

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：23201

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708015

研究課題名(和文) 界面不安定性に基づく制限域形態制御とボトムアップ型立体光造形技術の確立

研究課題名(英文) Establishment of bottom up typed stereolithography based on surface instability

研究代表者

遠藤 洋史 (Endo, Hiroshi)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：90455270

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,700,000円

研究成果の概要(和文)：フォールディング現象は様々な空間スケールや構造化により機能している。一方、流体を利用した三次元造形物の作製には鑄型への流入や液状光硬化樹脂へのレーザー照射によるマイクロ加工が挙げられる。本研究では独自の立体伸張により座屈不安定性(buckling instability)を誘起して大面積リンクル薄膜を作製し、この薄膜を利用した液滴の毛管力を駆動力とする全く新しいタイプの三次元光造形(フォールディング型自動流体造形)の作製及びその機能化を検討した。

研究成果の概要(英文)：Recently, surface wrinkling has aroused great interest as a key biomimetic technology for dynamically controlling surface topography and property. Buckling instabilities in soft materials, specifically wrinkling, have led to the formation of unique surface patterns for a wide range of applications that are related to surface topography and its dynamic tuning. In this study, we succeeded various manufacture using wrinkle film folding.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：リンクル 座屈不安定性 フォールディング PDMS 立体造形 弾性毛管力

1. 研究開始当初の背景

フォールディング現象は様々な空間スケールや構造化により機能している。例えばタンパク質の特定の立体構造への折りたたみは分子レベルでの協同的な最安定化に起因しており、人工衛星パネルの伸展機構はミウラ折りに代表される特定方向への変形パターンに基づいて作動している。一方、流体を利用した三次元造形物の作製には鋳型への流入や液状光硬化樹脂へのレーザー照射によるマイクロ加工が挙げられる。本研究では円柱を用いた立体伸張により座屈不安定性 (buckling instability) を誘起して大面積リンクル薄膜を作製し、この薄膜を利用した液滴の毛管力を駆動力とする全く新しいタイプの三次元光造形 (フォールディング型自動流体造形) の作製及びその機能化を検討した。

2. 研究の目的

『界面不安定性』を基軸とした高分子界面・金属材料化学における新たな学理・技術体系の確立を目的としている。研究期間内に以下の項目を実施することを計画した。

- (1) 新規自動立体伸張装置によるリンクルフィルムの量産化とその構造・物性解析
- (2) 界面濡れ性計測によるリンクル構造と液滴・流体挙動の相関性解明
- (3) リンクルフィルムのフォールディング挙動の動力学解析および光造形技術との融合最適化

3. 研究の方法

PDMS 薄膜 (膜厚: 約 50 μm) を伸張装置に固定し、開口部から曲率を有する半円柱棒で下から立体的に伸張後、最表面に所定時間プラズマ酸化処理を施した。その後、初期状態に円柱を戻し、伸長を解放するという非常にシンプルな手法である。解放する過程において、新たに形成された最表面の硬シリカ層 (SiO_x layer) と、下地弾性体層との弾性率のミスマッチに起因する座屈が誘起されるため、PDMS 薄膜表面にリンクルが形成される。このプロセスにより得られるリンクルの大きさ (SiO_x layer) は薄膜の伸張率に依存しているため、伸張率の変化に伴う表面粗さ及び表面自由エネルギー、薄膜の曲げエネルギー変化をそれぞれ算出することで、フォールディングへのリンクルの影響を検討した。リンクル構造の三次元転写 (三次元光造形) は、先のリンクル薄膜に流体 (PEGDA : Polyethylene glycol diacrylate、光開始剤 : Irgacure2959) を滴下し、フォールディング挙動を誘起して流体を薄膜で自動内包した後、UV 照射 (10 分) により光架橋した。最後にリンクル PDMS 膜を剥離することで立体成形物単体を得た。用いたリンクル薄膜及び立体成型物の表面解析を SEM/AFM を用いて行った。さらに、立体成

形物への磁性粒子の内包やフォールディングによる粒子や銀薄膜の三次元転写を検討することで立体成形物への新たな機能性の付与を試みた。

4. 研究成果

(1) 新規自動立体伸張装置の開発

図 1 に新規に試作した自動立体伸張装置の写真とプロセスを示す。本機の特徴に、1 回の突き上げ伸張 (ワンプッシュ) で軸が接する中央領域と伸ばされる側方領域では異なる伸張率 (上面から観た場合に 1 軸伸張と想定) として換算できる。すなわち、中央と側方領域では異なるリンクルを形成できることが期待される。中央領域の伸張率は $((\text{円弧}/\text{弦長})-1) \times 100$ と計算でき、側方領域では $((\text{円弧}+2 \times \text{側方長})/a)-1) \times 100$ と計算できる。実際計算すると、伸張高さが増大するほど、両領域の差も増大する傾向にあった。

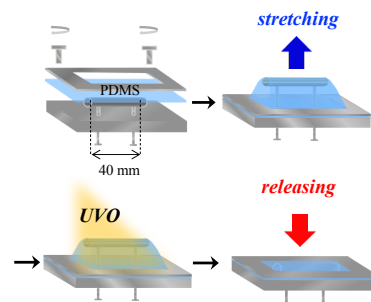
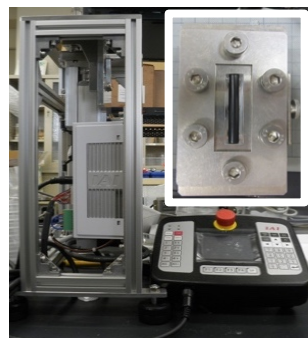


図 1 : (a) 自動立体伸張装置画像と (b) リンクル形成プロセス

(2) リンクル構造と液滴・流体挙動の相関性解明

上記プロセスで得られたフィルムは伸張率増加に伴い表面粗さも向上していた (図 2) ことから、リンクルフィルム表面は伸張率変化に応じた表面自由エネルギーを持ち (図 3)、フォールディングスピードに影響していることが Owens-Wendt の方法で算出された理論値から示唆された。これは、実際に液滴を各々のフィルムに滴下した際の挙動と一致した。

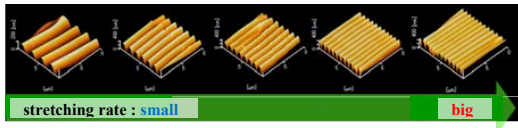


図 2：伸張率変化に伴うリンクル表面の AFM 画像

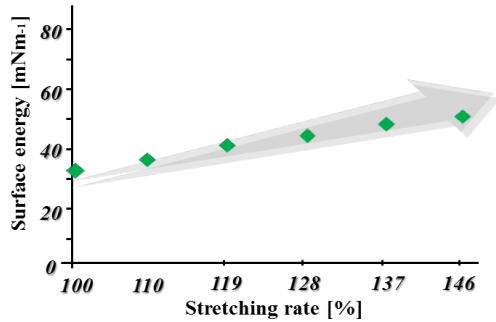


図 3：伸張率と表面自由エネルギーの関係

(3) フォールディング挙動の動力学解析および光造形技術との融合最適化

フォールディング挙動はストライプ方向や種々カッティングした薄膜の形状(矩形・三角形・十字)を反映して形作られた。矩形フィルム端部へ液滴を滴下した場合にはローリングして円柱状となり、十字フィルム中央へ滴下した場合には、ストライプと直交した両端が先にフォールディングし、続いて並行な両端が折りたたまれることが確認された(図 4)。光架橋後の立体成形物表面は、周期構造に由来した構造色を発しており、SEM・AFM 観察すると、鋳型ストライプ構造と同様の波長・振幅が確認でき(図 5)、立体成形物へのリンクルの立体転写に成功した。さらに、立体成形物の機能化として、蛍光粒子を配列させた薄膜を用いることで、蛍光粒子含有造形体を得、蛍光顕微鏡観察を行うと粒子配列に基づくストライプ状の発光が確認された。また、磁性粒子をフォールディングさせる流体に分散させておくことで、マニピュレート可能な磁性微粒子含有造形体の作製に成功した。

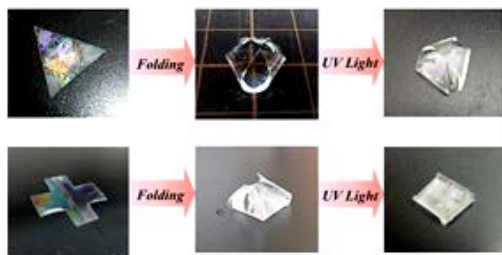


図 4：各フィルムからのフォールディング造形体

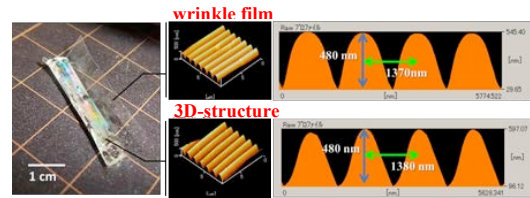


図 5：フォールディング前後の AFM 画像

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

(1) 遠藤洋史 “座屈不安定性を利用したエラストマー表面への微細リンクル形成と機能化” *日本ゴム協会誌* Vol. 90, 333-337 (2017) 査読無
<https://doi.org/10.2324/gomu.90.333>

(2) 遠藤洋史 “微細リンクル加工技術を基盤とした表面制御” *接着の技術* Vol. 36, 1-6 (2016) 査読無
<https://www.adhesion.or.jp/journal/gijutsushi>

(3) 遠藤洋史 “微細リンクル精密加工技術を基盤とした多機能性フィルムの開発” *プラスチック* Vol. 67, 44-51 (2016) 査読無
http://www.nikko-pb.co.jp/products/detail.php?product_id=3721

(4) 遠藤洋史 “生物に学ぶ微細リンクル加工技術と超はっ水化” *精密工学会誌* Vol. 81, 401-404 (2015) 査読無
 DOI:<http://doi.org/10.2493/jjspe.81.401>

(5) H. Endo “Biomimetic multifunctional wrinkle surface” *CPMT Symposium Japan, 2015 IEEE* 172-174 (2015) 査読無
 DOI: 10.1109/ICSJ.2015.7357389

(6) 遠藤洋史・辻珠実・河合武司 “ワンプッシュ伸張技術を基盤とした多機能性リンクルフィルムの開発” *コンバーテック* Vol. 42, 36-40 (2014) 査読無
<http://www.ctiweb.co.jp/jp/convertech/con-bk/458>

- (7) H. Endo, Y. Mochizuki, M. Tamura, T. Kawai “Bio-inspired, Topologically Connected Colloidal Arrays via Wrinkle and Plasma Processing” *Coll. Surf. A* 443, 576-582 (2014) 査読有
DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.10.050

[学会発表] (計 37 件)

- (1) 河口祐太・遠藤洋史「電界紡糸法による超撥水伸縮性を指向したエラストマー不織布の作製」日本機械学会 北陸信越支部学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会, 福井工業大学(2018年3月2日)
- (2) 遠藤洋史「微細リンクル精密加工技術を基盤とした表面制御」日本接着学会 接着のための表面制御と分析(招待講演), 大崎ゲートシティ(2017年12月19日)
- (3) 遠藤洋史「傾斜蒸着を利用したヤヌス型 ZnO ナノロッド配向リンクルフィルムの作製と異方的濡れ性機能の発現」平成 29 年度高分子学会北陸支部研究発表会, 新潟大学(2017年11月18-19日)
- (4) 遠藤洋史「微細リンクル加工技術を基盤とした機能性材料開発」RC271「高密度エレクトロニクス実装における信頼性評価と熱制御に関する研究分科会」第 17 回(招待講演), 日本機械学会会議室(2017年11月17日)
- (5) 遠藤洋史「微細リンクル加工技術を基盤とした機表面機能化」第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(招待講演), 岐阜大学(2017年11月11-12日)
- (6) 遠藤洋史「傾斜蒸着を利用したヤヌス型 ZnO ナノロッド配向リンクルフィルムの作製と異方的濡れ性機能の発現」第 66 回高分子討論会, 愛媛大学(2017年9月20-22日)
- (7) H. Endo「Bio-Inspired Multifunctional Surface Wrinkling Based on Mechanical Buckling Instability」Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science, セビリア(2017年5月17日-19日)
- (8) H. Endo「Bio-inspired multifunctional surface wrinkling based on mechanical buckling instability」5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, リスボン(2017年3月6日-10日)

- (9) H. Endo「Bio-Inspired Multifunctional Surface Wrinkling Based on Mechanical Instability」MRS 2016 Fall Meeting, ボストン(2016年11月27日-12月2日)
- (10) H. Endo「Nature Inspired Multifunctional Wrinkle Film Based on Buckling Instability」N. I. C. E. 2016, ニース(2016年10月16-19日)
- (11) 木村亨・伊村芳郎・河合武司・遠藤洋史「リンクル構造を用いた ZnO ナノロッドの位置選択的成長基板の作製」第 65 回高分子討論会, 神奈川大学(2016年9月14-16日)
- (12) H. Endo「Bio-inspired Multifunctional Wrinkled Film Based on Mechanical Buckling Instability」ISAMR2016(招待講演), Sun Moon Lake (2016年8月11-14日)
- (13) H. Endo「Bioinspired Multifunctional Wrinkle Surface」CIMTEC 2016, ペルージャ(2016年6月5-9日)
- (14) 遠藤洋史「微細リンクル精密加工技術が牽引する機能性マテリアル群」平成 27 年度高分子学会北陸支部富山地区講演会(招待講演), 富山大学(2016年1月19日)
- (15) 遠藤洋史「微細リンクル精密加工技術が牽引する機能性マテリアル群」第 7 回とやまナノテククラスターセミナー(招待講演), 富山県工業技術センター(2015年12月10日)
- (16) H. Endo「Bioinspired Multifunctional Wrinkle Surface Based on One-Push Stretching」MRS 2015 Fall Meeting, ボストン(2015年11月29日-12月4日)
- (17) 遠藤洋史・河合武司「オープンチャンネル型検液自律輸送 SERS センサーフィルムの開発」第 16 回高分子表面研究討論会, 島津製作所三条工場(2015年11月18日)
- (18) H. Endo・T. Kawai「Biomimetic Multifunctional Wrinkle Film」CPMT Symposium Japan(ICSJ), 2015 IEEE(招待講演), 京都リサーチパーク(2015年11月9-11日)
- (19) 遠藤洋史・河合武司「弾性毛管力駆動力に基づく 2D 微細リンクルパターンからの 3D 立体造形化」第 64 回高分子討論会, 東北大学(2015年9月15-17日)

- (20) 遠藤洋史・河合武司「ソフトグラデーション化リンクル表面が実現する水滴・油滴・気泡の自在輸送」第 64 回高分子討論会, 東北大学(2015 年 9 月 15-17 日)
- (21) 遠藤洋史・河合武司「トップダウン/ボトムアップ融合によるコロイド粒子の構造制御と機能化」第 64 回高分子討論会, 東北大学(2015 年 9 月 15-17 日)
- (22) 木村亨・伊村芳郎・河合武司・遠藤洋史「階層型リンクル構造の構築と力学的流体輸送への展開」第 64 回高分子討論会, 東北大学(2015 年 9 月 15-17 日)
- (23) H. Endo・T. Kawai 「Bioinspired Multifunctional Wrinkle Film」APNG 2015, ブダペスト(2015 年 8 月 30 日-9 月 2 日)
- (24) H. Endo・T. Kawai 「Bioinspired Multifunctional Wrinkle Surface」Advanced Materials World Congress 2015, ストックホルム(2015 年 8 月 23-26 日)
- (25) 遠藤洋史「微細リンクル加工技術による機能性表面の開発」有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 研究会, 富山大学(2015 年 5 月 28-29 日)
- (26) 遠藤洋史「微細リンクル系およびグラフエン系の構造機能化」日本化学会第 95 春季年会(2015)(招待講演), 日本大学理工学部船橋キャンパス(2015 年 3 月 26-29 日)
- (27) 遠藤洋史「微細リンクル加工技術と濡れ性制御」技術情報協会セミナー(招待講演), 技術情報協会(2015 年 1 月 26 日)
- (28) 遠藤洋史「微細シワ加工技術による超撥水フィルムの開発と応用」技術情報協会セミナー(招待講演), 技術情報協会(2014 年 12 月 18 日)
- (29) 遠藤洋史・河合武司「オープンチャンネル型微小液滴自動輸送 SERS センサーフィルムの開発」第 63 回高分子討論会, 長崎大学(2014 年 9 月 24-26 日)
- (30) H. Endo・T. Tsuji・T. Kawai 「Bioinspired Crack-free Sinusoidally Wrinkled Film with Double Superhydrophobic State」E-MRS 2014 Fall Meeting, ワルシャワ(2014 年 9 月 15-19 日)
- (31) 辻珠実・遠藤洋史・河合武司・土屋好司「バイオミメティック微細リンクル加工を基盤とした異種超撥水基板の作製」第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 東京理科大学(2014 年 9 月 10-12 日)
- (32) 遠藤洋史「微細リンクル加工技術を基盤とした表面機能化」第 32 回高分子表面研究会講座(招待講演), 東京理科大学(2014 年 7 月 11 日)
- (33) T. Tsuji・H. Endo・T. Kawai 「Bioinspired Crack-free Sinusoidally Wrinkled Film with Double Superhydrophobic State」ANM 2014, アベリオ(2014 年 7 月 2-4 日)
- (34) 遠藤洋史「微細リンクル加工技術による多機能フィルムの開発と応用」日本塗装技術協会平成 26 年度第 1 回講演会(招待講演), 日本ペイント(2014 年 6 月 27 日)
- (35) 遠藤洋史・辻珠実・河合武司「オープンチャンネル型超撥水自律輸送 SERS センシングフィルムの開発」平成 26 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(2014 年 6 月 11-13 日)
- (36) 遠藤洋史・辻珠実・河合武司「オープンチャンネル型検液自動輸送 SERS センサーフィルムの開発」第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場(2014 年 5 月 28-30 日)
- (37) 遠藤洋史・辻珠実・河合武司「オープンチャンネル型自律輸送 SERS センサーフィルムの開発」日本ゴム協会 2014 年々次大会, 埼玉会館(2014 年 5 月 20-21 日)
- [図書] (計 3 件)
- (1) 遠藤洋史 超撥水・超撥油・滑液性表面の技術「微細リンクル加工技術による超撥水性フィルムの作製」サイエンス&テクノロジー, 105-115(2016)
- (2) 遠藤洋史 酸化グラフェンの機能と応用「高分子電解質修飾酸化グラフェンを介したゲル型成形加工およびナノ粒子担持技術」シーエムシー出版, 210-215(2016)
- (3) 遠藤洋史・河合武司 微粒子分散・凝集ハンドブック「グラフェンの樹脂分散技術」シーエムシー出版(2014)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：基板、複合微細凹凸パターンを形成する方法、基板を製造する方法、複合微細凹凸パターンを変化させる方法及び分離手段

発明者：遠藤洋史・河合武司・木村亨・辻珠実

権利者：東京理科大学

種類：特許

番号：特願 2014-222713 号

出願年月日：2014 年 10 月 31 日

国内外の別：国内

名称：微細凹凸構造の製造方法及び基板

発明者：遠藤洋史・河合武司・辻珠実

権利者：東京理科大学

種類：特許

番号：特願 2014-174780 号

出願年月日：2014 年 8 月 29 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：幾何微細凹凸構造の作製方法

発明者：遠藤洋史・河合武司・田村真弘

権利者：東京理科大学

種類：特許

番号：特許第 5822192 号

取得年月日：2015 年 10 月 16 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.pu-toyama.ac.jp/gakubu/engineer/2013/03/13/19/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 洋史 (ENDO, Hiroshi)

富山県立大学・工学部機械システム工学科・准教授

研究者番号：90455270