

ナノインプリント法を用いた 刺激応答性ポリマーの微細加工技術の開発

電子技術課 横山義之 高田耕児

1. 緒言

熱ナノインプリント法は、微細な凹凸パターンを形成したモールド（金型）を、加熱によって軟らかくした樹脂に押し当て、微細パターンを直接転写する成形技術である。比較的安価な装置でナノスケールの成形が行える次世代の加工技術として注目されている。

アクリル樹脂やポリスチレン、ポリ乳酸等の汎用的な樹脂に対して、精密射出成型では困難なナノレベルの微細形状を、熱ナノインプリント法により与えることができれば、反射防止フィルムや構造色を利用した彩色、微小レンズアレイ等の高付加価値な製品開発が可能になる。

また、外部刺激によって膨張⇔収縮する刺激応答性ポリマーに対して、ナノレベルの微細形状を与えることができれば、ナノスケールでの動作が可能なアクチュエーターとして利用することができる。これまで掴めなかったナノ粒子の捕捉や、ナノ流路チップにおける流体制御など、新しいナノデバイスの構築が期待される。

本研究では、初めに、汎用樹脂に対する転写技術の検討を行った。次に、得られた知見を利用して、熱ナノインプリント法によって微細加工できる温度応答性ポリマーを合成し、ナノアクチュエーターへの応用を検討した。

2. 実験方法

2.1 使用した汎用樹脂

ポリ乳酸、ポリスチレン、アクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート）は、市販のプレート状（厚み 500 μ m）のものを用いた。ガラス転移温度（ T_g ）を、熱分析装置（SII, DSC7020）を用いて測定した結果、ポリ乳酸:62.3 $^{\circ}$ C、ポリスチレン:79.9 $^{\circ}$ C、アクリル樹脂:109.2 $^{\circ}$ Cであった。

2.2 使用した刺激応答性ポリマー

温度によって体積を変化させる温度応答性ポリマー Poly(*N*-isopropylacrylamide)の化学構造を、熱ナノインプリント法で微細加工できるように有機合成により改良した (T_g : 99.6 $^{\circ}$ C)。得られたポリマーをアルコール系溶剤に溶解し、ガラス基板にスピンコートすることで薄膜（厚み 10 μ m）を作製し、熱ナノインプリント実験に用いた。

2.3 熱ナノインプリントプロセス

微細形状の転写は、熱ナノインプリント装置（Itrix, NanoimPro Type105）を用いて行った（図1）。初めに、 T_g より約 20 $^{\circ}$ C 高い温度まで樹脂を加熱し、軟化させた。次に、微細な凹凸パターンを有するシリコン製モールドを 5 MPa の圧力で 60 秒間押し込んだ。モールドは、事前にフッ素系高分子離型剤（ダイキン化成：Optool HD-1101Z）で表面処理を行った。温度応答性ポリマーへの転写の場合は、さらに高温（200 $^{\circ}$ C）に上げ、膜内での熱架橋反応を進行させた。最後に、 T_g より約 20 $^{\circ}$ C 低い温度まで樹脂を冷却し、モールドを引き抜いた。

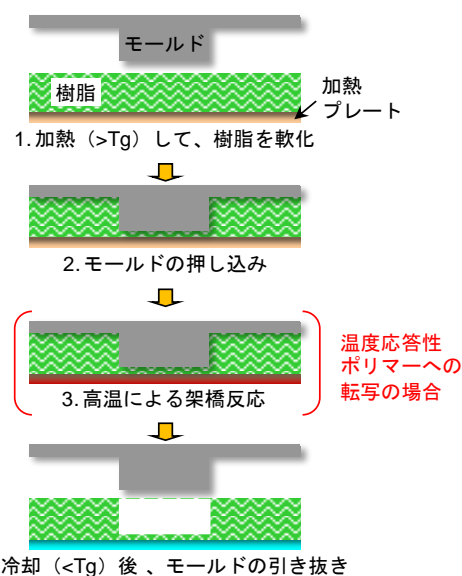


図1 熱ナノインプリント法を用いた微細形状の転写プロセス

3. 結果と考察

3.1 汎用樹脂への転写

図2に、熱ナノインプリント法を用いて微細形状を転写した汎用樹脂（ポリ乳酸、ポリスチレン、アクリル樹脂）の電子顕微鏡（SEM）写真を示す。可視光の波長とほぼ同じスケールの 500nm の微細なパターン（円柱、ホール、ライン）が良好に転写されていることが確認できた。その結果、光の干渉作用による鮮やかな虹色の構造色を樹脂に与えることができた（図3）。

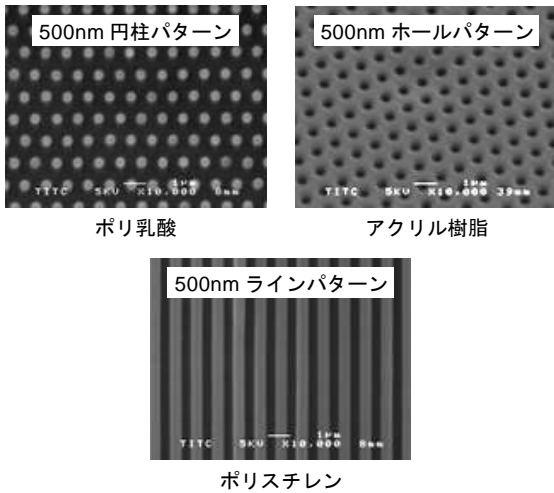


図2 熱ナノインプリント法によって転写された微細形状のSEM写真

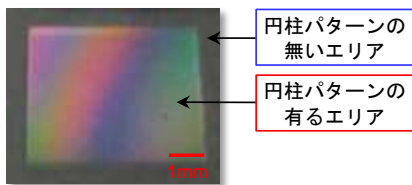


図3 微細構造による構造色の発現 (500nm 円柱パターンを有するポリ乳酸)

3.2 刺激応答性ポリマーへの転写

温度応答性ポリマーに対して、微細パターンの転写を行った結果、50nm～50μmの微細パターンを与えることができた。この温度応答性ポリマーは、イオン液体の存在下、低温（室温）では収縮し、高温（60℃以上）では周囲のイオン液体を取り込んで大きく膨潤する¹⁾。また、イオン液体は、真空中で揮発せず、SEM観察時のチャージアップを回避することができる²⁾。そこで、形成した微細パターンにイオン液体を含浸させ、SEMで観察しながら、電

子線スポット照射による局所加熱を利用して、特定箇所の体積変化を試みた（図4）。その結果、狙った箇所を可逆的に何度も膨張⇔収縮させることができた。

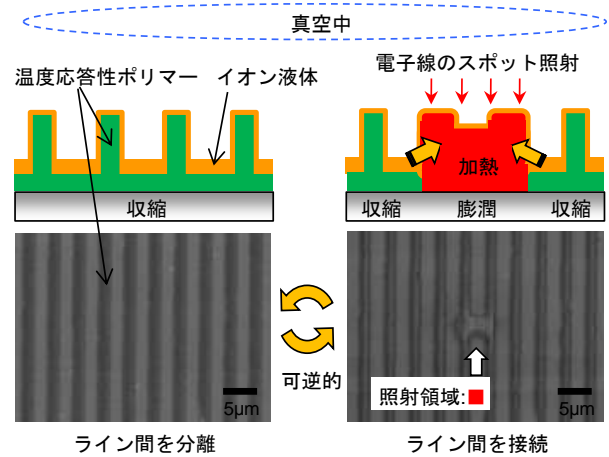


図4 電子線スポット照射による局所加熱を利用した微細パターン（1μmライン）の可逆的な変形の様子

4. 結論

汎用樹脂に対して、可視光の波長スケールの微細パターンを転写することができた。また、熱ナノインプリント法で微細加工できる温度応答性ポリマーを合成し、微細パターンを転写することができた。さらに、狙った箇所の微細パターンを可逆的に変形させることができた。

「参考文献」

- 1) T. Ueki and M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **35** (2006) 964-965.
- 2) S. Arimoto et al., *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 6228-6234.

「謝辞」

本研究推進にあたり数多くご指導を頂いた横浜国立大学渡邊教授に深く感謝致します。

キーワード：ナノインプリント、刺激応答性ポリマー、微細加工、ナノアクチュエーター

Development of Micro-fabrication Technology of Stimulus-responsive Polymer Using Nanoimprint Method

Electronic engineering Section, Yoshiyuki YOKOYAMA and Koji TAKATA

Thermal nanoimprinting is a fabrication technique whereby a mold with fine convex and concave patterns is pressed against a polymer film softened by heating in order to transfer the micropattern directly. This technique is now being investigated as a next-generation micro-fabrication technique that can form nano- to micro-scale patterns with relatively inexpensive equipment. In this study, we examined the transfer of nano- and micro-scale patterns onto general polymers (PMMA, PS and PLA) by thermal nanoimprinting. Moreover, we prepared a thermally cross-linkable stimulus-responsive polymer that could be nano- and micro-patterned by thermal nanoimprinting. The micro-patterns could be reversibly deformed through the swelling and shrinking of stimulus-responsive polymer with temperature change.