

微細構造樹脂製品の開発

材料技術課 大永 崇
企画管理部 P J 推進担当 氷見 清和

1. 緒言

樹脂製品を高付加価値化するために、様々な方向への研究開発が進んでいる。それらの中でも”微細構造形成”は、いろいろな分野で開発された次世代技術などを実現し、汎用化していくうえでも不可欠であり、活発に研究されている。マイクロマシン、 μ TAS、オプティカルデバイス、センサーなどにおいてポリマーの機能性や成形性などのメリットを利用することが進められており、その成果は医療器具、光学機器、分析機器、合成装置、細胞培養器具などの広い製品に応用されることが予想される。

ポリマーの微細構造形成の研究においては、様々な方法が提案されている。自己組織化のような熱力学的な変化に伴う構造形成過程を利用した方法は、ミクロドメイン構造に見られるようなポリマーコイルサイズの微細な構造制御が可能である。しかし、規則構造を長距離に渡って維持することが困難なため、現状ではマクロな部品等を簡単に作製することはできない。

一方、機械的に構造を形成する方法としては、レーザー加工、ホットエンボス、射出成形、エッチング、切削、リソグラフィ、光造形など、様々な方法が既に利用されている。しかし、これら方法の中にはプロセス速度や設備コストなどのため、現実的には適用が狭い範囲に限定されるものも多い。これまでに我々は県内企業と協力し、このような方法の中から極めて実用性が高いと考えられる射出成形を用い、微細構造形成の検討を行ってきた。その結果、 $1\mu\text{m}$ 以下の構造形成を可能とし、種々のマイクロ流路チップ等を開発した (http://www.richell.co.jp/static_cojp/micro01.html参照)。またこの開発からは、射出成形を用いる場合の課題も明確になっており、中でも精度、素材についてはさらに基礎的な検討を要すると考えている。

このような検討を踏まえ、本研究ではより良い微細構造製品の開発のために、他の成形法を検討した。光反応を用いる方法は、生産性や設備コストからは、射出成形と同等な実用性があると考え、ここでは光硬化樹脂を用いた光硬化プロセスによる方法を検討した。検討においては技術のキーポイントとなると思われる、光硬化性樹脂素材を中心に検討した。

2. 材料設計概念

微細構造を表面に有するスタンパーのような成型型と光硬化性樹脂とを用いた成形の検討は、既に数多くなされている。このような成形においては、硬化前の樹脂粘度が低いために、熔融樹脂を用いる成形では困難な微細構造先端への樹脂充填は、容易である。また構造形成後の冷却プロセスがなく、熱収縮や結晶化による体積変化がないために、変形も発生しにくい。問題の多くは離型に存在し、型と成形体との密着により、離型時に成形体の微細構造が変形したり、破壊したり、型が破損したりすることが問題となっている。

このような問題に対しては、成形体の使用において大荷重がかからない場合、成形体素材をエラスティックにすることが有効と考えられる。また密着性を下げるためには、素材の粘接着性を低減することが必要であろう。このような材料を得るために本検討では、モノマー/架橋剤/収縮防止剤からなる柔軟な光硬化性樹脂組成物の開発を目指した。ここで、モノマーは成形体のマトリクスを形成するので、重合した時のガラス転移温度が低いものを選択した。架橋剤はモノマー重合時に架橋を形成し、成形体をエラスティックにすると共に、粘接着低減の目的で加えた。また収縮防止剤は、重合や架橋形成による体積収縮を抑え形状の精度を高めるために加えた。

3. 実験と結果

シリコンウエハをエッチングした種々の構造を有する型を用いて、上記光硬化性樹脂組成物により微

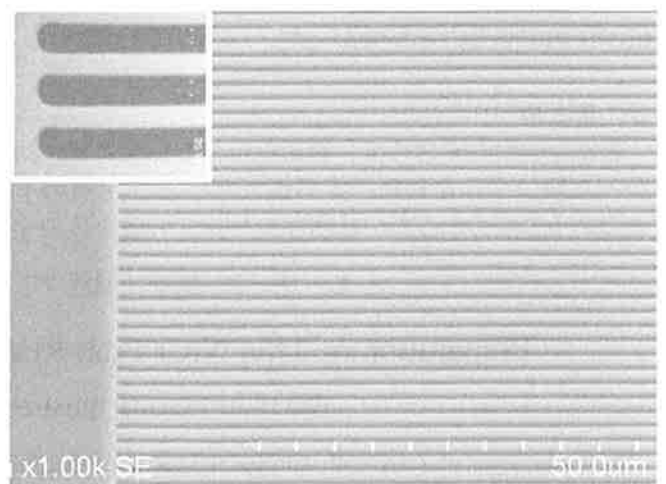


図1 SEM 観察：微細構造成形体
(ライン/スペース $\sim 1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$ 、深さ $3\mu\text{m}$)

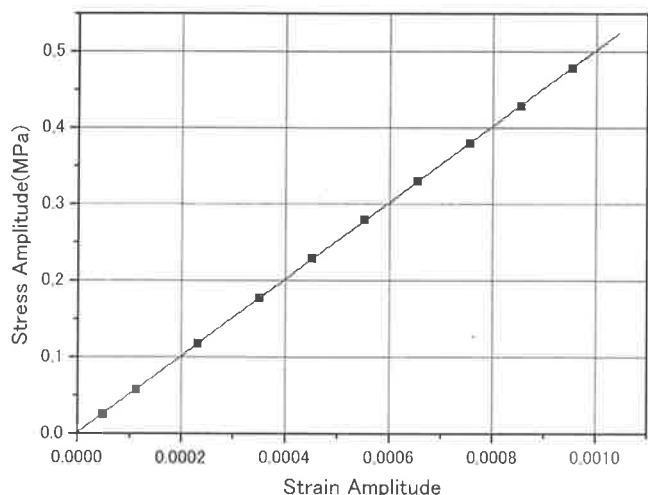


図2 光硬化性樹脂の力学特性

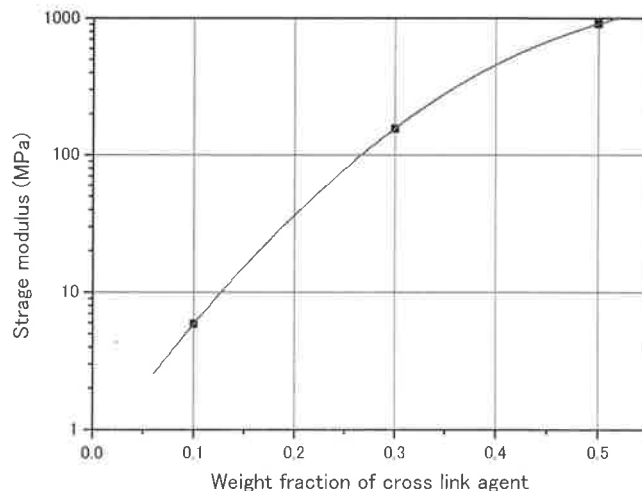


図3 架橋剤量と貯蔵弾性率

細構造体を作製した。一例のSEM写真を図1に示す。図1などから、この樹脂によればシャープなエッジを持った $1\mu\text{m}$ 程度の構造が容易に作製できることを確認した。

樹脂の柔軟性を評価するために歪振幅を変えて動的粘弾性測定を行い、樹脂の貯蔵弾性率 (E') を得た (図2参照)。図1の成形体を使用した樹脂では、 $E' \sim 500\text{MPa}$ であった。他の配合の樹脂を用意し、架橋剤量 (モノマーと架橋剤の合計に対する架橋剤の割合、収縮防止剤量は一定) に対する E' の変化を検討した結果を図3に示す。

架橋剤が少ない場合は非常に柔らかい成形体を得られ、現在、PDMSで作製されているマイクロ流路チップなどに使用できそうな材料であることが分かった。ただし、極端に柔軟にするために架橋剤量を減らしすぎると、成形体の粘着性が高くなり、成形時の離型が困難になることが分かった。

一方、架橋剤を多くすると、成形体の粘着性が低下して型との密着はなくなるものの、過剰な場合は成形体が硬くなりすぎて、離型時に成形体の微細構

造が変形・破壊することが分かった。

本検討の樹脂においては、架橋剤以外にもモノマーや収縮防止剤が樹脂物性や成形性に影響するので、それらの種類や配合に関する検討も行った。その結果、図1のような良好な成形品が得られる光硬化性樹脂組成物を、幾つかのモノマーを用いて開発することができた。

4. まとめ

以上の検討などから、この光硬化性樹脂を用いれば、シリコンのような脆い型を使用しても、微細構造を精度よく形成させることが可能となった。応用例として、細胞チップとしての利用が可能マイクロウェルアレイチップの成形を試みたところ、問題なく提供できることを確認した。また共重合モノマーを選択することにより、親水性や接着性などを付与したり、官能基を導入したりすることができるので、様々な機能性マイクロチップの開発が可能となった。今後は具体的アプリケーションに踏み込んだ検討を行い、マイクロチップ製品開発を進める。

キーワード： 微細構造、光硬化性樹脂、シリコン、架橋、粘着、弾性率

Development of Polymer Products with Microstructures on Surface

Takashi OHNAGA, Kiyokazu HIMI

Novel UV-curing resins were developed for replication of microstructures to produce small chips, which can be used for μTAS , bioassay and so on. In general, it is easy to make fine structures on a scale of $1\mu\text{m}$ by the processes such as laser abrasion and dry etching, but the resulting products are too expensive to be applied to common uses. Replication of the product can reduce the cost, therefore we studied fast replication processes of it by using resins. We employed a UV-curing process which completed in less than a few seconds, but most of commercial UV-curing resins were not suitable for the replication. The resins developed here has elasticity and no adhesiveness to the mold, and can easily replicate the microstructures as shown in figure 1.