

日本プラスチック工業連盟誌

# プラスチック

Japan Plastics

5

2021



プラスチック  
オフィシャルサイト

●特集：プラスチック加飾技術の現況 ●特設記事：エラストマーの最新動向

## タイバーレス射出成形機

Less is More



### 完璧な射出精度

精確な射出制御で、精密成形や多色成形にも対応可能なENGELタイバーレス射出成形機



### 卓越したフレキシビリティ

プラテンを広く端部まで利用可能であり、比較的小さな型締力で大きく複雑な金型やコアプル等を搭載可能



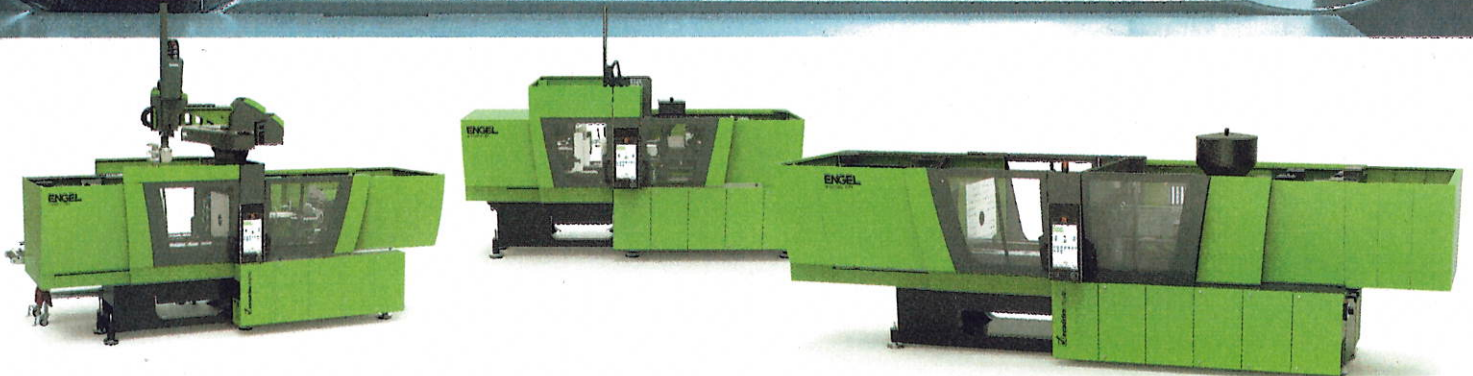
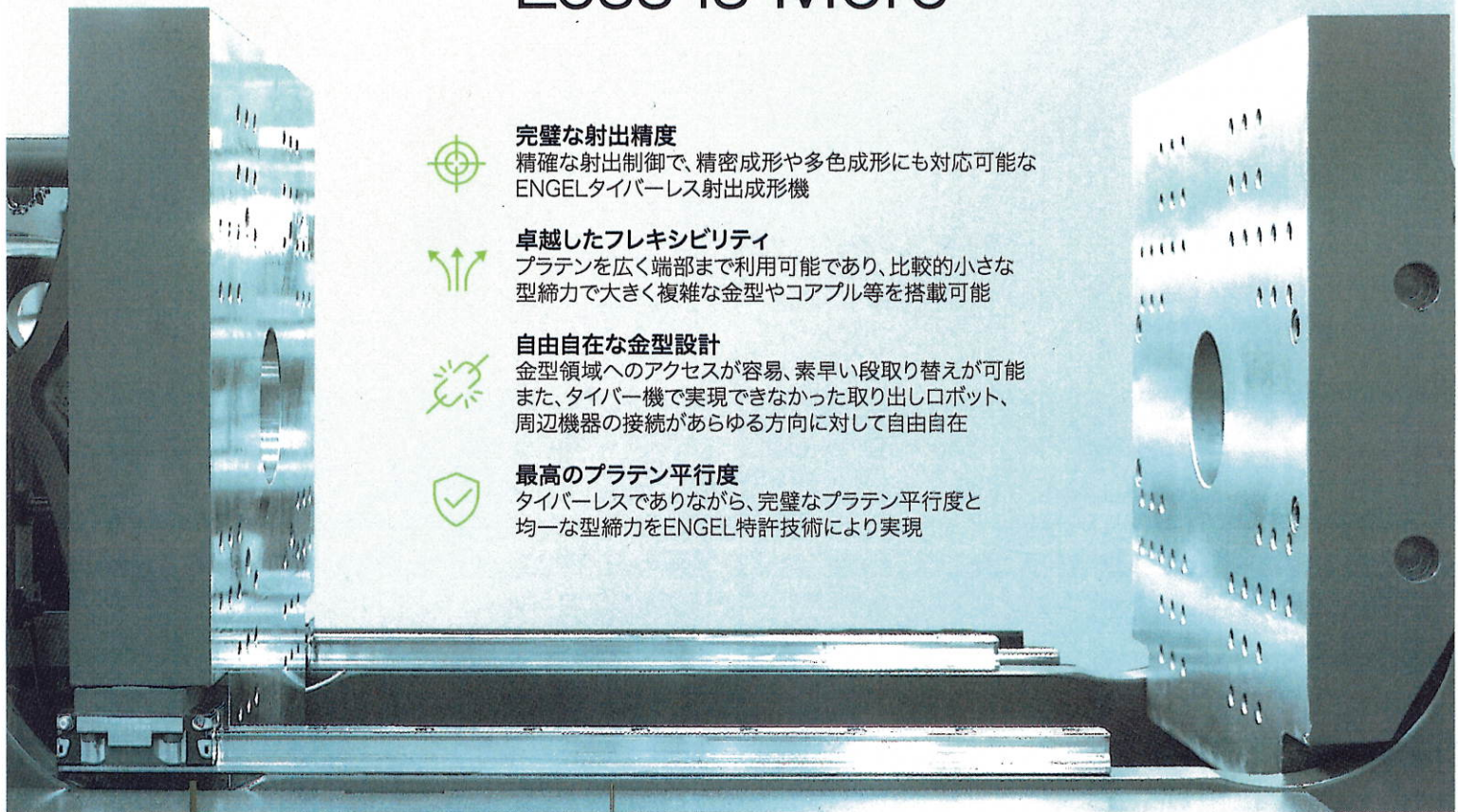
### 自由自在な金型設計

金型領域へのアクセスが容易、素早い段取り替えが可能  
また、タイバー機で実現できなかった取り出しロボット、  
周辺機器の接続があらゆる方向に対して自由自在



### 最高のプラテン平行度

タイバーレスでありながら、完璧なプラテン平行度と  
均一な型締力をENGEL特許技術により実現



**ENGEL**  
be the first

[www.engelglobal.com/ja/jp](http://www.engelglobal.com/ja/jp)

S2103 06

【連載：のぞいてみようバイオミメティクス 第22回】

# 超短パルスレーザーによる撥水／親水性を付与する機能的テクスチャの加工技術

信州大学 山口 昌樹

## 1. はじめに

自然は、自然淘汰を通じてさまざまな特定の環境ニーズに対応するように設計された表面を、何十億年もかけて実現してきた。植物や動物は、その表面に固有の微細構造を有しており、撥水／親水性、防汚性、無反射、低摩擦／流動抵抗、熱放散の向上、接着力の発現、生体親和性の向上、低騒音などの物理的機能を発現することで、環境に適応して生きている。このように様々な物理的機能を発現するマイクロメートル領域からナノメートル領域の表面微細構造（マイクロ／ナノ構造）は、機能的テクスチャと呼ばれている<sup>(1)</sup>。科学者やエンジニアが、自然界に見られるこれら機能的テクスチャを模倣し、現実直面に直面するさまざまな課題解決を図ろうとしているのがバイオミメティクスである<sup>(2)</sup>。

産業化においてボトルネックとなるのは、マイクロ／ナノ構造を高速かつ現実的なコストで形成する加工技術である。切削、フォトリソグラフィ、メッキなどといった従来の加工技術では加工時間の短縮が難しく、高速加工プロセスの開発が喫緊の課題である。

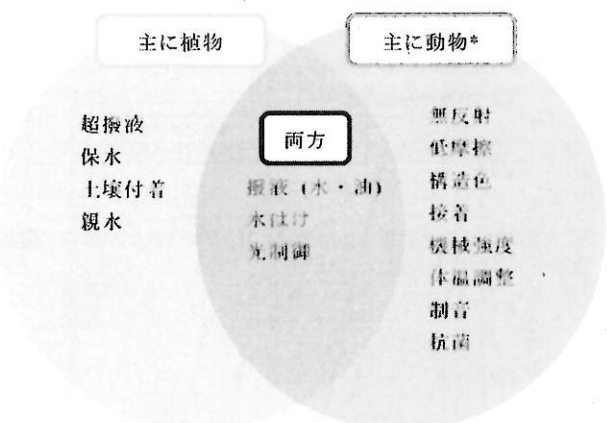
筆者らは、超短パルスレーザーに着目し、熱加工によらない直接加工、すなわちダイレクトレーザープロセッシングによる高速加工技術の開発を進めている<sup>(3)</sup>。この新技術によれば、既存製品へ新たな物理特性を付与して付加価値向上を図ることができるだけでなく、金型による射出成形を凌駕する生産性も実現できる可能性がある。

本稿では、バイオミメティクスに基づく機能的テクスチャによる機能発現の設計技術、それを基盤としたレーザー加工技術、および親水／撥水性の発現などについて、適用事例を交えて紹介する。

## 2. 機能的テクスチャ

### 2-1 バイオミメティクス

第1図には、バイオミメティクスの研究者が関心を持つマイクロ／ナノ構造が生み出すさまざまな物理的機能をまとめて示した。撥水性、親水性、保水性などといった濡れ性は、多くの植物で観察される。一方で、動物では低摩擦、構造色、接着、機械強度、静音、抗菌などといった多岐の物理現象に渡っている。光制御など植物と動物の両方で観察される特性もある<sup>(4)</sup>。バイオミメティクスが包含する科学分野は、このように非常に学際的である。これらの生物学的機能、構造、および原理の理解には、生物学者、物理学者、科学者、材料学者の協力により、はじめて解明されていくものである。



第1図 表面微細構造で生物が生み出すさまざまな機能 (\*動物：昆虫類、魚類、爬虫類、鳥類、哺乳類)

第1表には、本稿の主題である撥水／親水性を中心に特徴的な機能的テクスチャを抽出して示した<sup>(5)~(8)</sup>。ウツボカズラと総称される食虫植物の一種は、その入口の周りに潤滑液含浸多孔質表面（SLIPS：

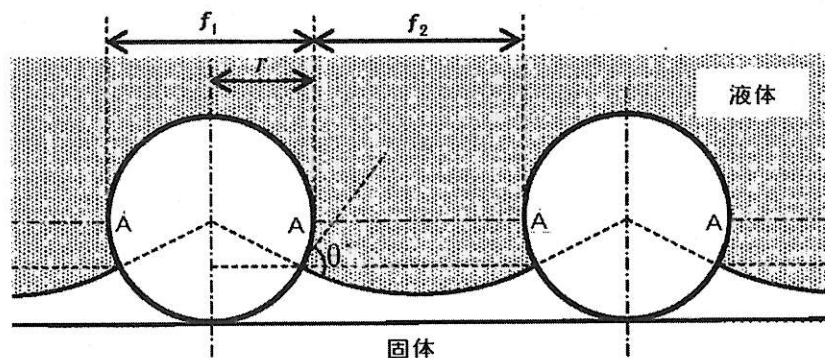
slippery liquid-infused porous surface) と呼ばれる潤滑液を含んだ微細構造を有しており、誘引されて入口にとまった虫が中に滑り落ちる仕組みである<sup>(19)</sup>。この特殊な構造は超撥油性を実現しており、後述するリエントラント構造と並んで、究極の撥液構造のひとつとして注目されている。

第1表 撥水/親水性など特徴的な機能を発現している代表的な植物と昆虫

分類	機能	生物	参考文献
植物	撥水・水はけ	ハス他レビュー	(5)
	親水	エーデルワイス	(6)
	超撥水	ウツボカズラ	(7)
	撥水	藻	(8)
	保水	サボテン	(9)
	土壌付着	ポウコン	(10)
昆虫	無反射	モスアイ	(11)
	摩擦の異方性	ゴキブリ	(12)
	構造色	モルフォ蝶	(13)
	集液	甲虫	(14)
	保泡	ミズカメムシ	(15)
	集滴	くもの糸	(16)
	撥水	セミ	(17)
	吸水ポンプ	フナムシの足	(18)

### 2-2 撥水/親水の理論

固体表面の濡れ性は、接触角で表現される。材料固有の平坦面の接触角(平衡接触角)が $\theta$ のとき、歯幅 $f_1$ 、溝幅 $f_2$ 、ピッチ $\tau$ の微細構造を有する表面の接触角(見かけの接触角) $\theta'$ は、Cassie-Baxter 方程式により第2図のようにモデル化されており、次式で示される<sup>(20)~(21)</sup>。



第2図 円筒形状を有するリエントラント構造の解析モデル ( $\theta'$ : 見かけの接触角, Chatte et al, Langmuir 2010)<sup>(20)</sup>

$$\cos\theta' = -1 + \frac{1}{D^*} \{(\pi - \theta) \cos\theta + \sin\theta\} \quad \dots(1)$$

ここに、 $D^* = (f_1 + f_2)/f_1 = \tau/f_1$

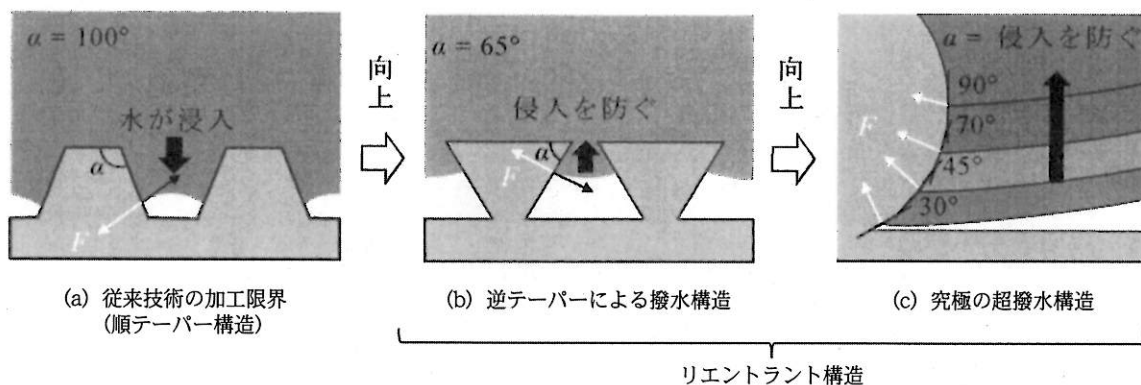
水滴に圧力が加えられていないときの見かけの接触角は式(1)で理論的に求めることができ、実測値ともよく一致する。定性的には、ピッチが数十から数百 $\mu\text{m}$ と比較的大きい範囲で歯幅を小さくして溝幅を大きくすると撥水性を示し、逆にピッチを数 $\mu\text{m}$ 以下と比較的小さい範囲にとると親水傾向になる。

### 2-3 究極の撥水構造?

高い撥水性を発現する3次元微細構造として、リエントラント構造が提案されている<sup>(22)~(23)</sup>。第3図(a)に示すように、液滴に重力や圧力が加わると、固体との接触点で下向きの力が生じ、凹凸構造で生じた空気の部屋の中に液体が浸入する。ここが液体で満たされると撥水性が失われる。これを維持するためには、第3図(b)に示すように逆テーパ形断面構造にすれば接触点で上向きの力が生じ、液滴の吊り上げ力となりその侵入に耐える。もし、第3図(c)のように凸形状を球形にすれば、液滴が空気の部屋へ侵入するほど、より大きな吊り上げ力が発生する。このような根元にくびれがある逆テーパ形状はリエントラント構造(re-entrant texture)と呼ばれ、究極の撥水構造の一つとして注目されている。このリエントラント構造を効率的に形成する方法としては、スピンコーターで形成したUV硬化樹脂薄膜上にマイクロビーズを分散させる方法が提案され、撥油表面が示されている(写真1)<sup>(24)</sup>。

### 3. 超短パルスレーザーによる加工

パルス発振レーザーにおいて、平均出力(W)をパルス周波数(Hz)で割った値が1パルス当たりの



第3図 リエントラント構造のメカニズム (Tuteja et al., MRS Bulletin, 2008)<sup>20</sup>

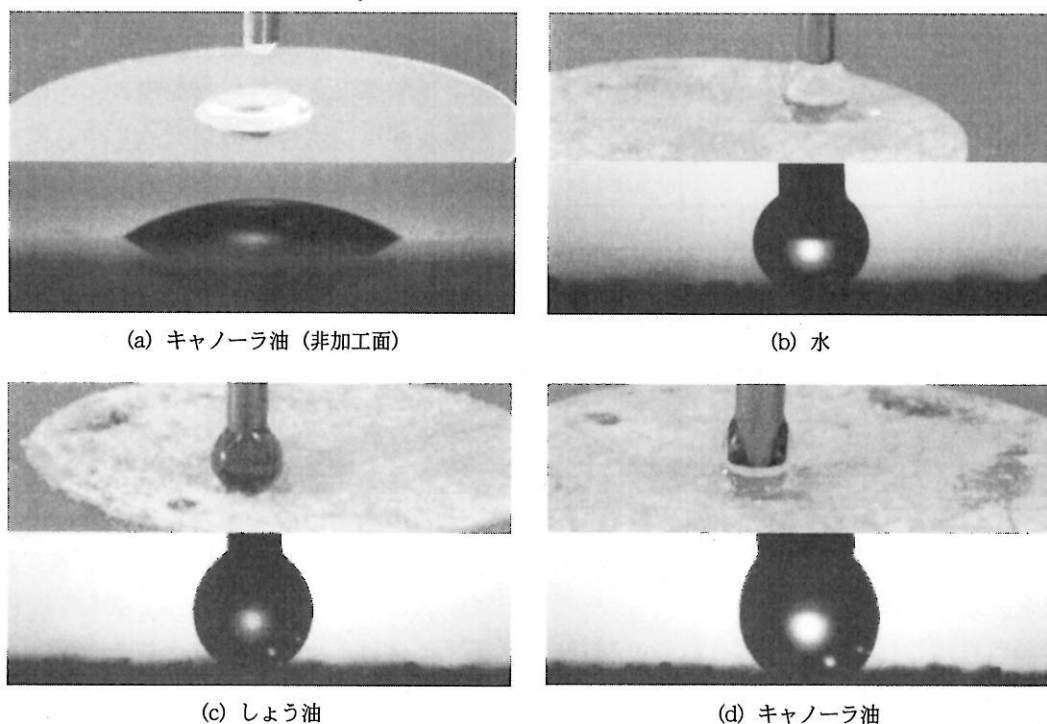
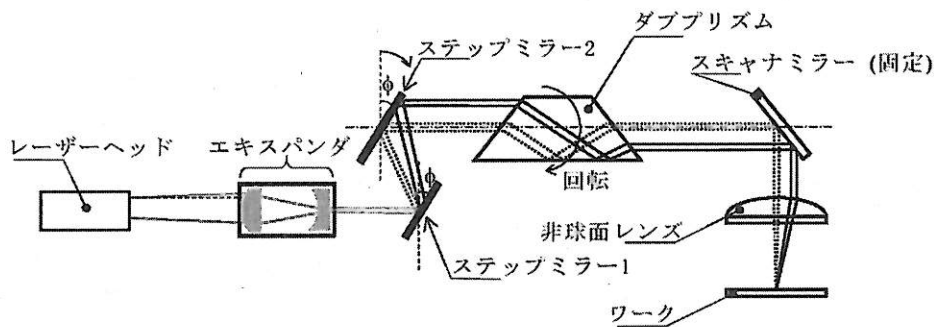


写真1 リエントラント構造で実現した油、しょう油の超撥水性 (ガラス基材, Yamaguchi, Scientific Reports, 2020)<sup>20</sup>

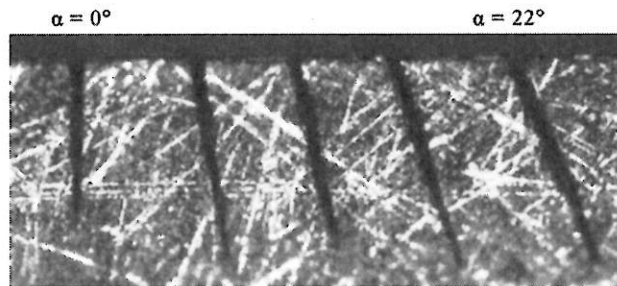
エネルギー (J)、1パルス当たりのエネルギーをパルス幅 (s) で割ったものがピークパワー (W) となる。つまり、フェムト ( $10^{-15}$ ) 秒レーザーでは、ピークパワーが1 GW (ギガワット) レベルに達するため、熱拡散がほとんど起こることなく固体から気体へ昇華するという非熱加工が実現できる。そのため、バリのない美しい稜線や、微細な凸凹面を、高速でダイレクトプロセッシングできるという長所がある。ダイレクトレーザープロセッシング技術は、大気中で加工でき、機械油を使用せず、音も静かで、排熱も少ないというSDGs (持続可能な開発目標) に合致した次世代の生産技術であると捉えることもで

き、低環境負荷で持続可能なモノづくりの実現が期待できる。

超短パルスレーザーで逆テーパ加工を行う光学ユニットはいくつか報告されており、シュバルツシルト光学ユニットなどが存在するが<sup>25</sup>、レーザー加工できない死角が生じる。また産業分野ではストレート穴までをターゲットとした穴加工が主流で、数度程度の逆テーパ加工が一般的であった。逆テーパ角が数十度に達するリエントラント構造をフェムト秒レーザーで実現するには、専用の光学ユニットが必要となる。筆者は、フェムト秒レーザーで逆テーパ加工を実現する光学ユニットを開発してい



(a) 逆テーパ加工光学ユニットの構成 (2本線はビーム径を意味する)



(b) ステンレスに施された逆テーパ加工

第4図 超短パルスレーザーで逆テーパ加工を実現する光学ユニット (信州大学特許、2020)<sup>26)</sup>

る (第4図(a))<sup>26)</sup>。この光学ユニットは、コリメート調整をするエキスパンダ、照射角を可変とするための一対のステップミラー、レーザービームを回転させるためのダブルプリズム (ドーププリズム)、及び集光レンズ (非球面レンズ、 $f=17-20$  mm) から構成されている。ステップミラーの角度を変更することで、レーザービームの非球面レンズ中心からの距離を調整し、アナログ的に逆テーパ角 ( $\alpha$ ) を可変できる。また、ダブルプリズムをモータで回転させることで、全方向の逆テーパ加工、すなわち穴加工を可能とする設計である。原理的に死角がなく、 $0 \sim 90^\circ$  の範囲の逆テーパ角を加工できる。

第4図(b) に示すように、保有するフェムト秒レーザー (PHAROS-6W、発信波長515 nm、Light Conversion社) を用いた金属加工において、 $20^\circ$  を超える逆テーパ角を達成している。

#### 4. ナノ3次元形状の実現

機能的テクスチャは、撥水/親水などの物理的機能を高めることができるものの、マイクロ/ナノメートル領域の加工を逐次的に加工するのは現実的でなく、高速なダイレクトプロセッシング方法が求められている。フェムト秒レーザーと多光束干渉加工法を用いれば、レーザースポット内にマイクロ/ナノメートル領域の光の干渉パターンを任意に生成で

きるので、一回のレーザー掃引で数十から数百本の周期構造を、レーザースポット径よりも小さなナノメートル領域までのピッチで高速加工できる。しかも、光学的条件を選定することで、3次元構造を一気に形成することもできる<sup>(27)~(28)</sup>。

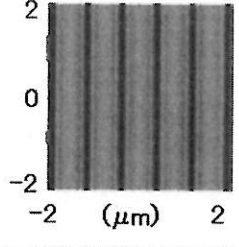
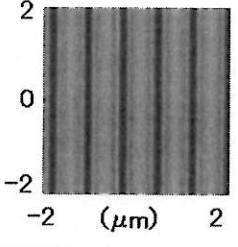
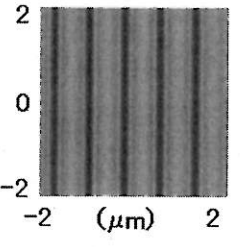
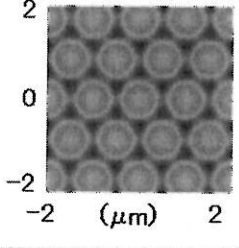
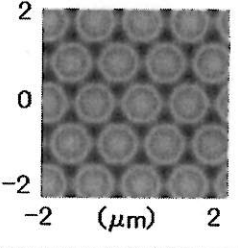
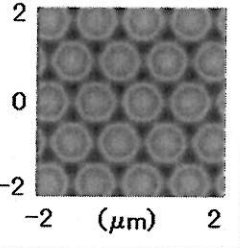
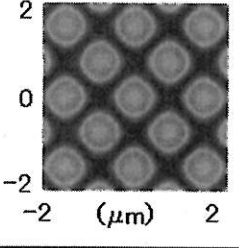
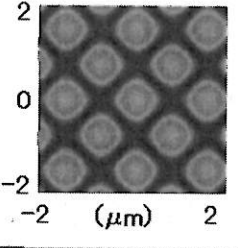
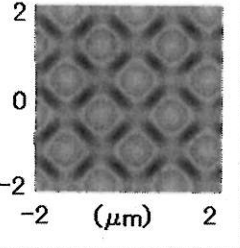
干渉とは、複数の波が重なった時に位相や振幅の変化が起きる現象である。ファインマンが述べているように、光の回折と干渉のあいだには特有な物理的差異はなく、慣用の問題である。回折格子を利用すると干渉縞が発生し、回折光の波長 $\lambda$ は回折格子のピッチ $D$ 、入射角 $\alpha$ 、出射角 $\beta$ に応じて次式に従い変化する。

$$m\lambda = D(\sin\alpha + \sin\beta) \quad \dots(2)$$

ここに、 $m$ は回折次数。

筆者は、フェムト秒レーザー加工装置と空間光位相変調器 (浜松ホトニクス株) を用いて、数百nmピッチを加工できる多光束干渉加工方法を構築した。本研究の特長は、光束数を変化させるとともに、一本のレーザービームのみに位相板を挿入することで、例えば第2表に示す3次元形状の異なる干渉パターンを作成できることにある。

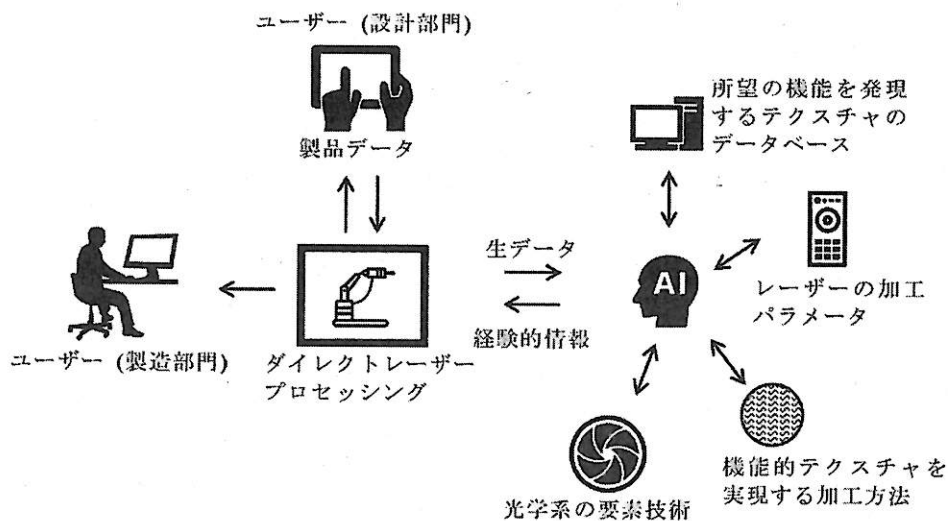
第2表 多光束干渉で表面へ加工できるテクスチャ  
(強度は、多光束の最大合成フルエンスで正規化した値)

位相 光束数	0	$\frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{2}$
2			
3			
4			

### 5. おわりに

信州大学では、バイオミメティクス（生物模倣）に基づいた微細構造設計技術を核とし、ファクトリーオートメーション分野などの企業群と連携すること

で、バイオミメティクス加工学に関する学際的な共同研究体制を整備し、新たな市場を創出しつつ社会実装を図ることを目的として研究開発を行っており、ここでは、その成果の一端を紹介した。



第5図 ダイレクトレーザープロセッシング技術の産業実装に向けた将来像

3次元加工技術に構造由来の物理的機能発現を加えたダイレクトレーザープロセッシング技術は、光学ユニットの開発に伴い従来工法を凌駕する生産性でマイクロ/ナノメートル領域の機能的テクスチャを形成できつつある。本技術は、第5図に示すようにIoTとの整合性が良好であり、with/postコロナ社会において社会変革を牽引することが期待される革新的な生産技術である。

<参考文献>

- (1) Moronuki N. : Functional Texture Design and Texturing Processes, *International Journal of Automation Technology*, **10**(1), 2016, 4-15
- (2) Zhang C., Mcadams II D.A., Grunlan J.C. : Nano/Micro-Manufacturing of Bioinspired Materials : A Review of Methods to Mimic Natural Structures, *Advanced Materials*, **28**, 2016, 6292-6321
- (3) 島田秀寛・山口昌樹 : バイオミメティクス加工技術による機能的テクスチャの実現—短パルスレーザー加工を中心に—, 成形加工, **32**(7), 2020, 233-236
- (4) Ripley R.L. & Bhushan B. : Bioarchitecture : Bioinspired Art and Architecture—a Perspective, *Philosophical Transactions A*, **374**(2073), 2016, 20160192
- (5) Neinhuis C. & Barthlott W. : Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces, *Annals of Botany*, **79**(6), 1997, 667-677
- (6) Vigneron J.P., Rassart M., Vértésy Z., Kertész K., Sarrazin M., Biró L.P., Ertz D. & Lousse V. : Optical Structure and Function of The White Filamentary Hair Covering The Edelweiss Bracts, *Physical Review E*, **71**, 2005, 011906-1-011906-8
- (7) Bauer U. & Federle W. : The Insect-trapping Rim of Nepenthes Pitchers, *Plant Signaling & Behavior*, **4**(11), 2009, 1019-1023
- (8) Tricinci O., Terencio T., Mazzolai B., Pugno N.M., Greco F. & Mattoli V. : 3D Micropatterned Surface Inspired by *Salvinia molesta* via Direct Laser Lithography, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 2015, 25560-25567
- (9) Kim K., Kim H., Park S. H. & Lee S. J. : Hydraulic Strategy of Cactus Trichome for Absorption and Storage of Water under Arid Environment, *Frontiers in Plant Science*, **8**, 2017, 1777
- (10) Li J., Tong J., Hu B. & Ma Y. : Biomimetic Functional Surface of Reducing Soil Adhesion on 65Mn Steel, *Advances in Mechanical Engineering*, **11**(12), 2019, 1-14
- (11) Bernhard C. G. : Structural and Functional Adaptation in A Visual System, *Endeavour*, **26**(98), 1967, 79-84
- (12) Gorb S. & Scherge M. : Biological Microtribology : Anisotropy in Frictional Forces of Orthopteran Attachment Pads Reflects The Ultrastructure of A Highly Deformable Material, *Proceeding of The Royal Society B*, **267**, 2000, 1239-1244
- (13) Kinoshita S., Yoshioka S., Fujii Y. & Okamoto N. : Photophysics of Structural Color in the Morpho Butterflies, *Forma*, **17**, 2002, 103-121
- (14) Zhai L., Berg M.C., Cebeci F.C., Kim Y., Milwid J.M., Rubner M.F. & Cohen R.E. : Patterned Superhydrophobic Surfaces : Toward A Synthetic Mimic of The Namib Desert Beetle, *Nano Letters*, **6**(6), 2006, 1213-1217
- (15) Flynn M. R. & Bush J. W. M. : Underwater Breathing : The Mechanics of Plastron Respiration, *Journal of Fluid Mechanics*, **608**, 2008, 275-296
- (16) Zheng Y., Bai H., Huang Z., Tian X., Nie F-Q., Zhao Y., Zhai J. & Jiang L. : Directional Water Collection on Wetted Spider Silk, *Nature*, **463**, 2010, 640-643
- (17) Malm J., Sahramo E., Karppinen M. & Ras R. H. A. : Photo-Controlled Wettability Switching by Conformal Coating of Nanoscale Topographies with Ultrathin Oxide Films, *Chemistry of Materials*, **22**, 2010, 3349-3352
- (18) Ito S. & Ishii D. : Overwritable Liquid Selective Open Channel, *Surface and Interface Analysis*, **48**, 2016, 1199-1202
- (19) Wong T.S., Kang S.H., Tang S. K. Y., Smythe E. J., Hatton B. D., Grinthal A. & Aizenberg J. : Bioinspired Self-repairing Slippery Surfaces with Pressure-stable Omniphobicity, *Nature*, **477**, 2011, 443-447
- (20) Tuteja A., Choi W., Mabry J. M., McKinley G. H., Cohen R. E. : Robust Omniphobic Surfaces, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105**, 2008, 18200-18205
- (21) Chatter S. S., Choi W., Tuteja A., Park K. C. K., Mabry J. M., McKinley G. H. & Cohen R. E. : Scale Dependence of Omniphobic Mesh Surfaces, *Langmuir*, **26**, 2010, 4027-4035
- (22) Extrand C. W. : Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces, *Langmuir*, **18**(21), 2002, 7991-7999
- (23) Tuteja A., Choi W., McKinley G. H., Cohen R. E., Rubner M. F. : Design Parameters for Superhydrophobicity and Superoleophobicity, *MRS Bulletin*, **33**, 2008, 752-758
- (24) Yamaguchi M. : Microfabrication of Re-entrant Surface with Hydrophobicity/oleophobicity for Liquid Foods, *Scientific Reports*, **10**(2250), 2020, DOI : <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59149-2>
- (25) Simon P., Ihlemann J. : Machining of Submicron Structures on Metals and Semiconductors by Ultrashort UV-laser Pulses, *Applied Physics A*, **63**, 1996, 505-508
- (26) 特願2020-174320号 : 光学ユニット、並びにレーザー加工装置、レーザー加工方法、及び三次元加工装置、信州大学
- (27) Momoo K., Sonoda K., Nakata Y., Miyayama N. : Generation of New Nanostructures in Designed Matrix by Interfering Femtosecond Laser Processing, *Proceedings of SPIE*, **8423**, 2012, 84231E-1-84231E-9
- (28) Nakata Y. : Interference laser processing, *Advanced Optical Technologies*, **5**(1), 2016, 29-38

——【筆者紹介】——

山口昌樹

信州大学 大学院 総合医理工学研究科  
生命医工学専攻 教授