的な形状を有する樹脂部品の製造方法に関して、半導体の製造プロセスでは立体的な高さが得られず、厚膜レジストと紫外線を用いたフォトリソレーションでも形成できる高さや形状に限りがあるため、より高いアスペクト比が得られる製造技術が要求される。そこで、微細で高アスペクト比な精密形状を量産できる可能性のある LIGA (Lithographie, Galvanoformung, Abformung) プロセスに着目した<sup>[2-1]</sup>。LIGA プロセスとは、ディープ X 線リソグラフィーを用いてレジストにて所望する形状となるマスターパターンを作製し、電鋳工法を用いてマスターパターンを転写させた金型を作製して射出成形する工法である。従来、報告されている LIGA process を用いたプラスチック成形に関する論文は成形サイクル中に金型温度を変更させる成形方法を採用している<sup>[2-2]~[2-4]</sup>。高アスペクト比をもつ微細形状に熔融樹脂を充填させるには樹脂の熔融温度以上に設定した金型を用いて、熔融樹脂の流動性を確保することが必須と思われるが、サイクルタイムの超過による樹脂の熱劣化、生産性の低下、設備投資など製造工程の普及にはデメリットも大きい。

よって、本章では、金型や樹脂温度の設定を成形サイクル中に変動させない汎用的な射出成形法を用いて、困難とされていたマイクロサイズの高精細化、高アスペクト比な構造体を形成する際の阻害要因を把握し、それを解決する製造プロセスの開発を行う。

## 2.2 実験方法

成形品を上面からみた断面形状を遮光する X 線マスクを介して所望する射出成形品の高さが形成されたレジストに X 線を照射し現像を行って所望する射出成形品と同じ形状をもつマスターパターンを製作する。次に、製作したマスターパターンに Ni 電鋳を行った後、マスターパターンを除去しマスターパターンの形状が転写された電鋳スタンプを金型内に組み付けられるよう外形を加工して型に組み付ける。その金型を用いて 3 種類の樹脂材料にて成形条件を検討してテストパターンを製作し、その充填性、離型性、成形品の平面度、転写性（面粗度）を評価する。

### 2.2.1 テストパターンの形状

本研究では、2 種類のテストパターン a, b を設計した。パターン a は 10 $\mu$ m から 100 $\mu$ m まで 10 $\mu$ m 毎にラインアンドスペース (L&S) を設計した。壁の長さは将来の様々なデバイスへの応用を考慮して 8mm とした。高さは最小線幅に対しアスペクト比 20 となる 200 $\mu$ m を目標とした。パターン b は柱状パターンとして幅 70 $\mu$ m、長さ 200 $\mu$ m の楕円形状の柱を横二列に計 220 本並べ、更にギヤの歯の形状を一行に 110 個並べ、加えて数本のリブをもつパターンを設計した。高さは 300 $\mu$ m

を目標とした。

パターン a, 及び b を含む成形品の外形は 20mm×15mm とした。

### 2.2.2 PMMA 構造体の製作

パターンaは4インチSiウェハ上に導電層となる厚さ0.1 $\mu$ mのNi/Cr薄膜を蒸着し、厚さ100 $\mu$ mと200 $\mu$ mのPMMAレジストを形成したものを用いた。パターンbは同じ構造の基板の上に、厚さ200 $\mu$ mと300 $\mu$ mのPMMAレジストを形成したものを用いた。X線マスクは、X線吸収体として厚さ3 $\mu$ mのAu、メンブレンは $\phi$  4inchの円形状で厚さ40 $\mu$ mのポリイミド (PI) 、フレームとして厚さ1mmのステンレスから構成されている。上記のレジストにX線マスクを介して立命館大学のシンクロトロン放射光源AURORAを用いてX線を照射した。本研究で露光した面積は1チップ当たり20mm×30mmである。現像液については38℃のGG現像液を用いた。表2.1 にGG現像液にの配合比を示す。現像後に製作したパターンbのPMMA構造体のSEM写真を図2.1に示す。

表 2.1 GG 現像液の配合比

Chemical agent	Vol%
2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール	60
モルホリン	20
2-アミノエタノール	5
純水	15

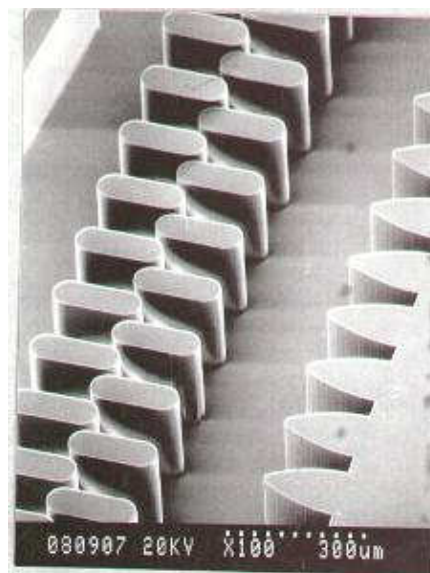


図 2.1 パターン b の PMMA 構造体

### 2.2.3 Ni 電鍍スタンプの製作

レジスト構造体に Ni メッキを行い、レジスト構造体の形状を転写した Ni 構造体を作製した。Ni メッキにはスルファミン酸ニッケル浴を用いた。その浴組成及び浴条件を表 2.2 に示す。陰極電流密度は電鍍開始時に  $1\text{A}/\text{dm}^2$  として約 24 時間実施後、徐々に  $3\text{A}/\text{dm}^2$  まで上昇させた。浴温は一般のスルファミン酸ニッケル浴としては低いですが、レジスト構造体の温度による変形を抑えるために現像処理工程の温度近傍に設定した。パターン a のような高アスペクト比をもつ梁構造は、現像や洗浄などのウェットプロセス中に液流や表面張力によって倒壊しやすいので、現像液の表面張力を徐々に変化させる現像や洗浄プロセス条件を用いて形成した。レジスト構造体作製後に Ni 電鍍を行うことによって製作したパターン a の Ni スタンプの SEM 写真を図 2.2, 2.3 に示す。最小線幅  $10\mu\text{m}$ 、高さ  $200\mu\text{m}$ 、長さ  $8\text{mm}$  の構造体を変形や倒壊なく形成でき

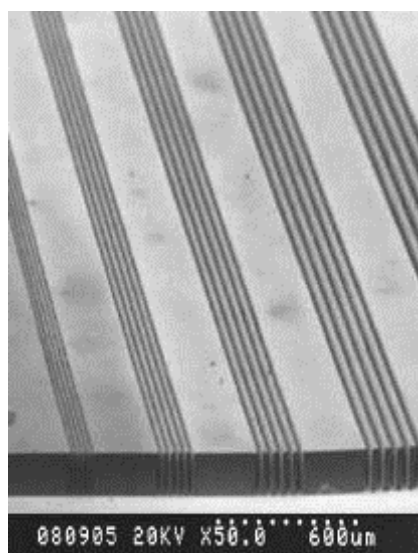


図 2.2 パターン a の電鍍品

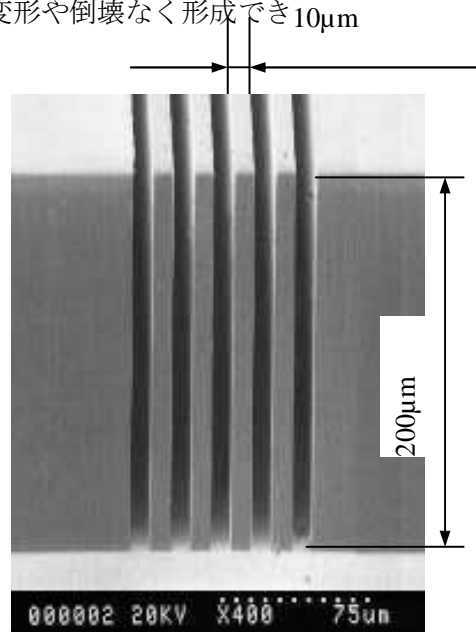


図 2.3 図 3 の拡大

表 2.2 メッキ浴組成と浴条件

浴組成	スルファミン酸ニッケル	350g/l
	ホウ酸	30g/l
	ピット防止剤	5ml/l
浴温	38℃	
PH	4.0	
陰極電流密度	$1\sim 3\text{A}/\text{dm}^2$	
陽極	Sニッケル	



## 2.2.4 樹脂射出成形品の製作

### 2.2.4.1 樹脂の流動特性

高アスペクト比の微細構造部に樹脂を充填させるために、熔融樹脂の粘度低下の仕組みについてレオロジーの観点から考察を行った。金型キャビティ内に充填される樹脂の流動性を上げるために、通常よりも速く熔融樹脂を金型内に充填すると、流動時における樹脂内部、及び金型流路壁との摩擦抵抗によって樹脂温度のせん断発熱が生じ、粘度が低下する。

このせん断流動での温度上昇は流速の2乗に比例するとされ<sup>[2-5]</sup>、熔融樹脂粘度のせん断速度依存度起因して高速流動に伴う粘度の低下が生じる。熱可塑性樹脂の線状高分子構造は、その構造が引き伸ばされることによって絡み合いがほぐれて容易に滑りやすくなり粘度が低下する<sup>[2-6]</sup>ため、樹脂の流動特性はその分子構造からニュートン粘性則が適応されず、非ニュートン流動の擬塑性流動に類別される。比較的高いせん断速度領域では、見掛けの粘度  $\eta$  は次式で表される<sup>[2-5][2-6]</sup>。

したがって、熔融樹脂の見掛けの粘度は、せん断速度が大きいほど粘度低下が大きくなる。

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = m \dot{\gamma}^{n-1}$$

$\eta$  : apparent viscosity (Pa·s)  
 $\tau$  : shear stress (Pa)  
 $\dot{\gamma}$  : shear rate (s<sup>-1</sup>)  
 $m$  : consistency index  
 $n$  : power law index  $n < 1$

### 2.2.4.2 成形設備

プラスチックの射出成形は、米粒状の樹脂材料を成形機の加熱シリンダー内で熔融、混練し、閉じた金型の空洞部に熔融樹脂を加圧して射出し、冷却、固化させたのち金型を開いて、キャビティの形状が転写された成形品を得る加工方法である。図 2.4 に射出成形の概念図を示す

微細構造部への充填では、僅かな射出制御のばらつきが充填具合に影響を及ぼすため、型内圧力波形制御システムを採用した成形機で実験を行った。このシステムは、金型内の熔融樹脂圧力を検出し、射出、充填、ゲートシールまでの型内圧力波形を毎ショット同一波形に制御するものである。金型はスタンプの取り付け機構をもち、型内の樹脂圧を感知するセンサを挿入する構造にした。通常金型にはキャビティ内に樹脂を充填させる際、キャビティ内に存在する空気や熔融樹脂から発生するガスが排出されるように 10~20 $\mu$ m の隙間（ベント）が設けられるが、高アスペクト比をもつ微細構造部に樹脂を充填させるためには、通常の大気解放のベントでは、充填

時にキャビティ内の空気やガスが圧縮抵抗を受けてベントからスムーズに排出されず、樹脂が細部まで充填できなくなることが予測されたので、真空ポンプを用いて金型キャビティ内を減圧できるような構造にした。

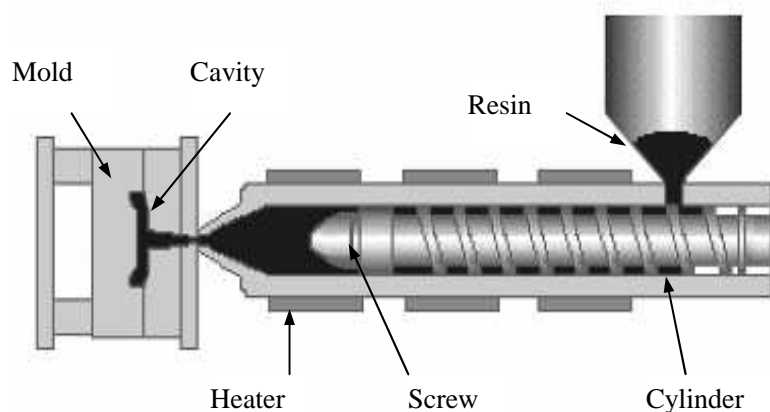


図 2.4 射出成形の概念図

#### 2.2.4.3 選定材料と評価項目

評価材料として各々の要求特性にあった材質として、オプティカル用途としてポリカーボネート（PC：帝人化成 パンライト AD5503），メディカル用途としてポリメチルペンテン（TPX：三井化学 TPX RT18），メカ用途としてポリアセタール（POM：デュポン デルリン 1700P）を供試材料とした。

試験は高アスペクト比をもつ微細構造部への充填を目標に、実験計画法（タグチメゾット）<sup>[2-7]</sup>を用いて射出速度，型内圧力，温度他の成形因子を割り付けて最適な成形条件を絞り込み，抽出した条件で製作した成形品の充填性，離型性，平面度，転写性について評価した。

充填性：成形品の断面形状を観察，測定するにあたり，切断時の断面の変形やダレを防止するために，市販されている液状のエポキシ樹脂で成形品を封入して固化し，切断，研磨して成形品の壁及び柱の高さの測定と形状を工場顕微鏡にて観察，測定。

離型性：電子顕微鏡にてパターン部の傷，形状を観察。

平面度：形状測定機にてパターン部の裏面から平面度を測定。

転写性：原子間力顕微鏡（AFM）にて成形品の垂直面の縦方向及び横方向の面粗さを測定。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 充填性

パターン a については、何れの材料においても高さ  $100\mu\text{m}$ 、壁幅  $20\mu\text{m}$  までのスタンプの最深部まで充填させることができた。壁幅  $20\mu\text{m}$  のスタンプが比較的容易に形成できたのに対し、壁幅  $10\mu\text{m}$  スタンプの作製は容易でなかったため、変形や倒壊を防止するための技術開発を成形評価と平行して行った。最終的には図 2.3 に示したように壁厚  $10\mu\text{m}$  のスタンプを形成することができたが、射出成形では離型時にスタンプが破損し、 $10\mu\text{m}$  のパターンは形成できなかった。図 2.5 は幅  $20\mu\text{m}$  の TPX での成形品の断面図を示す。

次に、パターン b については、成形材料 POM において、全長  $4.2\text{mm}$  あるリブの成形品上面の未充填部の長さについて測定した。成形条件によって樹脂の充填の仕方は異なり、金型表面に近いスキン層に対して中央部のコア層のみが特に充填しやすい条件や、あまり差がない条件などがあるため、中央部の最大到達距離だけを比較するとばらつきが大きくなる。そこで、図 2.6 に示すように、金型の幅の半分以下しか充填していない部分は未充填部分とみなして測定を行った。解析結果を表 2.3、及び図 2.7 に示す。解析結果から、樹脂温度、金型温度、充填圧力の何れも高い方が充填には有意である。射出速度については、速くするほど充填されなくなり、キャビティ内の空気等が排出されず充填できなくなる傾向を確認した。但し、射出速度が遅すぎると逆に充填不足となるため、前記の解析結果を踏まえて、射出速度と充填圧力とをさらに細かく割り付けて関連を調べた結果を図 2.8 に示す。その際の金型温度と樹脂温度は、材料特性から上限限界値と考えられる水準 3 の値に設定した。

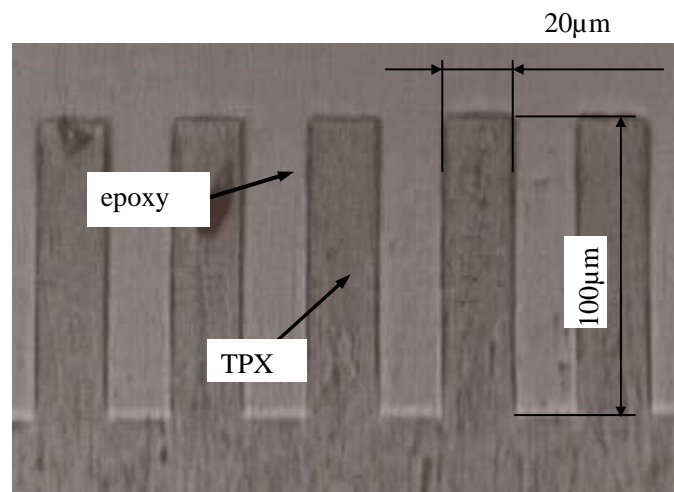


図 2.5 パターン a の  $20\mu\text{m}$  幅の TPX 成形品の断面図

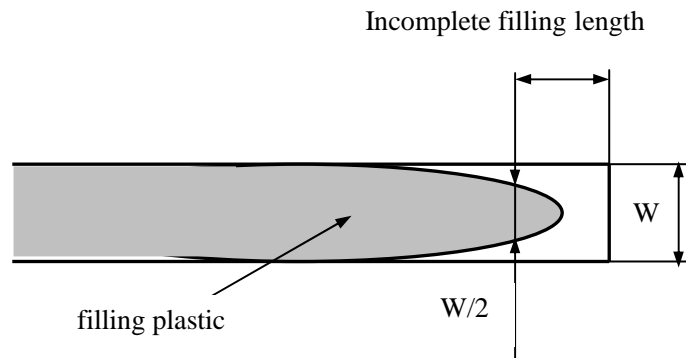


図 2.6 未充填長さの定義

表 2.3 直交表への割付

Factor		Unit	1	2	3
A	Melt Temp.	°C	190	210	230
B	Mold Temp.	°C	80	90	100
C	Inj. Speed	mm/sec	100	300	600
D	Inj. Pres.	MPa	40	70	100

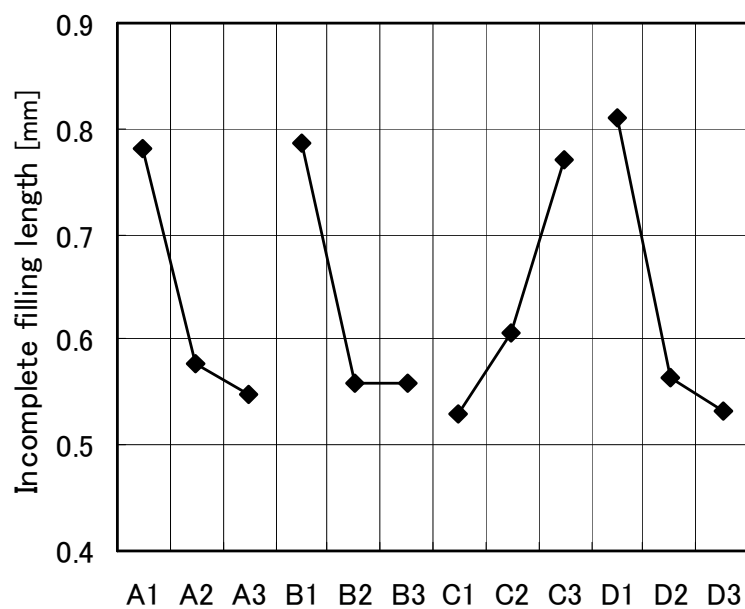


図 2.7 要因効果図

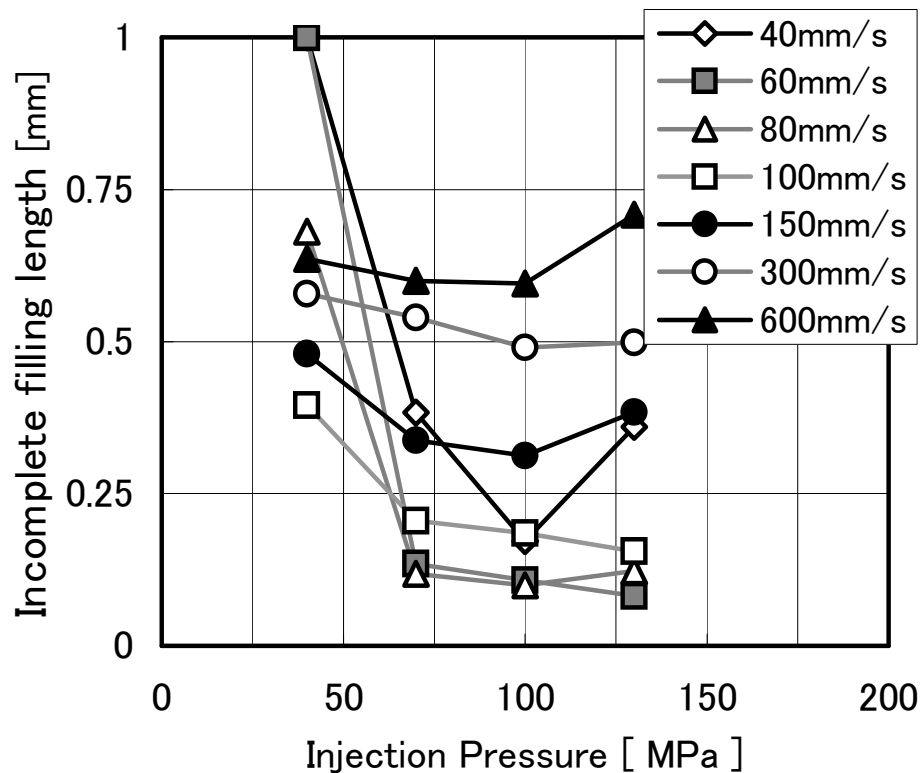


図 2.8 射出速度と充填圧力と未充填部長さの関連図

樹脂温度については、POM の一般的な成形条件として設定した水準 1 では充填不足となり、さらに温度を上げる方が有意であるが、温度を上げすぎると熔融樹脂から発生するガスが多くなって充填を阻害する場合がある点を考慮した。

図 2.8 より、射出速度が遅く充填圧力が低いと樹脂は充填不足となり、100mm/sec 以上の射出速度では、L9<sup>[2-8]</sup>の解析結果と同様に速度を上げるほど充填できなくなった。未充填長さが最も短い成形条件は、射出速度 60mm/sec、充填圧力 130MPa で、4.2mm あるリブ全長のうち未充填部の長さは 82 $\mu$ m であった。このリブは柱状部やギヤ部の長さ 200 $\mu$ m に比べて非常に長いため、溝底のガスが逃げにくく、柱状部やギヤ部よりも充填が困難であった。同様に TPX、PC についても成形条件を絞り込んだ。

図 2.9 に TPX の成形品柱状部の断面図を示す。成形品の柱状部の上面はシャープなエッジが形成されており、スタンプの最深底まで樹脂は充填していることを表している。図 2.10、及び図 2.11 に TPX の成形品の SEM 写真を示す。

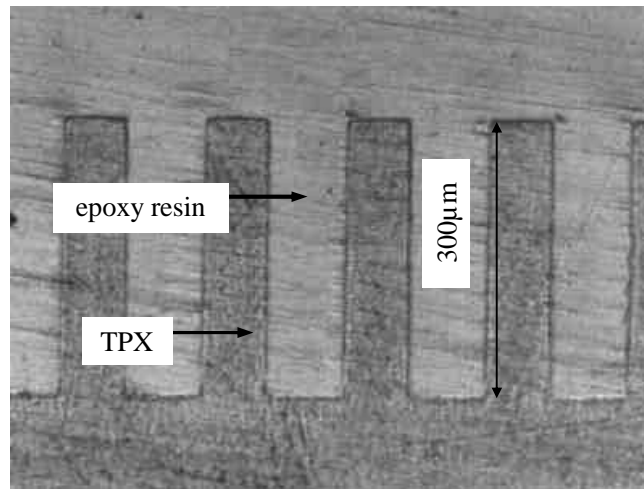


図 2.9 最適条件にて成形した柱状部の断面図

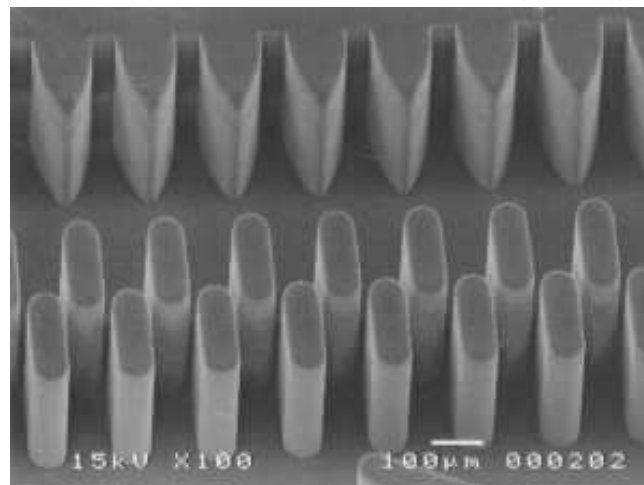


図 2.10 パターン b の成形品の SEM 写真

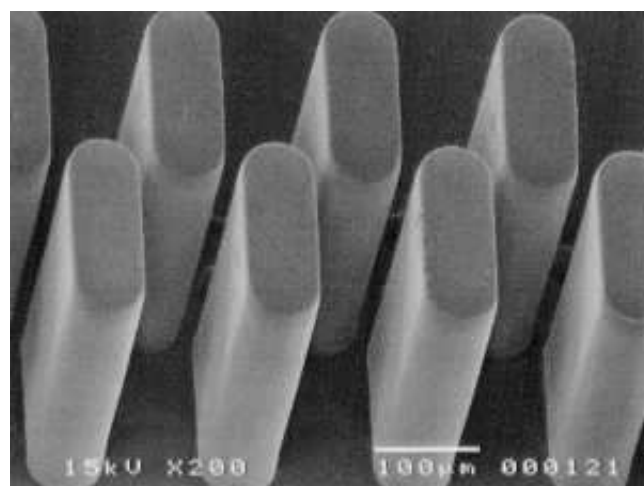


図 2.11 パターン b の柱状部の SEM 写真

### 2.3.2 離型性

LIGA プロセスで作製したスタンプは X 線の直行性からテーパーが殆ど付かない特徴があり，射出成形用の金型キャビティとして使用する場合に離型の点で不利となるため，離型抵抗による変形が心配されたが，パターン a については問題なく離型し，電子顕微鏡での観察でも傷や変形のない成形品を得た．パターン b についてはパターン a よりも複数の凹凸があるので，離型抵抗が増し，図 2.12 の様に離型変形を起こしやすく，射出圧力，及び射出速度が低いと柱状部に樹脂の内圧が十分に掛からず，離型時に柱の根本が破断したり底面が変形する場合があった．また，射出圧力，及び射出速度が高すぎると離型時に柱が引き延ばされて変形したが成形条件を適正化することで電子顕微鏡での観察でも傷や変形のない成形品を得ることができた．

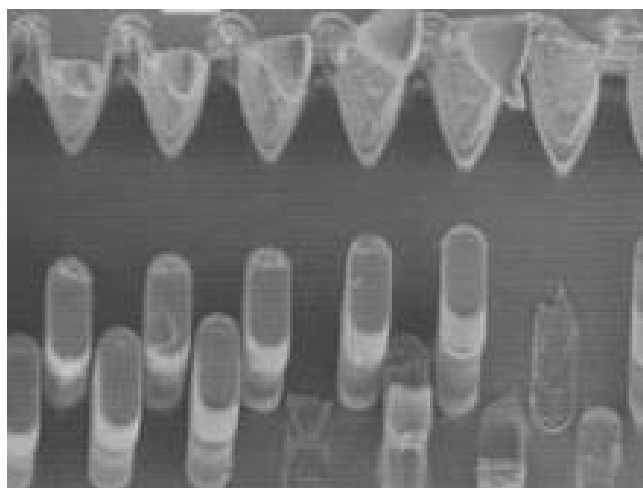


図 2.12 離型不良を生じた成形品のSEM写真

### 2.3.3 平面度

射出成形した樹脂部品は必ず収縮するため，そもそも金型と製品とでは寸法が異なる．樹脂を金型に完全充填できると仮定すれば，形状が正確であるということは金型と製品の寸法を近づけることではなく，いかに金型形状と相似形に収縮させるかということになる．相似形から外れる要因としては肉厚の違いによる部分的な収縮の不均一さ，離型時の変形の寄与率が高い．今回評価に用いた部品形状では，最も収縮が不均一になると考えられるのは壁の根元であり，この部分の収縮が他の部分と異なった場合，基部のそりが予想される．また，このように充填が困難な部品の場合当然離型も容易ではなく，結果として基部のそりが発生することになる．よって，成形

品のパターンのある部分の裏の面から触針計を当ててパターンのない両端部を結んだ線を基準にしてパターン部の反りを図 2.13 に示したように測定した。測定結果を図 2.14 に示す。

パターンaに比べ、パターンbの平面度が悪いことについては、パターンbの方が複数の凹凸があるので、その形状に起因して成形収縮より発生する残留歪みや、離型時に発生する残留応力がパターンaよりも大きくなるためと考える。特にパターンbのTPXでの平面度が他に比べて大きいことについては、TPXは高温時での剛性が他の材料に比べて低いので、離型時に変形しやすいためと考える。

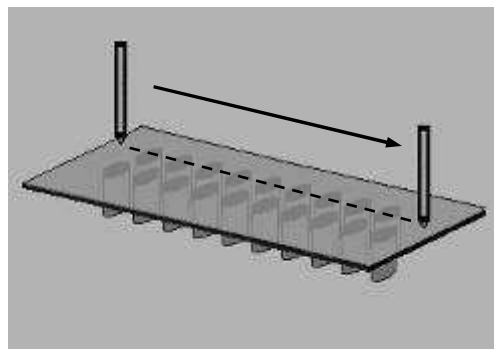


図 2.13 平面度の測定方法

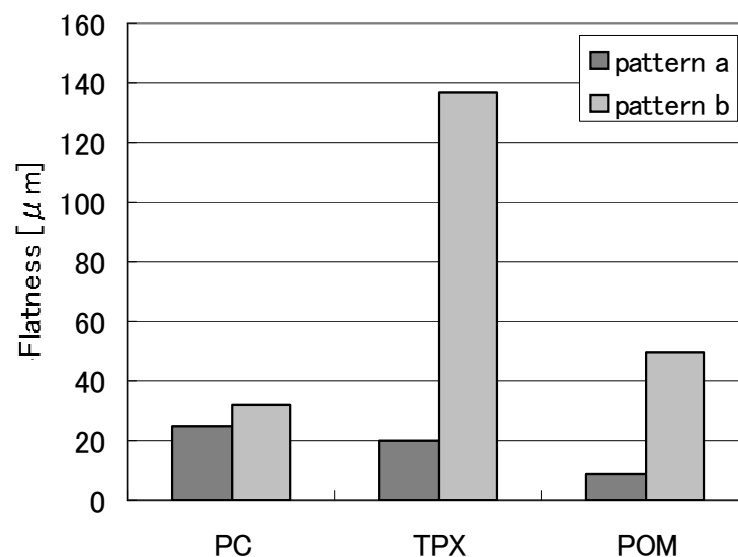


図 2.14 パターン、材料における成形品の平面度



### 2.3.4 転写性

スタンプ及び成形品のパターンの側面を図 2.15 に示すように測定した。パターン **b** におけるスタンプ及び成形品の側面の面粗度を測定した結果を図 2.16 に示す。測定値の X 方向の粗さはマスクの X 線吸収体である Au の側壁形状に起因し、Y 方向は X 線リソグラフィーの加工精度に起因する。透過性と直進性に優れたシンクロトロン放射光の Y 方向の面粗度は、通常の金型加工で行われる精密切削加工で得られた成形面と比べて、1/20 程度と極めて平滑であることが明らかになった。これにより、通常の射出成形に用いられる金型には離型のために必要不可欠とされている抜き勾配（テーパ）が形成されていなくても、変形や倒壊なく成形品を得ることが出来たと推察された。

次に、金型と成形品との転写性を比べると成形品の方が非常に細かい凹凸は転写されにくく転写性としては悪くなり、面粗度としてはかえって滑らかになると思われたが、AFM で観察測定したところ金型よりも成形品の方が僅かながら面粗度が大きくなっていた。図 2.17, 図 2.18, 図 2.19 及び図 2.20 はそれぞれパターン **b** の Ni スタンプ、PC, TPX, POM の成形品の AFM 測定結果を示す。PC や TPX に比べ、POM 水平状の多数の窪みが観察された。

結晶性の POM は、融点を境に固化、収縮が開始し、樹脂の充填速度が遅いとそれが不均一に起こって表面に皺状の模様が発生することがあるが、窪みが小さいことからそれとは異なり、また、離型の際生じた傷であれば Y 方向に連続して付くと思われるので材料特有の現象であると考ええる。転写条件は、材料特性の他、流動性、金型温度、保圧等の成形条件で変化し、POM のような結晶性樹脂は金型温度によって成形品表面の結晶化度が変化するので窪みのない成形条件の絞り込みを行えば、窪みを抑制できる可能性はあると考える。

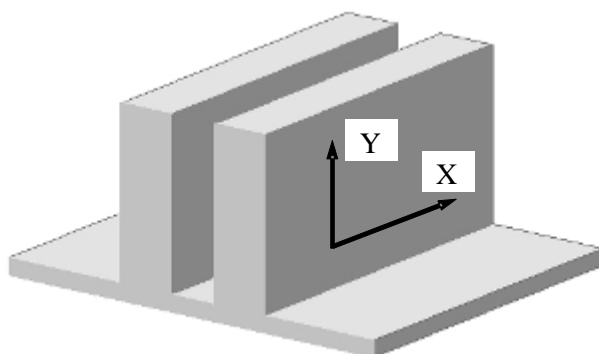


図 2.15 AFM による測定の方法

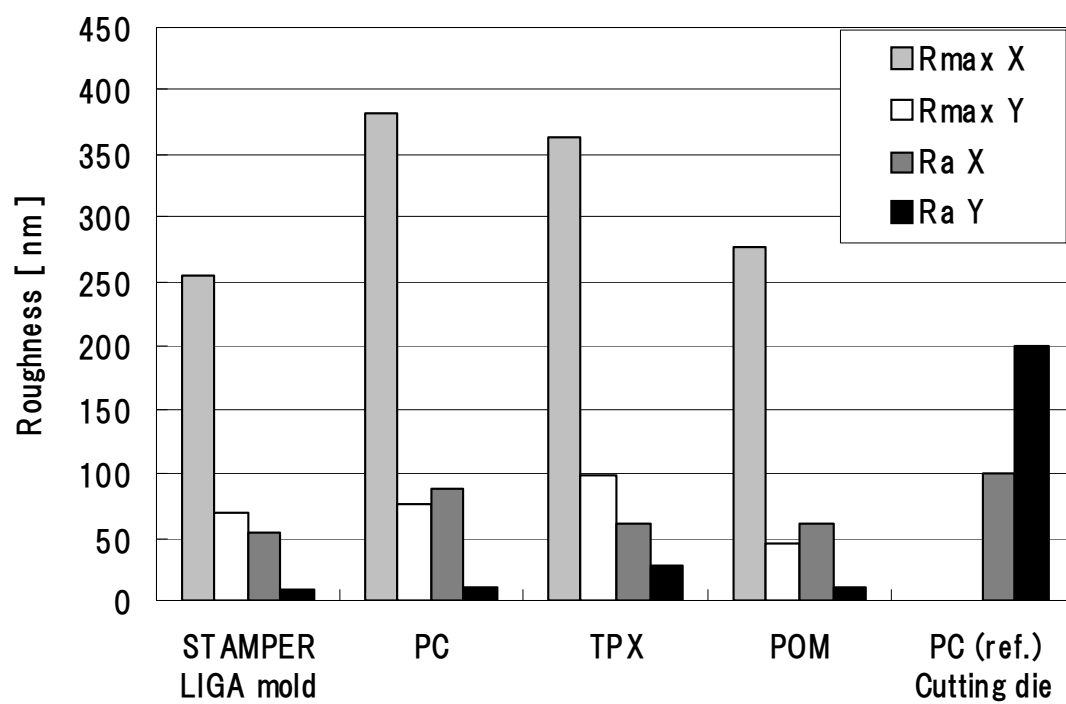


図 2.16 スタンパ及び成形品の面粗さ

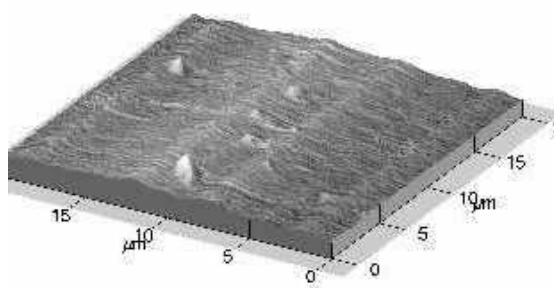


図 2.17 Ni スタンパ面の AFM 測定結果

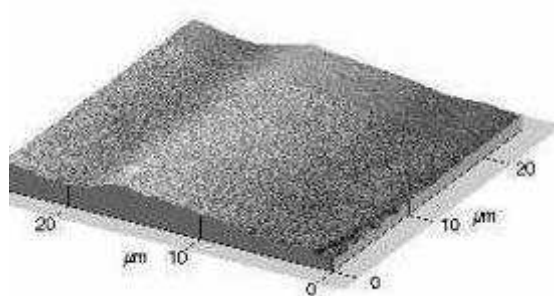


図 2.18 PC 成形面の AFM 測定結果

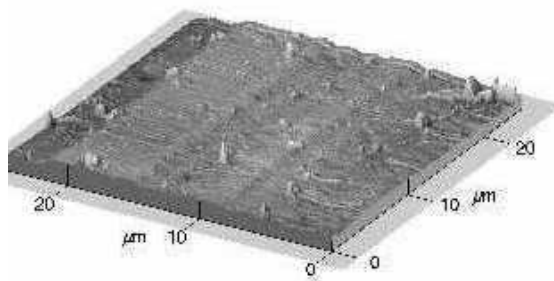


図 2.19 TPX 成形面の AFM 測定結果

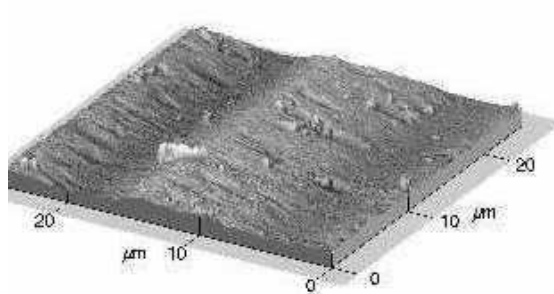


図 2.20 POM 成形面の AFM 測定結果

## 2.4 まとめ

LIGA プロセスによる高アスペクト比のプラスチック射出成形品を創製するプロセス開発及び、そこから得られた成形実績を以下に示す。

- (1) 高アスペクト比，テーパレス形状のレジスト構造体を形成するためには，現像や洗浄などウェットプロセス中での倒壊を防止するために，液流，液の表面張力の急激な変化を抑制する影響が倒壊の要因になることを確認し，現像液の表面張力を徐々に変化させる現像や洗浄プロセス条件を用いた。
- (2) 離型時の柱状の破断，引裂かれの抑止として，実験計画法による充填に最適な成形条件の抽出を行い，柱状パターンは微細形状の精密転写に用いられる超高速射出条件は適さないことを示した。
- (3) 通常の射出成形において，不可欠とされる金型の抜き勾配がなく，加えて高アスペクト比の成形における可否要因が，シンクロトロン放射光に起因する離型方向の面粗度が 10nm 以下と，精密な切削加工の 1/20 程度であることに起因すると推測された。
- (4) 充填性において，L&Sパターンは，PC，TPX，POMの全ての材料にて，高さ100 $\mu$ m，幅20 $\mu$ m，長さ8mmの底面まで樹脂が充填し，柱状パターンは，高さ300 $\mu$ m，幅70 $\mu$ mの底面のエッジがTPXではシャープに形成されたが，PCで最大R10 $\mu$ m程度，POMでは最大でR15 $\mu$ m程度の未充填部が存在した。
- (5) 射出成形品の平面度は，L&Sパターンでは，PC>TPX>POMとなり，最大のPCでも30 $\mu$ m以内であった。柱状パターンではTPX>POM>PCとなり，TPXは140 $\mu$ m，PCは30 $\mu$ mであった。柱状パターンの方がL&Sパターンよりも成形収縮より発生する残留歪みや，離型時に発生する残留応力が大きくなるためと考える

## 参考文献

- [2-1] P. Bley and J. Mohr, “The LIGA Process –A Microfabrication Technology-,” FED Journal Vol. 5 Suppl. 1 (1994), pp. 34-48.
- [2-2] W. Ehrfeld and H. Lehr, “Deep X-ray Lithography for the Production of three-dimensional Microstructures from Metals, Polymers and Ceramics,” Radiation Phys. Chem., Vol. 45 (1995), pp. 349-365.
- [2-3] L. Weber and W. Ehrfeld, “Mikroabformung - Verfahren, Werkzeuge, Anwendungen,” Kunstst Plast Eur. (1998), pp. 1791-1802.
- [2-4] M.S. Despa and K.W. Kelly and J.R. Collier, “Injection Molding of Polymeric LIGA HARMs,” Microsystem Technologies 6 (1999), pp. 60-66
- [2-5] H. Ohyanagi, “Engineering Plastic: Its Characteristics and Molding,” Morikita Press (1985)
- [2-6] T. A. Osswald, H. G. L. Menges and K. Takeda, “Plastic Material Engineering,” Sigma Press (1997)
- [2-7] G. Taguchi, “Quality Engineering Lesson 1: Quality Engineering at Development and Design Stages,” Japanese Standards Association (1988)
- [2-8] G. Taguchi, “Experimental Design 3rd edition, Vol. 1, 2,” Maruzen Co., Ltd. (1991)

## 第3章

# 「高アスペクト比プラスチック射出成形品の 製品展開への検討」

### 3.1 はじめに

第2章では、射出成形で離型が困難とされていた高アスペクト比、テーパレス形状の成形品が、離型方向に面粗度が良好な LIGA プロセスで作製したスタンプを用いれば問題なく離型できたことから、プラスチック射出成形による高機能光インターコネクション、有機 TFT 隔壁、微細注射筒、微量な血液で高速に検査を行うマイクロ化学チップなどの量産展開への可能性を得た。

よって、本章では第2章にて開発した LIGA プロセスを用いて微細円柱群の製品展開を想定したテストパターンを作製して検証を行う。

### 3.2 LIGA プロセスを用いた高アスペクト比のプラスチック微細注射筒の製作検証

微細注射筒を想定したテストパターンの射出成形による充填性の検証を行う。

成形品の製作方法は、第2章と同様に行い、注射筒に要求されるであろう更なる高アスペクト比な円柱、円筒状のテストパターンを試作し、充填性、離型性、成形品の転写性を検証する。

成形は、POM（デュポン デルリン 1700P）にて行う。

#### 3.2.1 製作パターンの形状

高さ 330 $\mu$ m、直径が 100 $\mu$ m から 30 $\mu$ m まで 10 $\mu$ m 毎の円柱状パターンが、各直径の2倍のピッチで 4×4 本配置されたパターン、及び、その円柱の直径の中心から内径の直径を 80 $\mu$ m から 10 $\mu$ m までの深さ 330 $\mu$ m の円筒状空洞を設けた円筒のテストパターンを用意した。

#### 3.2.2 結果

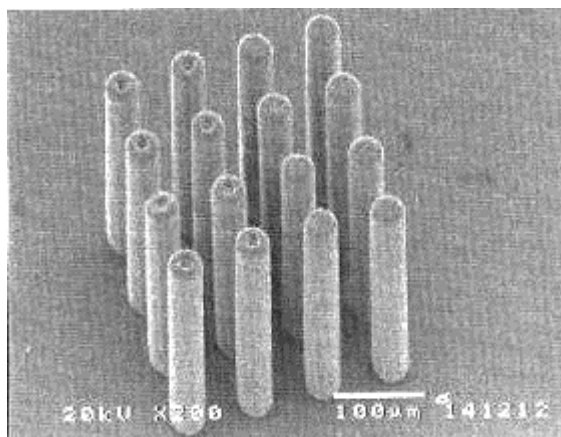
成形品の SEM 写真を図 3.1 に示す。

樹脂は金型の底面まで充填し、離型による変形も見られずに成形品を得ることができた。

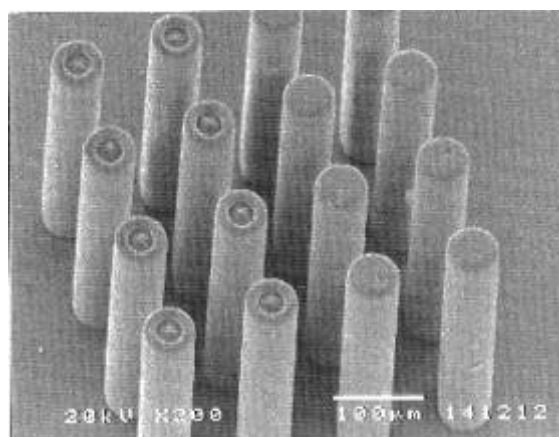
円柱中心の空洞を形成するスタンプの突起ピンは、最も細いもので  $\phi$ 10 $\mu$ m、高さ 330 $\mu$ m の形状が形成できた。しかしながら、射出成形工程で樹脂が内側に収縮する方向となるピンは、根本付近で破損した。

#### 3.2.3 まとめ

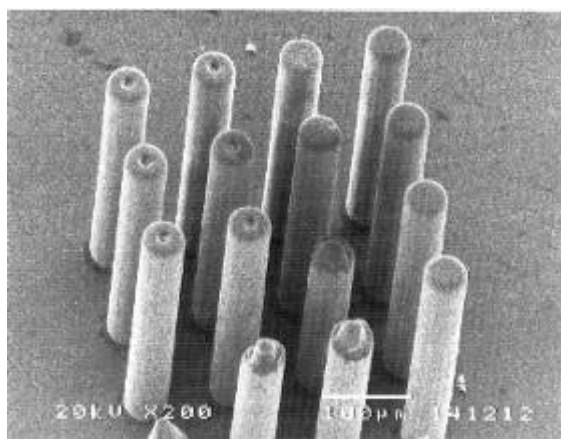
第2章にて開発した工法を用いて、微細注射筒を想定した高さ 330 $\mu$ m、外径 100～30 $\mu$ m、アスペクト比が最大 11 の円柱状、及び、中空円筒状の構造体の製作を試みた結果、円柱形状において高さ 330 $\mu$ m、外径 30 $\mu$ m の構造体の底面まで樹脂を充填させ、スタンプからの構造体の離型時に変形や倒壊なく、射出成形品を得ることができた。



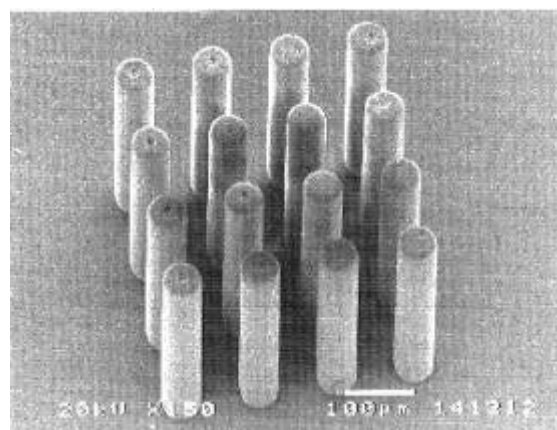
φ 30μm



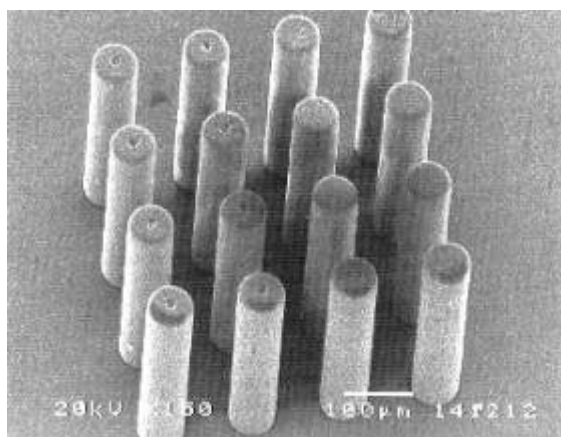
φ 40μm



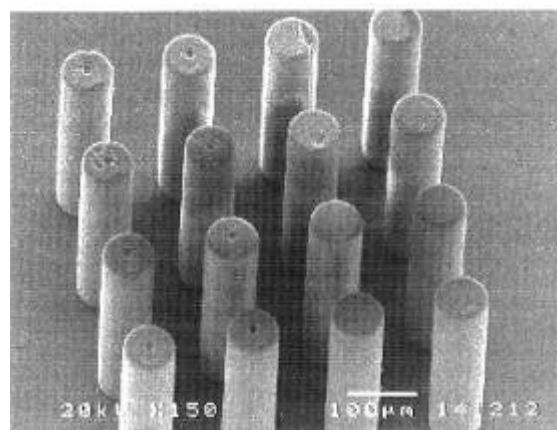
φ 50μm



φ 60μm

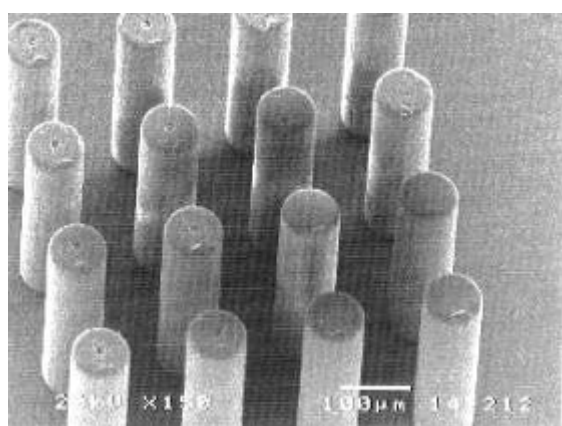


φ 70μm

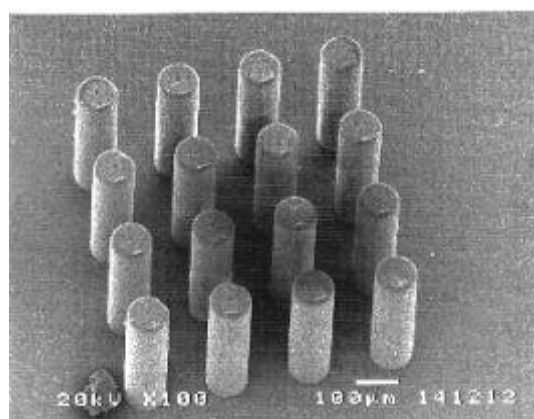


φ 80μm

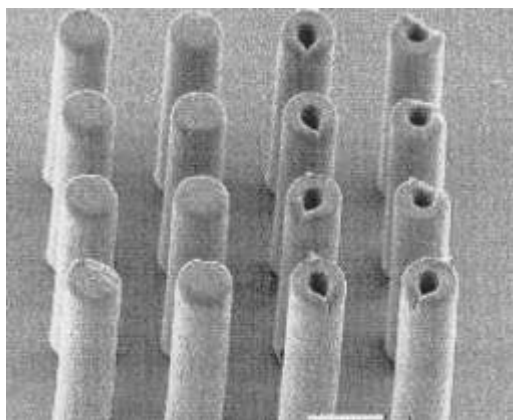




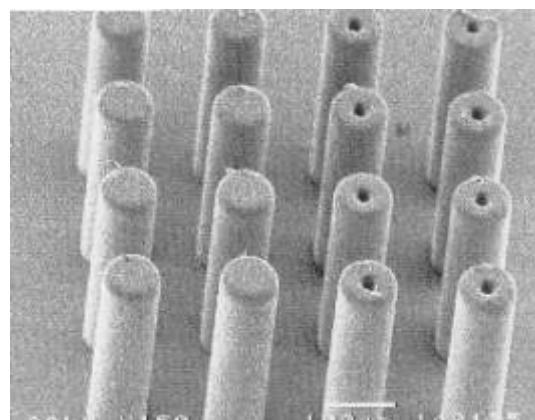
φ 90μm



φ 100μm



φ 80μm—pin 30μm



φ 90μm—pin 20μm

図 3.1 POM 円柱, 及び円筒の成形品の SEM 写真

### 3.3 微細円柱群を利用した高速高感度免疫検査検出デバイスの評価

#### 3.3.1 免疫測定の概要

免疫測定（イムノアッセイ）とは、被測定物質（抗原）とこれに特異的に結合する検査試薬（抗体）との結合を測定し、被測定物質の定性、及び定量を行うものである。この抗原抗体反応を利用した免疫学的測定法は疾病の診断、環境関連物質の計測、食品等、広範な分野で汎用的に利用されており、その回数や項目は増大の一途をたどっている<sup>[3-1]~[3-3]</sup>。中でも酵素活性を指標として被測定物質を追跡し定量する、酵素結合免疫吸着定量法（ELISA 法：Enzyme-Linked Immunosorbent Assay）は非常に鋭敏な感度を示し、感染症や疾病の検査、食物アレルギーや花粉症のスクリーニ

ング等の臨床検査に限っても数百種の項目で汎用的に利用され威力を発揮している<sup>[3-4]</sup>。

ELISA のサンドイッチ法による検査方法は、96 個の窪みが形成されたプラスチック製のプレート（マイクロプレート）を反応容器として用い、検査の対象となる抗原と結合する一次抗体を、容器の内面に吸着させる。次に抗原を含む試料を加えて、抗原を一次抗体に結合させ、次いで二次抗体を加えて抗原に結合させ、結合した二次抗体量を測定して抗原量を推定している。抗体の検出・定量には発光酵素など光学的に標識した二次抗体を用いて酵素基質反応を起こさせ、この際発生する酵素活性を吸光光度法や蛍光光度法で測定している。ELISA 法での診断は高感度である反面、検査に数時間を要し、検査を行う際のノウハウが必要とされている。加えて検出装置が大がかりなため、大病院の検査室や外注の検査センター内に使用が限られているといった制約がある。

また、ELISA 法より簡易的な方法として、イムノクロマト法 (Immunochromatography) がある。この方法は、金コロイド標識した抗体と抗原の結合した複合体が、試験紙上を移動する途上に、予めその抗原と結びつく抗体をライン状に分布させ、検出は色付きラインの有無で行う定性分析法である。この方法は、早期に診断を下し適切な治療を開始する必要がある感染症や疾病の迅速検査キット等に応用されている<sup>[3-5]</sup>。イムノクロマト法は簡便な診断が可能であるため小規模な医院にて多く用いられるが、定量性に乏しい、感度が良くない、サンプルの純度に測定結果が大きな影響を受ける等の課題がある。

そこで、本研究では、これら 2 つの測定法では両立し得なかった、高感度、且つ、迅速な測定、熟練技術を必要としない簡便な操作性、コンパクト、低コストな測定設備、加えて多検体、数項目の同時測定が可能と考えられる反応デバイスとして、生化学と加工技術からアプローチし、Immuno Disc を考案、試作し、理論の検証を行った。

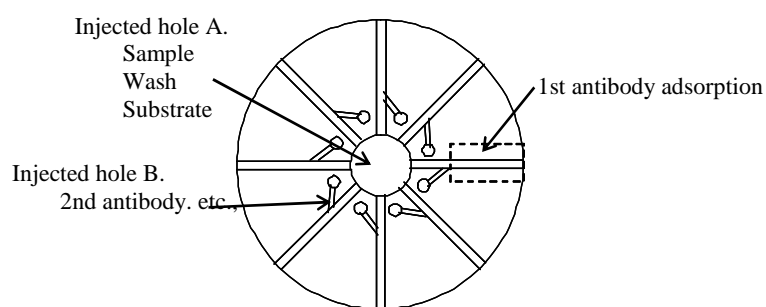
### 3.3.2 微細円柱群を有するデバイス Immuno Disc の概要

Immuno Disc の概要を図 3.2 に示す。試薬の送液を回転による遠心力で行い、円盤形状の Immuno Disc 上面に形成された放射状に広がる複数の流路の内部でイムノアッセイを行うデバイスである。免疫学的測定のチップ上への構築については、既に多数の試みがなされているが<sup>[3-6]~[3-8]</sup>、流路内部に円柱群を形成していること、流路全体をスキャンして測定を行うことが特徴として挙げられる。Disc の注入口 A と繋がる流路に形成されている円柱群の顕微鏡写真を図 3.3 に、流路内の円柱群の電顕写真を図 3.4 に示す。

今回評価した Disc は試作が容易な UV リソグラフィ法を用いて、4inch の Si ウェハ上に厚膜用化学増幅型 UV ネガレジストで、反応流路内に高さ 100 $\mu\text{m}$ 、直径 50 $\mu\text{m}$ 、ピッチ 100 $\mu\text{m}$ 、図 3.3

に示したように千鳥配置で円柱群のパターンを形成後、円柱群及びウェハの表面に溶液の濡れ性向上処理を施した。

尚、今回は試作が容易な Disc の量産展開工法には、数秒～数十秒で生産できる樹脂の射出成形法が適応されると考え、試作を試みた例を図 3.5 に示す。



When many samples are assayed at the same time,  
samples are put from B, and 2nd antibody is put from A.

図 3.2 Immuno Disc の概念図

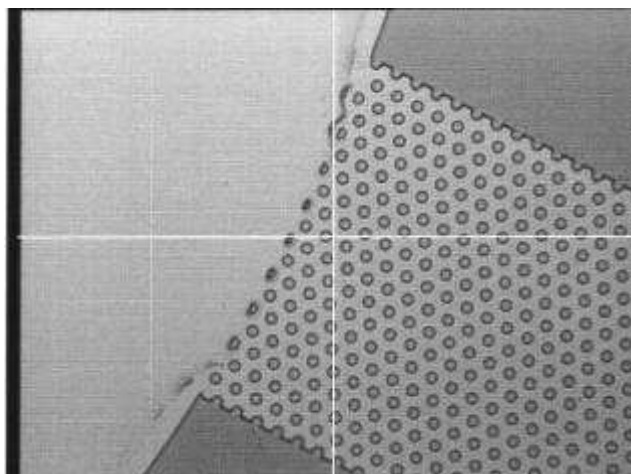


図 3.3 注入部の流路入口の SEM 写真

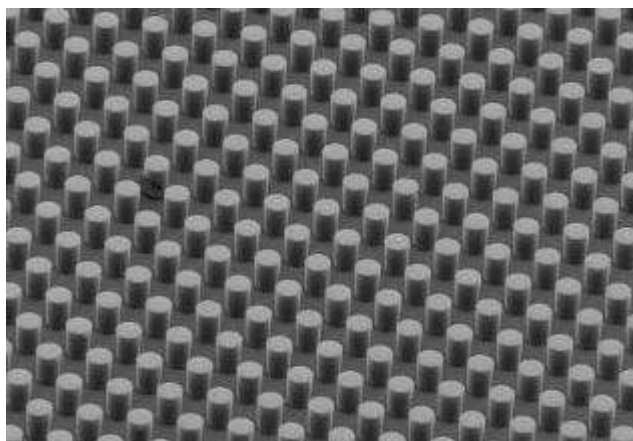


図 3.4 流路内の柱状構造の SEM 写真

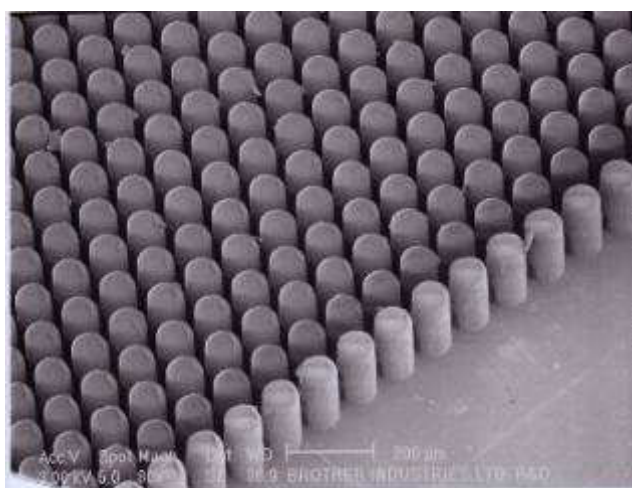


図 3.5 射出成形で形成した流路内の柱状構造の SEM 写真

Disc を回転させて生じる遠心力を利用することで、多検体同時に、且つ一様に送液を行うことが可能となる。例えば、図 3.2 に示した円盤中央の注入口 A に共通の試薬を、各流路に設けられた注入口 B に個別の試薬を注入すれば、複数サンプル（複数の抗原）の同時アッセイや、同一サンプル（一種類の抗原）の複数アッセイを一度に行うことができる。ポンプ等の送液装置やマイクロバルブ等の送液を制御する機器が不要なので検査装置が簡易化できる。複数サンプルの同時アッセイを行う場合は、注入口 A に一次抗体を入れて、遠心力で複数の流路内に一度に搬送し、流路内の底面、壁面、円柱群の表面に一次抗体を吸着させ、次に、各々異なる抗原を流路毎に形成されている注入口 B から入れて送液することで、流路毎に各々異なる検査ができる。二次抗体は注入口 A に入れて一度に全ての流路に搬送すればよい。

また、同一サンプルの複数アッセイは、各々の注入口 B から異なる一次抗体を入れて送液する

ことで流路毎に各々異なる検査ができる。次に、抗原を注入口 A に入れ全ての流路に一度に搬送し、二次抗体は注入口 A に入れて一度に全ての流路に搬送すればよい。

### 3.3.3 実験方法

今回の検証では、まず、理論的な生化学反応の基礎の確認を再現性良く検証することを目的として、流路に円柱群を形成した際の、抗原抗体反応の所要時間、検出濃度勾配、測定可能範囲の3項目について検証した。この際、回転による送液は用いなかった。その理由は遠心力で流路内を試薬が均一に搬送できていないと、反応のばらつきが生じるためである。

#### 3.3.3.1 実験手順

ELISA 法での診断の1つに、鉄代謝異常による貧血の診断法があり、血清トランスフェリン受容体を可溶性受容体に対するモノクローナル抗体を用いて測定するもので、正常範囲は 3.0～8.5 $\mu\text{g/mL}$  である。今回の実験は、この市販キット Transferrin, Human, ELISA Quantitation キットを用いた。図 3.6 にキットの実験手順を示す。Disc での実験では、上面に Disc の注入、排出口に対応する場所に貫通穴を設けた円盤状のシリコンゴム製カバーを注型で試作し、Disc と密着させた。試薬はピペットマンを用いて、当初、ゴムカバーの中央注入口から流し込み、外周側からピペットマンにて吸引を行ったが、円周方向側の排出口から流し込んだ方が各々の流路での実験が独立して行えるので、円周側から流し込み、中央口から排出を行った。

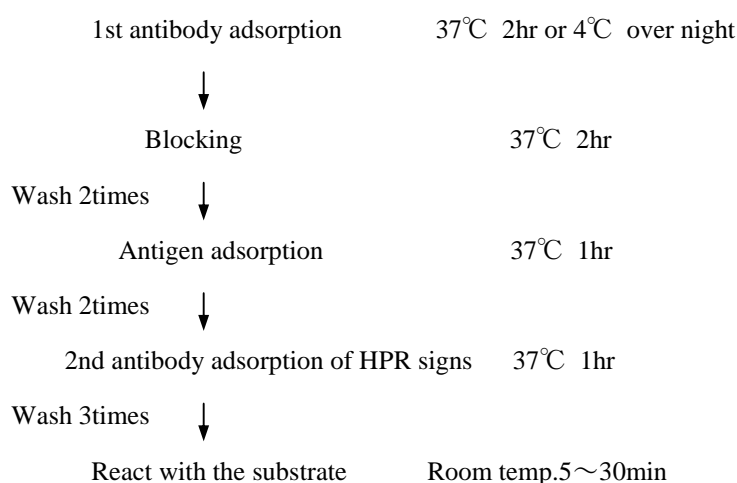


図 3.6 Transferrin, Human, ELISA Quantitation キットのプロトコール

### 3.3.3.2 反応基質の選定

反応基質は蛍光基質である Amplex<sup>®</sup> Red Reagent (10-acetyl-3,7-dihydroxyphenoxazine) を用いた。図 3.7 にその反応を示す。

この基質は HRP の存在下で過酸化水素と 1:1 で反応し、非常に蛍光の強い Resorufin となる。Resorufin は化学的に安定で、励起波長 563nm, 蛍光波長 587nm という長波長のスペクトルをもつ。

### 3.3.3.3 流路内の反応面積

以下の評価は、φ50μm の円柱が形成された幅 2mm、長さ 2.0cm 及び、3.5cm の 2 種類について述べる。この流路の面積/容量比を計算したところ、320 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> であった。面積/容量比とは容量 (ml) あたりの吸着分子数、及び、吸着に必要な拡散による移動距離の目安となるもので、この値が高いほどより多くの分子が固体の表面に吸着するとともに、吸着に要する時間も短くなると考えられる。

通常、ELISA のマイクロプレートでは 100μl の溶液を加えた状態で 9.4cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> であるので Disc 流路の面積/容量比は約 34 倍に相当することとなり、この値から、最初に吸着させる一次抗体の濃度を決定した。単位面積 (cm<sup>2</sup>) あたり 250ng の蛋白質が吸着可能であると仮定すると、飽和吸着させるために必要な濃度 S は、面積/容積比を R とすると、

$$S = 0.25 \times R \quad (\mu\text{g/ml})$$

と表される。この計算式より、飽和吸着に必要な濃度 S は、今回の流路において、80 μg/ml となった。よって、一次抗体の濃度はこれよりやや高い値の 100μg/ml とした。

### 3.3.4 検討と検証

流路に円柱群を形成した際の、抗原抗体反応の所要時間、検出濃度勾配、測定可能範囲の 3 点について検討を行った。

#### 3.3.4.1 反応時間

##### (1) 検討

Disc の流路内に円柱群を形成することで、反応表面積が増大する。面積/容量比の値が上昇すると、反応に要する時間が短縮され、且つ、吸着分子数の増加に伴う感度の上昇が期待できる。実験は、流路長 2.0cm で、一次抗体、抗原、二次抗体、基質の各吸着ステップで静置する時間を 5 分、10 分、15 分、30 分と変化させて、基質の蛍光輝度を測定した。

## (2) 検証

反応時間について検証した結果を図 3.8 に示した。静置時間 5 分と 10 分とでは 2 倍以上異なるが、15 分と 30 分とではほぼ一定となっている。この結果から、各吸着ステップに必要な静置時間は 10～15 分であることがわかった。通常のイムノアッセイでは吸着を 4 ステップ行うため、今回の流路を用いた場合の全体の測定時間は 1 時間弱となる。

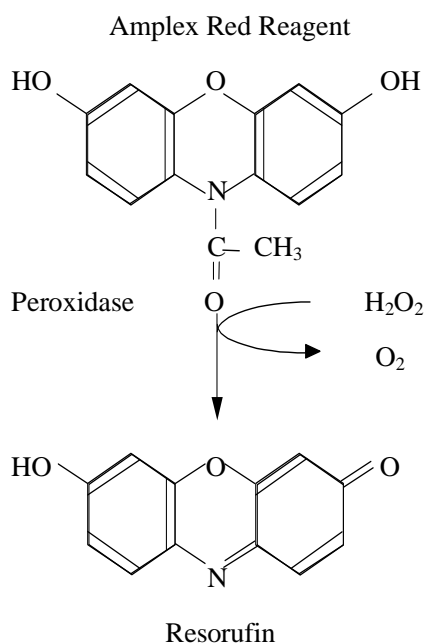


図 3.7 Amplex<sup>®</sup> Red Reagent の反応

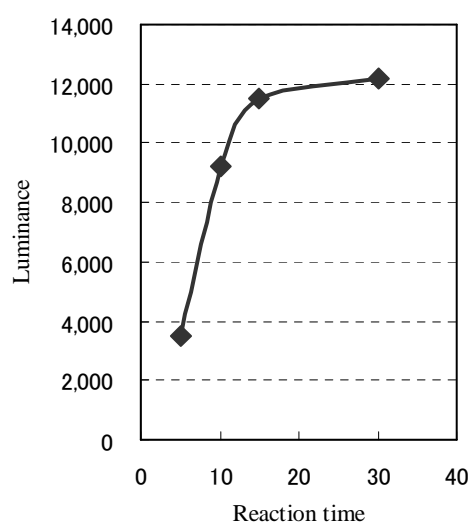


図 3.8 Amplex<sup>®</sup> Red Reagent の反応時間と  
蛍光輝度

### 3.3.4.2 濃度勾配

#### (1) 検討

流路内の吸着の濃度勾配について、サンプルが高濃度の場合を図 3.9 に、低濃度の場合を図 3.10 に示す。図内の記号は、流路底面から上方に向かって一次抗体、抗原、二次抗体、基質の順に表している。左側が液の注入口で、試液は右側に流れていくのであるが、高濃度のサンプルを流すと図 3.9 に示したように、流路の流れ始めの方では抗原が一次抗体に対し過剰に存在しているため吸着が飽和していく。高濃度になるほど吸着が飽和する流路の距離が長くなる。そして、下流側に行くにつれ抗原の濃度が低くなり、次第に飽和吸着しなくなっていく。この結果、吸着の濃度勾配が生じると推測される。

同様の現象は図 3.10 に示した低濃度の場合でも生じるが、低濃度であると飽和吸着する流路の距離が短いので、より早い段階で吸着量の勾配が生じると推測される。

この吸着した状態で、二次抗体、基質を反応させ一定距離毎に測定をすることにより、濃度勾配を検出できると考える。また、測定値をグラフ化して積算値を求めることでより幅広い濃度のサンプルを測定することも可能と考えられ、その結果、測定範囲が大幅に広がり、従来の ELISA の測定法では判断できなかった濃度差まで流路全体で判断できれば、事前にサンプル濃度を推測して希釈等を行うことなく測定が可能となり、より迅速な測定に繋がると期待できる。

実際に吸着の濃度勾配が検出できるかどうかについては、3.5cm の流路を用いて実験を行った。実験では Transferrin 濃度 0.5, 50, 250, 1000, 3000ng/ml の計 5 種類のサンプルを用い、反応時間は 4-1-2.反応時間の検証結果から、各ステップ 15 分で行った。測定は 4mm 毎に、計 8 点で行った。

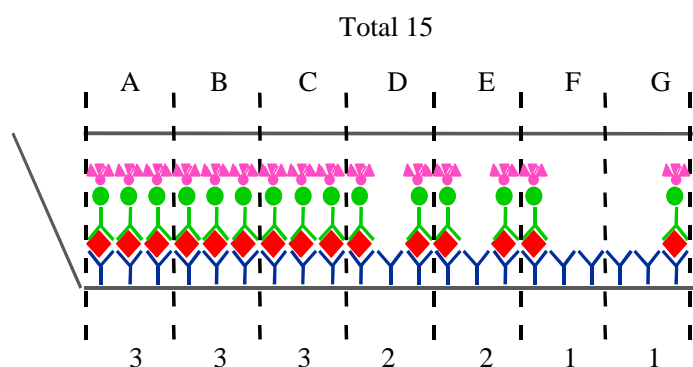


図 3.9 高濃度サンプルでの流路内の反応概念図

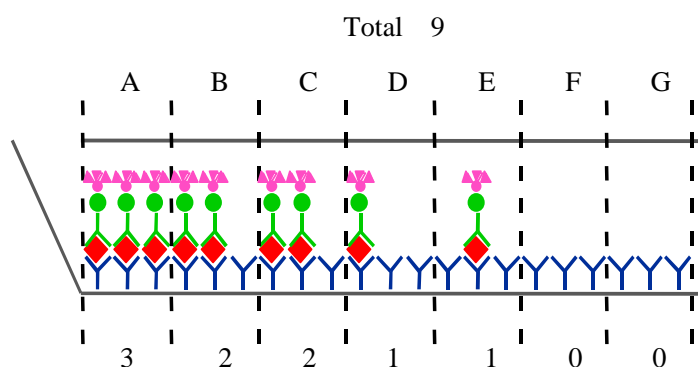


図 3.10 低濃度サンプルでの流路内の反応概念図



## (2) 検証

流路に流した 5 種類の濃度サンプルの流路入口からの各地点の蛍光輝度について、0.5ng/ml, 50.0ng/ml の 2 種類の結果を図 3.11 に示した。残りの 250, 1000, 3000ng/ml の 3 種類の結果については図 3.12 に示した。何れの濃度においても、低濃度、高濃度サンプル共に濃度勾配が見られ、推測通りに検出できることが確認された。

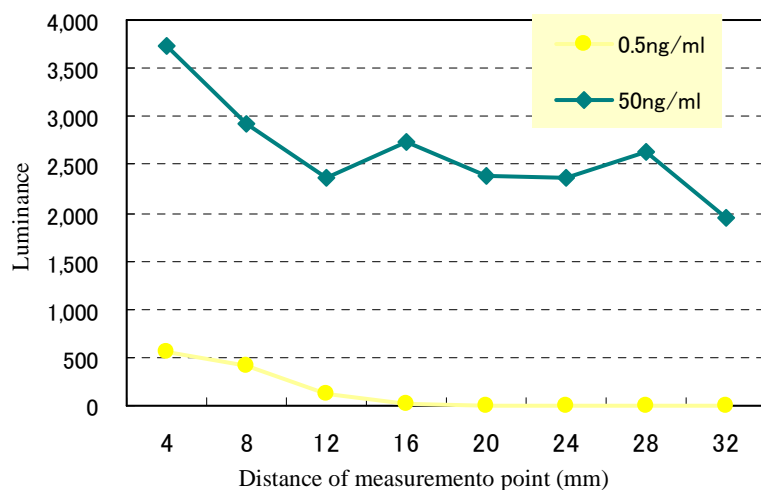


図 3.11 低濃度サンプルの流路入口からの各地点の蛍光輝度

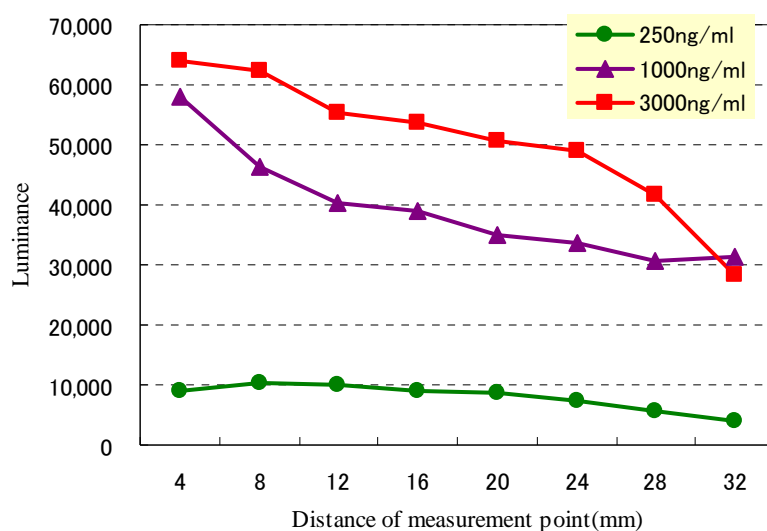


図 3.12 高濃度サンプルの流路入口からの各地点の蛍光輝度

### 3.3.4.3 測定可能範囲

#### (1) 検討

測定で得られた値を利用し、今回の流路での測定範囲を ELISA 法と比較した。ELISA はキットの手順に従って行った。また、流路での測定範囲を求めるにあたって、その濃度勾配を利用するために 8 点での測定値の合計を用いることとした。

#### (2) 検証

市販キットと今回試作した Immuno Disc での測定可能な範囲を検証した結果を表 3.1 に示した。Disc での値は、流路全体の合計値である。表 1 での値を対数グラフにしたものを図 3.13 に示した。

市販キットでは、0.5ng/ml の濃度では輝度が低すぎて検出ができず、また 250、1,000 及び 3,000ng/ml の輝度の差が殆どなく 250ng/ml 以上の濃度になると判別ができなかったのに対し、Disc では、0.5ng/ml での濃度の検出ができ、250、1000、3000ng/ml の輝度の差は明確に現れ判別が可能であった。言い換えれば、ELISA の測定範囲は 1.0～250ng/ml であるのに対し、今回の流路では 0.5～3000ng/ml と約 20 倍広い濃度範囲で測定ができた。

表 3.1 汎用法と Immuno Disc 法との測定範囲の比較

Concentration of Transferrin	Luminance of fluorescence	
	Kit on the market	Immuno Disc
0.5ng/ml	0	1,101
1ng/ml	347	—
5ng/ml	3,287	6,127
50ng/ml	36,294	21,084
250ng/ml	83,821	64,376
1,000ng/ml	85,522	314,067
3,000ng/ml	85,980	405,582

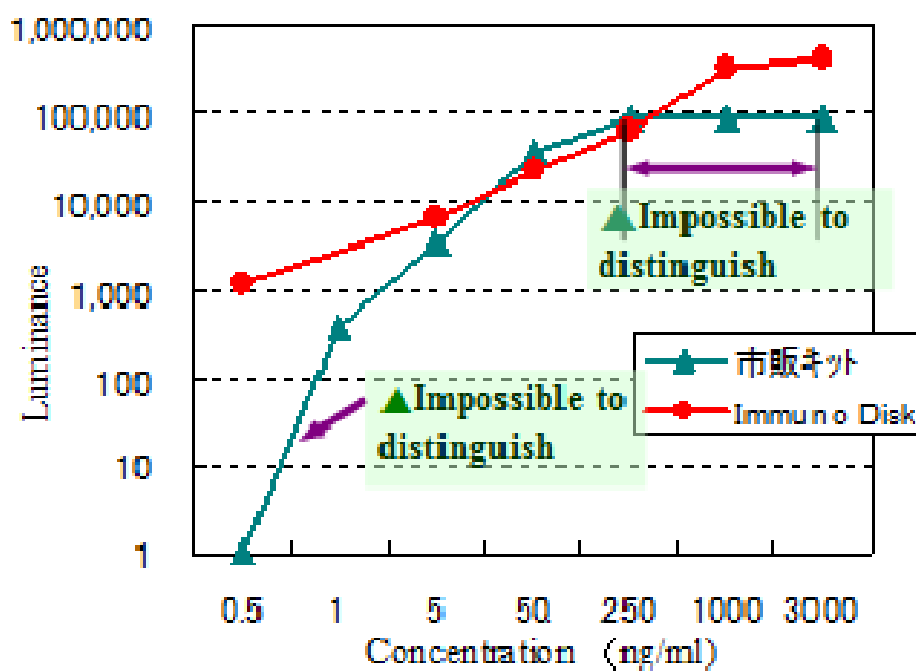


図 3.13 測定レンジの比較

### 3.3.5 考察

#### 3.3.5.1 反応時間

通常 ELISA 法の測定では 7 時間～10 数時間要し、即時診断、即時治療は難しかったが、今回の Disc を使った方法では、多くとも 1 時間弱で免疫測定が完了できたことから大幅な時間の短縮が可能となることが実証された。この短縮は、同一容積に対し反応面積が増したことに由来すると考える。しかし、Disc はキットに比べ、面積/容量比が 34 倍増えたのに対し、反応時間は約 7 倍程度に促進されたに過ぎない。大幅な時間短縮がなされなかった理由として、最初に吸着させる一次抗体の濃度を決定する際、単位面積あたりに吸着する蛋白質量の値を、実際に吸着可能な量よりも低く仮定してしまい、そして、それにより一次抗体の濃度が飽和吸着に必要な濃度より低く設定されてしまったことが考えられる。即ち、一次抗体が飽和吸着していなければ、抗原を吸着する効率が下がり、抗原-抗体反応が飽和するために必要な時間が長くなってしまったことが推測される。

また、考えられうるもう一つの要因として、液の置換が適正に行われていなかった可能性が

挙げられる。今回の実験では、シリンジで吸引するという方法で送液、廃液を行ったため、液を完全に置換できているか否かについては確認が難しく、直ちに置換できていない箇所については、次のステップの試薬が送液後、直ちに反応表面に接することができず、その結果、予想より長い反応時間が必要になってしまったことも推測される。

今後の課題としてこれらの考えられる要因について検討するために、より高濃度の一次抗体を最初の吸着に用いて反応時間の検討を行うこと、液の置換が確実にできる装置、方法の開発などが必要と考える。

### 3.3.5.2 測定可能範囲

通常の ELISA 法では測定濃度領域が狭いため、濃度の予測がつかない場合、サンプルの希釈や濃縮工程を要し、複数の測定を行わざるを得なかったが、Disc は高濃度側、低濃度側ともに測定範囲が広がっていることから、円柱群の効果による感度の上昇及び、濃度勾配を利用した測定法の効果が確認できたと考える。低濃度サンプルにおいては、より適正な送液及び廃液の方法を用いれば、さらに感度が上昇すると考えられる。一方、高濃度側では流路をより長いものを用いることにより測定範囲はさらに拡大すると考えられる。

また、濃度勾配によって得られる検出値をより正確に利用する方法については試薬、デザイン等多方面からの適切なアプローチを考案すれば、より精度の高い測定が可能と考える。

通常、液量の微量化は感度の低下を招くが、反応エリアに円柱群を形成して表面積を増大させることで実質的な検出感度が微量測定にも関わらず上がることが特徴であり、臨床検査に利用できる可能性を示すことができた。

### 3.3.6 まとめ

免疫学的測定法の ELISA 法による抗原抗体反応において、微細円柱群を利用した反応デバイス Immuno Disc を考案、試作し、理論の検証を行った結果を以下に示す。

- (1) 反応エリアを微細な流路に置き換え、さらに流路内に微細な円柱群を、厚膜用化学増幅型 UV ネガレジストを用いた UV リソグラフィーによって形成して反応エリアの面積/容積比を大幅に増大させたところ、拡散速度の短縮から反応に掛かる所要時間を約 4 時間から 17 分と大幅に短縮できた。
- (2) 円柱群を形成した流路に反応溶液を流すことで、流路の流動方向に反応の濃度勾配が形成されたことを確認し、その測定値をグラフ化して積算値を求めると、測定可能な抗原の濃度領域が従来よりも高濃度側、低濃度側とも、合わせて約 20 倍と大幅に広がったことから、円柱群

の効果による感度の上昇及び、濃度勾配を利用した測定法の効果が確認できた。

- (3) 低濃度サンプルにおいては、より適正な送液及び廃液の方法を用いることでさらに感度の上昇が期待され、高濃度側では流路をより長いものを用いることでさらに測定範囲を拡大することが可能と考えられた。それにより、現行の **ELISA** の測定法では判断できなかった濃度差まで流路全体を使うことで、サンプル濃度の調整希釈、濃縮等を行うことなく一度に判断でき、高感度、即時診断、即時治療への可能性を示した。

以上により、発案した免疫化学検査デバイスの実用化展開の可能性を示した。

## 参考文献

- [3-1] J.Clausen, “Immunochemical Techniques for the Identification and Estimation of Macromolecules,” 3rd ed, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, (1989)
- [3-2] D.M. Weir, L.A. Herzenberg, Caroline Blackwell, Leonore A. Herzenberg, “Immunochemistry,” 4th ed, Blackwell Scientific Pub., (1986)
- [3-3] 滝上英孝・酒井伸一, “ダイオキシン類,PCBを検出するバイオアッセイ,” ぶんせき, No. 9 (2003), pp. 502-510.
- [3-4] 山本重夫 他, “バイオ検査薬の開発,” シーエムシー出版, (2000)
- [3-5] M. Hara, S. Takao, S. Fukuda, Y. Shimazu, M. Kuwayama, and K. Miyazaki, “Comparison of Four Rapid Diagnostic Kits Using Immunochromatography to Detect Influenza B Viruses,” Journal of Infection and Chemotherapy, Vol. 79, No. 10 (2005), pp. 803-811.
- [3-6] M.J. Madou, L.J. Lee, S. Daunert, S. Lai, and C.H. Shih, “Design and Fabrication of CD-Like Microfluidic Platforms for Diagnostics : Microfluidic Functions,” Biomedical Microdevices, Vol. 3, No. 3 (2001), pp. 245-254.
- [3-7] M.J. Madou, Y. Lu, S. Lai, C.G Koh, Y.J. Juang, L.J. Lee, and B. Wenner, “A Novel Design on a CD Disk for 2-Point Calibration Measurement, ” Sensors and Actuators A, Vol. 91, No. 3 (2001), pp. 301-306.
- [3-8] Michael J. Felton “CD Simplicity,” Modern Drug Discovery 35 November, (2003), pp. 35-39.

## 第4章

「LIGA プロセスを用いた三次元形状の  
プラスチック射出成形品の製法と評価」

## 4.1 はじめに

第3章では、リソグラフィーによる新たな高機能化された基幹部品の量産展開を見据えた高アスペクト比、テーパレス形状の創製開発を報告した。リソグラフィーはマスクに描かれた二次元形状を投影した形状をレジストに形成する手法が汎用的であるが、医学、生物学、光学分野をはじめとして、自由曲面、傾斜側面、尖端形状などの設計の自由度が得られることになれば、更なる基幹部品の創出に繋がる。そこで、自由曲面をもつ微細構造体群が形成できる工法の開発について検討した。前述の放射光源 AURORA を用いた場合、数百  $\mu\text{m}$  の高さを持つ金型のマスターパターンを PMMA に形成する露光時間は数時間を有している。そこで、レジストを X 線マスクに対してスキャンさせながら露光を行うことで X 線マスクにおける吸収体の開口率の違いから露光時間の分布が生じ、マスクに描かれた二次元形状と相似形である断面形状を有する三次元微細形状を作製することが原理的に可能となる<sup>[4-1]~[4-4]</sup>。ここで、バイオテクノロジーの進展、高齢化社会の在宅医療の促進や糖尿病患者の増加などから注射器で投与されていた薬物を皮膚から投与する方法は、簡便性、非侵襲性、薬物が血液中に一定の濃度で保持される、持続時間が長いなどの利点から注目されている<sup>[4-5][4-6]</sup>。本章で製作、検証するテストパターンとして、高さ数百  $\mu\text{m}$  のニードルが  $1\text{cm}^2$  内に数百本から数千本と高密度に形成されたマイクロニードルアレイが挙げられる。マイクロニードルアレイは医療分野において、経口や注射による投薬方法よりも簡便かつ効果的な投薬方法として注目されている経皮的手法に用いることができる。その場合、人体に無害な材料で形成されなければならない、ニードルが何かの不具合によって皮膚内で欠損した場合を考慮すると、欠損部が体内で人体に無害な材質に分解され消失する材料で形成されることが望ましい。このような材料として、医療分野で使用実績のある生体内分解性ポリマーであるポリ-L-乳酸 (Poly(L-Lactic Acid), 以下, PLLA) が挙げられる<sup>[4-7]</sup>。PLLA は生体適合性が高く生分解性を有することから、縫合糸や骨接合材、ドラッグデリバリーシステムなどの医療用途に利用、研究されている<sup>[4-8]~[4-11]</sup>。また、マイクロニードルに関する研究報告では、先端径が  $110\mu\text{m}$  程度のマイクロニードルを COP や PMMA にて射出成形し、厚さ  $200\mu\text{m}$  のパラフィルムを貫通した報告がされた<sup>[4-12]</sup>。

本研究では、生体安全性、皮膚貫通性、投薬効率に着目し、PLLA による高貫通性、高密度のマイクロニードルアレイを目指し、最高  $4400\text{本}/\text{cm}^2$  のマイクロニードルアレイを、LIGA プロセスにおける平面パターン・断面転写法 (Plane-pattern to Cross-section Transfer, 以下 PCT)<sup>[4-4]</sup>を用いてレジストパターンを作製し、電鋳によってレジストパターンを転写したスタンパを作製して、スタンパを金型キャビティに組み込んで、PLLA にて射出成形を行い、どこまで尖端形状が形成できるかを確認し、皮膚貫通性の試験を行い、ニードルとしての機能を満たすことを示す。



次に、設計試作の効率化を考えると、所望する強度のニードルを予め CAE 解析にて精度良く予測できることが望まれるので、汎用の構造解析プログラムでニードル先端部に掛かる曲げの力と変位が精度良く予測できるのか、実際の測定値と解析値の比較検証し、試作の効率化が図れるかを検証する。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 テストパターンの形状

本研究では3種類のマイクロニードルアレイを設計し試作を行った。表 4.1 に作製したニードルアレイのスペックを示す。

表 4.1 作製したマイクロニードルアレイのスペック

Type	Needle height	Width (bttm.)	Aspect ratio	Figure	Density
1	300 $\mu$ m	200 $\mu$ m	1.5	Pyramid	900/ cm <sup>2</sup>
2	300 $\mu$ m	100 $\mu$ m	3	Pyramid	900/ cm <sup>2</sup>
3	300 $\mu$ m	100 $\mu$ m	3	Pyramid	4400/ cm <sup>2</sup>

### 4.2.2 PMMA レジスト構造体の製作

PCT 法における PMMA レジストでのニードルアレイの作製原理を図 4.1 に示す。X 線マスクは要求される三次元構造の断面と相似な平面図形の X 線吸収体をもつ。露光は図 4.1 に示すように、X 線マスクに対して狭ギャップに設置したレジストをスキャンさせながら露光を行い、マスクの開口比の違いに起因する露光時間の違いに応じて得られる垂直断面方向の X 線エネルギー吸収量の二次元的な分布により三角形断面の潜像を形成する。続いて、同一マスクを用いて2回目のスキャン露光を前回のスキャン露光方向に対して直角に行うことによって、四角錐断面をもったマイクロニードルの潜像を形成した。マスクは、X 線が透過する SiC 等のメンブレン上に、X 線吸収体が不要となる部分にレジストを UV リソグラフィーにより形成し、そのレジストがない部分に X 線吸収体となる Au をメッキ工法にて膜厚 3.5 $\mu$ m 形成した。

マスクパターンは、当初、X 線吸収体部を二等辺三角形の形状にして試作したが、X 線マスク作製時の UV リソグラフィーの現像段階で、三角形の頂点にあたる部分が丸みを帯びてしまい鋭角な形状が得られなかった。そこで、三角形パターンを垂直二等分し、等分された一方を上下反

転して繋いだ平行四辺形のパターンを作製し、それを用いて Au 面積に依存するレジストへの露光量を三角形パターンと同等に維持し、且つ、先端が鋭角なパターンを形成した。今回も光源は立命館大学のシンクロトン放射光 (575MeV) を用いた。ニードルの高さは露光量によって制御されるが今回は  $300\mu\text{m}$  をターゲットとし 0.96Ahour の露光量とした。図 4.2 に PMMA レジストで作製したマイクロニードルアレイのパターン No.1, 図 4.3 にパターン No.2, 図 4.4 にパターン No.3 の SEM 写真を示す。

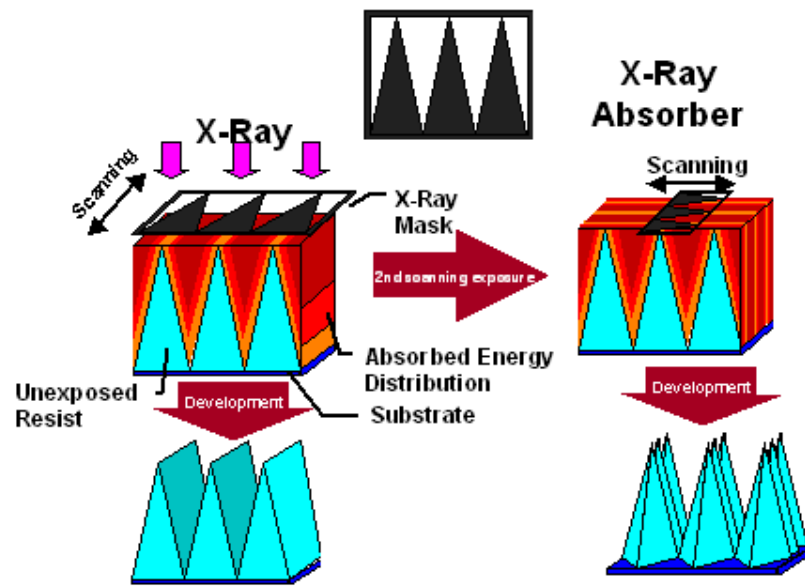


図 4.1 PCT 法の説明図

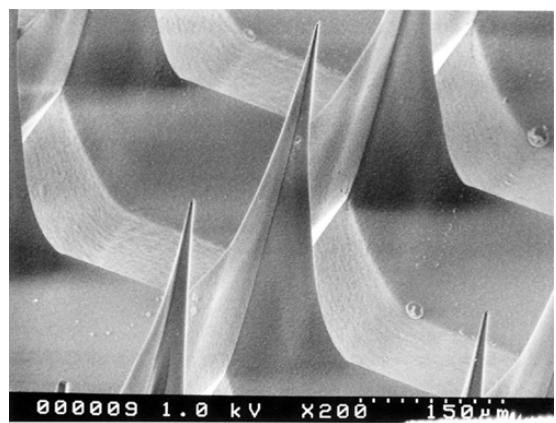
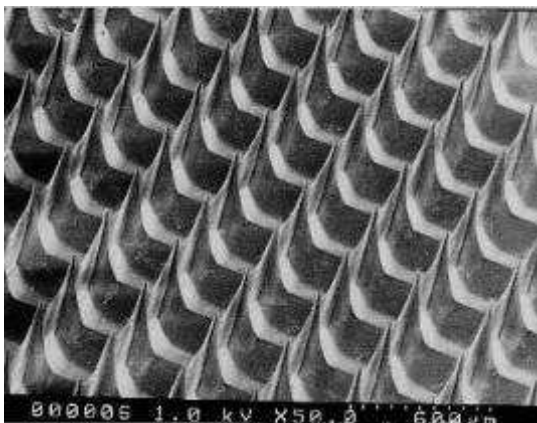


図 4.2 パターン No.1 のレジスト構造体の SEM 写真

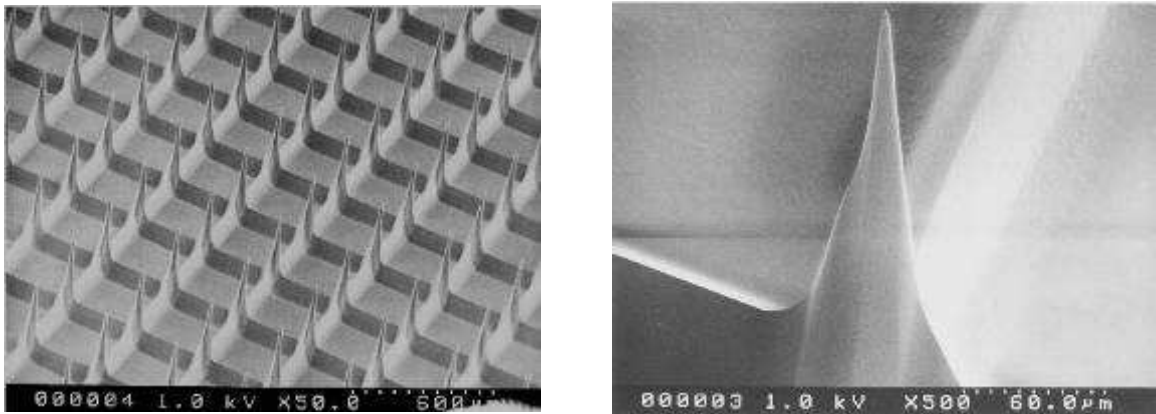


図 4.3 パターン No.2 のレジスト構造体の SEM 写真

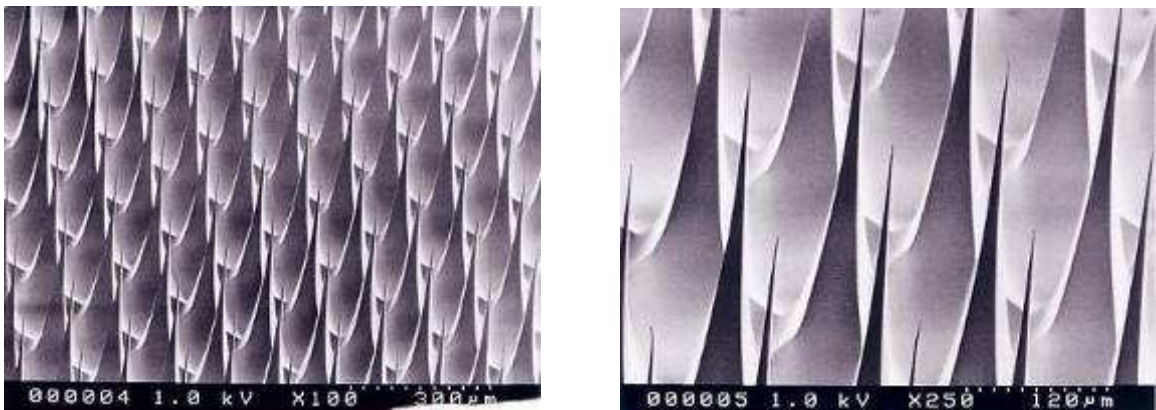


図 4.4 パターン No.3 のレジスト構造体の SEM 写真

#### 4.2.3 樹脂射出成形品の製作

##### 4.2.3.1 成形材料

本研究に使用したPLLAは医療用途を想定し、生体内の乳酸と同じL体で、皮膚への貫通に要求される圧縮強度や曲げ強度、耐熱温度を考慮して、ポリ-L-乳酸（PLLA：島津製作所 Lacty9030）を供試材とした。

##### 4.2.3.2 評価法

図 4.5 に示すようにスタンプ及び成形品のニードル部の断面形状からニードルの先端手前付近の外形線と、成形品との分離点間の距離を、ニードルの先端の直径 $\phi$ と定義し、 $\phi$ の最小化を目標に、実験計画法を用いて射出速度、型内圧力、温度他の成形因子を割り付けて成形条件を絞り込んだ。成形品は液状のエポキシ樹脂で包埋して、光学顕微鏡で断面形状を測定した。

離型性は、成形品を電子顕微鏡で傷や変形を評価項目として観察した。

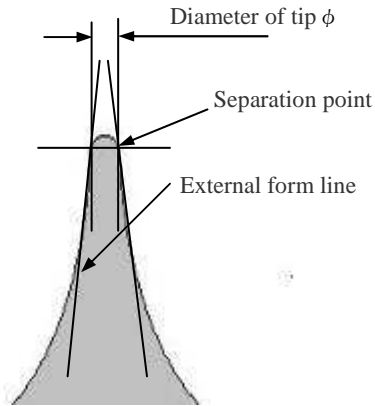


図 4.5 先端φの説明図

### 4.3 充填結果と考察

図 4.6 に PLLA で成形したマイクロニードルアレイのパターン No.1, 図 4.7 にパターン No.2, 図 4.8 にパターン No.3 の SEM 写真を示す。成形時のスタンパからの離型は、ニードルが通常の抜き勾配よりも大きなテーパ角を有しているためピラーが集積化されていても問題なく離型し、SEM での観察でも破損、変形、傷のない成形品を得た。図 4.2～4.4 のレジストの SEM 写真と図 4.6～4.8 の成形品の写真とを比較すると、レジストは鋭く尖っているのに対し、成形品は丸みを帯びている。そこで熔融樹脂の流動性を示すメルトフローレート (MFR) が 2～4g/10min の PLLA よりも、流動性の良好な 16.5g/10min のポリアセタール (POM: デュポン デルリン 1700P) にて成形を試み先端形状を比較した。その結果を表 4.2 に示す。樹脂の流動性に係わらず PLLA と POM の先端φが同じように形成されたことから、電鋳時にレジストの先端形状が崩れてスタンパの最深部が丸みを帯びていないかについて、スタンパを切断して断面の確認を行った。

図 4.9 は、パターン No.3 のスタンパの断面写真に、PLLA 成形品の断面写真を重ね合わせたものである。黒い部分はスタンパ、斜線部は成形品のニードル断面部である。図 4.4 に示したレジストの先端形状は図 4.9 の黒い部分に転写されており、電鋳時にレジストが倒壊することなく形成されていた。

射出成形は、キャビティ内に存在する空気や熔融樹脂から発生するガスが金型からスムーズに排出されるように、真空ポンプを用いて金型キャビティ内を減圧して行っており、各ニードルを繋げている基材部分の空気は、熔融樹脂の流れ込みによって金型の外に押し出される。しかしながら、ニードルは深い孔形状をしており、最も深い部分は非常に細いので孔内の空気がスムーズ

に排出できず、スタンパの底面まで樹脂が充填できないことが考えられる。充填率を上げるためにキャビティ内を高真空にしようとする成形サイクルを延長させることになり、シリンダー内に滞留した熔融樹脂の熱による材料劣化、分解、ガスなどの発生が生じることに繋がり、かえって減圧の効果が損なわれることになるので、真空度を追求するのではなく生産性を損なわない減圧レベルでの充填を行わざるを得ない。尖端の充填率を向上させる検討として、大気圧下でのニードル内の空気が熔融樹脂に覆われて排出できずに金型に圧縮されて、未充填部の体積まで圧縮されたと仮定してその圧縮に必要な圧力を算出し、射出圧について検討する。

$$\begin{aligned} \text{切断した No.3 の金型ニードル部の体積は凡そ } & 338,000\mu\text{m}^3 \\ \text{未充填部の体積は凡そ } & 8,590\mu\text{m}^3 \end{aligned}$$

圧縮後の空気の温度を推定する目安として、樹脂の射出成形時の不良の1つである焼けという現象から考えてみる。焼けとは成形時に逃げ場のない金型内の空気が断熱圧縮により発熱し、それに接触した部分の樹脂が焦げて炭化した状態になる現象である。成形したニードルの先端部は炭化していないことから、圧縮された空気の温度は 600℃よりも低いと推測される。

Boyle-Charles' law より、大気圧下のニードル内の空気が熔融樹脂の圧力によって、未充填部の体積まで圧縮されて 600℃になった場合、圧縮に要する圧力は、

$$\begin{aligned} P_2 &= (P_1 * V_1 * T_2) / (V_2 * T_1) \\ &= (0.101 * 338000 * (600+273)) / (8590 * (40+273)) \\ &= 11.1\text{MPa} \end{aligned}$$

これより最大でも 11.1MPa でニードル内の空気は未充填部の体積まで圧縮されるが、キャビティ充填時の圧力は 34.3MPa と 3 倍の値を要している。よって、スタンパの底面まで樹脂が充填できないのはキャビティ内に残存する空気の影響よりも、樹脂の粘度による流動抵抗の方が大きく影響しているためと推測される。

一般に樹脂の粘度は 10000Pa s 以上であるのに対し、例えば水では 0.001Pa s 程度と  $10^7$  倍程の差がある。熔融樹脂は金型内を流れていく際に、流路の中央から壁面に樹脂が押し広げられながら流れ、壁面に接触した樹脂が固化してできるスキン層が内側を流れる熔融樹脂の断熱層の役目を行うことで樹脂の流動が維持されている。金型に接触した熔融樹脂は瞬時に冷却固化するので、ニードルのように体積に比べ表面積の比率が高く、加えて、細く深い円錐形状の最深部を持つ形

状の最深部までの充填は、今回の検証においては困難であった。

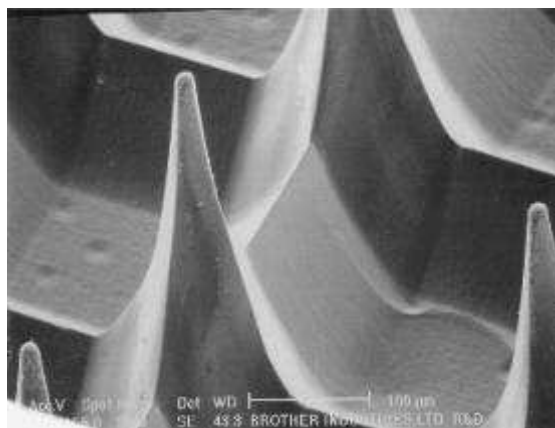
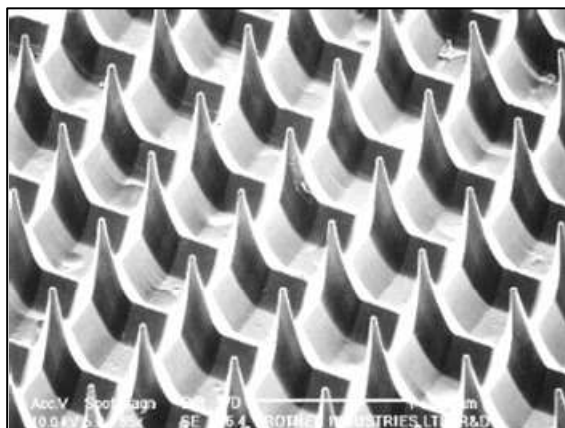


図 4.6 パターン No.1 の PLLA 成形品の SEM 写真



図 4.7 パターン No.2 の PLLA 成形品の SEM 写真

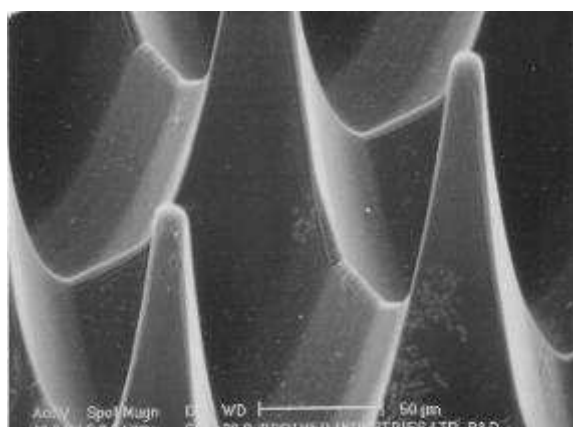
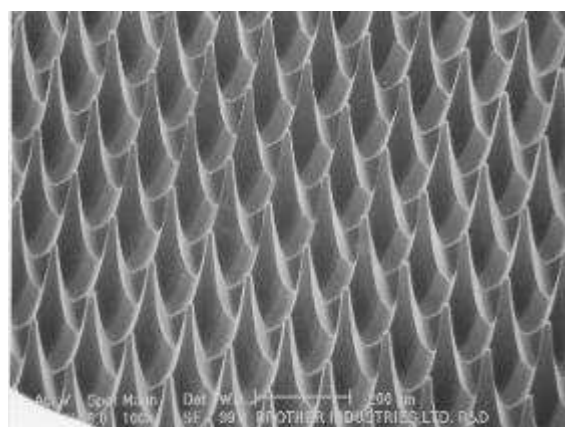


図 4.8 パターン No.3 の PLLA 成形品の SEM 写真

表 4.2 尖端 $\phi$ の値

	Pattern No.1	No.2	No.3
Resisit	$\leq 3\mu\text{m}$	$\leq 3\mu\text{m}$	$\leq 1\mu\text{m}$
Stamper	—	—	$\leq 1\mu\text{m}$
PLLA	15~17 $\mu\text{m}$	15~17 $\mu\text{m}$	12~14 $\mu\text{m}$
POM	15~17 $\mu\text{m}$	15~17 $\mu\text{m}$	12~14 $\mu\text{m}$

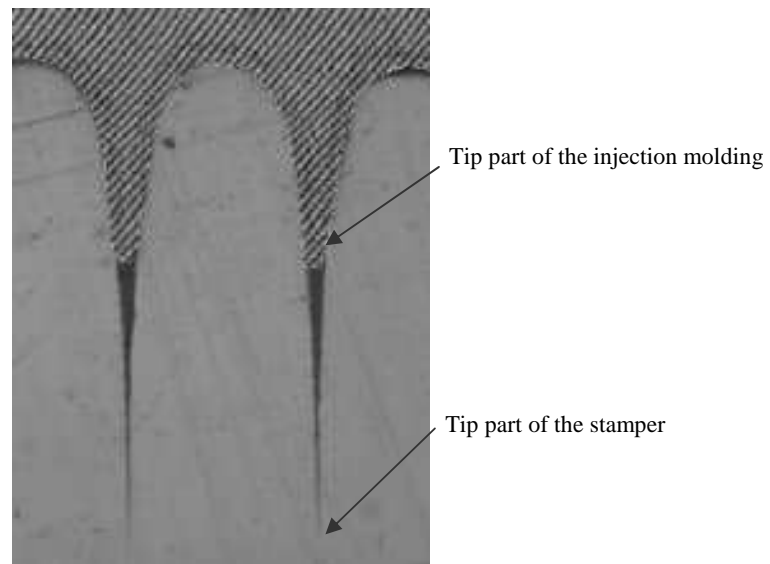


図 4.9 パターン No.3 のスタンパと PLLA 成形品の断面とを重ね合わせた写真

#### 4.4 成形品の強度評価

設計試作の効率化を考えると、所望する強度のニードルを予め CAE 解析にて精度良く予測できることが望まれる。通常、薄肉成形では、成形した樹脂材料の分子が配向しやすいものであれば溶解時のせん断力により配向の強いスキン層の割合が高くなって強度はより高い方向に、また、結晶化度の高い材料であれば、固化時間が短くなるため、結晶化が進まず強度は低下する傾向がみられる。そこで、今回成形した PLLA のマイクロニードルのような先端が微細な形状の強度測定を試み、CAE を用いた強度解析で算出される結果と比較し、CAE での強度解析で精度を予測できるかについて検証を行った。

#### 4.4.1 曲げ試験の方法

成形品を  $30^\circ$  傾け、上部垂直の方向から剛体の平面圧子を接触させ、負荷速度を一定にして押しつけてニードルを曲げ、その時の変位（深さ）と強度を測定した。

パターン No.2 と No.3 のニードル形状は、設計上は同じであるので、試験はパターン No.1 と No.2 の 2 種類について、各々ランダムに 10 本のニードルを選んで行った。試験条件は表 4.3 に示す。

#### 4.4.2 解析シミュレーションの方法

汎用構造解析プログラム、エムエスシーソフトウェア社の「MSC Marc」を用いて三次元弾性解析を行った。解析のモデリングは図 4.10 に示したように、マトリックス上に配置された多数のニードルのうち 1 本を取り出し、その 1/2 部分をモデル化し、ニードルを  $30^\circ$  傾けて上部から剛体平面で力を加えて変形させた。このとき梁の端面を完全に拘束し、また、対称面はその面に垂直な方向に拘束する条件とした。節点数は 2296 (No.1), 1636 (No.2), 要素数は 1632 (No.1), 1088 (No.2), 要素には 8 節点のアイソパラメトリック六面体要素を使用し、対称性を利用して全体の半分をモデル化した。

計算に使用する PLLA の物性値を表 4.4 に示す。ニードル形状は通常の成形肉厚と異なって肉厚が薄いので、ヤング率は材料の代表値と、その $\pm 1$ 割の振れを見込んだ 3 つのパターンの解析を行った。

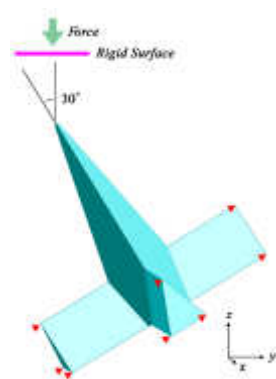


表 4.3 曲げ試験の条件

Pattern	No.1	No.2
Load speed	10mN/s	3mN/s
Force	50mN	30 mN

図 4.10 曲げ試験のモデル説明図



表 4.4 解析に使用した PLLA の物性値

	Young's modulus[GPa]	Poisson's ratio
PLLA	3.0, 3.3, 3.6	0.33

#### 4.4.3 結果と考察

図4.11, 図4.12に剛体平面に作用させた力とその変位をプロットした解析結果と実験値を示す。直線で示したものが解析結果, ドットが実測値である。経皮用途に要求される強度の公差的には, シミュレーション結果は実測値の範囲内に入っている。

今回の測定のように mN オーダーの微小な力を検知するには, 高精度な位置決めや僅かな風力, 熱膨張, 撓み, 摩擦などの物理現象の影響が大きな外乱要因として働く。実測値のばらつきは, ニードルの形状のばらつきよりも, 測定条件における要因が大きいと思われた。加えて, シミュレーションに用いたモデル寸法や, 材料の物性値は代表値でしかないこと, 局所的な R などはシミュレーションでは省略されていることを考慮しても, ニードルパターン No.1 で 8mN, パターン No.2 で 4mN の力を作用させたときの剛体平面の変位は, 表 4.5 に示したように解析結果は実測値に対し, それほど違いはないと考える。

今回の計算は, 弾性解析のみ実施し降伏応力や塑性変形は考慮していないが, 力が作用したときにニードル先端に大きな Von Mises Stress が発生しており, 力-変位の関係だけでなく, 降伏についても実験結果との違いはそれほどなかった。

尚, 計算は 0~20mN の範囲で行ったが, 降伏値を上回る値となる結果は意味をもたないので, パターン No.1 で 14mN 以上, ニードルパターン No.2 で 6mN 以上の結果は意味をもたない。図 4.13 にパターン No.1 の 15mN, パターン No.2 の 5 mN 負荷時の変位分布を示す。

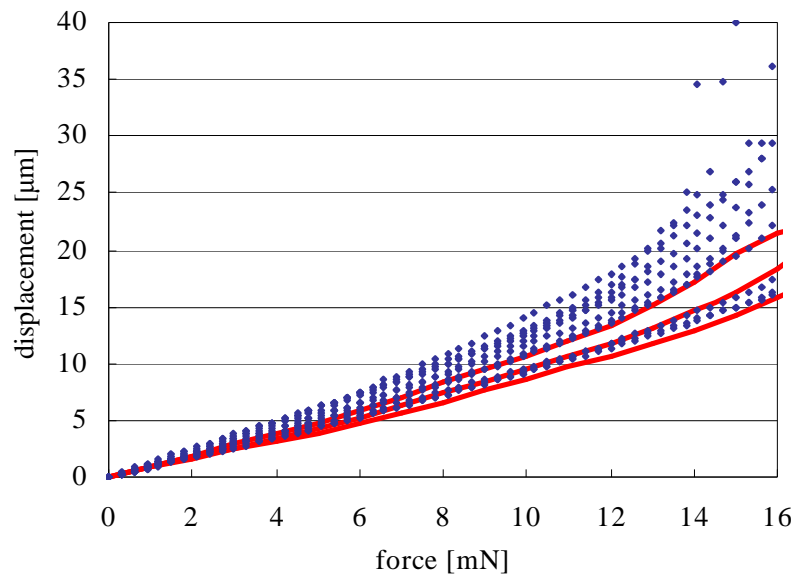


図 4.11 パターン No.1 の解析結果と実測値

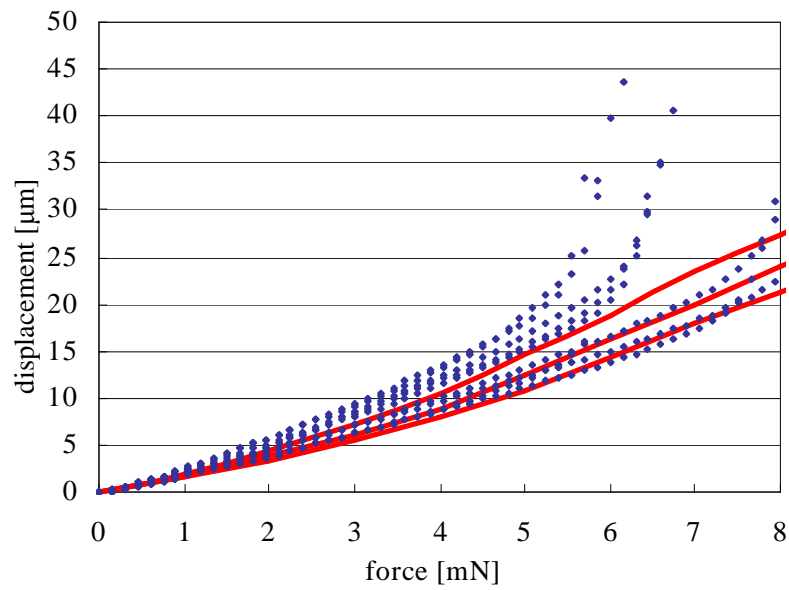


図 4.12 パターン No.2 の解析結果と実測値

表 4.5 解析結果と実測値との比較

	Analysis result		Measured value	
	Force	Displacement quantity	Force	Displacement quantity
No.1	8.0mN	7.4μm	8.10mN	7.3~11.9μm
No.2	4.0mN	9.0μm	4.05mN	8.8~13.6μm

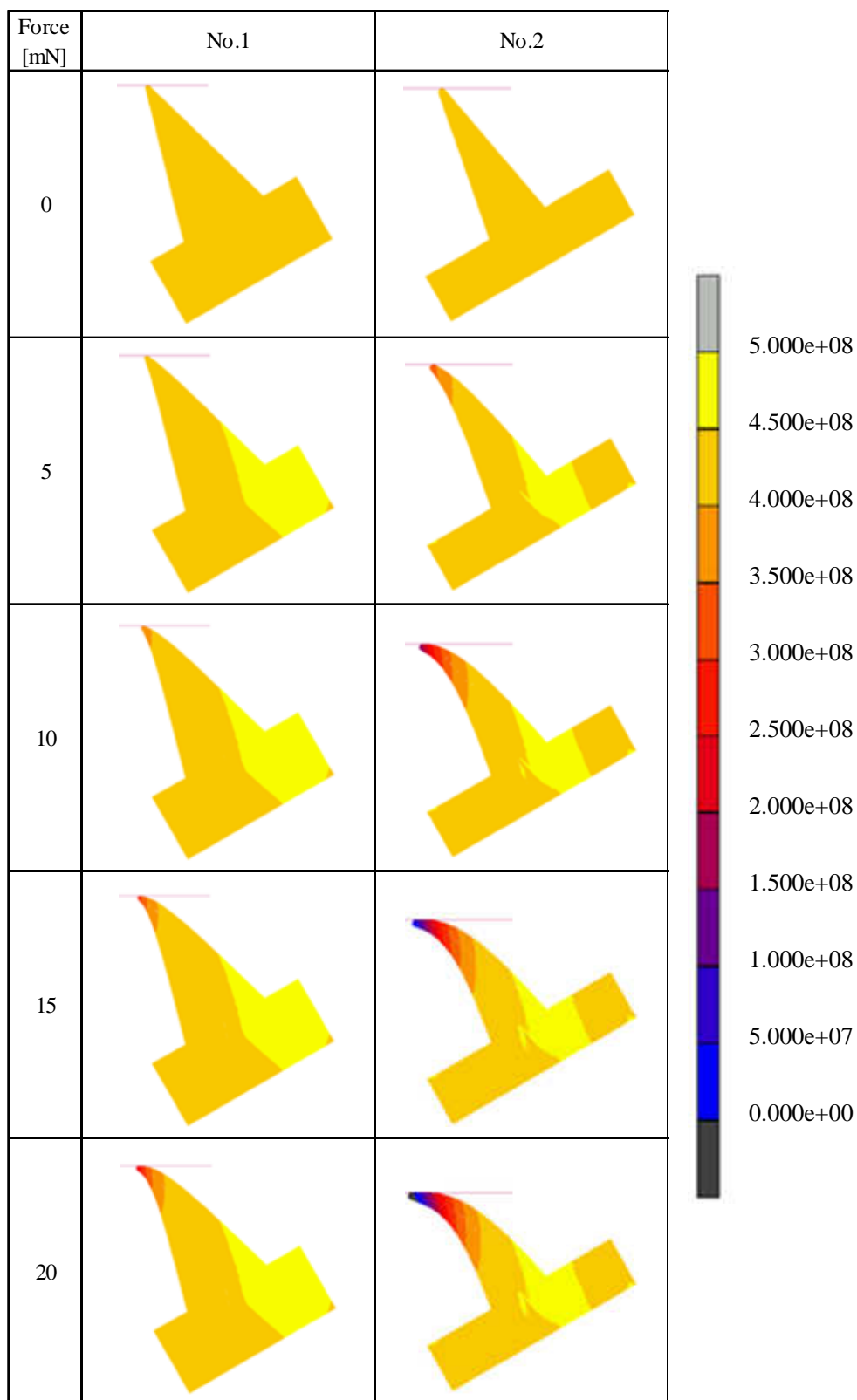


図 4.13 負荷時の変位分布

#### 4.5 まとめ

本章では、高さ300 $\mu\text{m}$ 、底面对角線長100, 150 $\mu\text{m}$ 、密度900, 4400本/ $\text{cm}^2$ のマイクロニードルアレイを、LIGAプロセスにおける平面パターン・断面転写法を用いて金型マスターパターンを製作し、それを電鋳にて転写したスタンプを作製し、プラスチックの射出成形にて作製した。成形に用いた材料には、医療分野での経皮的手法での用途を想定して、生体内分解性、生体適合性の要求を満たすポリ-L-乳酸を選定した。

ニードルの先端形状の転写性について、先端径がサブミクロン $\sim$ 3 $\mu\text{m}$  サイズで形成されたレジストは、スタンプには精度良く転写されていたが、射出成形品の先端径は $\phi$ 12 $\sim$ 17 $\mu\text{m}$  に留まり、スタンプの底面まで樹脂が充填できないのは、キャビティ内に残存する空気の影響よりも、樹脂の粘度による流動抵抗の方が大きく影響しているためと推測された。

ニードルの曲げ試験については、剛体平面に作用させた力とその変位をプロットするとシミュレーション結果は実測値のばらつきの範囲に入っており、シミュレーションと実測値とはほぼ一致した。

これらの結果から、ポリ乳酸の射出成形によるマイクロニードルアレイの実用化の可能性、及びCAEを用いた効率の良い設計試作の有効性を確認した。

## 参考文献

- [4-1] S. Sugiyama and H. Ueno, “Novel Shaped Microstructures Processed by Deep X-Ray Lithography,” Proc. of Transducers01, (2001), pp. 1574-1577.
- [4-2] S. Sugiyama, S. Khumpuang and G. Kawaguchi, “Plain-pattern to cross-section transfer (PCT) technique for deep x-ray lithography and applications,” J. Micromech. Microeng., July, Vol.14 (2004), pp. 1399-1404.
- [4-3] F. Kato, S. Sugiyama, Y. Li, T. Endo, S. Fujinawa and T. Morita, “Fabrication of high aspect ratio nano gratings by SR lithography,” HARMST2005 (2005), pp. 142-143.
- [4-4] F. Kato, S. Fujinawa, and S. Sugiyama, “Fabrication of Submicron 3D-Structure by Plane-pattern to the Cross-section Transfer (PCT) Technique using Synchrotron Radiation Lithography,” Tech. Dig. Sens. Symp. Vol. 22nd (2005), pp. 293-296.
- [4-5] 山本昌, 「ペプチド・タンパク性医薬品の新規 DDS 製剤の開発と応用」, (2011)
- [4-6] N. Higo, “The Recent Trend of Transdermal Drug Delivery System Development”, The Pharmaceutical Society of Japan, Vol. 127, No. 4 (2007), pp. 655-662.
- [4-7] 辻 秀人, 筏 義人, “ポリ乳酸 医療・製剤・環境のために,” 高分子刊行会 (1997)
- [4-8] M. Miyajima, A. Koshika, J. Okada and M. Ikeda, “Diffusion-Controlled Release of Papaverine from Poly(L-Lactic Acid) Matrix : Effect of the Matrix Shape and Correlation between In Vivo and In Vitro Drug Release,” Journal of Pharmaceutical Science and Technology, Japan Vol. 58, No. 4 (1998), pp. 186-193.
- [4-9] M. Kuwabara, K. Itoi, K. Matsuoka, T. Takata, T. Nakamura and Y. Shimizu, “Bioabsorbable polylactic acid rib-connecting pins in thoracotomy procedures,” The Journal of the Japanese Association for Chest Surgery, Vol. 8, No. 1 (1994), pp. 19-23.
- [4-10] T. Tanaka, K. Minami, I. Norimura, M. Tsukimori and K. Sato, “Evaluation of the micromachining method for making stent made of poly lactic acid,” The JSME Symposium on Welfare Engineering (2009), pp. 163-166.
- [4-11] Y. Taue, K. Ooi, H. Muhammad, J. Ohgi, S. Kawano, X. Chen and K. Goda, “Simulation for Creep Deformation of Poly-Lactic Acid Notched Components,” The Society of Materials Science, Japan 60 (2001), pp. 237-238.
- [4-12] R. Trichur, S. Kim, X. Zhu, J. W. Suk, C-C. Hong, J-W. Choi and C. H. Ahn, “Development of Plastic Microneedles for Transdermal Interfacing Using Injection Molding Techniques,” Micro Total

Analysis Systems (2002), pp. 395-397.

## 第 5 章

# 「三次元形状のプラスチック射出成形品の 製品応用の検証」

## 5.1 はじめに

マイクロ構造体の実用化に向けて、第4章ではポリ乳酸によるマイクロニードルアレイをLIGAプロセスにて製作が可能であること、ニードルの強度の実測値とCAEによるマイクロ領域における弾性解析との整合性が評価できたことを示した。引き続き医療用途を想定したマイクロニードルアレイに対して要求される機能を抽出すると、薬物のヒト経皮への透過促進効果と滅菌処理に対する耐性が挙げられる。

薬物のヒト経皮吸収性を予測するために、動物皮膚を用いて有用性を検討する *in vitro* 透過試験は広く実施されている<sup>[5-1]~[5-3]</sup>。中でも、ブタ皮膚はマウスやラットの皮膚と比較してヒト皮膚透過性に近いことからヒト皮膚透過性の予測に有用であるとの報告<sup>[5-4]~[5-6]</sup>や、ブタ皮膚を用いた薬物の *in vitro* 透過試験が実施されている<sup>[5-7]~[5-9]</sup>ことから同様の検証を行う。

次に、プラスチック製品の滅菌処理には、高圧蒸気、乾熱、煮沸等の加熱による滅菌、薬品による化学的滅菌、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線等の電磁波の照射による滅菌方法が挙げられる<sup>[5-10] [5-11]</sup>。考慮すべき点は、プラスチックは分子構造の変化が生じやすく物性のダメージを受けやすいことである<sup>[5-12]</sup>。特にニードルは表皮を貫通するように先端が尖った細い形状となっているため、貫通時に受ける応力は非常に大きくなる。通常のプラスチック成形品では強度劣化が問題とならない滅菌処理方法でも、マイクロニードルの場合、僅かな分子構造の変化によって細い先端部が強度低下を引き起こす恐れがあり、折れ曲がりや破損で皮膚を貫通できなくなるといった致命的なダメージを導きかねないため、どの程度の耐久性が得られるのか検証する。加えて、マイクロニードル表面に予め試薬をコーティングして使用する場合を想定し、試薬との密着性を高める汎用的な樹脂の表面改質による影響も検証する。

## 5.2 評価項目

第4章にて作製した PLLA 製マイクロニードルアレイを用いて、ブタ皮膚への貫通性及び、貫通後のニードルの形状変化、貫通した皮膚への薬液の透過性と、電子線、UV/O<sub>3</sub>、高圧蒸気、乾熱による滅菌処理及び、プラズマ改質処理<sup>[5-13]</sup>によるニードル先端部の圧縮強度の変化を評価する。

## 5.3 実験方法

### 5.3.1 皮膚穿孔性、薬液の皮膚透過性

ブタ皮膚への貫通性は、ニードル押し当て後の皮膚表面の孔を電子顕微鏡にて観察して貫通率（皮膚表面貫通孔／ニードル数）を算出する。貫通後のニードルの形状変化も電子顕微鏡にて観



察する。薬液の透過促進効果は、ニードルによる貫通処理を行わない場合との差異を比較する。

以下に貫通、薬液皮膚透過性の試験条件を示す。

皮膚	: Yucatan micropig skin	(5ヶ月齢, 雌, -80℃凍結保存品)
マイクロニードルの押圧力	: 1000g/cm <sup>2</sup>	
拡散セル	: Frantz 型	
ドナー液	: 0.5% FD-10 soln.	2mL
レセプター液	: 10mM PBS(pH7.4)	7mL
セル温度	: 37±0.5℃	
サンプリング量	: 0.5mL	
サンプリング時間	: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 hr	
レセプター液スターラー回転数	: 200rpm	

### 5.3.2 滅菌処理, 表面改質処理による強度変化

滅菌の方法や条件については、その使用用途に応じた要求値、素材への影響、品質の安定性などに応じて決定されるため、電子線、紫外線、高圧蒸気、乾熱による処理条件を医療器具への適応事例<sup>[5-14]~[5-20]</sup>を参考に、表面改質も汎用的な条件を採用した。

滅菌処理、及び改質処理されたニードル先端部の圧縮強度の変化は、それぞれの滅菌処理を施した成形品、及び未処理品において、ランダムに10本のニードルを選び、その先端に垂直方向に圧子を接触させ負荷速度を一定に押しつけ、その際の変位（深さ）と強度を測定する。

圧縮強度の評価は、前章で作製した PLLA 製マイクロニードルアレイのパターン No.1 (As.比 1.5) で行った。

滅菌処理、表面改質処理の条件は以下の通り。

電子線滅菌	: 5, 10, 20 kGy (照射線量)
滅菌	: 30, 60 mW・s/cm <sup>2</sup> , at 250nm (照射線量)
高圧蒸気滅菌	: 120℃, 20min, 0.1MPa
乾熱滅菌	: 120℃, 12hrs
プラズマ処理	: 30s at 13.56MHz, 50W, 0.3mmHg, He : 20ml/min

評価試験の条件は以下の通り。

圧子	: φ 50μm の円柱体, ダイヤモンド製
負荷速度	: 20mN/s
押込強さ	: 100mN (電子線滅菌, UV/O <sub>3</sub> 滅菌)

400mN（高圧蒸気滅菌，乾熱滅菌）  
 負荷除去速度      :   20mN/s（電子線滅菌，UV/O<sub>3</sub> 滅菌）  
                              80mN/s（高圧蒸気滅菌，乾熱滅菌）

### 5.3.3 滅菌処理による化学構造の変化

プラスチックの分子構造を解析する上で汎用的に用いられるフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）<sup>[5-21]</sup>による分子構造の変化を，処理前後での赤外線吸収ピークの変動で確認する。

## 5.4 結果と考察

### 5.4.1 皮膚貫通性

先端部の直径 15~17 $\mu$ m，高さ 300 $\mu$ m，密度 900 本/cm<sup>2</sup>のマイクロニードルアレイにおいて，As.比 1.5 のパターンの 64%，As.比 3 の 72% のニードル本数がブタ皮膚を貫通する機能を果たした。貫通後のニードル形状の変形は As.比 1.5 では変化がみられなかったが，As.比 3 においては先端が屈曲した。しかしながら欠損には至らなかった。貫通前のマイクロニードルアレイ，貫通したブタ皮膚面，貫通後のマイクロニードルアレイの SEM 写真を図 5.1 に示す。

### 5.4.2 薬液の透過促進効果

貫通したブタ皮膚への薬液の透過促進効果について図 5.2 に示す。薬液 FD-10 の透過量は貫通処理を行わないサンプルに対して約 20 倍の透過の増加を確認した。As.比が 3 の場合より 1.5 の方が貫通率が低いにもかかわらず透過量が多くなる傾向が見られた。これは，As.比 1.5 の方が断面が太いことから貫通孔が太く形成され，ニードル除去後も皮膚の弾力で孔が塞がりにくくなることが推測される。図 5.2 のブタ皮膚の SEM 写真でも，As.比 3 よりも 1.5 のニードルアレイの孔痕の方が鮮明にみられる。

### 5.4.3 滅菌処理，表面改質処理による強度変化

図 5.3 に各々の滅菌処理，表面処理を施したマイクロニードルアレイの力—変位曲線を示す。グラフは弾性変形と塑性変形領域を示している。その境界域は，検出値が正しく出力できなかったので除き，評価は弾性変形について行う。

電子線滅菌について，国内の医療器具には 20kGy の線量が利用されている<sup>[5-14]</sup>。滅菌処理によるニードル 1 本の強度の変化は，20kGy の電子線量を施した場合，未処理のニードルを 20 $\mu$ m 変

形させるのに 60mN の力が必要となるのに対し、処理を施したニードルは 53mN、未処理のニードル 40 $\mu$ m 変形させるのに 80mN の力が必要なのに対し、処理を施したニードルは 68mN と、未処理のニードルに比べて 15%程度の強度低下が確認された。電子線量を 5kGy 下げた場合には、強度低下は見られなかった。

UV/O<sub>3</sub> 滅菌について、30mW $\cdot$ s/cm<sup>2</sup> の照射線量を施した場合は、未処理の場合と同等の強度が得られた。60mW $\cdot$ s/cm<sup>2</sup> に照射線量を上げた場合は、処理を施したニードルを 20 $\mu$ m 変形させるのに 58mN、40 $\mu$ m 変形させるのに 73mN と、未処理のニードルに比べて 9%程度の強度低下が確認された。照射量の目安として、枯草菌（芽胞）の 99.9%殺菌できる紫外線照射量は 33.3mW $\cdot$ s/cm<sup>2</sup> とされている。

高圧蒸気滅菌について、未処理のニードルを 20 $\mu$ m 変形させるのに 60mN の力が必要となるのに対し、処理を施したニードルは 150mN、未処理のニードル 40 $\mu$ m 変形させるのに 80mN の力が必要なのに対し、処理を施したニードルは 240mN と、2.5～3 倍強度が増加した。その原因は、蒸気下による処理で PLLA が加水分解されて低分子化し、滅菌後のニードルは形状が膨潤して先端が太くなったためと考える。形状の変化を伴っているため、高圧蒸気による滅菌は適さないと考える。

乾熱滅菌についても、20 $\mu$ m 変形させるのに処理を施したニードルは 110mN、40 $\mu$ m 変形させるのに 160mN の力が必要となり、未処理ニードルに対して 2 倍ほど強度が増加した。滅菌後のニードルを観察すると、高圧蒸気滅菌した場合と同様に膨潤が生じた。射出成形後の製品に熱処理を施すことにより成形品のスキン層の構造がより強固なものとなり、弾性率や強度、クリープ特性は向上する傾向がみられるが、今回の圧縮強度の大幅な増加は、形状の膨潤による影響が大きいと考える。供試材料の融点は 160℃以上であるが 120℃で尖端付近が膨潤を生じたことから乾熱による滅菌は適さなかった。

プラズマ処理については、採用した条件下で処理を施したニードルを 20 $\mu$ m 変形させるのに 55mN、40 $\mu$ m 変形させるのに 65mN の力が必要となり、未処理の場合に比べて 20%程度の強度低下が確認された。プラズマによる表面改質は、通常、数秒から数分程度の短時間の処理で加熱による変形の恐れがなく、プラスチック表面の接着性の向上などに採用されているが、マイクロニードルへの適応には条件の再考が必要となる。

#### 5.4.4 滅菌処理による化学構造の変化

ラクチド, PLLA の化学構造式を図 5.4 に、電子線処理した表層と未処理表層の IR スペクトル、UV/O<sub>3</sub> 処理した表層と未処理表層の FT-IR の測定スペクトルを図 5.5 に示す。

C-O-C, C-OH 結合を示す領域付近にある  $1,050, 1,100, 1,130\text{cm}^{-1}$  のバンドの相対強度について、圧縮強度で未処理品との変位が見られなかった  $5\text{kGy}$  の電子線処理品と  $30\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$  の UV/O<sub>3</sub> 処理品は、未処理の場合と同様に  $1,050\text{ cm}^{-1}$  のバンドに対して、 $1,100, 1,130\text{cm}^{-1}$  のバンドがともに強く示されている。対して、圧縮強度が低下した  $20\text{kGy}$  の電子線処理品と、 $60\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$  の UV/O<sub>3</sub> 処理品では、 $1,130\text{cm}^{-1}$  のバンドが大幅に弱く変動した。

既往の研究から、PLLA はエステル結合 ( $\text{RCOOR}'$ ) が多く含まれており、加水分解が発生するとカルボン酸 ( $\text{RCOOH}$ ) が生じて、 $1760\text{cm}^{-1}$  付近の吸収が大きくなることが知られているが、電子線、UV/O<sub>3</sub> 処理では、加水分解は生じていないのでその変化が見られない。既往の研究などから、ポリエステル樹脂の太陽光による劣化では、 $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ , 末端  $\text{COOH}$ ,  $>\text{C}=\text{C}<$ などの官能基が生成されることが知られている<sup>[5-22]</sup>。PLLA の骨格構造となる  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  のエステル結合を示すバンドで変動が確認され、強度の実測値と同様の傾向が見られた。

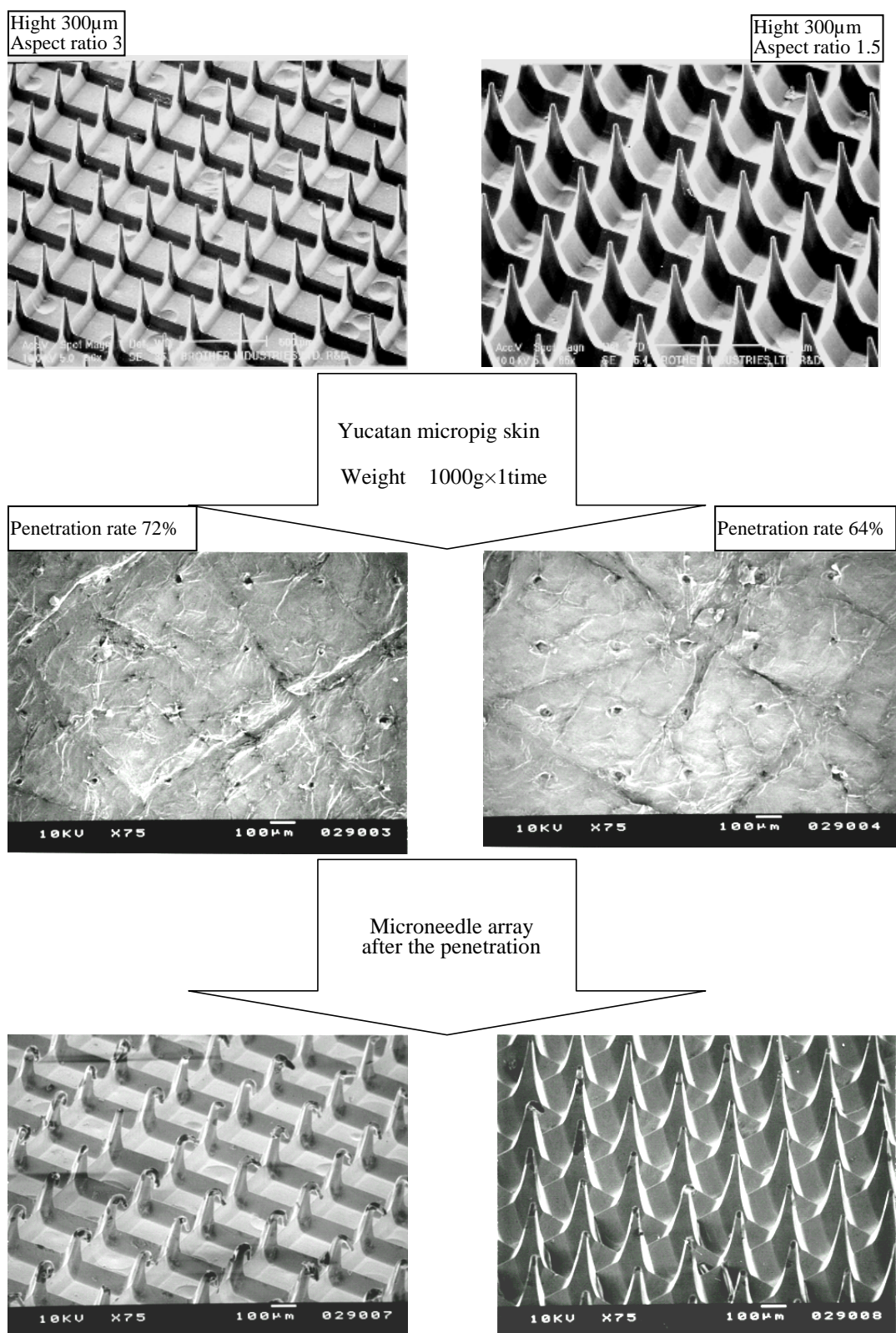


図 5.1 貫通前後のマイクロニードルアレイ，貫通したブタ皮膚面の SEM 写真

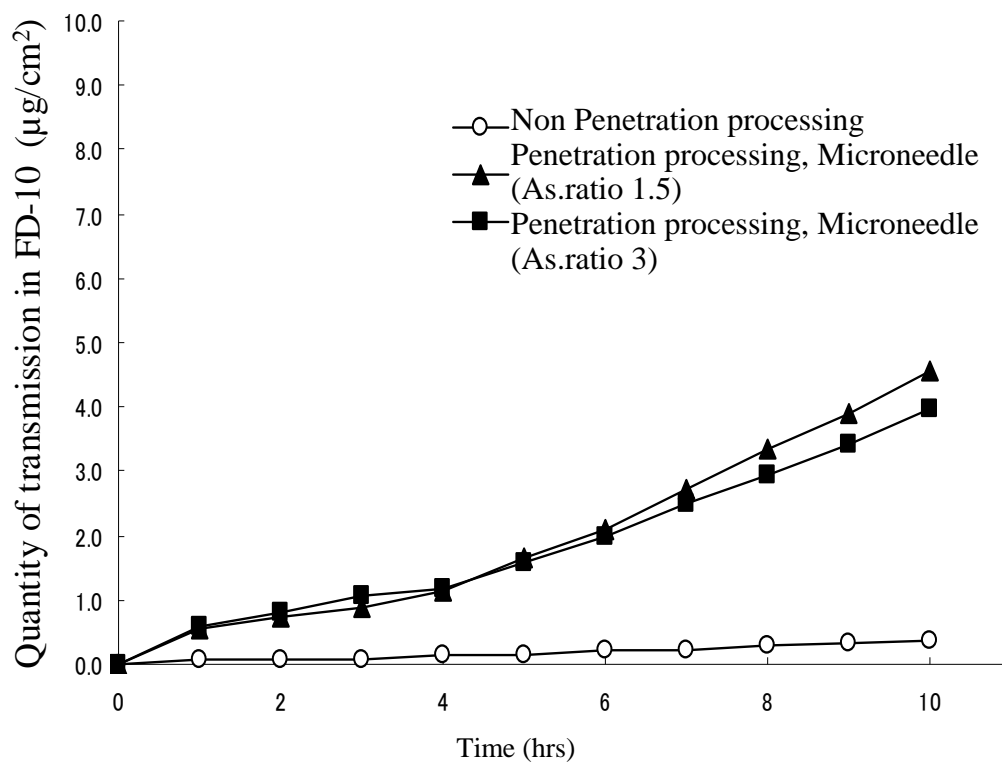
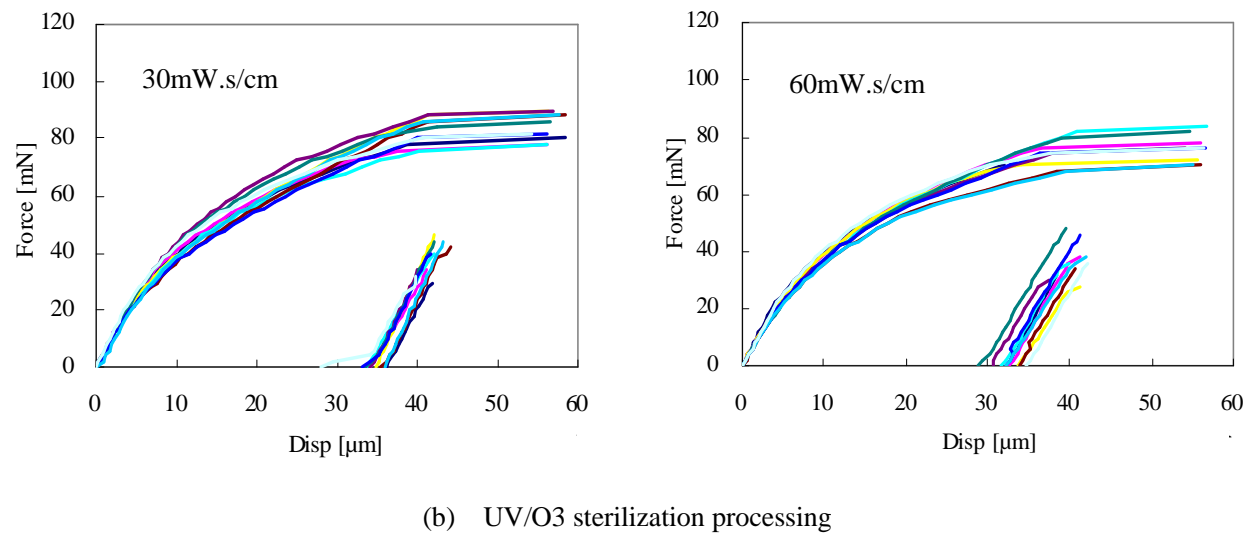
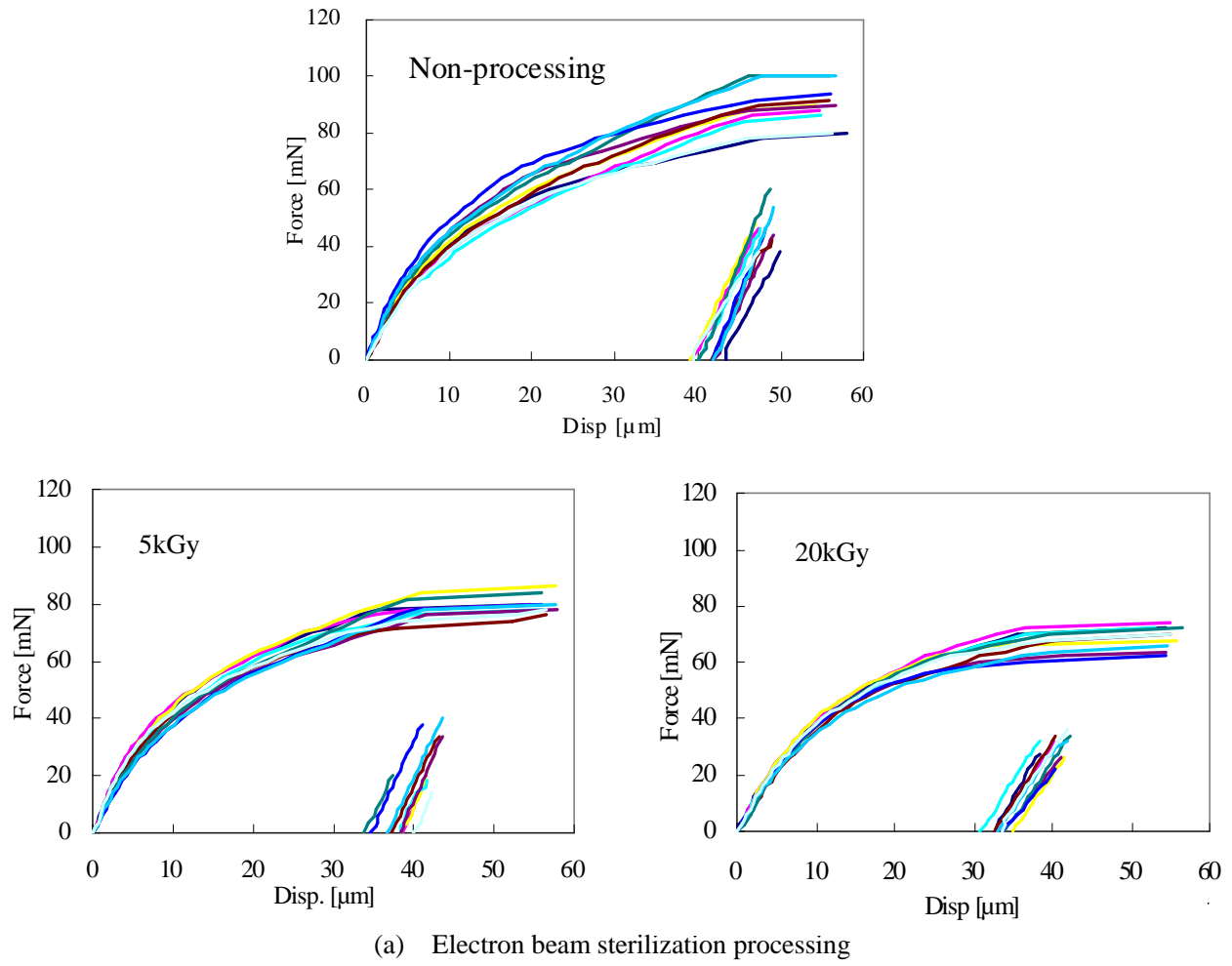
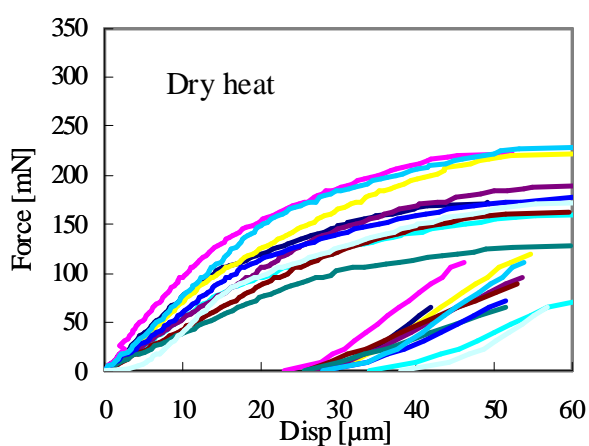
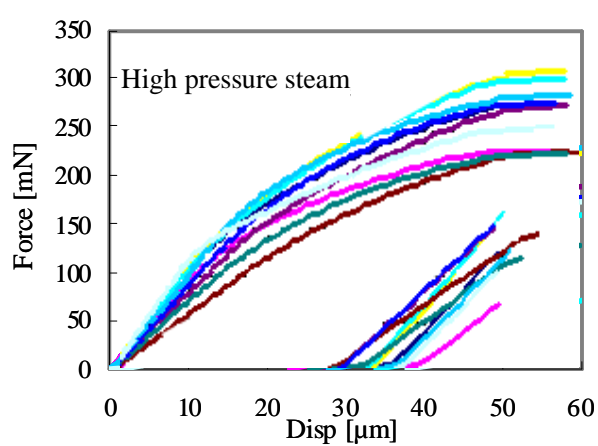


図 5.2 貫通したブタ皮膚への薬液の透過量

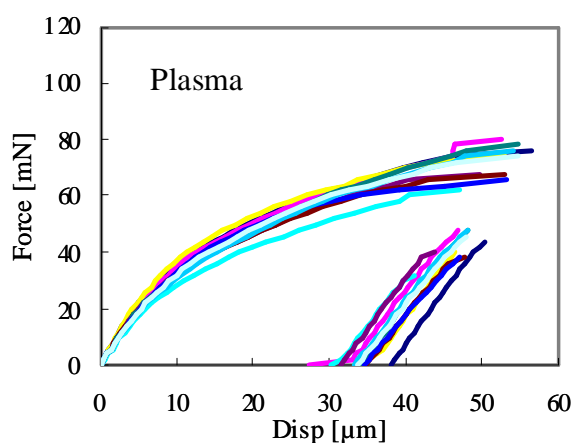




(c) Dry heat sterilization processing

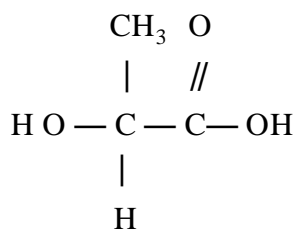


(d) High pressure steam sterilization processing

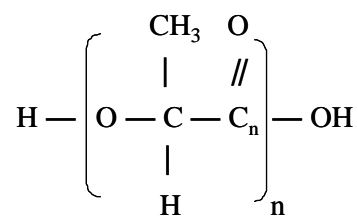


(e) Plasma surface reforming processing

図 5.3 各々の滅菌処理, 表面処理を施したマイクロニードルアレイのカー変位曲線



L-lactic acid



Poly(lactic acid)

図 5.4 L-乳酸, ポリ乳酸の化学構造式



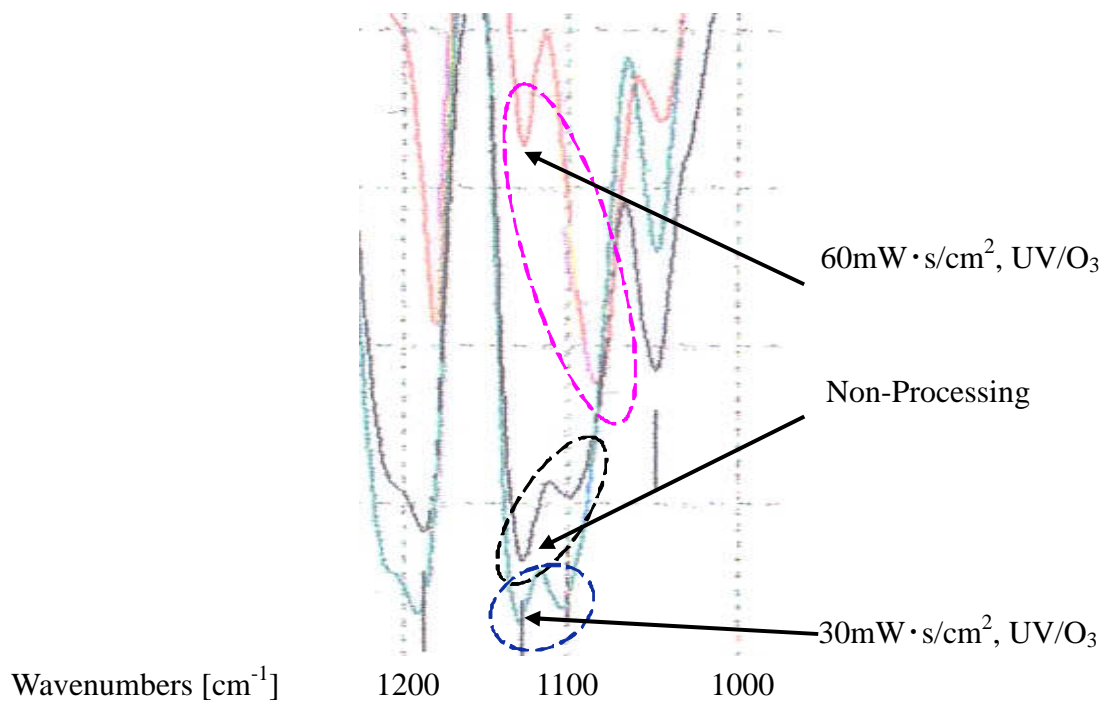
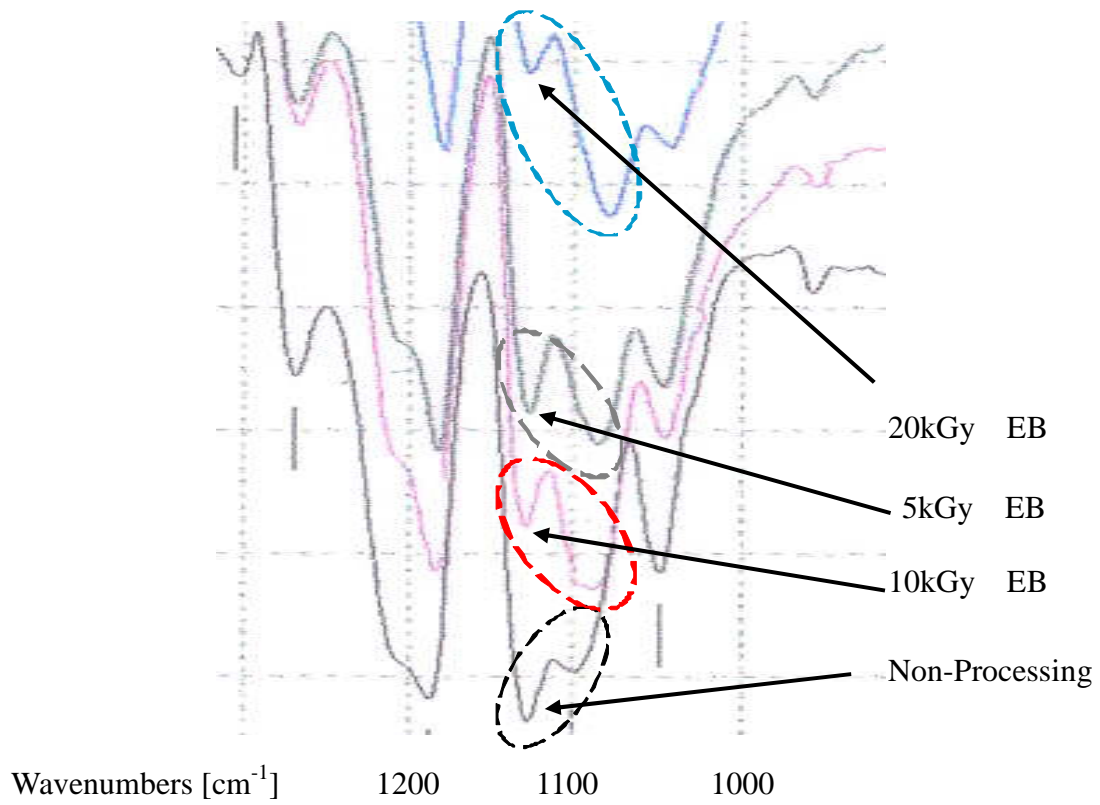


図 5.5 滅菌処理面表層の FTIR 測定の結果

## 5.5 まとめ

マイクロ構造体の医療用途への実用化に向けて、前章で作製したポリ乳酸によるマイクロニードルアレイに対し、薬物の透過促進効果と滅菌処理に対する耐性について検証した。

### (1) 皮膚貫通性

先端部の直径  $15\sim 17\mu\text{m}$ 、高さ  $300\mu\text{m}$ 、密度  $900\text{ 本}/\text{cm}^2$  のマイクロニードルアレイにおいて、As.比 1.5 のパターン の 64%、As.比 3 の 72% のニードル本数がブタ皮膚を貫通する機能を果たした。As.比 1.5 のニードルは皮膚貫通後に形状の変形はみられなかったが、As.比 3 のニードルでは貫通によって先端部に屈曲が生じたが欠損には至らなかった。

### (2) 薬液の透過促進効果

薬液 FD-10 の透過量は貫通処理を行わないサンプルに対して約 20 倍の透過量の増加を確認した。断面が細いニードルよりも太いニードルの方が貫通率が 8%低いにもかかわらず透過量が若干多くなる傾向が見られた。太い貫通孔が形成されるとニードル除去後も皮膚の弾力で孔が塞がりにくくなることが SEM 写真の孔痕からも推測され、透過量の増加に影響したと考えられる。

### (3) 滅菌処理、表面改質処理による強度変化

国内の医療器具で利用されている  $20\text{kGy}$  での電子線滅菌では、15%程度の強度低下が確認された。電子線量を  $5\text{kGy}$  下げた場合には、強度低下は見られなかった。

UV/ $\text{O}_3$  滅菌においては、 $30\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$  の照射線量では強度低下はみられず、 $60\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$  に照射線量を上げた場合は、9%程度の強度低下が確認された。

高圧蒸気滅菌は、ポリ乳酸が加水分解されて低分子化し、形状が膨潤したので適さなかった。乾熱滅菌についても、熱によって尖端付近が膨潤を生じたことから適さなかった。

プラズマ処理については、 $13.56\text{MHz}$ 、 $50\text{W}$ 、 $0.3\text{mmHg}$ 、 $\text{He}:20\text{ml}/\text{min}$ 、30 秒照射で 20%程度の強度低下が確認された。マイクロニードルへの適応には条件の再考が必要となった。

### (4) 滅菌処理による化学構造の変化

C-O-C、C-OH 結合を示す領域付近にある  $1050$ 、 $1100$ 、 $1130\text{cm}^{-1}$  のバンドの相対強度について、PLLA の骨格構造となる  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  のエステル結合を示すバンドで変動が確認され、強度の実測値と同様の傾向が見られた。

以上より、経皮への薬液の吸収性において、マイクロニードルアレイは大幅な透過促進効果をもたらしたが、皮膚貫通性の向上には、マイクロニードル先端部の更なる尖端化が課題として抽出された。滅菌処理、表面改質処理においては、採用した条件によって強度の劣化が確認された。

通常のプラスチック成形品では強度劣化が問題とならない滅菌処理条件，表面処理条件でも，貫通時に受ける応力は非常に大きくなるマイクロニードル形状の場合，強度低下で折れ曲がりや破損によって皮膚を貫通できなくなるといった致命的なダメージを導く恐れがあるので，その点においてもニードルの尖端形状の適正な設計，それを可能にする成形充填の必要性が挙げられた．

## 参考文献

- [5-1] A. M. Barbero, H. F. Frasch, “Pig and guinea pig skin as surrogates for human in vitro penetration studies,” A quantitative review, *Toxicol. in Vitro*, Vol. 23, No. 1 (2009), pp. 1-13.
- [5-2] B. Godin, E. Touitou, “Predictions for humans from in vivo, ex vivo and animal models,” *Transdermal skin delivery*, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 59 (2007), pp. 1152-1161.
- [5-3] K. Sato, K. Sugibayashi, Y. Morimoto, H. Omiya, N. Enomoto, “Prediction of the in-vitro human skin permeability of nicorandil from animal data,” *J. Pharm. Pharmacol.*, Vol. 41, No. 6 (1989), pp. 379-383.
- [5-4] S. Singh, K. Zhao, J. Singh, “In vitro permeability and binding of hydrocarbons in pig ear and human abdominal skin,” *Drug Chem. Toxicol.*, Vol. 25, No. 1 (2002), pp. 83-92.
- [5-5] I. P. Dick, R. C. Scott, “Pig ear skin as an in-vitro model for human skin permeability,” *J. Pharm. Pharmacol.*, Vol. 44, No. 8 (1992), pp. 640-645.
- [5-6] B. T. Kurihara, M. Woodworth, S. Feisullin, P. Beall, “Characterization of the Yucatan miniature pig skin and small intestine for ical applications,” *Lab. Animal Sci.*, 36 (1986), pp. 396-399.
- [5-7] N. Sekkat, Y. N. Kalia, R. H. Guy, “Porcine ear skin as a model for the assessment of transdermal drug delivery to premature neonates,” *Pharm. Res.*, 21 (2004), pp. 1390-1397.
- [5-8] L. Simonsen, A. Fullerton, “Development of an in vitro skin permeation model simulating atopic dermatitis skin for the evaluation of dermatological products,” *Skin Pharmacol. Physiol.*, 20 (2007), pp. 230-236.
- [5-9] A. Koizumi, M. Fujii, M. Kondoh, Y. Watababe, “Effect of N-methyl-2-pyrrolidone on skin permeation of estradiol,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 57 (2004), pp. 473-478.
- [5-10] “医療現場における滅菌保証のガイドライン2010,” 日本医療機器学会
- [5-11] 新谷 英晴, 小阪 教由, 村上 大吉郎, 岩村 卓嗣, 海老根 猛, 人見 英明, “医薬品・医療機器の製造工程における殺菌・滅菌の実務対応ノウハウ集,” 技術情報協会
- [5-12] 本間 精一, “プラスチックの実用強さと耐久性(8),” *プラスチックス*, Vol.55, No.5 (2004), pp. 85-94.
- [5-13] 小川 俊夫, “高分子の表面改質・解析の新展,” シーエムシー出版 (2007)
- [5-14] “放射線による医療器具の滅菌 (08-02-03-01),” 一般財団法人 高度情報科学技術研究機構 ATOMICA,
- [5-15] 山口 透, 山瀬 豊, 山本 由美子, “8.耐放射線プラスチック材料の検討1: ポリプロピレン樹脂,

ポリ塩化ビニル樹脂の検討(滅菌・消毒・洗浄II),” 医科器械学, Vol. 74, No. 4 (2004), p218

- [5-16] D.Matagne, N. Delbar, H.-J.Hartmann, M.Gray, M.Stickelmeyer, “Development of a process using electron beam for a terminal sterilization for parenteral formulations of pharmaceuticals,” Radiation Physics and Chemistry 71 (2004), pp. 421-424.
- [5-17] 高島 征助, “紫外線照射の理論と実際(第102回滅菌法研究会記録),” 医科器械学, Vol. 64, No. 5 (1994), pp. 245-250.
- [5-18] 小林 寛伊, 大久 保憲, 尾家 重治, “〔新版〕消毒と滅菌のガイドライン,” へるす出版 (2011)
- [5-19] “本薬局方技術情報2011,” 財)医薬品医療機器レギュラトリーサイエンス財団, じほう (2011)
- [5-20] “第十六改正日本薬局方解説書,” 廣川書店 (2011)
- [5-21] 錦田 晃一, 西尾 悦雄, “チャートで見るFT-IR,” (1990)
- [5-22] 大澤 善次郎, “高分子の劣化と安定化,” シーエムシー出版 (1992), p243

## 第 6 章

# 「型材料が射出成形によるサブミクロン 構造創製に与える影響」

## 6.1 はじめに

第5章では作製したポリ乳酸によるマイクロニードルアレイの経皮への薬液の吸収性において大幅な透過促進効果をもたらしたが、皮膚貫通性の向上には先端部の更なる尖端化が今後の課題として挙げられた。10 $\mu\text{m}$ の径でアスペクト比1程度の円柱を形成した報告事例<sup>[6-1]</sup>はあるが、サブミクロンサイズの円柱での成形が実用化された事例は確認できない。これは、サブミクロンサイズの微細領域では、一般の射出成形ではその影響が大きい樹脂材料の型への濡れ性や樹脂と型との摩擦など、表面の効果が顕著となるためと考えられる。熔融樹脂との濡れが問題となる紡糸用口金では、その表面設計を目的として口金コーティング材と樹脂の濡れが調べられている<sup>[6-2]</sup>。しかしながら、金型の製作の困難さもあり、射出成形において微細形状創製のための型設計における表面の効果を詳細に研究した例は殆ど見られない。

微細型の製作は放電加工、切削、研削といった従来の加工技術では困難であったり、要求される加工精度が得られない場合も考えられ、例えばMEMSのように半導体プロセスを利用することなどが必要となる可能性がある。その場合、型材料は金属材料であるとは限らず、樹脂材料との濡れ、摩擦など、界面での相互作用はこれまでと異なる可能性も大きく、型表面における樹脂との相互作用の影響を詳細に調べておくことは一層、重要であると考えられる。

ここでは、サブミクロンサイズの成形の可否に影響する表面効果の因子を定量化するための基本的な研究として、濡れや摩擦に大きな影響を及ぼすと考えられる型の表面エネルギー、樹脂材料の極性を取り上げ、サブミクロンサイズの単純形状への射出成形による充填性を調べた。実験結果から表面エネルギーや樹脂の極性等が充填量に及ぼす影響について考察した。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 微細形状型の創製

型材質の違いにより充填性が変化するかを検証するため、4種類の型材料を用意した。実用時での使用を考慮して、一般的な型材料であるSKD11、超硬合金(WC/Co : CIS VF-10)、高アスペクト比の微細形状創製等に用いられるLIGAプロセスによるNi電鍍型、及びDLC(ダイヤモンドライクカーボン)を用意した。DLCの型は、SKD11のキャビティブロック面にP-CVD法にて成膜した厚さ1 $\mu\text{m}$ のDLCを用いた。表1に各型材料の熱物性値を示す。

微細成形パターンは単純穴形状とし、その径は、一般的な樹脂の射出成形条件では十分な充填が得られない直径を予備試験にて調べることで決定した。具体的には直径400nm, 500nm, 600nm, 及び800nmの単純穴形状に対して、一般的な成形条件で射出成形を行い、ある程度の充填が確認でき、かつ成形条件による充填量の差異が計測可能であった $\phi 800\text{nm}$ を単純穴形状とした。

単純微細穴形状の加工には集束イオンビーム（FIB： エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 SMI-2050MS2）を用いた<sup>[6-3]</sup>。すでに DLC がアモルファスであることに注目して DLC 面への FIB 加工を試み、面粗度及び、形状維持が良好で射出成形に耐え得る型が製作可能であることを示しており<sup>[6-3]</sup>，加工穴の精度や面性状を揃える意味で SKD11， WC/Co に対しても研磨加工後 FIB により穴加工を行った。Ni 電鍍型については，X 線リソグラフィー（住友重機械工業製 AURORA-2S）を用いて製品マスターパターンを作製しそれを電鍍することで得た。

DLC，SKD11，WC/Co に対しては， $\phi 800\text{nm}$ ，深さ  $1\mu\text{m}$  の微細穴を  $4\times 4$  列形成し，それを 1 つの加工ブロックとして間隔を取り，それを計 3 ブロック作製した。ブロック内の穴ピッチ（中心間距離）は穴径の 2.5 倍とした。図 6.1 に FIB で創製した加工ブロックの SEM 写真を示す。図 6.2 に示した DLC 型の穴断面写真からわかるように，微細穴形状の入口にはだれがみられる。穴の表面粗さは直接計測が困難であるため絶対値は不明であるが，図 2 からわかるように穴形成前の平坦面の平均粗さより十分に小さい。

Ni 電鍍型のみ X 線リソグラフィー用のマスクの都合により  $6\times$  多数列パターンとし，穴径及び穴ピッチは他の型材と同じであるが深さを約  $840\text{nm}$  とした。

表 6.1 型材質の熱特性

	Thermal conductivity W/(mK)	Density kg/m <sup>3</sup>	Specific heat J/(kgK)
DLC	1.4	2900	516
SKD11	27.3	7620	481
WC/Co	57.7	14400	218
Ni	89.4	8900	463



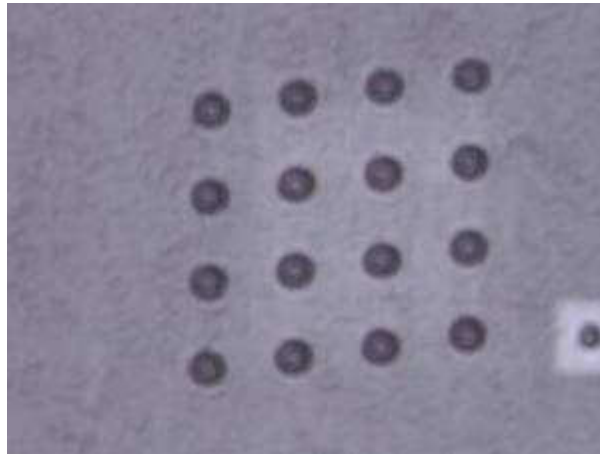


図 6.1 FIB で創製した加工ブロックの SEM 写真

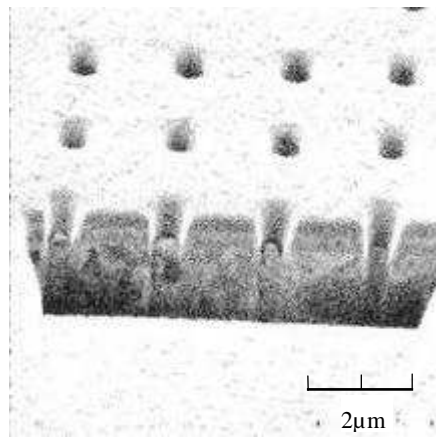
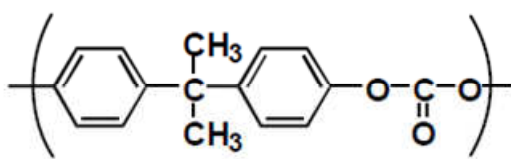
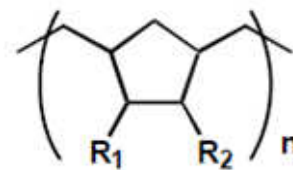


図 6.2 FIB で形成した穴部の断面の SEM 写真



(a) Polycarbonate

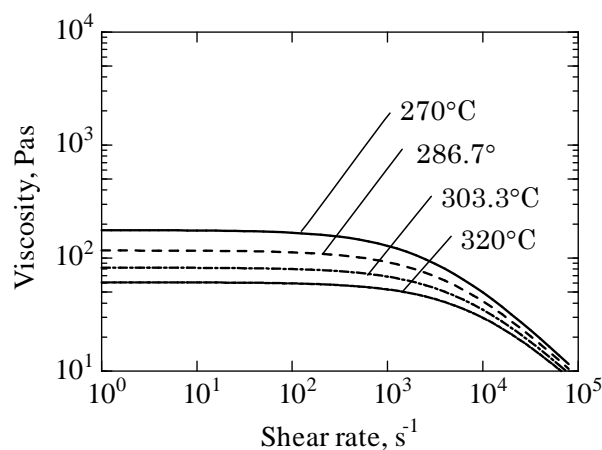


(b) Cyclo-olefin copolymer

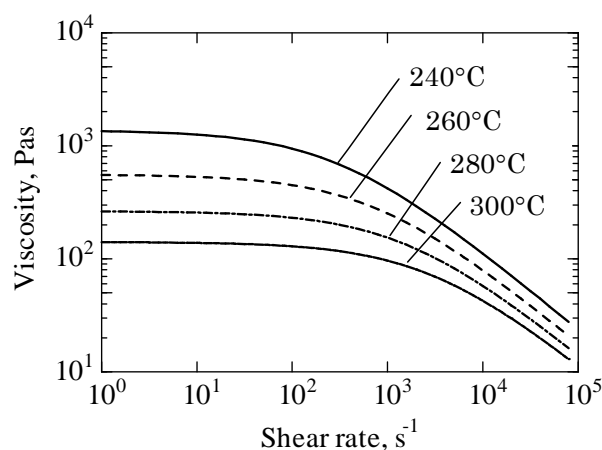
図 6.3 供試材料の化学構造式

### 6.2.2 樹脂材料

微細構造をもつ表面が新たな機能を発現することが期待され、またその製品展開も可能な光学分野において一般的に使用されている樹脂材料の中から、ポリカーボネート（PC：帝人化成 パンライト AD5503）とシクロオレフィンポリマー（COP：日本ゼオン ZEONEX E48R）を供試樹脂材料として選んだ。図 6.3 に示した化学構造式からわかるように、PC 樹脂は分子内に極性基であるカーボネート基（ $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ ）を有するが、COP は極性基を有しない。図 6.4 にそれぞれの樹脂について  $300^{\circ}\text{C}$  付近における粘性係数のせん断速度依存性を示す。低せん断速度域から高せん断速度域まで PC 樹脂の粘性係数は COP に比して小さいが、温度、Shear thinning、による粘度低下の程度は COP が大きく、高せん断速度域における粘性係数の差異は小さい。したがって、高温、高せん断速度条件であるキャビティへの流入特性には大きな差が生じないが、その後の微細構造への充填性は低温での流動性の高い PC 樹脂が良好であることが期待される。



(a) Polycarbonate



(b) Cyclo-olefin copolymer

図 6.4 粘性係数のせん断速度依存性

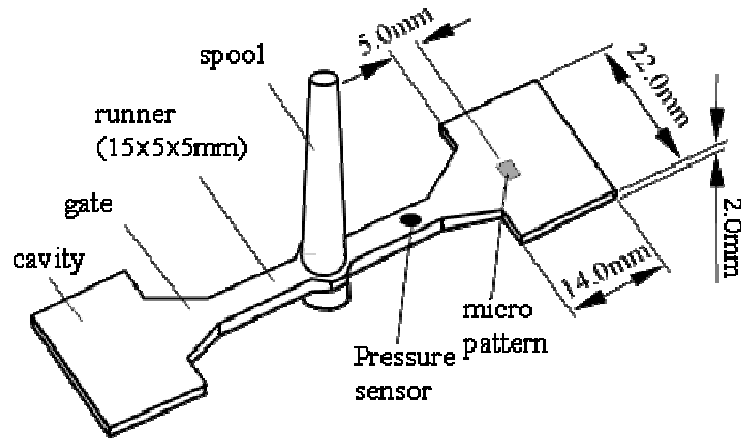


図 6.5 試験片の概要図

### 6.2.3 成形法

通常の射出成形では流動速度が速いほど樹脂が低粘度となるため充填圧力は充填速度によって変化する。ここでは、その影響を小さくするため、射出圧力、保圧、保圧時間を同一に設定できる型内圧力波形制御システムを採用して実験に用いた。このシステムは型内の溶融樹脂圧力を図 6.5 に示す位置に配したセンサで検出し、射出、充填、ゲートシールまでの型内圧力を一定に制御できる。

成形条件は供試樹脂の一般的な成形条件を参考にして制御圧力、射出樹脂温度及び金型温度を PC の場合、それぞれ 980MPa, 300℃, 120℃, COP の場合、それぞれ 1176MPa, 275℃, 135℃とした。キャビティ内への充填速度は 74, 186, 3905 mm/sec の 3 条件で、これはスプール、ランナー部の圧力損失が小さいことから、成形機からの射出容量とキャビティ断面積から単純計算により求めた。充填速度 3905 mm/sec はおおよそ汎用成形機での最速条件である。保圧時間はいずれも充填終了のタイミングから 2 sec とした。成形品部分の流動全長は 14 mm と短めに設定し、微細穴パターンはゲート（流入口）から流動長方向に 5 mm の位置とした。金型材料の変更はキャビティブロック毎入れ替えた。

微細穴パターン部の温度が定常となり微細パターンの高さが安定した条件で評価するため、始め 20 ショットを捨てショットとした。その後の連続 10 ショットのうち 1, 5, 10 ショット目のサンプルの突起高さを測定し再現性を確認した。突起高さのデータは全ての成形条件で、上記の 5 ショット目の値を用いることとした。

### 6.3 充填高さの測定結果

形成された突起の高さは電界放出型電子線三次元粗さ解析装置（測長 FE-SEM）を用いて測定した<sup>[6-4]</sup>。測定精度は高さ方向で 1nm である。FE-SEM 観察結果の代表例を図 6.6 に示す。パターン内の全ての突起高さの平均値（Ni 型はパターン中心付近の隣接する 16 サンプル）を型毎にまとめた結果を図 6.7 に示す。突起高さのばらつきは何れのデータも有意水準 5% での信頼区間がプロットマークの高さ程度であったので記載は省略した。

微細穴構造はキャビティ内の樹脂の流動方向と直角であるから、充填の駆動力の一つはキャビティ内の樹脂の圧力と穴構造内のガス圧との差圧によるものである。したがって、一般的には充填圧力が同じであれば、充填高さはせん断発熱が大きく樹脂粘度が低くなる高射出速度ほど高くなると考えられる<sup>[6-5][6-6]</sup>。金属系の型（SKD, WC/Co, Ni）での充填高さは、何れの樹脂材料に対しても、射出速度と正の相関を示しており、この点で一般的な射出成形と変わらない。一方、DLC 型での充填高さは、射出速度の増加に対し僅かに低下する傾向を示した。樹脂材料の違いによる充填高さを見ても DLC 型の場合のみ COP の充填高さが PC 樹脂の充填高さより大きく、金属型とは異なる結果を示した。金属系の型の中でも WC/Co の場合は、低速で極性を有する PC 樹脂を成形すると最も充填したのに対し、非極性である COP では最も充填せず、樹脂材料の差異が大きく現れた。一方、SKD11 の場合は、何れの樹脂材料でも低速時と高速時の充填高さの差が大きく、射出速度の依存性が高かった。

先に述べたように、一般に充填圧力が同じであれば充填高さは樹脂の温度に依存する。したがって、型材料の熱物性の相違による温度の相違について検証しておく必要がある。型形状、材質、及び射出条件を実験に合わせ、冷却冷媒温度一定（150℃）の境界条件のもとで、充填時の型表面温度を市販の金型冷却解析ソフト（3DTIMON）で計算した結果は全ての条件において微細パターン部で 120℃～121℃ となり、キャビティ内の樹脂全体の流動には型材料は影響していないと考えられる。また、表面近傍での局所的な樹脂との接触直後の温度変化は型材料の熱浸透率の影響を受けると考えられるが、図 6.8 に示すように金属系の型の熱浸透率と充填高さには相関がない。用意した型材料の熱拡散率はおおよそ  $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$  であるから、熱が型内部を微細構造程度の距離  $1\mu\text{m}$  を伝播する時間は、樹脂が微細構造内へ流動する時間に比べ十分短い。したがって、構造寸法が小さくなると、その構造の極近傍における樹脂から型への熱の流れは、微細構造パターン周辺樹脂から型への平均的な熱流動に比べ小さくなり、樹脂温度は周りの平均的な温度と何ら変わらないとしてよいと考えられる。したがって、型平均温度がおおよそ一定とみなせる本実験では、型の熱物性が微細構造への充填量に与える影響は小さいと考えることができる。

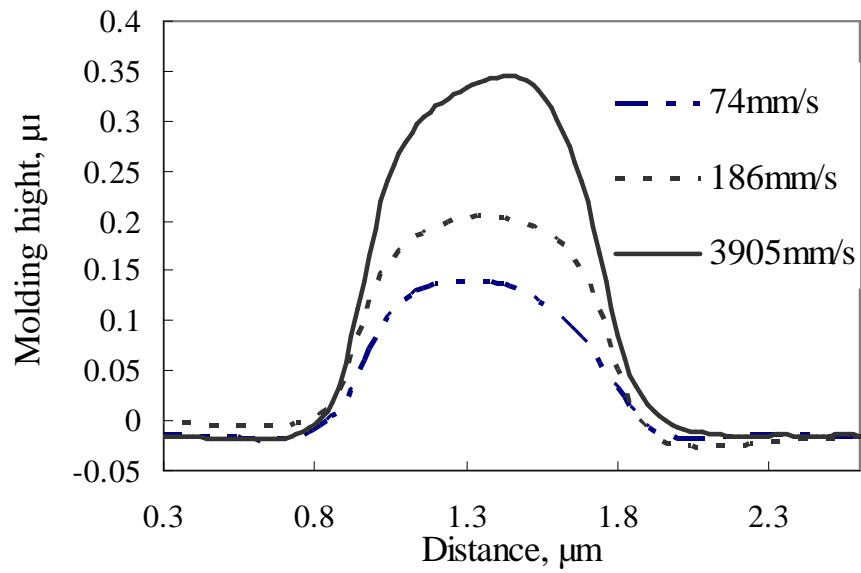
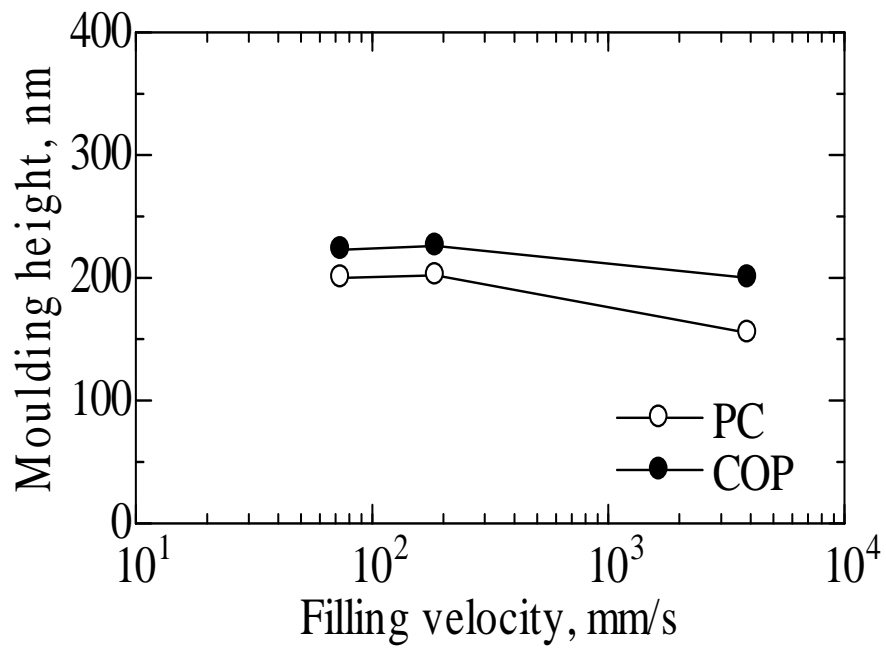


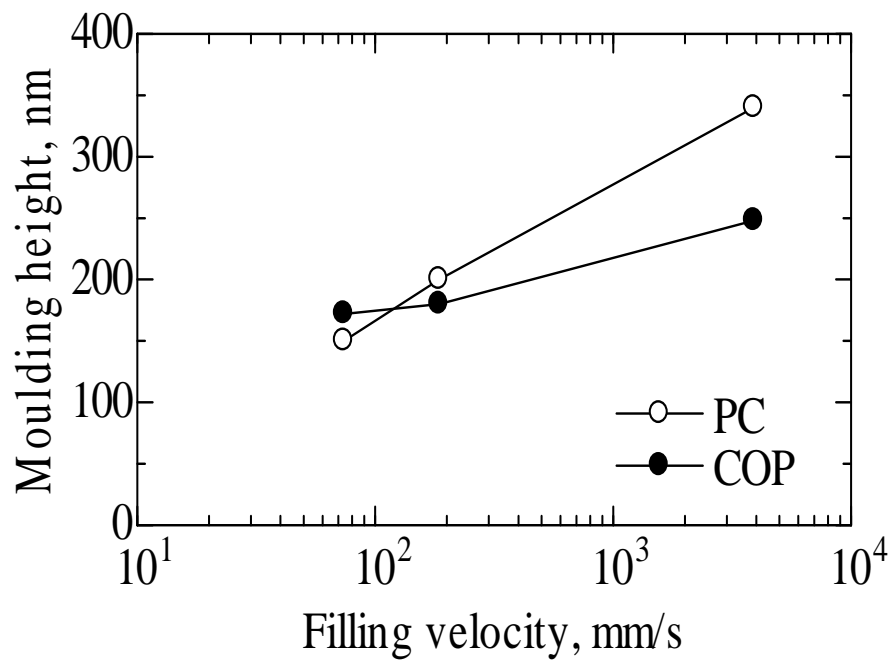
図 6.6 FE-SEM による成形品の突起の断面図  
(型材:SKD11 成形材料 PC)

表 6.2 表面張力

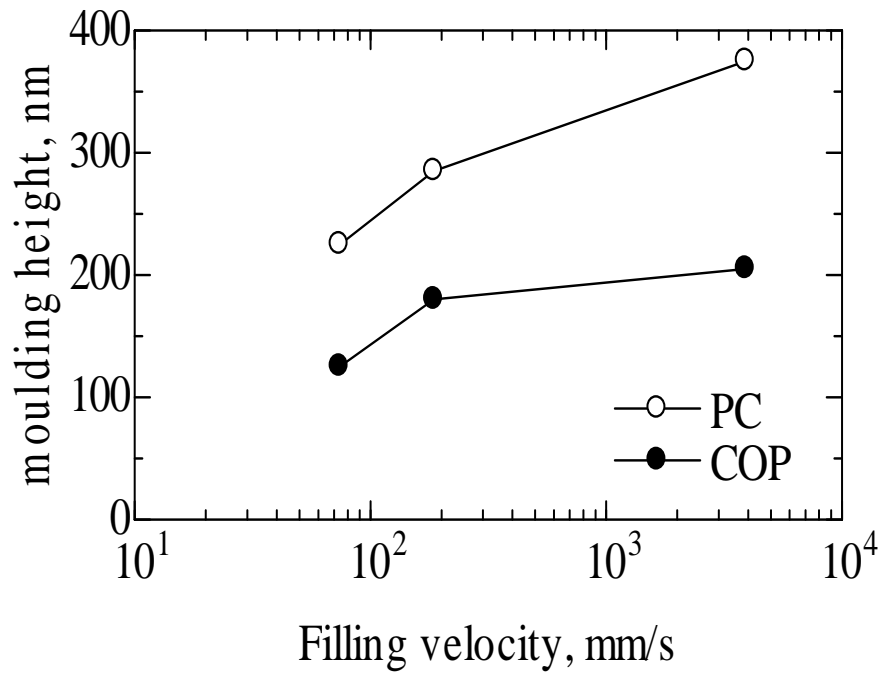
Material	$\gamma_p$ mN/m	$\gamma_d$ mN/m	$\gamma$ mN/m
DLC	6.1	30.2	36.3
SKD11	11.5	21.6	33.1
WC/Co	13.6	24.1	37.7
Ni	11.5	23.4	34.8



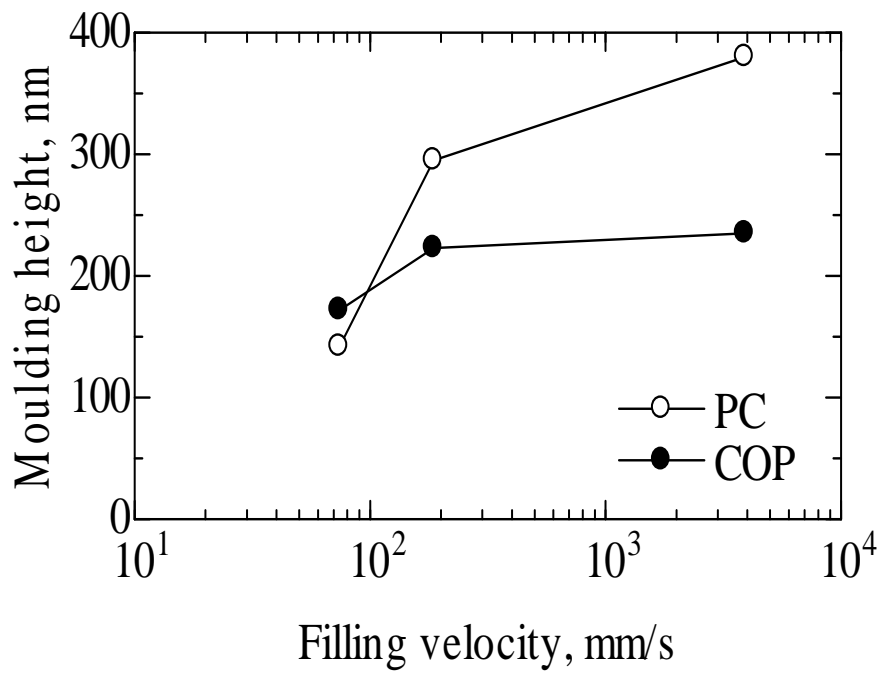
(a) DLC



(b) SKD11



(c) WC/Co



(d) Ni

図 6.7 射出速度と突起高さとの関係

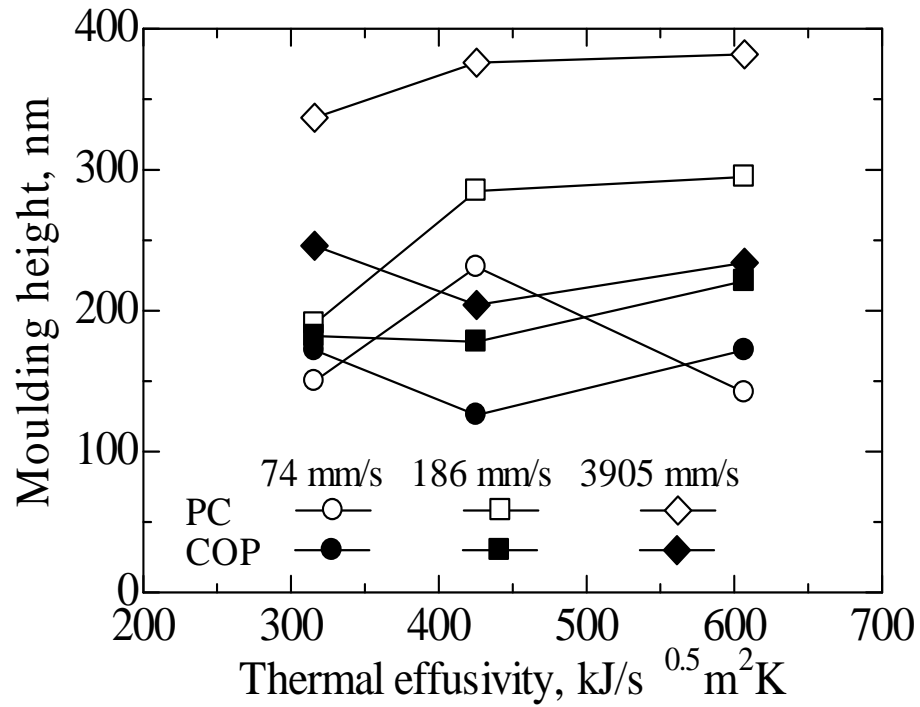


図 6.8 熱浸透率と充填高さとの関係



## 6.4 表面の影響

成形サイズがサブミクロン程度となると、一般的な成形では見られない型材料の相違による成形性の相違が現れた。成形サイズが小さくなると表面の影響が樹脂の流動に対し相対的に大きくなることは容易に想像できる。流体が毛細管など狭小空間を流動する場合には、濡れ性（表面エネルギー）が大きく影響することから、微細構造への充填においてもこの影響が現れ得ると考えられる。ここでは、表面エネルギーや表面粗さと充填高さについて考察した。

### 6.4.1 型の濡れ性の評価

実際の型の表面エネルギーは表面の酸化膜や吸着物質等の影響を強く受ける。また、濡れ現象は表面エネルギーだけでなく表面粗さの影響も強く受ける。したがって材料物性だけでは濡れの影響を単純に評価できないと考えられる。そこで成形実験に供した型キャビティの微細パターン付近の平坦部を用いて各種液体との接触角を測定し、型の表面エネルギーを見積もった。用いた液体は表面張力の分散力成分（ $\gamma_d$ ）、水素結合性成分（ $\gamma_p$ ）が既知であるヨウ化メチレン、ホルムアルデヒド、グリセリン及び純水で、それぞれを各型に定量滴下することで、接触角を測定した。測定はそれぞれの型に対し各液体で10回行い、その平均値を求めた。これら液体の接触角の平均値を用いて、Owens-Wendtの方法で型材料の表面エネルギーを極性成分と分散力成分に分けて算出した。表2に算出結果を示す。得られた表面エネルギーの絶対値は樹脂の常温における表面エネルギーと概ね同じ値であり、低温では濡れにくい状態にあることがわかる。型別に見ると、充填高さと射出速度の関係が明らかに金属系の型と異なっていたDLCは、極性成分が小さく分散力成分が大きい特徴をもつことがわかる。

### 6.4.2 濡れ性と充填高さ

図6.9に型の表面張力と充填高さの関係を示す。分子内に極性基を有するPC樹脂の充填高さは、DLC型を除いて表面張力の増加に対して増加する傾向にあるのに対し、COPの充填高さは表面張力との間に明らかな相関が認められない。

固体表面へ液体が濡れ広がるかは拡張係数 $S$ で判断される。拡張係数は固体の表面張力を $\gamma_s$ 、液体の表面張力を $\gamma_L$ 、両者の界面張力を $\gamma_{SL}$ とすると、

$$S = \gamma_s - (\gamma_L + \gamma_{SL}) \quad (1)$$

で表わされる。同じ樹脂材料を考えるのであれば、型の表面張力が大きく、型と樹脂の間の界面

張力が小さいほど、樹脂は型に濡れ拡がりやすいこととなる。PC 樹脂のように樹脂材料が分子内に極性基をもつ場合は型表面張力の極性成分との相互作用により界面張力は減少すると考えられる。したがって、PC 樹脂は型表面張力の極性成分が大きい金属系の型には濡れ拡がりやすく、極性成分が小さい DLC 型に対しては濡れ拡がりにくいと理解できる。

また、濡れ拡がる際の抵抗は粘性抵抗であるから樹脂の粘度が低くなる射出速度の速い条件ほど、金属系の型と DLC 型での充填高さに差が生じたと考えられる。一方、COP は分子内に極性基をもたないため、型表面張力の極性成分との相互作用が生じない。この場合、界面張力は大きく濡れ拡がりにくい。粘性の低い高速射出条件で COP の充填高さが PC 樹脂に比べ低いのはこのためであると考えられる。

ところで、粘性流体が濡れにより半径  $r$  の毛細管へ浸透する場合の浸透長さ  $L$  は、Lucas-Washburn の式

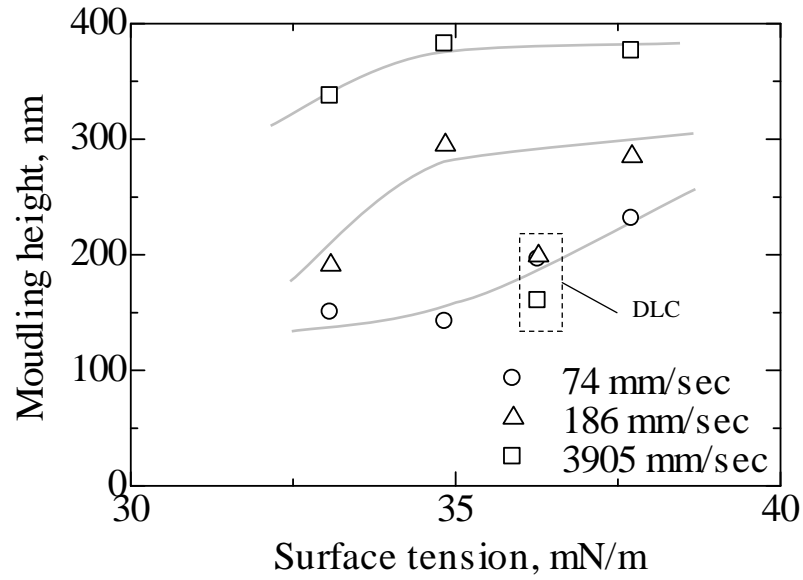
$$L^2 = (r\gamma \cos\theta / 2\eta) t \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $\theta$  は接触角、 $\eta$  は液体の粘度、 $t$  は浸透開始からの時間である。毛細管半径  $r$  を今回の微細構造の半径  $0.4 \mu\text{m}$ 、 $\gamma$  を常温での樹脂の代表的な値  $0.03 \text{ Nm}$ 、 $\theta$  を  $60^\circ$ 、 $t$  を圧力の保持時間  $2 \text{ sec}$  とすると、実験で得られた充填高さ  $0.4 \mu\text{m}$  まで毛細管浸透のみで入り込むためには、粘度は  $0.05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  程度でなければならず、図 6.4 に示す粘度を考えればより低粘度な PC 樹脂であっても毛細管浸透のみでの充填は考えられない。したがって、微細構造への樹脂の充填はキャビティ内への樹脂の充填圧力による押出しによるものが大きいと考えられる。これらの事実から、拡張係数の大小が充填に影響するのは、樹脂温度が高く粘性係数の低い状態であると考えられ、図 6.10 の上段に示すように微細穴入口のだれ部分への濡れによる拡張の程度が変化し、その後の圧力差による押出しプロセスに影響を与えていると考えられる。また、この時、樹脂温度が低く流動性が低いと押出しの際の抵抗は微細構造壁面と樹脂の摩擦抵抗であると考えられる<sup>[6-7]</sup>。この摩擦は付着仕事、

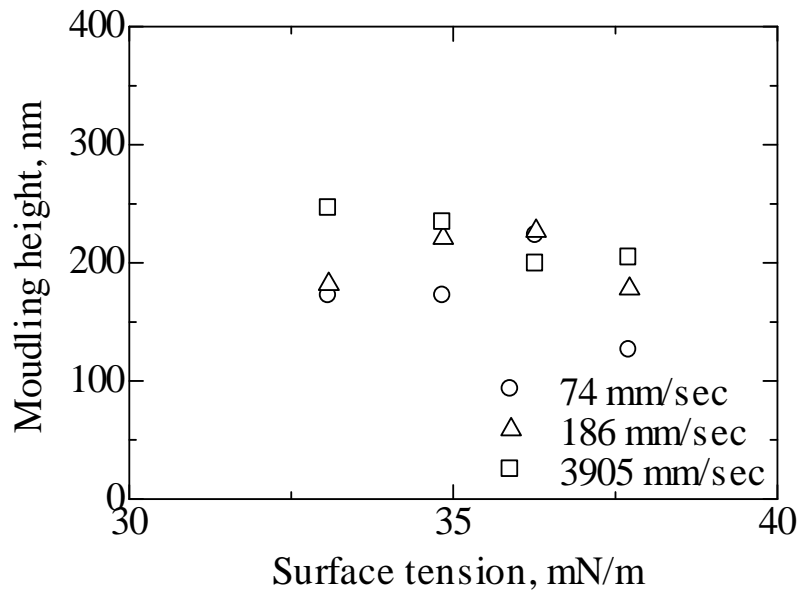
$$W = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (3)$$

と相関すると考えられるから、図 6.10 下段に示すように界面張力が低い方が微細穴への押出しの過程での充填抵抗は小さくなる。射出速度が低く樹脂温度が低い場合は DLC 型の充填高さが金属型に比べ高くなったのはこのためと考えられる。突起先端部形状を詳細に観察すると、DLC 型で

成形された微細突起先端は、金属型で成形されたものに比べ角部の丸みが小さかった。これは、壁面での摩擦が小さく滑りが生じた結果と考えられる。先端形状を含めた詳細な充填メカニズムについては第7章で報告する。

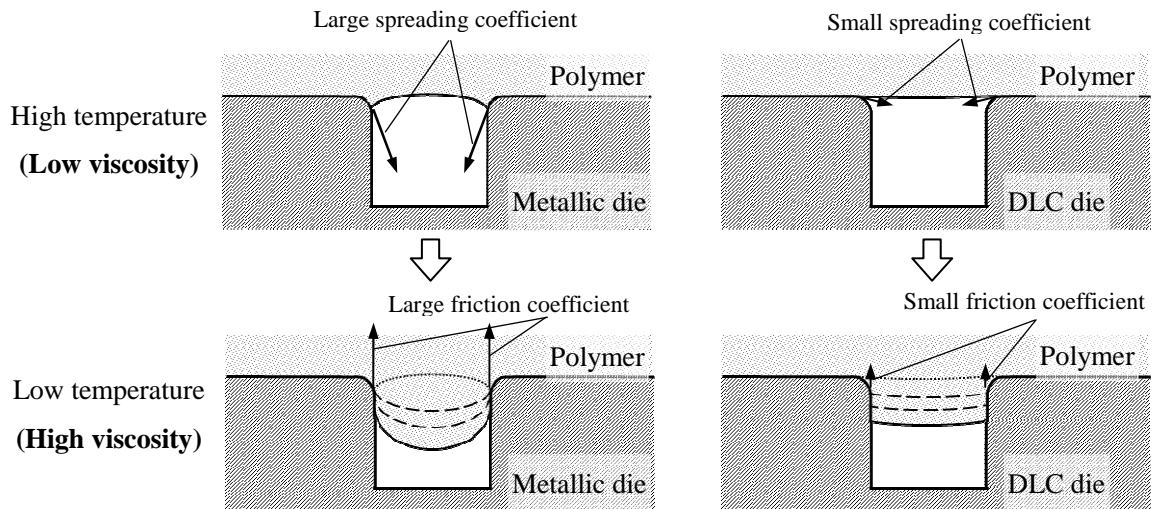


(a) Polycarbonate



(b) Cyclo-olefin copolymer

図 6.9 熱浸透率と充填高さとの関係



Surface tension effect; upper figures show a degree of inflow of polymer into the submicro-meter hole was affected by spreading coefficient at the initial phase of injection molding, lower figures show a degree of inflow was affected by friction coefficient during the dwell pressure interval; left figures show the case using the metallic die, right figures

図 6.10 表面張力の効果の説明図

## 6.5 まとめ

射出成形でサブミクロンサイズの微細構造を創製する場合に型材料が成形性に及ぼす影響を4種の材料を用いて実験的に調査した。そこから得られた結論を以下に示す。

- (1) SKD11, WC/Co および Ni といった金属系を型とした場合、充填時の圧力およびその後の保持圧力がおおよそ同じであれば、樹脂の種類によらず成形速度の速い条件ほど充填高さは大きくなる。これはせん断速度の増加による温度増加と相関しており、一般的な樹脂の射出成形における特性と一致する。充填高さの絶対値は極性基を有する PC が極性基をもたない COP より大きい。
- (2) DLC を型材料とした場合、成形速度、樹脂によらず充填高さは同程度であり、金属系の型材料を用いた場合とは大きく異なる特性を示す。
- (3) 金属系型材料の表面エネルギーと極性基を有する PC の充填高さの間には相関が見られたことから、樹脂温度が高く粘性係数の低い成形初期に微細穴構造入口への拡張濡れが、その後の充填量に影響していると考えられる。
- (4) DLC 型は表面エネルギーの極性成分が金属系型材料に比べ低い値を示すことから、樹脂材料の極性基の有無による界面張力の変化が生じにくい。樹脂材料により充填高さの差が金属系型材料を用いた場合に比べ小さいのはこれが原因と考えられる。
- (5) 樹脂温度が低く拡張濡れの影響が小さい低速度の射出条件では、微細穴構造への押出しの過程で樹脂の付着仕事の小さい DLC 型で摩擦が小さいと考えられ、結果として充填量が大きくなると考えられる。

## 参考文献

- [6-1] M.Kurokawa, T. Minami, N. Oiko, E. Tamiya and O.Tabata, “Development of a Microwell-plate using Injection Molding Technique : PDMS Injection Moldings Fabricated on a Glass Plate,” Papers of Technical Meeting on Micromachine and Sensor System, IEEJ, Vol. 05, No. 1 (2005), pp. 63-66.
- [6-2] S. Kunitsugu, N. Nishida and M. Goto, “Evaluation of Wettability of PVD Coatings for Molten Polymer,” Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol. 55, No. 3 (2004), pp. 214-217.
- [6-3] M. Mabuchi, K. Shimojima, H. Hosokawa, C. Yoshimura and H. Aoki, “Die and Manufacturing method,” JP. Patent 4257848 (2009)
- [6-4] Y. Taguchi and Y. Omata, “The Surface Analysis to Evaluate Its Profile by Electoron Beam,” Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol. 57, No. 8 (2006), pp. 564-568.
- [6-5] L. Huang-Ya and Y. Wen-Bin, “Analysis of the filling capability to the microstructures in micro-injection molding,” Applied Mathematical Modelling., Vol. 33, No. 9 (2009), pp. 3746-3755.
- [6-6] K. Konishi, “Latest trend of plastics molding CAE. CAE for three-dimensional injection molding,” Plastics, Vol. 42, No. 2 (1996), pp. 32-36.
- [6-7] J. C. Vasco, J. M. Maia, and A. S. Pouzada, “Thermo-rheological behaviour of polymer melts in microinjection moulding,” Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 19, No. 10 (2009), 105012, pp. 1-8.

## 第 7 章

### 「射出成形における樹脂材料の サブミクロン構造への充填挙動」

## 7.1 はじめに

マイクロニードルアレイを用いて患者への薬物投与を行うためには、さらなる投与量の精密な制御、薬理作用の向上、患者への穿刺に伴う痛みや穿刺痕の低減が望まれる。さらに近年、マイクロニードルアレイは経皮投与のみならず次世代の医療・医薬分野の発展に必要不可欠となる細胞の機能解明を行うための種々のデバイスに展開されている。例えば生体分子の細胞への注入や細胞内で発現した微量なタンパク質などを高精度に採取するための細胞穿刺用デバイスや細胞を任意に配置する操作用途、細胞の詳細な形態の観察用途等に使用されている<sup>[7-11]</sup><sup>[7-21]</sup>。このように尖端が、より高精細化されたニードルアレイを容易な製法で安価に提供する技術はバイオ MEMS の発展にも貢献するものとなる。その尖端の高精細化について曲率のみに注目すれば、樹脂と金型表面との相互作用力が影響していると考えられ、その形成においては必ずしも金型の最深部まで樹脂を完全に充填させることが必須ではなく、尖端形状を詳細に調べて曲率半径を小さくできれば、ニードルの皮膚貫通率の向上、加工に時間が掛かる Si 系材料などで製作されている細胞穿刺用デバイスなどへの展開に繋がると考える。

第6章では摩擦の影響が予測されていたが詳細は未解明であり、また、充填量の見積もりは充填高さによっており、そのプロセスの検証は高精細化には十分とは言えない。そこで、本研究では前章と同様の金型材料4種類と樹脂材料2種類の組合せから充填された樹脂の各々の尖端の形状に注目して、サブミクロン形状の尖端の高精細化に影響する因子について詳細な検証を行う。

## 7.2 実験方法

### 7.2.1 金型(キャビティブロック)

前章と同様、型材料には直径 800nm の単純穴形状を形成した SKD11, 超硬合金 (WC/Co : CIS VF-10), Ni 電鍍, 及び DLC の4種類を用いた。微細穴形状の加工も前章と同様に SKD11, WC/Co 及び DLC では、表面の研磨加工後 FIB を用い、Ni 電鍍型はマスターパターンを X 線リソグラフィーを用いて作製し、それを電鍍することで得た。DLC, SKD11, WC/Co に対しては、 $\phi$  800nm, 深さ 1 $\mu$ m の微細穴を 4 $\times$ 4 列形成し、それを1つの加工ブロックとし、計3ブロックを作製した。ブロック内の穴ピッチ (中心間距離) は穴径の 2.5 倍とした。Ni 電鍍型のみ X 線リソグラフィー用のマスクの都合により 6 $\times$ 多数列パターンとし、穴径及び穴ピッチは他の型材と同じであるが、深さを約 840nm とした。型材料の変更はキャビティブロックの入れ替えで対応した。

### 7.2.2 樹脂材料

前章にて溶融樹脂の極性と金型の表面張力の特性との相互作用が微細領域への充填に影響を及



ぼしたことから、前章と同様、ポリカーボネート（PC：帝人化成 パンライト AD5503）とシクロオレフィンポリマー（COP：日本ゼオン ZEONEX E48R）を供試樹脂材料とした。

### 7.2.3 成形品形状

前章と同様、成形品部分の流動全長は 14 mm に設定し、微細穴パターンはゲート（流入口）の中央から流動長方向に 5 mm の位置とした。

### 7.2.4 成形法と測定法

前章と同様、射出圧力、保圧、保圧時間を同一に設定できる型内圧力波形制御システムを採用して実験を実施した。微細穴パターン部の温度が定常となり微細パターンの高さが安定した条件で評価するため、始め 20 ショットを捨てショットとした。その後の連続 10 ショットのうち 1, 5, 10 ショット目のサンプルの突起高さを測定し再現性を確認した。突起高さの評価値として全ての成形条件で上記 5 ショット目における 4×4 列全ての突起高さの平均値を用いた。

#### 7.2.4.1 成形条件

前章と同様に、供試樹脂の一般的な成形条件を参考にして制御圧力、射出樹脂温度及び金型温度を PC の場合、それぞれ 980MPa, 300℃, 120℃, COP の場合、それぞれ 1176MPa, 275℃, 135℃とした。キャビティ内への充填速度は 74, 186, 3905 mm/sec の 3 条件で、保圧時間はいずれも充填終了のタイミングから 2 sec とした。

#### 7.2.4.2 測定法

成形した凸構造の断面形状の観察、及び高さの測定には電界放出型電子線三次元粗さ解析装置（測長 FE-SEM：エリオニクス社製 ERA-8900FE）を用いた<sup>[7-3]</sup>。熔融樹脂の流動方向に直交する方向にピッチ 20nm でスキャンさせながら断面形状を測定し、凸構造の高さが一番高い箇所の断面曲線を各条件下での代表断面として選んだ。測定精度は高さ方向で 1nm である。

## 7.3 最終充填プロファイルの測定結果

充填部の厚さがミリメートルオーダーの樹脂の流動挙動を解析する研究報告は数多くみられる<sup>[7-4] [7-5]</sup>。また、矩形流路系ではメルトフロント形状が冷却過程における流路内摩擦に大きく影響されるという報告<sup>[7-6]</sup>がされている。サブミクロンサイズの成形では、より一層壁面の摩擦が充填挙動に影響すると考えられる。

### 7.3.1 ポリカーボネート樹脂

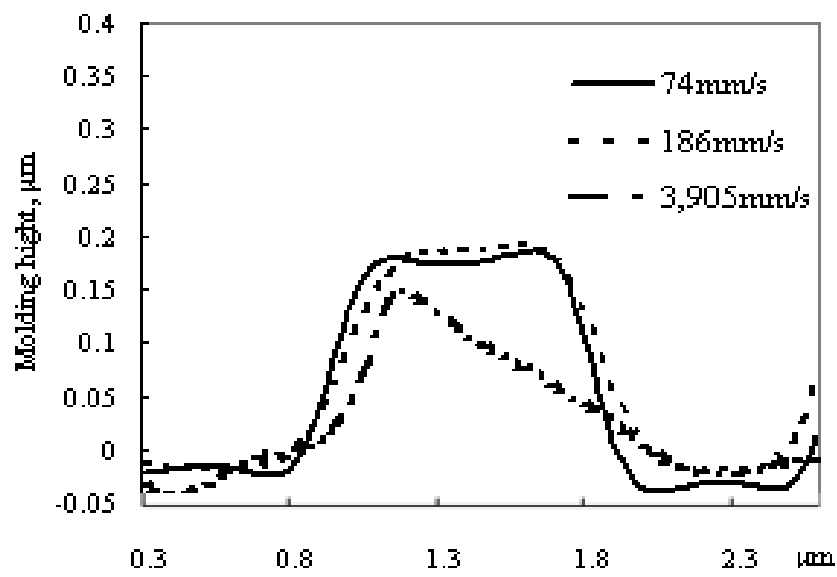
PC を樹脂材料とした場合の凸構造の断面形状測定結果を図 7.1 に示す。金属系材料である SKD11 と Ni では類似した先端流動形状を示した。充填速度によらず断面形状が放物線形状を示したことから、穴壁面は固着摩擦に近い状態で押し出し成形されたと考えられる。これらの材料は表面張力の極性成分が大きく、極性基を有する PC との間の相互作用が大きく、熔融状態での濡れ性が高い一方で、ガラス状固体になった場合の凝着力は大きい。図 7.2 に充填高さ と 充填量、充填高さ と 先端の曲率の関係を示す。SKD, Ni は充填高さ と 充填量は比例し、先端曲率は比例する傾向がみられる。しかしながら、同じ金属系型材料である WC/Co では SKD11, Ni と異なり表面エネルギーの極性成分の小さい DLC と類似した形状を示した。WC/Co, DLC では低流動時には突起断面形状は円錐台に近い形状となり、中央部には僅かに窪みが観察された。一方、高速時には円錐状となり、型面に接触しない状態で成形されている。充填の高さでみると、WC/Co は、SKD11 と Ni と同程度であり、DLC のそれとは異なる。これらの結果から、WC/Co は濡れ特性においては金属系型に近く、押し出し時の摩擦特性は DLC 型に近い状態であると推察できる。

前章では型材料の表面エネルギーはヨウ化メチレン、ホルムアルデヒド、グリセリン及び純水に対する接触角の測定結果の平均値により算出したが、接触角は表面粗さなど表面形状の影響も受ける。そこで、各液体に対し 10 回の測定に対する平均値と標準偏差を評価した。結果を表 7.1 に示す。これより、全ての液体において、WC/Co に対する接触角の標準偏差は他の型材料に比べ大きいことがわかる。

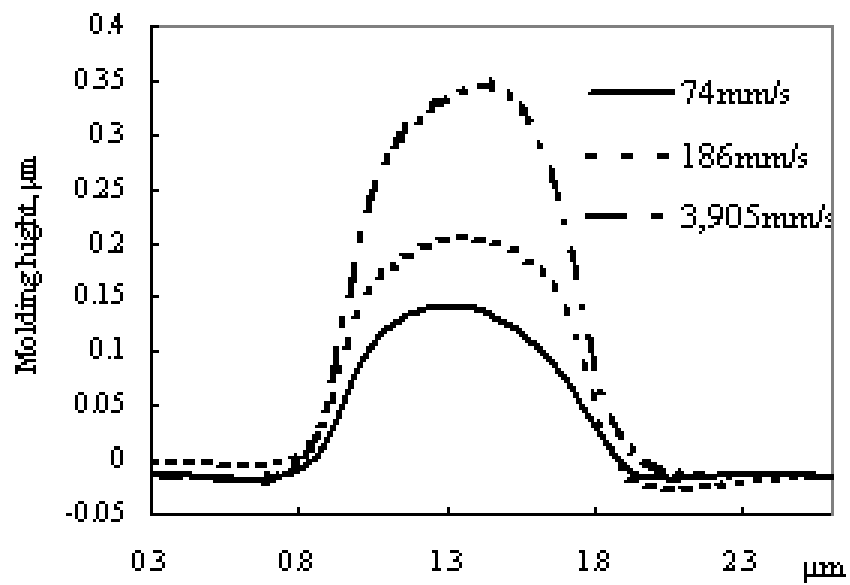
図 7.3 は WC/Co 型と Ni 型の表面状態を測長 SEM で観察した結果である。同じ金属系の型であっても、WC/Co は焼結材料であり、粒子間に存在するボイドや異方性に起因する微細な窪みが存在することがわかる。加工穴内部の面粗さは直接測定できないが、FIB による WC/Co の加工面は基材粒子とバインダ層との加工される速度の違いにより大きなピット（窪み）が形成されるという報告<sup>[7-7]~[7-9]</sup>がされており、この表面に存在する微細な窪みが接触角測定結果のばらつきを大きくしていると考えられることから、濡れや摩擦特性にも影響していることが考えられる。

また、極性基を有するアクリル樹脂と金属材料のレーザー溶着において、陽極酸化処理によって金属材料表面に形成したサブミクロン以下の微細凹部構造の内部まで熔融アクリル樹脂が侵入できることが示されている<sup>[7-10]</sup>。一方で、良く知られているように凹部に吸着した気体は見かけの表面エネルギーを下げることとなる。これらの事実から、微細凹部を有する WC/Co 型では熔融樹脂温度が高く流動性が高い場合には濡れ性は高いが、樹脂温度が低下し微細構造表面への拡張性が低下すると、見かけの表面エネルギーは低下すると考えられる。

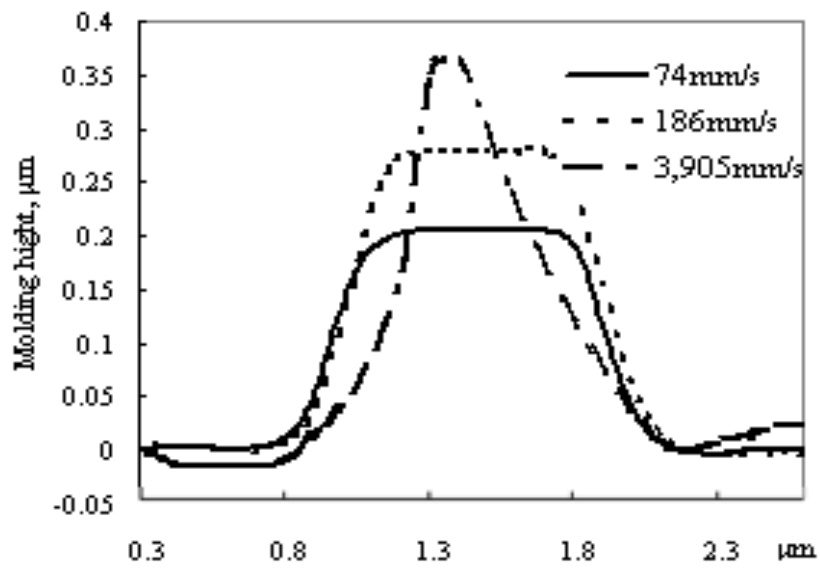
図 7.4 に示した模式図のように表面エネルギーの相違による充填プロセスの相違が充填量，成形形状を決定すると考えられる．溶融樹脂温度が高く流動性が高い成形初期には表面エネルギーの極性成分の大きい金属系型では濡れにより穴周辺部への充填が生じる．この時の濡れ高さは充填速度が高い条件，すなわち温度が高くより流動性が高い場合に大きい．一方，DLC では濡れ性が低いため穴周辺部への拡張は生じにくい．その後，樹脂温度が低下し濡れによる拡張はなくなるが，充填圧力が上昇するため押出しによる充填が生ずる．その際，表面エネルギーの極性成分が大きく表面が滑らかな SKD11 と Ni では壁面部は固着状態となり，穴中央部が成長する．一方，表面エネルギーの極性成分が小さい DLC と表面に微細な凹部構造を有し見かけの表面エネルギーの小さい WC/Co では，壁面は滑り摩擦となりプラグ状に押し出される．したがって，WC/Co 型では充填高さは SKD11，Ni 同様，初期の濡れ高さの影響を受けるが最終形状は DLC と類似する．また，充填速度が高く樹脂温度が高い場合には，冷却時の熱収縮が大きいので型表面との凝着力の小さい DLC，超硬合金では壁面で剥離が生じ円錐形状となると考えられる．



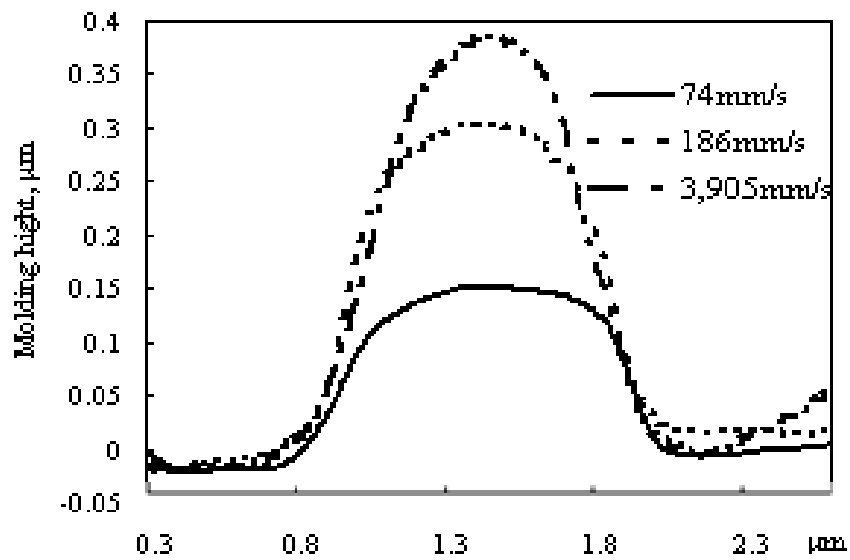
(a) DLC



(b) SKD11



(c) WC/Co



(d) Ni

図 7.1 PC における断面形状の測定結果

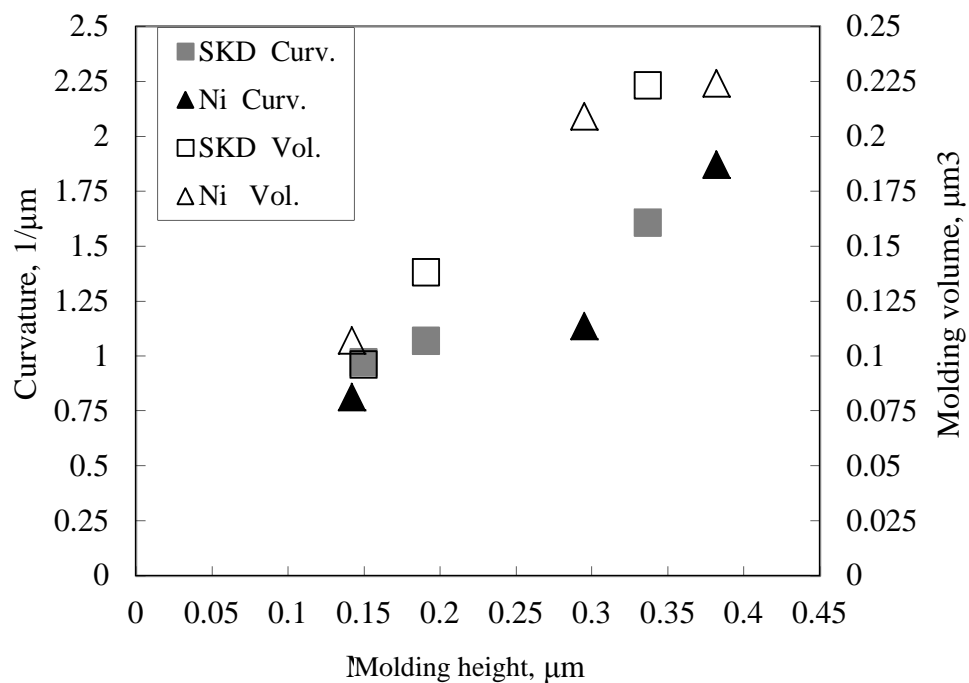
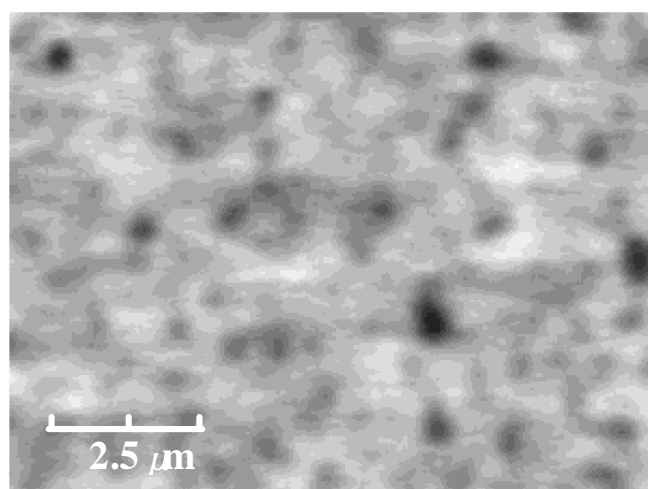


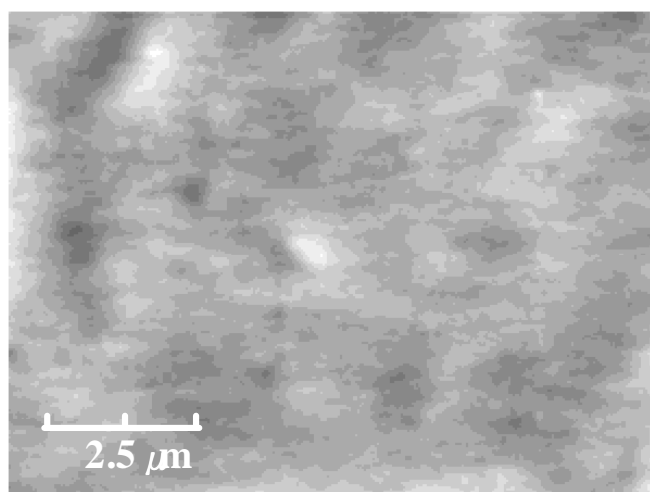
図 7.2 PC における充填高さ、充填量と先端の曲率との関係

表 7.1 接触角 10 回の測定に対する平均値と標準偏差

	Pure water		Glycerol		Formamide		Methylene iodide	
	Ave.	SD	Ave.	SD	Ave.	SD	Ave	SD
DLC	69.7	1.24	76.7	1.23	50.5	1.00	41.1	1.22
SKD	64.0	1.40	75.7	0.76	66.3	0.86	45.0	0.98
WC/Co	61.1	1.93	66.2	1.64	51.9	1.70	48.6	1.43
Ni	62.6	0.98	74.5	0.77	61.4	0.89	42.3	0.48



(a) WC/Co



(b) SKD11

図 7.3 超硬合金型と Ni 型の表面状態の測長 SEM 写真

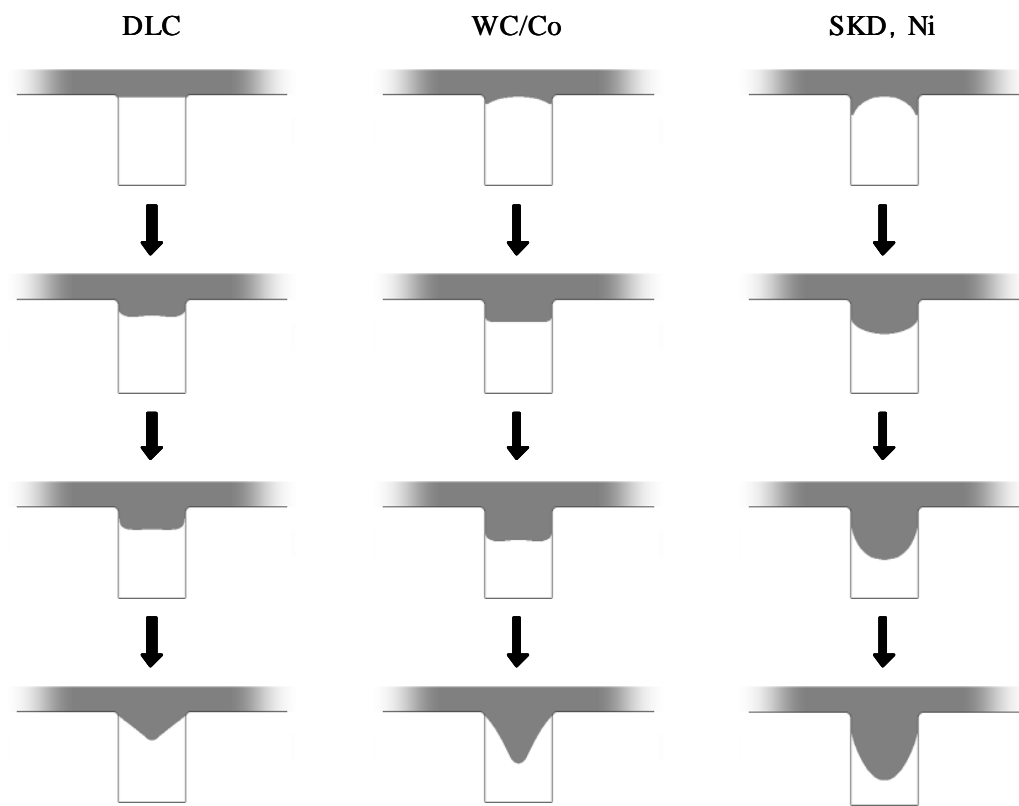


図 7.4 表面エネルギーの相違による充填プロセスの相違を示す模式図



### 7.3.2 シクロオレフィン樹脂

前章では COP は極性基をもたないため、充填高さと金型材料の表面エネルギーの相関が小さく、型材料の相違や充填速度による充填量の依存性が小さいことを示した。図 7.5 に示すように、断面形状で観察しても充填量の速度依存性は PC に比べて小さい。しかし、PC の場合とは逆に DLC で先端に丸みの帯びた形状となり、SKD11 で先端が平坦化した形状を示した。また、高速充填時の収縮による剥離もみられず、DLC の場合に先端に窪みが観察されただけだった。これらは樹脂の粘弾性特性の温度依存性によるものと考えられる。COP は低温での粘性が高いが PC に比べて Shear thinning しやすく、壁面での摩擦が大きい金属系型ではせん断速度の大きい壁面近傍で流動性が上昇するため、プラグ状の流動が生じやすく平坦化した先端形状が生じやすいと考えられる。

図 7.6 には最低充填速度で成形した場合の各金型材料で得られた断面形状の比較を示した。DLC の場合だけが先端に丸みを帯びた形状になっており、充填高さが高い。この傾向は既報で示したように DLC のみが表面エネルギーの分散力成分が大きいことと合致するが、影響の有無は現状不明である。充填高さと充填量、充填高さと尖端の曲率との関係は図 7.7 に示したように特定の傾向はみられなかった。

## 7.4 充填初期の濡れ特性の観察結果

先に述べたように充填量は樹脂温度が高く流動性の高い充填初期の濡れが大きく影響し、充填形状はその後の穴壁面との摩擦状態が大きく影響すると考えられる。

これを検証するには、表面エネルギーの極性成分の異なる型で、充填初期の濡れのプロセスの後に生じる静水圧による押出しのプロセスが生じない条件で成形すればよい。

図 7.8 に 2 節で述べた射出条件で成形した結果の SEM 像を示す。金型材料は溶融樹脂の濡れにくい DLC と、充填初期の濡れは生じその後の押出しプロセスでは摩擦が小さいと考えられる超硬合金とした。図 7.8 から、DLC では僅かな膨らみが観察されるものの、穴入口エッジ部への濡れが生じていないことが確認できる。一方、超硬合金では中央部が凝固時のヒケにより窪みになっているものの、穴入口エッジ部への濡れにより生じたと考えられる形状が得られている。この結果は図 7.4 に示したサブミクロンサイズ微細構造への充填プロセスを検証する結果といえる。

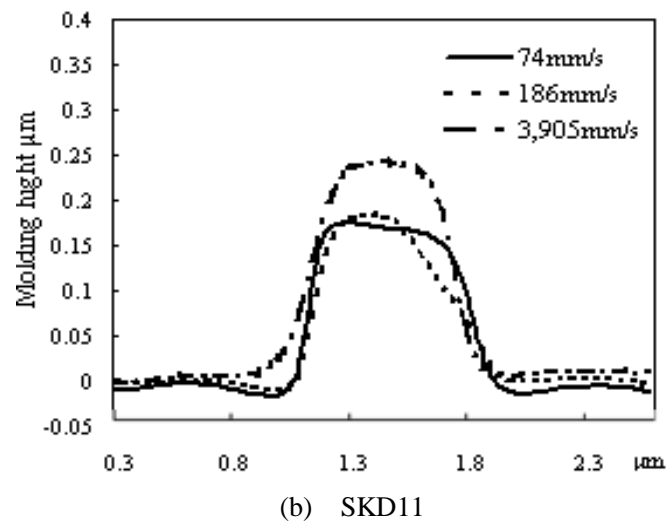
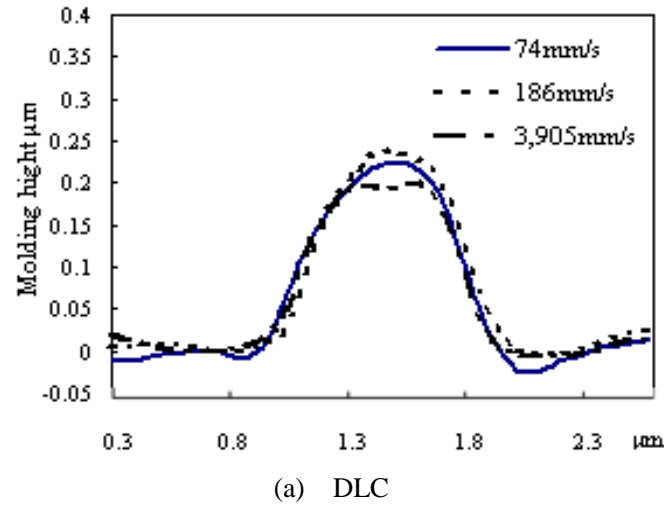


図 7.5 COP における断面形状の測定結果

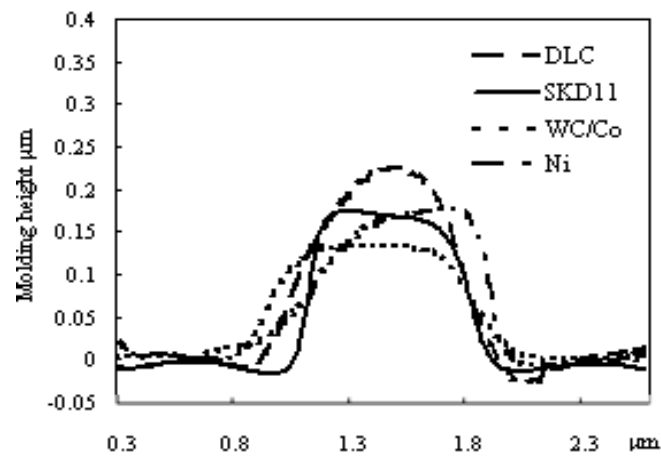


図 7.6 COP における最低充填速度での各型材料で得られた断面形状

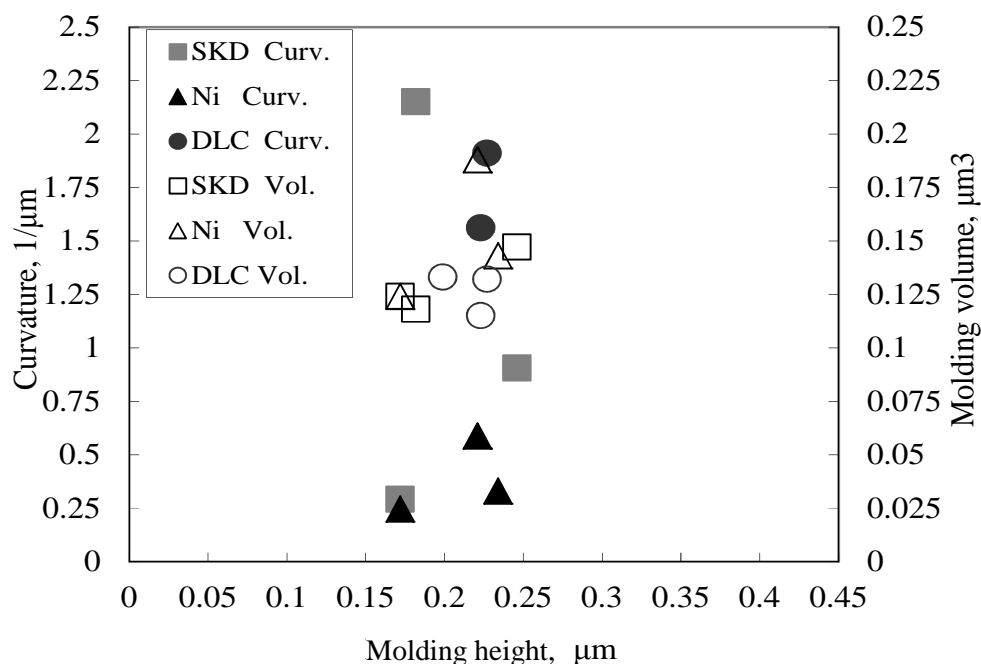
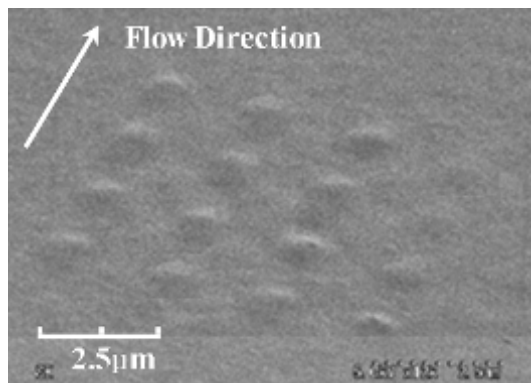


図 7.7 COP における充填高さと充填量と尖端の曲率との関係

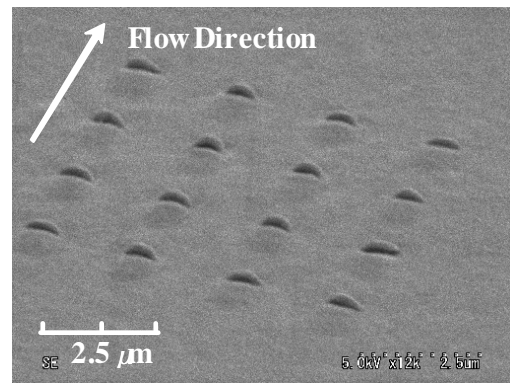
### 7.5 抽出した組合せでの成形品の観察結果

3 節の図 7.2 の結果から樹脂に濡れる金型でより濡れる樹脂を用いれば、尖端部をより精鋭化させることができると予想される。金型と樹脂の表面エネルギーを大きく改善することは材質的に難しいので、濡れによる流動時間を延長させた実験を行った。ここでは、PC と同様に極性をもち、PC よりもガラス転移温度が 50～70℃程低く PC 成形時と同じ金型温度で、熔融時間が PC よりも長い PMMA 樹脂を用いた。Ni 型を用いて、最速の条件にて成形した結果の SEM 像を図 10 に示す。供試材料は、三菱レイヨン アクリペット MF で、制御圧力、射出樹脂温度および金型温度は、それぞれ 980MPa, 290℃, 95℃, キャビティ内への充填速度は 186 mm/sec, 保圧時間は充填終了のタイミングから 2 sec とした。

底面の直径が大凡 800nm で、尖端径がより小さく形成できている。3 節の結果通り、充填量、充填高さが増すと尖端の曲率が大きくなることが示された。

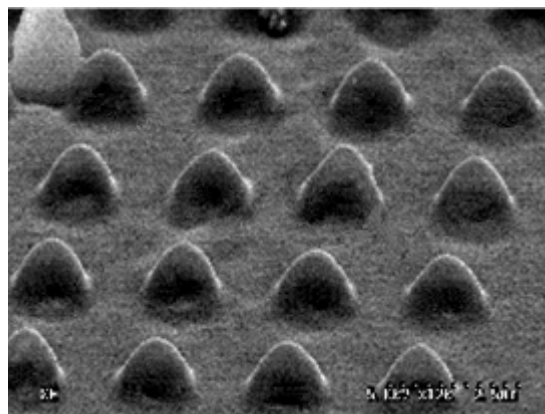


(a) DLC



(b) WC/Co

図 7.8 保圧を掛けない条件下での射出成形品の SEM 写真



(Die material : Ni, Resin : Polymethyl methacrylate)

図 7.9 抽出した組合せで最速の条件下での射出成形品の SEM 写真

## 7.6 まとめ

サブミクロンサイズの穴形状を有する金型を用い射出成形による樹脂の充填を行い、精鋭化した先端を安定して形成するための検証を行った。以下のことが明らかになった。

- (1) 極性基をもつ樹脂を金属型で成形する場合、熔融時の樹脂の穴壁面への濡れによる侵入後、保圧圧力による押し出しプロセスで壁面への固着による中心部の選択的成長が生じ、精鋭化した形状が安定して得られることがわかった。その一例として、樹脂材料を PC、金型を Ni とし、 $\phi 800 \text{ nm}$  程度の穴パターンに射出速度を  $3905 \text{ mm/s}$  で射出成形した場合、先端の曲率半径は  $500 \text{ nm}$  程度に形成できることがわかった。さらに、より充填を促進させる材料として、PMMA を用い、Ni 型にて、成形検証したところ、先端の曲率半径は  $240 \text{ nm}$  程度までに先鋭化できることがわかった。
- (2) 極性基をもつ樹脂を超硬合金や DLC を型に用いた場合は、精鋭化する場合もみられるが、固着部の剥離による中心部の選択的成長が生じ難いため、安定した精鋭化形状を得ることができなかった。
- (3) 超硬合金に対しては、組織に内在する欠陥やボイドに起因すると考えられる微細な窪みが表面に多数観察され、他の金属系型材料同様、熔融樹脂に対する濡れはみられるが、押し出しプロセス時の摩擦が小さく、先端形状が平坦化し、他の金属材料とは異なる挙動を示した。
- (4) 極性をもたない COP 樹脂では、安定した先鋭化は得られなかった。これは型に対する接着仕事小さく壁面への固着力が小さいため、壁面での固着が生じ難く中心部の選択的成長が生じ難いためと考えられる。
- (5) PC と COP で充填形状が異なる理由の一つとして、樹脂の Shear thinning 特性の相違が考えられる。壁面の摩擦が大きい場合、Shear thinning しやすい COP ほどプラグ状流動が生じやすく、先端形状が平坦化すると考えられる。

以上より、先端径をより高精細化するためには、極性があり流動性が高い樹脂を成形体に、樹脂との相互作用が高い SKD11 や Ni を型に選べば、型に樹脂が固着して内部が伸び先端が尖ったものが安定して形成できることがわかった。一方、超硬合金や DLC においては、射出速度が速い場合にのみ先端径が小さくなる場合もあるが、形状の安定性が得られないため、必ずしも用途には適していないことがわかった。

## 参考文献

- [7-1] T. Kawashima, T. Sakai, N. Kato, T. Shibata, M. Nomura, T. Mineta, and E. Makino, “Mechanical characterization and insertion performance of hollow microneedle array for cell surgery”, *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS*, 08 (03) (2009), 033014
- [7-2] K. Jarausch, and D. N. Leonard, “Three-dimensional electron microscopy of individual nanoparticles”, *J Electron Microsc (Tokyo)*, Vol. 58, No. 3 (2009), pp. 175-183.
- [7-3] M. Hotta, “Electron Beam Surface Roughness Analyzer”, *Journal of the Japan Society of Grinding Engineers*, Vol. 47, No. 108 (2002), pp. 497-500.
- [7-4] H. Yokoi, Y. Kajita, and N. Masuda, “Analysis of Melt-Front Phenomena in Injection Molding”, *The Japan Society of Polymer Processing Sympo. Papers.*, May. 29 (2000), pp. 103-104.
- [7-5] H. Matsuda, and H. Yokoi, “Experimental Analysis of Melt Filling Phenomena in a Step-change Cavity Using 3-D Visualization Mold” *Monthly journal of the Institute of Industrial Science, University of Tokyo*, Vol. 51, No. 9 (1999), pp. 682-685.
- [7-6] J. Mimatsu, and H. Susa, “Unsteady Local Phenomena of Gas-Liquid Interface at Melt-Front Region with Melting High-Polymer Flow : Thin Rectangular Flow Configuration”, *Proceedings of Thermal Engineering Conference* (2004), pp. 199-200.
- [7-7] H. Hosokawa, k. Shimojima, and M. Mabuchi, “Surface roughness of a Co-less WC micro-die fabricated by focused-ion-beam machining”, *Philosophical Magazine Letters*, March, Vol. 84, No. 3 (2004), pp. 149-155.
- [7-8] H. Hosokawa, k. Shimojima, and M. Mabuchi, M. Kawakami, S. Sano, and O. Terada, “Effects of the WC Grain Size on the Surface Roughness of WC-10%Co Cemented Carbide Micro-Die Machined by FIB,” *Materials Transactions*, Vol. 43, No. 12 (2002), pp. 3273-3275.
- [7-9] H. Hosokawa, k. Shimojima, H. Iwasaki, and M. Mabuchi, “Nanomachining of nanocrystalline nickel by focused ion beam”, *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 84, No. 11 (2004), pp. 713-718.
- [7-10] Oomra, T., Hayakawa, S., Itoigawa, F., Nakamura, T., and Hasegawa, T., “Improvement of Welding Strength in Laser Welding of Metal and Resin (2nd Report) –Observation of Micro Structure Replicated on Welding Surface of Resin Parts-,” *Annual Meeting of Japan Society of Electrical-Machining Engineers Annual Meeting* (2009), pp. 87-90.

## 第 8 章

### 「結 論」

## 8.1 研究成果の要約

汎用的な射出成形法を用いて、

- 1) 困難とされていたマイクロサイズの高精細化，高アスペクト比，及び，三次元自由形状を形成する製造プロセスを創出した．
- 2) 開発プロセス用いた製品展開を提示して要求機能を評価し，実用化の可能性を示した．
- 3) サブミクロンサイズの転写性を阻害する要因の本質を考え，定量的に把握し，精鋭化形状を得る製造条件を提示した．

各章にて得られた結論は以下の通りである．

第2章「LIGA プロセスを用いた高アスペクト比プラスチック射出成形品の製法と評価」では，シンクロトロン放射光の透過性と直進性に優れた X 線リソグラフィーにより，高アスペクト比で形成できる電鍍型用レジストのマスターパターンを倒壊なく形成する工程と，マスターパターンから射出成形に耐えうる電鍍スタンプを形成する工程と，離型時の変形による破損を防止するための実験計画法を用いた射出成形条件の適正化などの技術により，高さ 100 $\mu\text{m}$ ，幅 20 $\mu\text{m}$ ，長さ 8mm のラインアンドスペース状の構造体では，PC，TPX，POM いずれの材料においてもスタンプの最深部まで樹脂を充填させ，高さ 300 $\mu\text{m}$ ，幅 40 $\mu\text{m}$ ，長さ 70 $\mu\text{m}$  の楕円柱状の構造体では TPX にて底面まで樹脂を充填させることができた．

通常の射出成形では，製作が困難とされていたアスペクト比 5 の構造体が形成できた理由として，離型方向における金型面の面粗度が極めて小さいことが挙げられた．シンクロトロン放射光の直進性に起因する加工精度において，スタンプの面粗度が 8nm と高い平坦性が得られたため，通常の射出成形においては，離型時に必要不可欠とされる抜き勾配が形成されない高アスペクト比な形状であっても，離型時に変形や倒壊のない射出成形品を得ることが出来たと考える．

これらの結果から，LIGA プロセスを用いてプラスチックの射出成形による高アスペクト比のマイクロパーツの製作が可能であるとの見通しを得た．

第3章「高アスペクト比プラスチック射出成形品の製品展開」では，第2章にて開発した工法を用いて，微細注射筒を想定した高さ 330 $\mu\text{m}$ ，外径 100 $\sim$ 30 $\mu\text{m}$ ，テーパレス，アスペクト比が最大 11 の円柱状及び，中空円筒状においても変形や倒壊なく射出成形品を得ることができることを示し，将来のアプリケーション展開における設計の自由度の広がり示した．

次に，微細構造体群によって新機能が創製される製品展開として，免疫検査の反応場を流路にし，その流路内に高さ 100 $\mu\text{m}$ ，直径 50 $\mu\text{m}$  の円柱群を形成して免疫反応を検出するデバイス「イ



ムノディスク」を発売した。円柱群の形成により反応エリアの面積/容積比を 34 倍増大させたところ、反応に掛かる所要時間が約 7 倍促進された。また、円柱群を形成した流路に反応溶液を流すことで、流路の流動方向に反応の濃度勾配が形成され測定領域が約 20 倍に広がり、現行の測定法では判断できなかった濃度差まで、サンプル濃度の調整希釈、濃縮等を行うことなく一度に判断できた。高い量産能力をもつプラスチック射出成形用いて表面に微細構造体を量産提供する技術は、飛躍的に高速、高感度な免疫測定による即時診断、即時治療、効率化される創薬スクリーニングの実現に繋がり、医学、バイオ、化学分野の発展に貢献できることを示した。

第4章「LIGAプロセスを用いた三次元形状のプラスチック射出成形品の製法と評価」では、レジストにX線エネルギー吸収量の分布をもたせることで、三次元の自由曲面を得る製作プロセスの開発に取り組み、医療用途での経皮的手法に用いる展開を考えた設計として、先端形状を高密度に有する高さ300 $\mu\text{m}$ 、底面对角線長100, 150 $\mu\text{m}$ 、密度900, 4,400本/ $\text{cm}^2$ のマイクロニードルアレイを製作した。ニードル先端の転写性について、ミクロン以下の先端形状のレジストは倒壊することなくスタンプに転写されたが、射出成形品の先端径は $\phi 12\sim 17\mu\text{m}$ に留まり、樹脂の粘度による流動抵抗の方が大きく影響しているためと推測された。またニードルの曲げ試験の実測値とシミュレーションによる強度予測との相関も得られ、射出成形によるポリ乳酸製マイクロニードルアレイの製法及び、CAEを用いての強度予測の有効性を示した。

第5章「三次元形状のプラスチック射出成形品の製品応用の検証」では第4章で製作したマイクロニードルアレイの医療用途への実用化に向けて、薬物の透過促進効果と滅菌処理に対する耐性について検証した。薬物の透過促進を促すニードルのブタ皮膚貫通性は、先端の直径 15~17 $\mu\text{m}$ のアスペクト比 1.5 のニードルでは 64%、アスペクト比 3 でのニードルでは 72% が機能を果たし、薬液の透過量は約 20 倍（薬液 FD-10）増加した。皮膚貫通性の向上にはマイクロニードル先端部の更なる先端化、薬液の透過量が維持できる形状の工夫が課題として抽出された。

滅菌処理、表面改質処理においては、条件によって強度の劣化が確認され、通常のプラスチック成形品では強度劣化が問題とならない滅菌処理条件でも、貫通時に受ける応力は非常に大きくなるマイクロニードルの場合、強度低下で折れ曲がりや欠損で皮膚を貫通できなくなるといった致命的なダメージを導くので、その点においてもニードルの先端形状の適正な設計、それを得る成形充填の必要性を示した。

第6章では、第5章の結果を踏まえ、射出成形にてサブミクロンサイズ領域に充填するか否

かの判断要因がどこにあるかの知見を得るために、DLC 面への FIB（集束イオンビーム）加工を試み、面粗度及び、形状維持が良好なサブミクロンサイズの微細形状を有する射出成形金型を創製した。成形の可否に影響する表面効果の因子を定量化するための基本的な研究として濡れや摩擦に大きな影響を及ぼすと考えられる型の表面エネルギー、樹脂材料の極性を取り上げ、サブミクロンサイズの単純形状への射出成形による充填性について、型材料が成形性に及ぼす影響を4種の材料を用いて実験的に調査した結果、SKD11、WC/Co および Ni 型では、樹脂の種類によらず成形速度の速い条件ほど充填高さが大きくなり、一般的な射出成形における特性と一致したが、DLC を型材料とした場合は、成形速度、樹脂によらず充填高さに変化が見られず他と異なる特性を示した。金属系型材料の表面エネルギーと極性基を有するポリカーボネート樹脂の充填高さの間には相関が見られたことから、樹脂温度が高く粘性係数の低い成形初期に微細穴構造入口への拡張濡れが、その後の充填量に影響していると考えられた。DLC 型は表面エネルギーの極性成分が金属系型材料に比べ低い値を示すことから、樹脂材料の極性基の有無による界面張力の変化が生じにくいため、金属系型材料を用いた場合に比べ、樹脂材料により充填高さの差が小さいのはこれが原因と考えられた。樹脂温度が低く拡張濡れの影響が小さい低速度の射出条件では、微細穴構造への押出しの過程で樹脂の付着仕事の小さい DLC 型で摩擦が小さいと考えられ、結果として充填量が大きくなると考えられた。

第7章では、第6章の結果を踏まえ、充填された樹脂の表面形状を詳細に測定し、金型材料と樹脂材料との組合せによる充填時の樹脂流動状態の詳細検証や、初期の濡れ特性が金型材料によって異なることを、サブミクロンサイズの穴形状を有する金型を用いて、精鋭化した先端を射出成形により安定して形成するための検証を行った。その結果、極性基をもつ樹脂を金属型で形成する場合、熔融時の樹脂の穴壁面への濡れによる侵入後、保圧力による押出しプロセスで壁面への固着による中心部の選択的成長が生じ、精鋭化した形状が安定して得られることがわかった。その一例として、樹脂材料を PC、金型を Ni とし、 $\phi 800 \text{ nm}$  程度の穴パターンに射出速度を  $3905 \text{ mm/s}$  で射出成形した場合、先端の曲率半径は  $500 \text{ nm}$  程度に形成できることを示した。さらに、より充填が促進する材料として、PMMA を用い、Ni 型にて成形検証したところ、先端の曲率半径は  $240 \text{ nm}$  程度までに先鋭化できることを示した。

一方、極性基をもつ樹脂を超硬合金や DLC を型に用いた場合は、精鋭化する場合もみられるが、固着部の剥離による中心部の選択的成長が生じ難いため、安定した精鋭化形状を得ることができなかった。特に、WC/Co は組織に内在する欠陥やボイドに起因すると考えられる微細な窪みが表面に多数観察され、他の金属系型材料同様、熔融樹脂に対する濡れはみられるが、押出しプ

ロセス時の摩擦が小さく、先端形状が平坦化し、他の金属材料とは異なる挙動を示した。

また、極性をもたない COP 樹脂では、安定した先鋭化は得られなかった。これは型に対する接着仕事小さく壁面への固着力が小さいため、壁面での固着が生じ難く中心部の選択的成長が生じ難いためと考えられた。さらに、PC と COP で充填形状が異なる理由の一つとして、樹脂の Shear thinning 特性の相違が考えられ、壁面の摩擦が大きい場合、Shear thinning しやすい COP はどプラグ状流動が生じやすく、先端形状が平坦化すると考えられた。よって、先端径をより高精細化するためには、極性があり流動性が高い樹脂を成形体に、樹脂との相互作用が高い SKD11 や Ni を型に選べば、型に樹脂が固着して内部が伸び尖端が尖ったものが安定して形成できることがわかった。一方、超合金や DLC においては、射出速度が速い場合にのみ先端径が小さくなる場合もあるが、形状の安定性が得られないことを示した。

以上、本研究で報告した射出成形における微細形状の創製と転写性に関する研究の成果は、困難とされていた形状の製作を、コスト競争力のある製造プロセスを用いて可能にした。それにより I T ・エレクトロニクス、バイオ・ライフサイエンス、環境・エネルギーなど幅広い分野で注目されている、微細形状による新規な機能を発現する基幹部品の設計の自由度が広がり、創製された基幹部品を産業展開まで容易に導くことを可能とした。

本研究は新規市場、高機能化された製品市場の創出、関連技術の発展、国際競争力の強化に貢献するものとする。

## 研究業績

### 本論文を構成する原著論文 講演論文他

#### 印刷公表論文

- 1) Chisato Yoshimura, Yasunori Kobayashi, Hikoharu Aoki, Hiroshi Ueno, Susumu Sugiyama,  
“Development of Plastic Injection Molding Using the LIGA Process,” IEEJ Trans., Vol. 121-E, No. 5  
(2001), pp. 266-274. 【第 2 章】
- 2) Hideki Tosa, Gaku Kawaguchi, Norihiko Samoto, Shinji Furuta, Chisato Yoshimura, Hikoharu Aoki,  
Susumu Sugiyama, “Fabrication of Micro Needle Array by Optimizing Mask Pattern Using Synchrotron  
Radiation Lithography,” Papers of Technical Meeting on Micromachine and Sensor System, IEEJ, Vol.  
MSS-3, No. 1-11 (2003), pp. 11-16. 【第 4 章】
- 3) Chisato Yoshimura, Hiroyuki Ishikawa, Shinji Furuta, Hikoharu Aoki, Susumu Sugiyama,  
“Development, Strength and Functional Evaluation of Plastic Microneedle Array Fabricated by  
Injection Molding,” IEEJ Trans., Vol. 124-E, No. 10 (2004), pp. 387-392. 【第 4 章】
- 4) Chisato Yoshimura, Hideo Nakano, “High-Speed and High-Sensitive Immunochemical Detection using  
Pillar Arrays,” IEEJ Trans., Vol. 126-E, No. 8 (2006), pp. 486-491. 【第 3 章】
- 5) Chisato Yoshimura, Hiroyuki Hosokawa, Koji Shimojima, Fumihiro, Itoigawa, “Effect of Die Material  
on Moldability of Sub- $\mu\text{m}$  Structure with Injection Molding,” JSME Trans., Vol. 76-A, No. 772 (2010),  
pp. 1741-1747. 【第 6 章】
- 6) Chisato Yoshimura, Hiroyuki Hosokawa, Koji Shimojima, Fumihiro, Itoigawa, “Filling Behavior of  
Polymer Material into Sub- $\mu\text{m}$  Structure in Injection Molding Process,” IEEJ Trans., Vol. 133-E, No.  
4 (2013), pp. 105-111. 【第 7 章】

## 講演論文

- 1) Chisato Yoshimura, Yasunori Kobayashi, Hikoharu Aoki, Hiroshi Ueno, Susumu Sugiyama,  
“Development of Plastic Injection Molding Using the LIGA Process,” Technical Digest of the 17th  
Sensor Symposium 2000, pp. 407-412. 【第2章】
- 2) 吉村 千里, 古田 晋士, 杉山 進, “LIGA Processにおける精密微細成形,” 成形加工シンポジア  
Nov. 23. 24 (2004), pp. 143-144. 【第3章】 【第4章】 【第5章】
- 3) 吉村 千里, 古田 晋士, 青木 彦治, 杉山 進, “ポリ乳酸製マイクロニードルアレイの機能評  
価,” 日本薬学会年会論旨集 124-4 (2004), pp. 68 【第5章】

## 招待講演

- 1) 第44回マイクロメカトロニクス研究会（主催：（財）中部科学技術センター）2001年2月28日  
「LIGAプロセスを用いたマイクロストラクチャの作製」
- 2) 精密工学会 東海支部／2001年度支部総会 特別講演会 2001年3月16日  
「LIGAプロセスを用いたプラスチック射出成形の開発」
- 3) 第14回名古屋大学小型放射光シンポジウム「産学連携のキーツール，放射光」2004年6月4日  
「SR光を利用した微細加工」
- 4) 東海ものづくり創生協議会「第8回大学等発新素材シーズプラザ」（主催：中部経済産業局）  
2004年6月21日 「樹脂射出成形における微細精密構造体の創製技術開発」
- 5) 産総研コンソーシアム名古屋工業技術協会「高齢化社会を見据えた次世代医療関連技術研究  
会」2011年12月22日 「微細加工を利用した検査デバイス」
- 6) 東海トライボロジー研究会 第95回 2014年1月17日  
「射出成形における微細形状の創製と転写性に及ぼす表面の影響」

## その他

経済産業省イノベーション創出研究開発事業 「高速高感度免疫化学検査システムの開発」

2008～2009 プロジェクトマネージャー

## 謝辞

本論文、研究を遂行するにあたり懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を賜りました名古屋工業大学機能工学専攻 糸魚川文広准教授に心より感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、審査員としてご指導頂きました名古屋工業大学 機能工学専攻 中村隆教授、化学的知見からご指導頂きました同、物質工学専攻 中西英二教授には感謝の意を表します。

名古屋大学大学院生命農学研究科 中野秀雄教授には生化学の基礎からご教授を賜り、臨床検査への展開に関する経産省の研究開発事業（地域コンソ、イノベ）の遂行にあたり、ご指導の際多くの貴重なご意見を頂戴し、長年に亘って大変お世話になりました。

微細構造体の創製、計測技術に関しては、立命館大学 杉山進 元教授、産総研中部センターサステナブルマテリアル研究部門 下島康嗣博士、細川裕之博士のご教授、ご支援を賜り、弊社（ブラザー工業㈱）石川博幸博士、黄木武氏には、研究をまとめるにあたり幾度となくご協力を頂きました。

医療への製品展開に関する研究においては、株式会社三和化学研究所 古田晋士氏、医学生物学研究所 小島和夫氏、名古屋大学環境医学研究所 錫村明生教授、水野哲也准教授、名古屋大学情報連携基盤センター 石井克哉教授、産総研中部センター 加藤且也博士、中科学技術センター 高須容功氏、長瀬友美博士には、大変多くのご支援を賜りました。皆様には心より感謝致します。

業務との両立の中での博士号の取得は、長い道のりとなりましたが、取得の機会を与えて頂きました弊社専務執行役員 石川茂樹氏、元執行役員 都築良彦氏、執行役員 服部親将氏、青木彦治氏には、折に触れ温かい励ましのお言葉をかけて頂き、目標を達成することが出来ました。心より感謝致します。

開発メンバーの伴野貴昭さん、服部千恵さんには業務の合間に本論文の編集を快く手伝って頂きました。村上幸子さん、大鹿由美子さん、常務執行役員 松本勇美夫氏、メカシステム第1開発部長 木下尚久氏、大利人美氏、他、私を支えて下さった全ての方々に感謝の意を表し、皆さまに少しでも恩返しができるよう今後も努力して参りたいと思います。

最後に、これまで激励し続けてくれた両親、異国から完成を喜んでくれた夫 学に感謝を捧げます。