

貼って剥がすだけ！画期的な周期微細構造の転写技術を開発

配布日時：2024年9月5日14時

NIMS（国立研究開発法人物質・材料研究機構）

概要

1. NIMS*とコネティカット大学の研究者からなるチームは、ポリジメチルシロキサン（PDMS）という汎用材料の表面に形成したナノ／マイクロメートルスケールの周期構造（周期微細構造）を、ガラス基板に簡単に転写できる手法を開発しました。この手法により、撥水性や構造発色といった機能性を持つ材料を容易に作製でき、従来の高価な装置や複雑なプロセスが不要になります。これにより、高機能な結露防止素材や発色を利用したガスセンサへの応用が期待され、技術革新の可能性が広がります。

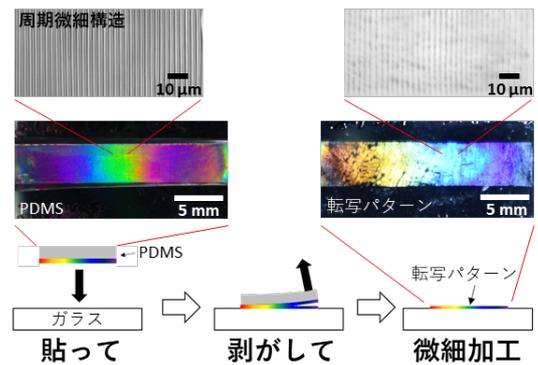
2. 周期微細構造は、その構造に応じて多様な機能が発現するため、長年注目されてきましたが、従来の作製方法では高価で大型の装置や長時間の処理が必要であり、大面積への適用も困難でした。印刷による作製も可能ですが、周期微細構造を形成するための「インク」の種類や補充が課題となっていました。以上より、これらの課題を克服し、上記構造を簡便に作製できる手法の開発が望まれていました。

3. 今回、研究チームは、固体PDMS表面にひだ状の周期微細構造を形成し、ガラス基板に貼って剥がすだけで構造転写する技術を開発しました（右図）。本手法では、上記PDMS内部に意図的に残存させた液体PDMSが滲み出すことでインクとして機能し、繰り返し転写が可能です。ひだ状以外にも、柱状や波状などの様々な構造が作製可能で、シリコンオイルやシリカナノ粒子などを含む構造も転写できます。これにより、用途に応じた特性を持つ周期微細構造を設計することが可能です。

4. 今後は、結露防止素材や発色を利用したガスセンサに加え、超撥水・超撥油表面や水捕集など社会的ニーズの高い応用を目指します。まずは、転写可能な周期微細構造のバリエーションを増やすため、実験条件の最適化に取り組む予定です。

5. 本研究は、NIMS 高分子・バイオ材料研究センターの柴弘太主幹研究員とコネティカット大学の Luyi Sun 教授らによるチームで行われました。

6. 本研究成果は、2024年8月29日に Advanced Science 誌のオンライン版に掲載されました。



PDMS を用いた周期微細構造転写の概要
(虹色は周期微細構造に由来する発色)

* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

研究の背景

ナノメートルからマイクロメートルスケールの一定の周期で繰り返される微細構造（周期微細構造）は、サイズや繰り返し構造に応じて、超撥水・超撥油性、水捕集技術、防曇、反射防止、構造色を利用したセンシング、光制御のメタ表面など、多岐にわたる用途をもちます。そのため、このような構造の作製を可能にする微細加工技術は、学術・産業の両面で重要な基盤技術とされています。

現在、標準的に利用されている手法はリソグラフィー⁽¹⁾ですが、この手法には装置の制約、高コスト、長時間かつ多段階の処理、大面積への適用が困難などの課題があり、広く利用するには制約があります。印刷による作製も可能ですが、リソグラフィーなどを用いてあらかじめ印刷の原盤を作製する必要があり、さらに、構造を形成するための「インク」の種類や補充という別の課題が生じることになります。

こうした困難を伴わない新たな手法を開発することは大変挑戦的な課題ですが、その実現により微細加工技術のハードルが下がり、周期微細構造に関する研究開発が大きく進展することが期待されます。これにより、既存技術の発展のみならず、新たな技術の創出も可能となります。

研究内容と成果

今回研究チームは、薄い平板状に成形したポリジメチルシロキサン（PDMS）⁽²⁾ という柔軟な汎用材料に酸素プラズマ処理を施し、その表面にひだ状の周期微細構造を形成させ、これをガラス基板に貼り付けて剥がすだけで、ガラス基板上に周期微細構造が転写されることを実証しました（図1）。

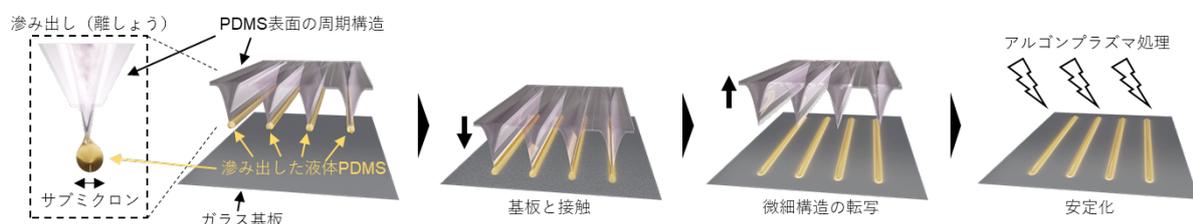


図1 PDMS 表面からしみ出す液体 PDMS を利用して周期微細構造をガラス基板上に転写し、アルゴンプラズマ処理により安定化。

PDMS は通常、液体の PDMS を硬化剤と混合し、任意の形に成形してから硬化させ、使用します。研究チームは硬化の度合いを調整し、硬化した PDMS 中に液体 PDMS を意図的に多く残し、この液体 PDMS がしみ出す現象（離しよう：ヨーグルトから乳清という液体成分がしみ出す現象と同様）を構造転写のためのインクとして利用することに成功しました。インクが板状 PDMS 内部に豊富に含まれているため、インクを補充しなくても同じ PDMS を複数回用いて構造転写できることが確認されました。残存する液体 PDMS の量から推定すると、数千回程度の転写が可能と考えられます。転写された PDMS は液体のままでは不安定ですが、10 秒程度のアルゴンプラズマ処理により構造を速やかに安定化させることができます。

転写される周期微細構造は、PDMS 表面の構造に依存します。そのため、PDMS の表面構造を制御することで、ひだとひだの間隔や大きさを調整し、転写される周期微細構造も自在に変えることが可能です（PDMS 表面のひだ状の周期微細構造は、一定の長さ引き伸ばした PDMS を酸素プラズマ処理し、引張力を解放することで容易に作製できます）。さらに、一度転写した構造の上から、90° あるいは 45° 回転させて再度転写を行うことで、柱状などのより複雑な形状も実現できます（図2）。転写される構造の面積は PDMS 片のサイズに依存するため、大面積化も容易と考えられます。

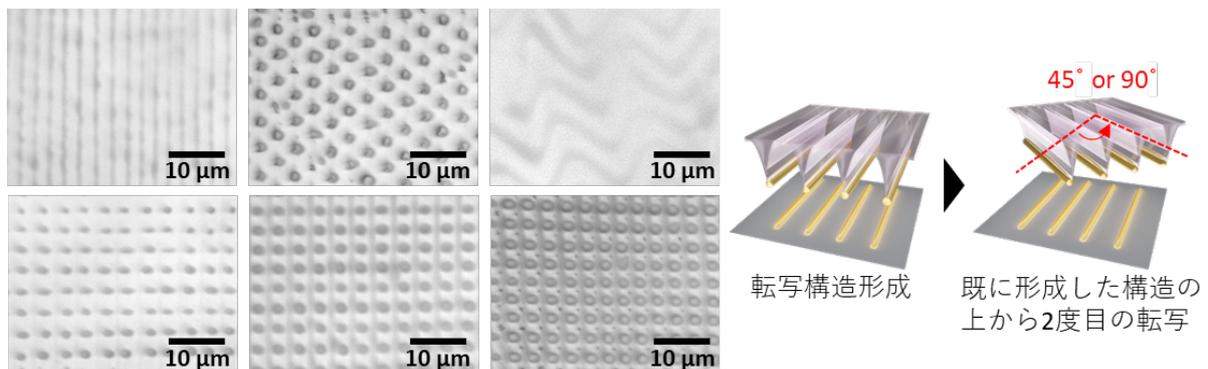


図 2 本手法によって作製した様々な形状の周期微細構造を、レーザー顕微鏡によって観察した結果。右の模式図に示すように、あらかじめ作製した構造の上から角度を変えて二度目の転写を行うことで、多様な周期微細構造を作製することが可能です。

もう 1 つの特筆すべき点は、転写される周期微細構造に別の成分を添加できることです。研究チームは、①シリコンオイル、②シリカナノ粒子の 2 種について、それぞれを添加した平板状 PDMS を作製し、これらを用いて転写を試みました。その結果、どちらの場合も転写された構造中に添加物が含まれることを確認しました (図 3 は特にナノ粒子を添加して転写した結果を示しています)。これにより、添加物の種類に応じて、転写された周期微細構造を多様に機能化できる可能性が示されました。

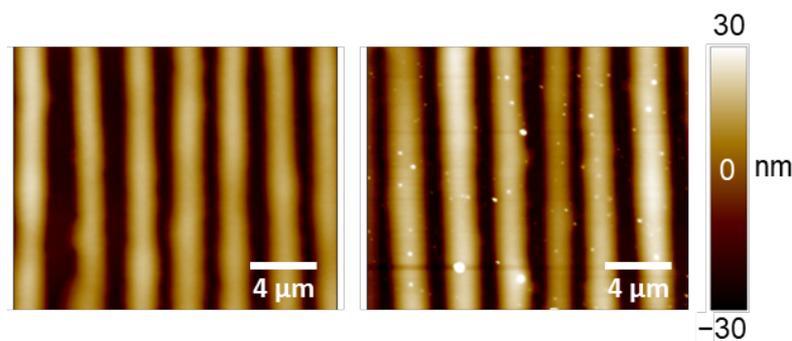


図 3 原子間力顕微鏡を用いた観察結果。左はシリカナノ粒子を添加せずに転写した構造、右はシリカナノ粒子を添加して転写した構造。右の写真には左の写真にはない白い点が複数あり、シリカナノ粒子が PDMS とともに転写されていることを示しています。

PDMS 表面の酸素プラズマ処理に関しては、これまで多くの研究が行われていますが、処理の目的は主に 2 つに分けられます。1 つは、PDMS をガラスなどの表面に不可逆的に接着するためであり、もう 1 つは、PDMS 表面に周期微細構造を形成するためです。前者では、通常、PDMS 表面に周期微細構造が形成されない条件でプラズマ処理が行われ、接着が目的のため、剥がすことは想定されていません。後者では、形成された周期微細構造の濡れ性や光学特性が主に注目されており、何かの表面に貼り付ける用途は考慮されていません。そのため、「貼って剥がすことで構造転写が可能である」という今回の研究成果は、これまで見逃されていた発見だと考えられます。

今後の展開

今後は、結露防止素材や発色を利用したガスセンサに加え、超撥水・超撥油表面の創製や水捕集といった社会的ニーズの高い応用を実現するため、まずは PDMS 表面の周期微細構造のバリエーションを増やすための実験条件の探索・最適化を進めます。転写される周期微細構造の各パラメータを系統的に制御できるようになった後は、構造と水や油に対する濡れ性、光学特性との相関を詳細に評価し、実用化に向けた具体的な検討を進めていきます。また、曳糸性 (糸を引く性質) を有する物質を添加し、転写時の基板からの剥がす条件を工夫することで、さらに複雑な形状の実現も期待されます。

掲載論文

題目：Syneresis-driven self-refilling printing of geometry/component-controlled nano/microstructures

著者：Kota Shiba, Kayoko Saito, Kosuke Minami, Shunto Arai, Genki Yoshikawa, Luyi Sun, and Mizuki Tenjimbayashi

雑誌：Advanced Science (DOI: 10.1002/advs.202405151)

掲載日時：2024年8月29日

用語解説

(1) リソグラフィ

基板表面に二次元パターンを形成するための技術。どのような種類・質のパターンを得たいのかに応じて、電子線リソグラフィ、イオンビームリソグラフィ、フォトリソグラフィ、X線リソグラフィなど、様々な形式の手法が開発されている。多段階にわたる処理が必要である、あるいは大面積化に課題が残るものの、精密なパターンを形成できるため、世界中で標準的に利用されている。

(2) ポリジメチルシロキサン (PDMS)

高い柔軟性や可視光に対する透明性などを有する高分子材料。主剤（液体状態のPDMS）と硬化剤を混合し、加温しながら反応させて作製する。DIY用途にも利用され、比較的容易に入手可能。主剤と硬化剤の混合比や反応時間・温度を変化させることにより、最終生成物の硬さなどを調節することができる。本研究では、硬化したPDMSをプラズマ処理するとPDMS表面に薄くて硬いガラス質の層が形成する性質と、この層を面内方向に圧縮するとひだ状の周期微細構造が形成することを利用して

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

NIMS 高分子・バイオ材料研究センター 嗅覚センサグループ

主幹研究員 柴 弘太（しば こうた）

E-mail: SHIBA.Kota@nims.go.jp

TEL: 029-860-4603

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/shiba_kota?locale=ja

（報道・広報に関すること）

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017