

# ガス透過型材による抗菌性銀ペースト成形法

富山県立大学 工学部医薬品工学科 竹井 敏

## 1. はじめに

インプリントリソグラフィは微細加工技術の一種である。モールドを被転写材料に圧着させ、それを硬化させることでモールド表面上のパターンを被転写材料に転写することができる。簡便なプロセスで解像度の高い微細加工ができることから、次世代の微細加工技術として注目されている。

しかしながら、インプリントリソグラフィにおける課題として泡欠陥が挙げられる。モールド圧着において巻き込む空気および被転写材料から発生するガスがモールド-被転写材料間に堆積し、充填が妨げられることで、転写欠陥となる。我々は、モールドにセルロース由来の材料を用いることでガス透過性をモールドに付与し、充填不良を引き起こすガスをモールドを通して排出することで、転写欠陥を低減させることに成功した。

現在ではモールドのガス透過性を利用し、揮発性溶媒を積極的に添加した材料へのインプリントリソグラフィが行われている。揮発性溶媒を添加することで被転写材料の粘性を下げることができ、インプリントに必要な充填性の付与や流動性の増大が可能になる。これにより、流動性に乏しい被転写材料に対してもインプリントが可能になる、または転写面積を拡大できるといったメリットがある。

反面、揮発した溶媒による泡欠陥が発生するリスクもあるが、ガス透過性モールドを用いることで泡欠陥対策は可能であることから、ガス透過性モールドはインプリントにおける被転写材料の種類拡大および転写面積の拡大を可能にすると期待されている。

本研究ではセルロース誘導体に反応性モノマーを化学修飾させた熱硬化性セルロース誘導体を3種類作成し、ガス透過性型材として使用した。準備したガス透過性型材を使用して銀ナノペーストを用いたインプリントリソグラフィを行い、転写性の比較を行った。最適な抗菌性銀ペースト成形法を見出す。

## 2. 目的

銀ナノ粒子を含有する抗菌性プラスチック用ガス透過型材の耐久性を実現するため、転写回数が多いほど好ましい。微細パターンを抗菌性プラスチック成形用ガス透過型材による被転写材の転写回数を500回以上へ増加させるべく材料設計と成形プロセス条件を最適化する。

## 3. 実用的な価値、実用化の見込など

本研究支援により富山での産学官連携が実現・加速し、「くすりの富山」を支える地域の抗菌性プラスチック容器・デバイス産業にとって地域活性化の点で重要かつ初期投資が低減できる安価な次世代最先端ナノ加工技術を公開できた。(下図参照、竹井 敏、「薬剤使わず抗菌プラスチック」、北日本新聞 第1面、令和元年6月24日)。

独創性のあるそれぞれの技術を発展させ、ガス透過性多孔質モールドを特徴とする超微細ナノプレス加工技術を開発することは、プラスチック業界に大きなインパクトを与えるばかりでなく、県内のものづくりの発展に役立つものと考えている。



Fig. 1 One example of research results

## 4. 研究内容の詳細

### [ガス透過性型材の原料]

熱硬化性セルロース誘導体に用いるセルロース誘導体として hydroxypropyl cellulose (HPC; Fig. 2(a); Wako Pure Chemical)、反応性モノマーとして、2-methacryloyloxyethyl isocyanate (MOI; Fig. 2(b1); Showa Denko) および-bisacryloyloxymethyl isocyanate (BEI; Fig. 2(b2) Showa Denko)、

2-(2-isocyanatoethoxy) ethyl methacrylate (MOI-EG; Fig 2(b3) Showa Denko)を使用した。

[ガス透過性型材の主成分である熱硬化性セルロース誘導体の合成]

HPCを有機溶媒 Methyl ethyl ketone (MEK)中に投入し、60 ± 5 °C で120分間攪拌することで溶解させた。反応性モノマーMOI、BEI、MOI-EGのいずれかを投入し、触媒として Trimethylamine (TEA)を加え、60 ± 5 °C で80分間攪拌した。生成した熱硬化性セルロース誘導体について、MOIを使用したものをHPC-MOI (Fig. 2(c1))、BEIを使用したものをHPC-BEI(Fig. 2(c2))、MOI-EGを使用したものをHPC-MOI-EG(Fig. 2(c3))とした。

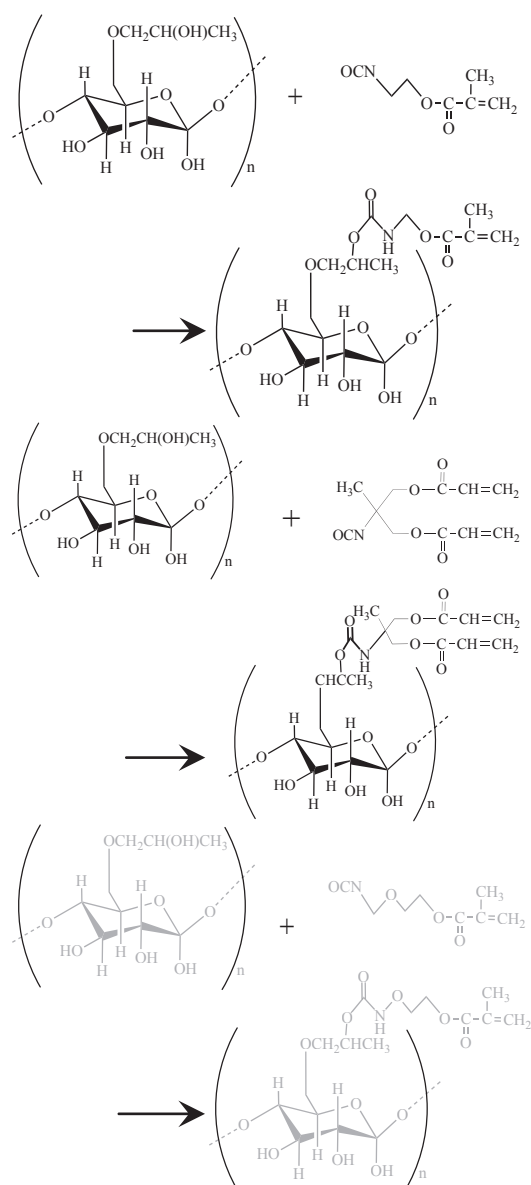


Fig. 2. Chemical reaction of HPC-MOI, HPC-BEI and HPC-MOI-EG: (a) hydroxypropyl cellulose; (b1)2-methacryloyloxyethyl isocyanate; (b2) 1-bisacryloyloxy-methyl isocyanate; (b3) 2-(2-isocyanatoethoxy) ethyl methacrylate; (c1) HPC-MOI; (c2) HPC-BEI; (c3)HPC-MOI-EG.

[ガス透過性型材]

熱硬化性セルロース誘導体の反応開始剤として 2,2'-azobis (isobutyroniyrile) (AIBN)を使用した。熱硬化セルロース誘導体溶液に AIBN を 3.0 wt%添加し、60 分間攪拌した。クリーンオープンを用いて溶液の固形分濃度を 50 wt.%に調整した。

ガス透過性型材の成形は、簡易インプリントリソグラフィ装置(STIE-400; Litho Tech Japan)を用いた熱インプリントリソグラフィを用いて行った。Figure 3の①-④にガス透過性型材の成形加工工程を示す。ガス透過性型材をシリコン基板上に滴下し、マスターモールド(NIPPON FILCON)を1.5 kgfの負荷荷重によって押し当て、130 °C で10分間加熱した。マスター金型を離型し、ガス透過性を有するHPC-MOI 型材、HPC-BEI 型材、HOC-MOI-EG 型材を得た。

[ガス透過性型材による抗菌性銀ペースト成形法]

3 種のガス透過性型材を用いた熱インプリントリソグラフィを行った。被転写材料として銀ナノ粒子を有機溶媒  $\alpha$ -terpineol に分散させた銀ナノペースト NAG-48(Daiken chemical)を使用し、装置として STIE-400 を使用した。Figure 2の⑤~⑦に銀ナノペーストインプリントリソグラフィの工程を示す。基板上に NAG-48 を塗布し、表面処理を行ったガス透過性型材を130 °C、1.5 kgfで10分間押し当てたのち、真空条件下において130 °Cで40分間の焼成を行った。ガス透過性モールドを離型後、共焦点顕微鏡 OPTELICS H1200 (Laser Tec)を用いて得られたパターンを観察した。

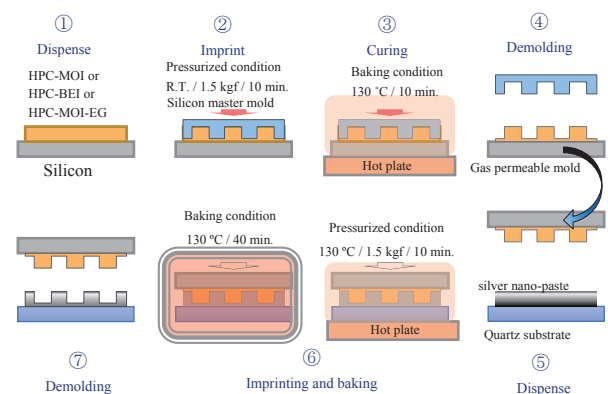


Fig. 3. Imprint lithography processes for producing gas permeable mold (① - ④) and patterning of silver nano-paste (⑤ - ⑦).

[抗菌性銀ペースト成形法結果]

Figure 4 に転写結果を示す。(a)は石英金型、(b)は HPC-MOI 型材、(c) - (g)は HPC-MOI-EG 型材を用いた時の転写結果であり、(c)から順に 1 回目から5回目までの繰り返し転写を行った結果である。石英モールド用いたパターンには有機溶媒  $\alpha$ -terpineol がモールド-被転写材料間に堆積したことによる転写欠陥が確認できた。

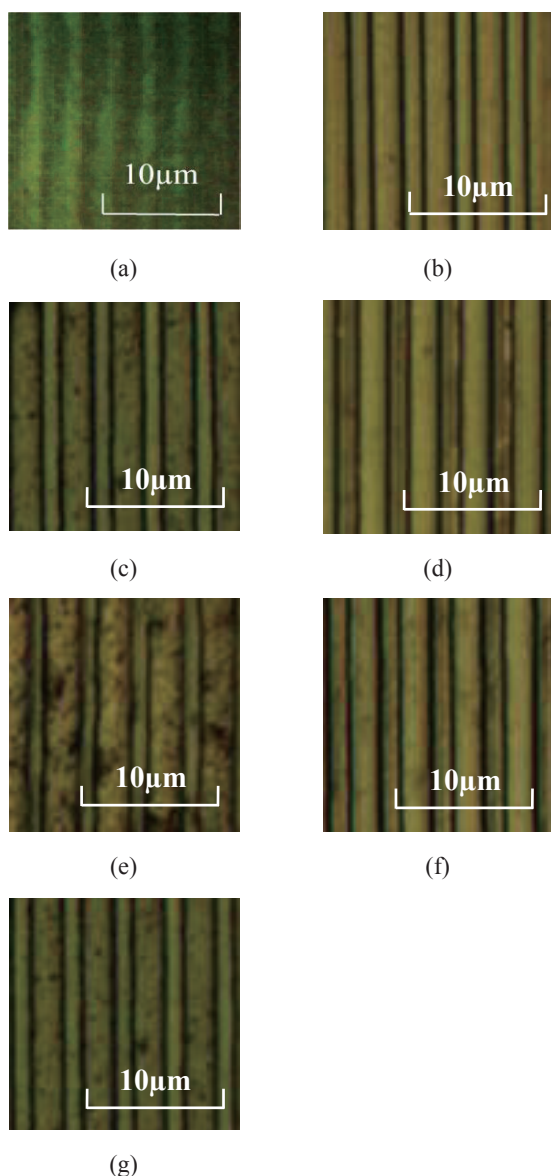


Fig. 4. Micrograph of top view of silver nano-paste pattern imprinted by (a)quartz mold at 1st process, (b)HPC-MOI mold at 1st process, and HPC-MOI-EG mold at (c)1st, (d)2nd, (e)3rd, (f)4th, and (g)5th process.

しかしながら、HPC-MOI 型材を使用した時(b)および HPC-MOI-EG 型材を使用した時(c - g)は明確にラインパターンが確認でき、揮発性溶媒が原因で生じる転写欠陥の低減が確認された。

加えて HPC-MOI-EG 型材は 5 回の離型に成功した。これに対し、HPC-MOI 型材は、1 回目の転写においては離型に成功したが、2 回目の離型の際に銀ナノペーストとガス透過性型材が凝着し、型材が破壊した。

HPC-BEI 型材は、一回目の転写において銀ナノペーストに型材が凝着し、離型時に型材が破壊した。これは HPC-MOI-EG が持つ優れた離型性によるものであると考えられ、小さな力で離型可能になったことで型材に加わる負荷が小さくなり、複数回

の転写が可能になったと思われる。以上より HPC-MOI-EG 型材は優れた繰り返し転写性を有することが期待される。

一方で Fig. 4(c)および(e)、(g)のパターンには黒い斑点のようなものが確認できた。これは銀ナノペーストの塗布量が多くなり、型材への充填や有機溶媒の揮発が十分に行われなかったために生じたものであると考えられる。しかしながら、Fig. 4(d)および(f)に示すように適切な量の塗布が可能であれば HPC-MOI-EG 型材を用いても、HPC-MOI 型材と同等の転写性(Fig. 4(b))を得ることが可能であることも確認できる。

上記の被転写材料である銀ペーストの塗布は全て手動で行っており、塗布量の均一化が難しいことがわかった。この問題を解決するためには、塗布方法の見直しまたは、銀ナノペースト中の  $\alpha$ -terpineol をより低粘度の有機溶媒に変更するなど被転写材料の流動性向上が、必要であると考えられる。

そこで、量産型自動ナノインプリント装置を用い、設計要素(分子構造・分子量・水酸基濃度等)とプロセス要素(加圧力・照射量・焼成温度)を解明した。モスアイパターンの転写成功回数に対する抗菌性銀ペーストの加工形状・限界解像性(加工限界)・加工精度・加工サイズのゆらぎの依存性を最適化し、微細パターンの抗菌性プラスチック成形用ガス透過型材による銀ナノペーストの転写回数を 500 回以上へ増加させた。ガス透過性型材による抗菌性被転写材形成組成物とその成形加工条件に関する知的財産権(令和 2 年 3 月出願)を行った。

更に、試作品提供のため、抗菌性プラスチック成形用ガス透過性型材を中規模キロスケールで合成・製造委託した。

## 5. まとめ(結言)

ガス透過性型材を使用して銀ナノペーストを用いたインプリントリソグラフィを行い、転写性の比較を行った。最適な抗菌性銀ペースト成形法本研究成果物である抗菌性プラスチック成形用ガス透過型材の試作品の提供開始により、各企業が注力する抗菌性プラスチックの新製品開発を加速させる。

## 6. 参考文献等

[発表論文]

1. Satoshi Takei: "Direct nanoimprint lithography of polyethersulfone using cellulose-based mold" *Macromolecular Materials and Engineering*, (2020) 1900853.
2. Kazuho Kurematsu, Satoshi Takei, Kento Mizui, Makoto Hanabata: "Development of cellulose derivative mold for imprint lithography" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 32(2019) 131-136.
3. Naoto Sugino, Kazuho Kurematsu, Kento

Mizui, Makoto Hanabata, Satoshi Takei, "Improvement of Gas Permeability of Gas Permeable Mold with Lattice Structure for Reduction of Transfer Failure in Photoimprint Lithography" Journal of Photopolymer Science and Technology, 32(2019) 627-632.

4. Kazuho Kurematsu, Satoshi Takei, Shinya Nakazima, Kento Mizui, Soichiro Takamatsu, Daiki Hirata, Makoto Hanabata: "Comparison of gas permeable mold with acryl substituents for silver nano-paste imprint patterning" Microelectronic Engineering (2019) 111085.

#### [特許]

1. 知的財産権(発明者 安田 佳織、竹井 敏、抗菌成形体およびその製造方法、富山県立大学 単独出願、2020年3月)

#### [受賞]

1. Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Kento Mizui, Kazuho Kurematsu, and Shinya Nakajima: The Photopolymer Science and Technology Award 192200, The Best Paper Award 2019, The Society of Photopolymer Science and Technology, June 26, 2019
2. 樽松 一穂(竹井敏研究室指導学生)「武藤栄次賞」日本設計工学会 2020年3月

#### [その他]

1. 竹井 敏、「薬剤使わず抗菌プラスチック」、北日本新聞 第1面、令和元年6月24日
2. 竹井 敏、「ガス透過性ナノインプリント用材料と水溶性パターンニング材料の開発」Nano tech 2020 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京ビックサイト、2020年1月。
3. 竹井 敏、「ガス透過性金型を用いる化粧品開発」国際化粧品開発展 2020、幕張メッセ、2020年1月。
4. Kazuho Kurematsu, Kento Mizui, Naoto Sugino, Makoto Hanabata, Satoshi Takei, "Progress in Micro Imprint Lithography Using Gas Permeable Mold Derived from Cellulose" 第36回国際フォトポリマーコンファレンス ICPST-36, 幕張メッセ, 2019.6.25.
5. 樽松 一穂, 平田 大樹, 竹井 敏, 「天然高分子を用いた水塗布水現像可能なレジスト材料の開発」, 2019年度高分子学会北陸支部研究発表会 金沢大学角間キャンパス,

2019.11.30.

6. 平田 大樹, 樽松 一穂, 竹井 敏, 「ガス透過性モールドを用いた銀ナノペーストインプリントリソグラフィの繰り返し転写」, 2019年度高分子学会北陸支部研究発表会 金沢大学角間キャンパス, 2019.11.30.
7. 奥村 隼多, 樽松 一穂, 竹井 敏 「インプリントリソグラフィ用ガス透過性モールドの工業用プラスチックへの適用」, 2019年度高分子学会北陸支部研究発表会 金沢大学角間キャンパス, 2019.12.1.
8. 樽松 一穂, 平田 大樹, 竹井 敏 「セルロース誘導体を用いたインプリントリソグラフィ用モールドの開発」, 令和元年度(2019年) 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会 福井大学文京キャンパス, 2019.12.7.
9. 平田 大樹, 樽松 一穂, 竹井 敏 「植物由来材料を用いた水塗布及び水現像によるフォトリソグラフィ」, 令和元年度(2019年) 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会 福井大学文京キャンパス, 2019.12.7.
10. 平田 大樹, 樽松 一穂, 竹井 敏, 「植物由来微細加工材料の研究」, 令和元年度富山県試験研究機関研究員交流集会 パレブラン高志会館, 2019.10.30.
11. 樽松 一穂, 奥村 隼多, 竹井 敏, 「植物由来ガス透過性モールドを用いたインプリントリソグラフィ」, 富山県ものづくり総合見本市 2019 富山産業展示館(テクノホール), 2019.10.31.
12. 竹井 敏(分担執筆)、ナノインプリント技術ハンドブック、株式会社 オーム社
13. 安田佳織、竹井敏 「微細加工金型を利用した抗菌性材料の開発」 北陸経済研究 2020.3-4月号