

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420031

研究課題名(和文) ナノファイバインプリントによるナノ粒子添加フィルムのマイクロ構造化と機能特性評価

研究課題名(英文) Evaluation on Microstructural Forming and Functional Properties of Polymer Film with Nano-particle by Nano-fiber Imprinting

研究代表者

西籾 和明 (NISHIYABU, Kazuaki)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：30208235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、PMMA樹脂に有機分散させたシングルナノ粒子溶液を用いて、Si型上にエレクトロスピンニングナノファイバを製膜し、ナノファイバ特有のマイクロフィブリル構造の発現による微細転写を行い、インプリント後の加熱によりシングルマイクロ構造を有する高機能フィルムの作製について探求した。紡糸液の調製条件がマイクロ構造体への転写性に及ぼす影響を調査し、紡糸液の樹脂配合割合と粘度がナノファイバの形成とマイクロ構造体への転写性に影響を及ぼすことを明らかにした。また、ナノ粒子の添加によって紡糸液の粘度が変化し、ナノ粒子を添加したマイクロ構造フィルムの作製が困難になると結論付けた。

研究成果の概要(英文)：This study aims to investigate the fabrication method of high functional polymer film with single-digit microstructures by electro-spinning nano-fiber imprinting method which PMMA polymer solution added single nano-particle is electrically span on Si form and melted by heating. The advantages of this novel process author developed are possible high precise transcription of micro-structures by micro-fibril of nano-fiber. From the experimental results, the effect of preparation conditions of spinning solution on the shape transcription of microstructures was investigated. The relationship between viscosity of spinning solution and polymer concentration, and an effect on the diameter of nano-fiber was clarified. It was concluded that the the viscosity of spinning solution was increased, and thus reduced the shape transcription of microstructure was by adding nano-particle.

研究分野：工学

キーワード：マイクロ構造体 エレクトロスピンニングナノファイバ ナノ粒子 インプリント PMMA樹脂 酸化鉄  
転写性

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属およびセラミックス等の粉末射出成形 (Powder injection molding, PIM) は、射出成形と粉末焼結を組み合わせた複合の製造技術であり、複雑な形状の小型精密部品の量産に優れている。PIM の材料およびプロセス上の特徴は、大量の有機バインダを使用し、粉末に流動性を付与し、射出成形による保形後に脱脂によりそれらを除去する『高度なポリマー活用技術』にある。そこで、研究代表者らはこれまで PIM 独特のポリマー活用技術と精密樹脂加工により、金属粉末射出成形 (Metal injection molding, MIM) のマイクロ化に関する研究を行ってきた。

(2) MIM の製品や構造のサイズがマイクロスケールに近づくほど、金型製造技術が高度化するだけでなく、金型への高転写性や、それを実現させるための微粉末の使用による粘度増加、成形品の離型性およびハンドリング性の低下など、マイクロ金属粉末射出成形 ( $\mu$ -MIM) の高精度・高集積化の実現には様々な課題がある。そこで、研究代表者らは 2002 年に樹脂型を用いて MIM 原料を射出成形し、脱脂工程で樹脂型を除去するマイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (Sacrificial Plastic Mold Insert MIM,  $\mu$ -SPiMIM) 法を提案した (図 1(a))。

(3) さらに  $\mu$ -MIM の高集積化を実現するため、2006 年に LIGA (独語の略称: Lithographie: リソグラフィ, Galvanoformung: 電鍍, Abformung: 成形) により作製した精密樹脂成形品を MIM の型に用い、脱脂・焼結を経てマイクロ構造体を得る LIGA/マイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (LIGA/ $\mu$ -SPiMIM) 法を開発した。これにより、MEMS に代表される半導体プロセスでは製造不可能な材質 (高耐食性ステンレス鋼 SUS316L) で、幅  $50\mu\text{m}$ 、高さ  $200\mu\text{m}$  (アスペクト比=4) のマイクロ柱状構造体 (図 1(b)) の量産化技術を世界で初めて確立した。

(4) その後、平成 20~22 年度の科学研究費補助金 (基盤研究(C)一般) の課題 No.20560094 において、ナノインプリント (NIL) 犠牲樹脂型インサート粉末射出成形 (NIL/ $\mu$ -SPiMIM) 法を提案し、その製造法をナノ銅粉末 (平均粒径  $D_{50}=700\text{nm}$ ) に適用し、2008 年に幅  $5\mu\text{m}$ 、高さ  $10\mu\text{m}$  (アスペクト比=2) のラインアンドスペース(L/S)のマイクロ構造体 (図 1(c)) の作製に成功した。

(5) さらに、平成 23~25 年度の科学研究費 (基盤研究(C)一般) の課題 No.23560107 において、ES ナノファイバインプリント (NFI) 樹脂型の製造法を提案し、その NFI 樹脂型にマイクロおよびサブミクロン粉末をコンタクト印刷する新たな製造法 (NFI/ $\mu$ -SPiPP) を開発し、

2012 年に幅  $1\mu\text{m}$ 、高さ  $10\mu\text{m}$  (アスペクト比=10) の様々な形態のマイクロ構造体 (図 1(d)) の作製にも成功した。

(6) 上述した研究代表者らが開発した様々な方法により作製した樹脂型を用いたマイクロ構造体の製造法は、国内外において前例の無い極めて微細な構造体を製造できる先進的な技術であることは認知された。しかし、幅  $1\mu\text{m}$ 、高さ  $10\mu\text{m}$  以上 (アスペクト比=10 以上) のマイクロ構造体を安定して得る方法やそのメカニズム、さらに樹脂型それ自体の機能特性の活用が不十分であり、基礎に立ち返って探求する必要があった。

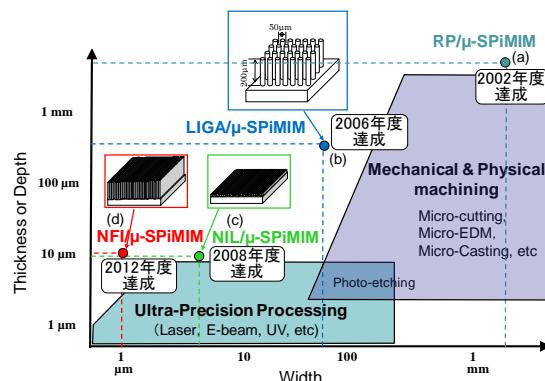


図 1 これまでの MIM のマイクロ化の実績

2. 研究の目的

(1) 本研究では、単に構造体のサイズのみを微細化する製造法の探究ではなく、ES ナノファイバインプリント (ES-NFI) 樹脂フィルムのマイクロ構造体への転写性に影響を及ぼす因子を明らかにすることにした。

(2) また、ES-NFI 法による樹脂フィルムの製造法の最大の特長であると思われる、樹脂中のナノ粒子の均質分散性の効果、またはナノ粒子特有の比表面積の増大によるナノファイバの形成やマイクロ構造体への転写性への弊害を検証する。

(3) さらに、ES-NFI 法による樹脂フィルムのマイクロ構造体への高転写性およびナノ粒子の均質分散性の 2 つの利点を有効活用する高機能な樹脂フィルムの製造の可能性の可否を見極めることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 代表研究者がすでに提案した ES ナノファイバインプリントを用いたマイクロ犠牲樹脂型インサート粉末印刷 (NFI/ $\mu$ -SPiPP) の工程を図 2 に示す。本手法は 3 段階の工程から構成される。第 1 工程は ES 法によりナノファイバシートを Si 型に製膜する工程である。紡糸液の調製と紡糸条件が重要な影響因子であるため、本研究では特に紡糸液の樹脂配合割合を種々変化させ、ナノファイバの形

態や直径、さらに Si 型への樹脂の転写性に及ぼす影響を調査した。

(2) 第 2 工程は、第 1 工程で Si 型に製膜した ES ナノファイバシートを Si 型から離型するが、ナノファイバの状態では取り外すことは不可であることが先行研究で判明したため、加熱によりナノファイバを熔融させて Si 型に転写させた後で離型し、マイクロ構造を有する樹脂フィルムを得る。しかし、そのフィルムは薄膜であるため、Si 型から離型することは容易ではない。そのため、図 3 に示すように他の樹脂フィルムを貼付けて補強するか、または平成 23~25 年度の科学研究費（基盤研究(C)一般）の課題 No.23560107 において適用したように紡糸液を直接製膜して補強することにより、樹脂型が得られる。しかし、透明性の高い薄い樹脂フィルムを得ることは適さないため、本研究では図 4 に示すように、ナノファイバシートだけを多層に製膜し、加熱・冷却およびナノファイバの製膜を所定回数繰り返すことにした。

(3) 第 3 工程は、第 2 工程で得られた樹脂フィルムにナノ粒子をコンタクト印刷し、脱脂・焼結工程を経て高アスペクト比のマイクロ構造体を得るが、これは本研究での対象外とした。その理由は、本研究課題はマイクロ構造を有する樹脂フィルムを、ES ナノファイバを経由したインプリント法により得る際のナノファイバ特有のマイクロフィブリル構造から発現し得るナノインプリント時の転写性のメカニズムを調査することを主目的としているためである。そのため、犠牲樹脂型のような消失を目的にしておらず、透明な樹脂フィルムを得ることに着目した。

(4) 本研究では、1mass% のシングルナノ粒子を PMMA 樹脂中に有機分散させた溶液を用いて、ナノ粒子と溶媒の調製を行い、その配合割合がナノファイバおよび、そのインプリント後の樹脂フィルムへのナノ粒子の分散または形態、さらにマイクロ構造体の形成に及ぼす影響を調査することにした。

(5) 紡糸溶液は、PMMA 樹脂を所定の配合比率の DMF と  $\text{CHCl}_3$  で溶解して、一定時間混合して調製した。その際、紡糸液が所定の樹脂配合割合になるように、溶媒の揮発を抑制するように調製した。樹脂濃度は 20~25mass% まで広範に変化させて、その影響を調査した。その紡糸溶液を ES ナノファイバ装置のシリンジに注入し、所定時間電場を与えて紡糸し、Si 型の表面にナノファイバを製膜した。これを 150~160°C に加熱し、室温まで冷却した。その後、ナノファイバを再製膜し、同様に加熱・冷却を所定の回数繰り返し、樹脂シートを Si 型から外し、レーザー顕微鏡により断面形状の計測により、転写性の評価を行った。

### 本研究の対象した工程

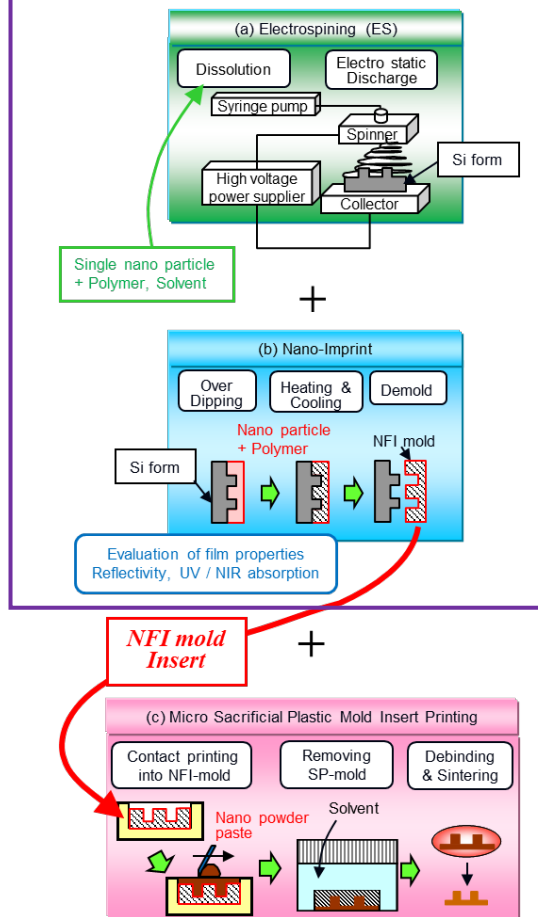


図 2 ナノファイバインプリントを用いたマイクロ犠牲樹脂型インサート粉末印刷工程

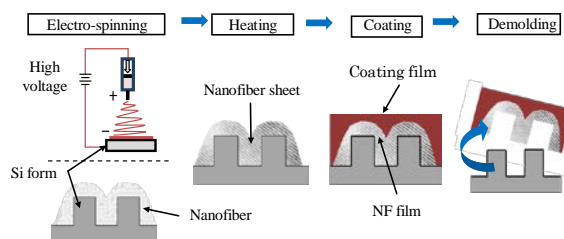


図 3 ES 法による NFI 樹脂型の製造法 (平成 25 年度以前の提案手法)

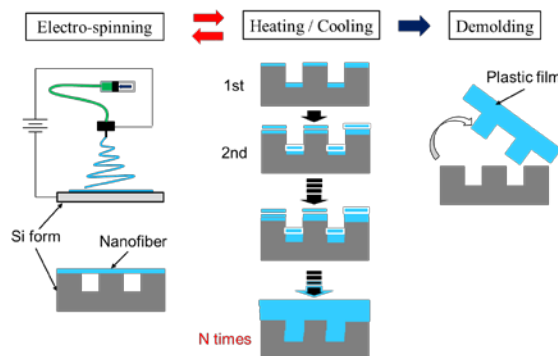


図 4 ES 法による NFI 樹脂フィルムの製造法 (本研究で改良した提案手法)

#### 4. 研究成果

(1) 樹脂濃度を種々変化させて調製した紡糸溶液の粘度および、その紡糸溶液を用いて作製したナノファイバ径を図 5、および図 6 に示す。本結果より、紡糸溶液の粘度は樹脂濃度の増大により指数関数的に増大する傾向にあり、その結果としてナノファイバ径は線形に増大する傾向を示すことが分かった。これは、1mass%の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> シングルナノ粒子の添加の有無によらず、同様の傾向を示した。しかし、ナノ粒子を添加した場合は添加しない場合の紡糸溶液の粘度よりも、紡糸溶液の粘度は約 40% 増大したにもかかわらず、ナノファイバ径は大きく増大せず、樹脂濃度が増加し、紡糸溶液の粘度が増大しても比較的小径であることが判明した。

図 7 の SEM 像から、(a) ナノ粒子を添加しない紡糸溶液の場合、樹脂濃度が低い 20~21mass% ではナノファイバは小径であるが、10 $\mu$ m 程度の大きいビーズが多数発生することが分かった。これは Si 型への転写性を低下させるため不適切と考えられる。一方、(b) ナノ粒子を添加した紡糸溶液の場合、樹脂濃度が変化しても小径のままであり、またビーズは全く発生しないことが分かった。

上述の結果からは、ナノ粒子の添加により、ビーズの無い小径のナノファイバの作製が可能であり、そのナノファイバを経由して Si 型の微細な凹凸部へ転写させることに適しているかのように示唆された。

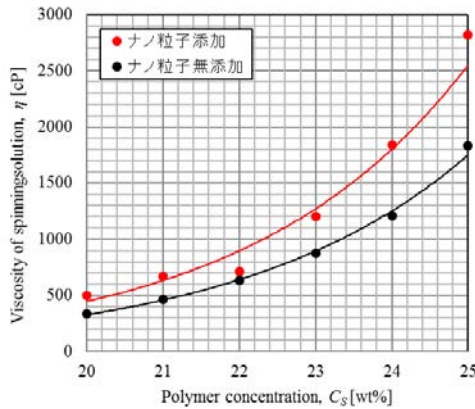


図 5 樹脂濃度と紡糸溶液の粘度の関係

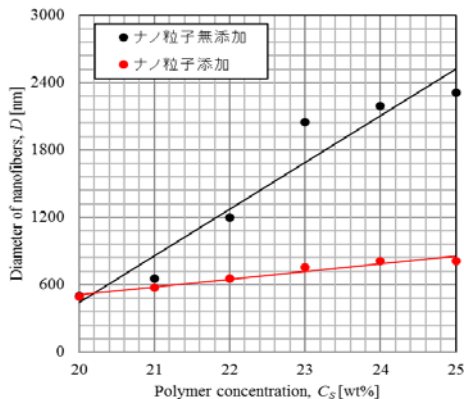


図 6 樹脂濃度とナノファイバ径の関係

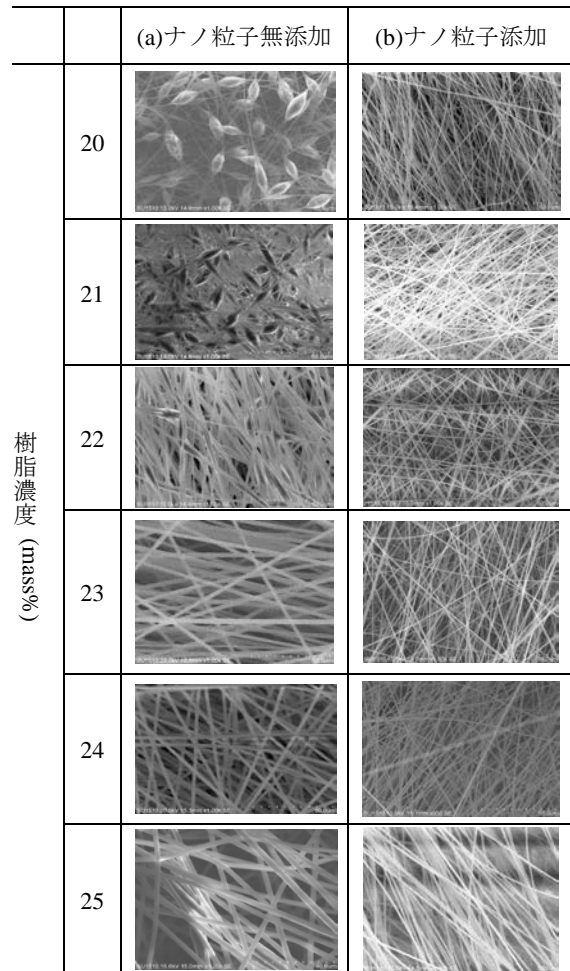


図 7 ES ナノファイバの SEM 像

(2) 高さ  $h=10\mu\text{m}$  一定で、幅  $w=1\sim 50\mu\text{m}$  まで異なるアスペクト比のマイクロ構造体を有する Si 型を用いて作製した ES-NFI 樹脂フィルムの SEM 像を図 8 に示す。この結果は、L/S 横パターンでの Si 型の場合である。SEM 像からは、どの幅の Si 型に対しても L/S パターンが形成されているように見受けられるが、部分的にボイドや欠損が見られる。特に、ナノ粒子が添加されていない場合の方がその影響は大きい様相を示した。これは、ナノファイバが大径であるため、マイクロ構造体の凹部への浸入が困難であり、ボイドが生じたためであると思われるが、これは改善可能と思われる。一方、ナノ粒子を添加した場合は、全体的に平滑であり、L/S パターンが明瞭に表出しておらず、転写性が低いことが分かる。

L/S 横パターンで  $w=5\mu\text{m}$  の Si 型を用いて作製した樹脂フィルムの断面形状を図 9 に示す。ナノ粒子を添加していない場合は Si 型への転写性が上端を除けば比較的良好であるが、ナノ粒子を添加した場合は Si 型へ転写性が大きく低下することが分かった。この原因は、(1) で得られた予想と反しており、ナノ粒子がエレクトロスピンニング時に何らかの作用が生じたか、マイクロ構造体の極小な凹部へのナノファイバまたは熔融した樹脂の浸入を阻害したためであると推察される。

ナノ粒子を添加した場合は Si 型表面の樹脂の濡れ性やガス抜けの向上などにより、転写性を改善できる見込みは低いと思われる、ナノ粒子の配合割合の低減や凝集の抑制、さらに使用する樹脂および溶媒の種類を変更することなどの検討が必要である。

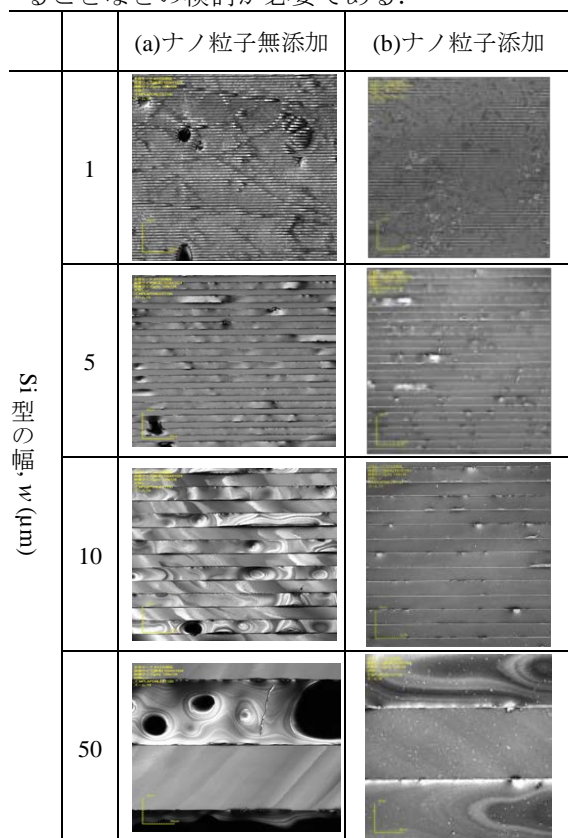
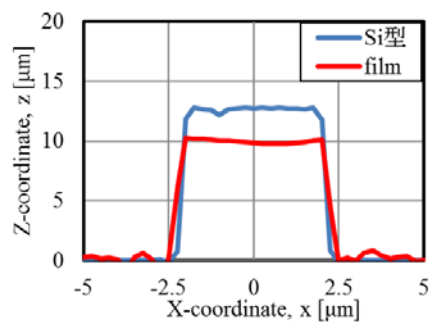
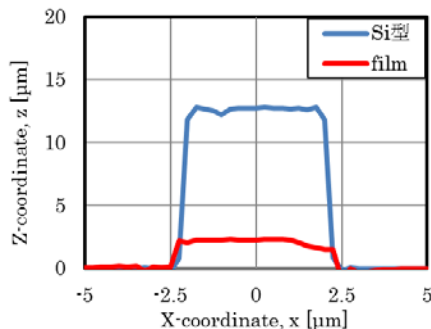


図 8 ES-NFI 樹脂シートの SEM 像 (L/S 横パターン)



(a)ナノ粒子無添加の場合



(b)ナノ粒子添加の場合

図 9 Si 型と ES-NFI 樹脂シートの断面形状 (L/S 横パターン,  $w=5\mu\text{m}$ )

(3) ナノ粒子の添加によりナノファイバの小径化に寄与し、微細な構造体への転写性に優れると思われたが、本実験結果からナノファイバのサイズ効果以外の別の要因で転写性に影響を及ぼすことが分かった。しかし、その要因を現時点で特定することができないため、より詳細な調査が必要である。

また、ES-NFI 法による樹脂フィルム中のナノ粒子の均質分散性を評価することは観察の分解能が低く不十分であったが、SEM 像からは特にナノ粒子の凝集体やファイバ表面の荒れなどは見られず、良好に均質分散していると思われる。しかし、ナノ粒子特有の比表面積の増大により、マイクロ構造体への転写性を低下させた可能性もある。

さらに、ES-NFI 法による樹脂フィルムのマイクロ構造体への高転写性を低下させずに、均質分散させたナノ粒子の添加効果を有効活用する高機能な樹脂フィルムの製造は現時点では困難であると結論づけられる。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 西藪和明, 川上慈朗, エレクトロスピンングナノファイバによるマイクロインプリント樹脂型の複製, 日本機械学会論文集, 査読有, Vol.81, No.824, 2015, p.14-00571
- ② 西藪和明, 川上慈朗, ES ナノファイバインプリント犠牲樹脂型ナノ粉末印刷によるマイクロ構造体の作製, 日本機械学会論文集, 査読有, Vol.81, No.829, 2015, p.14-00604
- ③ 西藪和明, 桜井晋也, 田中茂雄, Low volume and prototype MIM components using green machining and sinter joining, Powder Injection Molding International, Vol.9, No.1, 2015, pp.61-65

[学会発表] (計 3 件)

- ① 桜井晋也, 西藪和明, 田中茂雄, グリーンマシニングと焼結接合により製造した金属粉末射出成形品の形状評価, 精密工学会関西支部, 2014 年度関西地方定期学術講演会, 2014
- ② 桜井晋也, 西藪和明, 田中茂雄, Dimensional Change of Complex Shape MIM Parts Fabricated by Green Machining and Sintered Joining, EURO POWDER METALLURGY Congress & Exhibition (EuroPM2014), 2014
- ③ 桜井晋也, 西藪和明, 田中茂雄, グリーンマシニングと焼結接合による複雑形状 MIM 部品の寸法変化, 日本機械学会, 2014 年度年次大会, 2014

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

西藪 和明 (NISHIYABU, Kazuaki)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号: 30208235