

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5865906号
(P5865906)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

B29C 59/02 (2006.01)

B29C 59/02

Z N M B

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/30

5 O 2 D

B29C 33/38 (2006.01)

B29C 33/38

請求項の数 17 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2013-517017 (P2013-517017)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月29日 (2011.6.29)
 (65) 公表番号 特表2013-534880 (P2013-534880A)
 (43) 公表日 平成25年9月9日 (2013.9.9)
 (86) 國際出願番号 PCT/DK2011/000075
 (87) 國際公開番号 WO2012/000500
 (87) 國際公開日 平成24年1月5日 (2012.1.5)
 審査請求日 平成26年6月17日 (2014.6.17)
 (31) 優先権主張番号 PA-201000581
 (32) 優先日 平成22年7月1日 (2010.7.1)
 (33) 優先権主張国 デンマーク (DK)

(73) 特許権者 313006142
 インモールド バイオシステムズ エイエス
 デンマーク王国, タストルップ ディーケー-2630, グレガーセンバイ 6H
 (74) 代理人 100083839
 弁理士 石川 泰男
 (74) 代理人 100120237
 弁理士 石橋 良規
 (72) 発明者 プラノブ ヘンリック
 デンマーク王国, エスパガエルデ ディーケー-3060, リソコブバイ 16

審査官 越本 秀幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノ構造化または平滑ポリマー物品を製造するための方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのナノ構造化表面領域を含むナノ構造化ポリマー物品を製造する方法であって、以下の工程：

射出成形、吹込み成形または圧縮成形による産業ポリマー成形プロセス用の初期金属製ツールを準備する工程、

熱可塑性ポリマーの成形に使用される前記金属製ツールの成形表面の少なくとも一部上に液体セラミック材料前駆体溶液を塗布する工程、

前記液体セラミック材料前駆体溶液の溶媒の少なくとも一部を蒸発させ、それによりセラミック材料前駆体の延性の薄膜を形成する工程、

前記液体または延性セラミック材料前駆体または前記前駆体溶液と物理的に接触させて、前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液中で逆マスター構造を形成することにより、一次ナノ構造を複製するところの構造化工程によって、ナノ構造を前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液中で発生させる工程、

前記ナノ構造化液体または延性前駆体または前駆体溶液を硬化し、それによりそれを後続のポリマー成形工程の条件に対して機械的および熱的に安定であるナノ構造化固体セラミック材料に変換する工程、および

加熱された溶融熱可塑性ポリマーを、前記ポリマーの凝固温度よりも低い温度に維持されたナノ構造化固体セラミック材料を成形表面上に含むナノ構造化ツールと接触させ、前記溶融ポリマーを凝固させて前記ナノ構造化ポリマー物品を形成する工程

10

20

を少なくとも含む方法。

【請求項 2】

好ましくは 250 nm 未満、より好ましくは 100 nm 未満、更に好ましくは 20 nm 未満、最も好ましくは 5 nm 未満の表面粗さを含む平滑ポリマー物品を製造する方法であつて、以下の工程：

射出成形、吹込み成形または圧縮成形による産業ポリマー成形プロセス用の、モールドまたはモールドインサートである初期金属製ツールを準備する工程、

射出成形、吹込み成形または圧縮成形による成形プロセスにおいて、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の薄膜を、熱可塑性ポリマーの成形に使用されるモールドまたはモールドインサートの成形表面の少なくとも一部上に塗布する工程、

前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を、機械的手段、例えば、限定されるものではないが、エンボス加工、研磨スピニング、重力または表面張力による自発的平滑化により、好ましくは 50 nm 未満、より好ましくは 20 nm 未満、更に好ましくは 10 nm 未満、最も好ましくは 5 nm 未満の前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の表面粗さが得られるまで平滑化する工程、

前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を硬化し、それによりそれを後続のポリマー成形工程の条件に対して機械的および熱的安定である平滑固体セラミック材料に変換する工程、および

加熱された溶融熱可塑性ポリマーを、前記ポリマーの凝固温度よりも低い温度に維持された平滑成形表面を含む平滑ツールと接触させ、前記溶融ポリマーを凝固させて前記平滑ポリマー物品を形成する工程

を少なくとも含む方法。

【請求項 3】

少なくとも 1 つのナノ構造化表面領域を含む、射出成形、吹込み成形または圧縮成形における熱可塑性ポリマーの成形に使用される金属製ツール上のナノ構造化成形表面を生産する方法であつて、以下の工程：

射出成形、吹込み成形または圧縮成形による産業ポリマー成形プロセス用の初期金属製ツールを準備する工程、

熱可塑性ポリマーの成形に使用される前記金属製ツールの成形表面の少なくとも一部上に液体セラミック材料前駆体溶液を塗布する工程、

前記液体セラミック材料前駆体溶液の溶媒の少なくとも一部を蒸発させ、それによりセラミック材料前駆体の延性の薄膜を形成する工程、

前記延性セラミック材料前駆体と物理的に接触させて、前記延性セラミック材料前駆体中で逆マスター構造を形成することにより、一次ナノ構造を複製するところの構造化工程によって、ナノ構造を前記延性セラミック材料前駆体中で発生させる工程、

前記延性セラミック材料前駆体中で形成された前記逆マスター構造との接触から前記一次ナノ構造を取り出す工程、および

前記ナノ構造化延性前駆体を硬化し、それによりそれをナノ構造化固体セラミック材料に変換する工程、

を含む方法。

【請求項 4】

射出成形、吹込み成形または圧縮成形における熱可塑性ポリマーの成形に使用される金属製ツール上の平滑成形表面を生産する方法であつて、以下の工程：

射出成形、吹込み成形または圧縮成形による産業ポリマー成形プロセス用の、モールドまたはモールドインサートである初期金属製ツールを準備する工程、

液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の薄膜を、熱可塑性ポリマーの成形に使用されるモールドまたはモールドインサートの成形表面の少なくとも一部上に塗布する工程、

前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を、機械的手段により、 50 nm 未満の前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の表面粗さが得

10

20

30

40

50

られるまで平滑化する工程、および

前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を硬化し、それによりそれを平滑固体セラミック材料に変換する工程
を含む方法。

【請求項 5】

前記初期金属製ツール成形表面の表面トポグラフィーが、20 nm超、好ましくは50 nm超、より好ましくは100 nm超、より好ましくは300 nm超、更に好ましくは500 nm超の表面粗さR_zにより特徴づけられる表面により規定された凹凸を有している、請求項1～4の何れか1つに記載の方法。

【請求項 6】

前記初期金属製ツール成形表面のマクロスケールジオメトリーが非平面である、請求項1～5の何れか1つに記載の方法。

【請求項 7】

前記液体セラミック材料前駆体溶液の前記塗布を、噴霧コーティングまたはスピンドルコーティングにより行う、請求項1～6の何れか1つに記載の方法。

【請求項 8】

前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の前記塗布を、少なくとも部分的に、前記モールドまたはモールドインサートを前記前駆体または前駆体溶液中に浸漬し、続いて前記モールドまたはモールドインサートを前記前駆体または前駆体溶液から取り出し、続いて過剰の前駆体または前駆体溶液を機械的手段、例えば、限定されるものではないが、重力、前記モールドまたはモールドインサートの回転または圧縮ガスによる吹込み乾燥により取り出すことにより行う、請求項1～6の何れか1つに記載の方法。

【請求項 9】

前記構造化工程がエンボス加工プロセスであり、前記エンボス加工プロセスを周囲温度において行い、または前記セラミック材料前駆体の硬化温度未満で高温において行う、請求項1～8の何れか1つに記載の方法。

【請求項 10】

前記構造化工程が、前記ナノ構造のエンボス加工を1回超繰り返すことを含む、請求項1～9の何れか1つに記載の方法。

【請求項 11】

前記硬化が、熱硬化、プラズマ硬化もしくはイオン化放射線硬化またはそれらの組合せである、請求項1～10の何れか1つに記載の方法。

【請求項 12】

主として水素シルセスキオキサン(HSQ)、メチルシルセスキオキサン(MSQ)またはそれらの混合物からなる前記液体セラミック前駆体および揮発性有機溶媒からなる前記溶媒を含み、

300から800の間の温度における熱硬化である前記硬化工程
を含む、請求項1～11の何れか1つに記載の方法。

【請求項 13】

前記方法が、平滑ポリマー物品または平滑成形表面を生産する方法であり、前記平滑化を前記硬化工程後に行う、請求項2、または4～12の何れか1つに記載の方法。

【請求項 14】

ナノ構造化または平滑固体セラミック材料の層を有する前記硬化モールドまたはモールドインサートを、化学機能性物質、例えば、限定されるものではないが、前記固体ナノ構造化セラミック材料に共有結合するペルフルオロデシルトリクロロシラン(FDTS)、ペルフルオロオクチルトリクロロシランFOOT S、またはヘキサメチルジシラザンもしくはヘキサメチルジシロキサン(HMDS)によりコーティングする、請求項1～13の何れか1つに記載の方法。

【請求項 15】

前記方法は、ポリマー物品を製造するものであり、前記ポリマー物品を、射出成形、ま

10

20

30

40

50

たは、ガス支援射出成形により製造する、請求項 1、2 または 5 ~ 14 の何れか 1 つに記載の方法。

【請求項 16】

前記方法は、ナノ構造化ポリマー物品を製造するものであり、前記ポリマー部品の前記ナノ構造が、機能性、例えば、限定されるものではないが、表面を自浄、装飾、識別もしくは情報含有性、生物学的もしくは光学的機能性とすること、または表面にある種の触覚性を持たせることを誘導する、請求項 1 または 5 ~ 15 の何れか 1 つに記載の方法。

【請求項 17】

前記ポリマーが、アクリロニトリルブタジエンスチレン (A B S)、アクリル、セルロイド、セルロースアセテート、エチレン - ビニルアセテート (E V A)、エチレンビニルアルコール (E V A L)、フルオロプラスチック、ゼラチン、液晶ポリマー (L C P)、環式オレフィンコポリマー (C O C)、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリアミド - イミド (P A I)、ポリアリールエーテルケトン、ポリブタジエン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン (P C L)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート (P C T)、ポリカルボネート (P C)、ポリヒドロキシアルカノエート (P H A)、ポリケトン (P K)、ポリエステル、ポリエチレン (P E)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリエーテルイミド (P E I)、ポリエーテルスルホン (P E S)、ポリエチレンクロリネット (P E C)、ポリイミド (P I)、ポリ乳酸 (P L A)、ポリメチルペンテン (P M P)、ポリフェニレンオキシド (P P O)、ポリフェニレンスルフィド (P P S)、ポリフタルアミド (P P A)、ポリプロピレン (P P)、ポリスチレン (P S)、ポリスルホン (P S U)、ポリウレタン (P U)、ポリビニルアセテート (P V A)、ポリビニルクロライド (P V C)、ポリビニリデンクロライド (P V D C) およびスチレン - アクリロニトリル (S A N)、医薬用ポリマーマトリックス物質、またはそれらの混合物もしくはコポリマーである、請求項 1 ~ 16 の何れか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

【背景技術】

【0002】

生物化学、医療および消費者用途において、機能的構造、例えばナノ構造を、機能的もしくは装飾的表面として、または識別の手段として使用される物品の規定領域に塗布することが望まれている。特に、このような物品が比較的低価格で大量製造される場合、これらの物品の多くは使い捨てまたは低コストの再使用可能な製品、例えば玩具または包装材料でなければならないので、このような物品を全体的なマクロジオメトリーとは独立して製造する方法が望まれる。

【0003】

機能的マイクロまたはナノ構造の非限定的な例は、自浄表面、光回折格子、ホログラム、フォトニック結晶、デジタルメディア情報、生物学的機能誘導構造、3D細胞培養物、立体認識可能な構造、親水性影響構造、または表面粗さにより引き起こされるランダム構造の不存在、すなわち、ナノスケール的に平滑な表面である。

【0004】

今日、射出成形ナノ構造化材料が、C D / D V D / B l u - R a y 産業において情報ストレージに広く使用されているが、マクロスケールフラットジオメトリーでのみ使用されている。さらに、射出成形マスターの耐久性は、1 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 回の複製に限定され、この場合、レプリカ品質はマスターナノ構造の摩耗に起因して最初のレプリカから最後のレプリカまでゆっくりと減少する。L I G A プロセスにより製造されるマスター構造が典型的であり、この場合、第 1 のマスターはリソグラフィ法により製造され、第 2 の逆マスターは第 1 のマスターの電気鍍金により製造される。次いで、第 2 のマスターは

10

20

20

30

40

50

射出成形インサートとして使用される。関与するリソグラフィ法の精密な要求に起因して、ジオメトリーはフラットであるように制限され、マスター材料は電気鍍金により堆積させることができる材料、最も多くの場合はニッケル、銅およびコバルトに制限される。これらの材料は、射出成形プロセスの間に摩耗および小変形しやすい延性材料であり、したがって射出成形インサートとしての限定された耐久性を有するにすぎない。

【0005】

今日製造されている他の平面ジオメトリーは、ホットエンボス加工またはナノインプリントリソグラフィ（NIL）などの技術により製造される研究用ナノ構造である。これらの技術において、高度に研磨された平面基板、典型的には、シリコンまたはガラスウエハが被構造化物質によりコーティングされる。被構造化物質は、典型的には、有機物質、例えばフォトレジストまたはeビームレジストであるが、無機物質、例えば水素シルセスキオキサン（HSQ）もeビームリソグラフィおよびNILの両方により構造化されている。次いで、構造化表面は液体ポリマー中でエンボス加工され得、そのポリマーは次いでそれを冷却すること（例えば、ホットエンボス加工において使用される溶融熱可塑性ポリマー）またはそれを架橋すること（例えば、ステップ・アンド・フラッシュNILにおいて使用されるUV反応性ポリマー）のいずれかにより凝固され得る。これらの方法は、シリコンまたはガラスウエハの極端に低い表面粗さに依存する。しかしながら、シリコンおよびガラスウエハは、プロセスの間にモールドまたは一次ナノ構造がポリマーの凝固温度よりも低温で保持され、ナノ構造を充填するために高い圧力および射出速度が要求される射出成形、圧縮成形、吹込み成形などの方法における使用に好適ではない。シリコンおよびガラス基板は極めて脆性であるので、これらのプロセスにおける適用は、溶融ポリマーの射出の間にシリコンまたはガラス基板の破損を引き起こす。さらなる問題は、上記のとおり、これらの方法が平面表面に制限されることである。したがって、このようなツールをより強力で、より耐久性の材料、例えば鋼で製造することができると好ましい。しかしながら、ナノ構造をツール表面中で規定するため、ツールの表面粗さは所望のナノ構造のサイズよりも低いことが必要である。さらに、ナノ構造を製造するための伝統的なガスまたは真空ベースの方法、例えば反応性イオンエッ칭、プラズマ支援エッ칭またはレーザー支援エッ칭は、鋼の主成分をガス状分子に変化させることができないので、鋼に適用することができない。ドライエッ칭することができるより低い耐久性金属、例えばアルミニウムでさえ、任意の3D構造を形成することができないという欠点に見舞われる。それとも、ドライエッ칭された領域がナノ構造のより下方のトポグラフィカルレベルを規定する一方、エッチングされていない領域がより上方のトポグラフィカルレベルを規定し、こうして間に急勾配を有する2段構造が生じるからである。得られるジオメトリーにおける同種の制限は、等方性および異方性エッ칭の両方についても重要であり；等方性エッ칭により、得られるジオメトリーは半球状であり、異方性エッ칭により、ジオメトリーは一般にエッチングされる材料の結晶構造に依存する。鋼の等方性湿式化学エッ칭が可能であるが、エッチングの等方性性質に起因して半球状構造に限定されることの他、鋼の粒状構造により分解能が限定される。

【0006】

技術水準に関する上記問題に起因して、耐久性のマイクロまたはナノ構造を、比較的高い表面粗さを有する既存のポリマー成形ツールに直接塗布することができる技術的な解決策を有することが望まれている。この解決策を真性3Dナノ構造を有するフリーフォーム曲面上で提供することができることも好ましい。この解決策が、薄い断熱（金属と比較して）層を提供してポリマー溶融物の凝固時間を増加させ、マイクロまたはナノ構造のより良好な複製を提供することができるとさらに有利である。さらなる利点は、この解決策により、溶融ポリマーへの表面エネルギーを増加させるため、および／または凝固ポリマーの離型を改善する表面改質を提供するために化学改質することができる表面が提供されることである。さらなる利点は、この解決策がツールの寿命も増加させることである。

【0007】

技術水準の上記の問題を克服するため、上記の所望の特性を有する技術的解決策を提供

10

20

30

40

50

する発明が本明細書において提示される。

【0008】

今日、曲面を得るため、表面のCNCミリング、放電加工またはワイヤーカッティングが最も広く使用される方法である。これらの技術の精度は、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の桁であり、したがって、ナノ構造を製造するために好適ではなく、これらはさらに、典型的には、文献にRzとして規定される $1 \sim 10 \mu\text{m}$ またはそれ超の桁の表面粗さをもたらす。

【0009】

例えばセラミックベースの粒子をテンプレート上で噴霧形成することにより、セラミック材料前駆体ベースの粒子を構造化および硬化することができることが文献において周知である（米国特許出願公開第2004/0149417号明細書）が、前駆体粒子がマクロスケールサイズを有するので、粒子サイズよりも小さい細部をこの方法により規定することができない。あるいは、マイクロまたはナノ構造は、慣用のリソグラフィ法（例えばフォトリソグラフィまたは電子ビームリソグラフィ）または機械的方法（例えばエンボス加工またはナノインプリントリソグラフィ）により、均質材料、例えばフォトレジスト（例えば米国特許出願公開第2004/0182820号明細書、米国特許出願公開第2007/0257396号明細書、国際公開第00/26157号パンフレット、国際公開第2007/023413号パンフレット参照）中に規定することができるが、例えば射出成形プロセスにおいてポリマー射出時にモールドが高圧（例えば 2000 atm ）および高温（例えば 300°C ）および高い機械力に供される産業的ポリマー成形プロセスの条件に耐え得る材料においてはこれまで実証されておらず、特に意図されたナノ構造のサイズよりもかなり低い表面粗さを有する平滑基板で実証されたにすぎない。

【0010】

本発明者らが提案することは、 $2 \mu\text{m}$ 未満、またはより好ましくは $3 \mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $4 \mu\text{m}$ 未満、または最も好ましくは $5 \mu\text{m}$ 未満の厚さを有する液体セラミック材料前駆体、または特に二酸化ケイ素前駆体、例えば水素シリセスキオキサン、またはその溶液の層を、射出成形、吹込み成形、圧縮成形またはカレンダリングに使用される慣用のモールドまたはモールドインサートの表面上に直接塗布し、それを機械的プロセス、例えばエンボス加工により構造化し、それを固体セラミック材料に硬化し、それをモールド温度がポリマーの凝固温度未満で保持される高圧ポリマー成形プロセス、例えば射出成形、吹込み成形、圧縮成形またはカレンダリングに使用することである。本発明の新規性および進歩性は、モールドの成形表面上の固体セラミック材料の驚くべき高い耐久性および驚くべき高い接着強度により実現される。本明細書において発明されるセラミック材料前駆体または前駆体溶液を展開することにより平面および非平面高表面粗さモールド表面の両方をナノ構造化または平滑化するさらなる驚くべき容易な手法も、新規性および進歩性の両方に寄与する。本発明のさらなる驚くべき特徴は、展開される固体セラミック材料のより低い熱電導率およびより低い熱容量に起因するポリマー成形プロセスの間の高い複製品質であり、そのことも進歩性に寄与する。さらに、セラミック層が、表面を例えば 300°C の高温ポリマー溶融物と接触させる使用の間に剥離しないことは非常に驚くべきことである。それというのも、金属、特に鋼またはアルミニウムの熱膨張係数が展開されるセラミック、特に二酸化ケイ素の熱膨張係数よりもかなり大きいからである。この驚くべき効果は、セラミック層と金属基板との間により大きい界面領域をもたらす非平滑金属基板の使用ならびに2つの層と一緒に共有結合することを可能とするプラズマ活性化および熱硬化プロセスを介して達成される。

【0011】

標準的なリソグラフィ法を使用する場合、ナノ構造の二次加工は、通常、所望のナノ構造のサイズよりも低い表面粗さを有する基板を要求し、最も多くの場合、 5 nm 未満の表面粗さを有する平面シリコンウエハまたはガラスウエハが使用される。このことは、ナノ構造を含むモールドを製造する場合にさらなる問題を引き起こし、すなわち、マクロスケールジオメトリーおよびマクロスケールジオメトリーを発生させるために使用される方法、例えばミリングまたは放電加工は、一般に、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 超の高い表面粗さを引き起こす。

10

20

30

40

50

す。5～10 nmに至る砥粒研磨が可能であるが、極めて時間を要し、非常に高価であり、これまで平面ジオメトリーについて報告されているにすぎない。成形表面の高い表面粗さも、ポリマー部品が平滑であることを要求される一部の用途、例えば顕微鏡または細胞培養物において問題であり得る。

【0012】

ナノ構造の射出成形において直面する1つのさらなる問題は、射出成形モールドインサート中で規定されるナノ構造の不完全な複製である。このことは、大部分は射出時のポリマーの急速冷却に起因し、その冷却は、射出される溶融ポリマーのより低い熱電導率およびより低い熱容量と比較してモールド材料として使用される金属の高い熱電導率および高い熱容量に起因する。したがって、ナノ構造化ポリマー物品を製造するための改善された方法および装置が有利である。10

【0013】

本発明は、ナノ構造を任意のモールドジオメトリーに塗布することの制限、モールドインサート材料の限定された耐久性、射出時の急速冷却に起因するモールドからポリマーへのナノ構造の不完全な複製およびモールドにおける極端に低い表面粗さの要求の4つの上記問題を解決する。

【0014】

本発明は、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液と組み合わせたエンボス加工を開拓することにより、ナノ構造を任意のモールドジオメトリーに塗布することの問題を解決する。液体または延性前駆体は、モールド成形表面に塗布することができ、エンボス加工により構造化または平滑化することができ、固体セラミック材料にその所望のジオメトリーに1回で硬化することができる。20

【0015】

本発明はまた、固体セラミック材料を使用することにより、モールドにおけるナノ構造の限定された耐久性の問題を解決し、その問題はその優れた（金属と比較して）硬度および再結晶の欠損に起因して使用の間に金属ナノ構造未満に抑止される。

【0016】

本発明はまた、モールドの表面粗さを含む構造を充填することができ、表面粗さを充填した頂部上でナノ構造の形成を可能とする液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を使用することにより、モールド内での表面粗さ要求を解決する。本発明の特殊な実施形態において、ナノ構造は、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の頂部上では形成されず、それとは反対に可能な限り平滑に製造され、それにより低い表面粗さモールドまたはモールドインサートが要求される砥粒研磨への代替策を生じさせる。30

【0017】

本発明はさらに、セラミック材料を使用することによりモールドのナノ構造化表面層の比熱容量および熱電導率を低減させることにより溶融ポリマーの表面層の凝固時間を増加させ、それにより溶融物とモールドとの間の接触温度も増加させ、LIGAプロセスにより製造されるニッケルモールドと比較してポリマー成形プロセスの間にナノ構造化表面のより良好な複製をもたらすことにより、溶融ポリマーが凝固する前に溶融ポリマーがナノ構造を複製するために限定された時間是有するにすぎないポリマー成形プロセス、例えば射出成形、吹込み成形、圧縮成形またはカレンダリングの間のモールドからポリマーへのナノ構造の不完全な複製の問題を解決する。40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/0149417号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2004/0182820号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2007/0257396号明細書

【特許文献4】国際公開第00/26157号パンフレット

10

20

30

40

50

【特許文献 5】国際公開第 2007 / 023413 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

上記問題を解決する、ポリマー物品を製造する改善された方法を提供することが、本発明の目的として理解することができる。

【0020】

上記問題を解決する、ナノ構造物品を含むポリマー成形用途に使用されるツールを製造する改善された方法を提供することが、本発明のさらなる目的として理解することができる。

10

【0021】

耐久性マイクロまたはナノ構造を、比較的高い表面粗さを有する既存のポリマー成形ツールに直接塗布することができる技術的解決策を提供することが、本発明の目的である。任意のマイクロまたはナノ構造をフリーフォーム曲面ポリマー成形ツール表面上に直接提供することができる本発明のさらなる目的である。ポリマー溶融物の凝固時間を増加させ、マイクロまたはナノ構造のより良好な複製を提供するために、薄い断熱（金属と比較して）層をポリマー成形ツール上に提供することがさらなる目的である。提供されるさらなる利点は、溶融ポリマーへの表面エネルギーを増加させるため、および／または考えられる凝固ポリマーの離型を改善する表面改質を提供するために化学的改質を行うことである。提供されるさらなる利点は、ポリマー成形ツールの寿命を増加させることである。

20

【0022】

従来技術への代替策を提供することが、本発明のさらなる目的である。

【課題を解決するための手段】

【0023】

本明細書に提示される本発明は、液体セラミック材料前駆体溶液の薄層を、ポリマー成形プロセス、例えば、限定されるものではないが、射出成形、吹込み成形、圧縮成形、コイニング、深絞り成形、押出、カレンダリング、または他のポリマー成形法に使用される慣用の高表面粗さモールドまたはモールドインサートの表面上に直接塗布し、液体セラミック前駆体溶液の溶媒を蒸発させてセラミック材料前駆体の延性皮膜を形成し、機械的プロセス、例えばエンボス加工により延性セラミック材料前駆体の皮膜を構造化し、それを構造化固体セラミック材料の皮膜に硬化し、それを産業ポリマー成形プロセス、例えば射出成形またはカレンダリング／押出に使用することにより製造される特殊なナノ構造化モールドまたはツールの使用によるナノ構造化ポリマーレプリカの製造に関する。本発明の新規性および進歩性は、モールドの成形表面上の固体セラミック材料の驚くべき高い耐久性および驚くべき高い接着強度により実現される。本特許において発明されるセラミック材料前駆体溶液を展開することにより平面および非平面高表面粗さモールド表面の両方をマイクロまたはナノ構造化するさらなる驚くべき容易な手法も、新規性および進歩性の両方に寄与する。本発明のさらなる驚くべき特徴は、展開される固体セラミック材料のより低い熱電導率およびより低い熱容量に起因するポリマー成形プロセスの間の高い複製品質であり、そのことも進歩性に寄与する。さらなる驚くべき特徴は、高圧、高剪断応力プロセス、例えば射出圧力が最大 2000 bar であり、線形射出速度が最大 10 m / s である射出成形に使用された場合にも酸化ケイ素またはガラス様材料からなるセラミック皮膜の極めて高い耐久性である。

30

【0024】

技術水準と比較して解決される問題は、標準的なリソグラフィ法を使用する場合、ナノ構造の二次加工は、所望のナノ構造のサイズよりも低い表面粗さを有する基板を要求し、最も多くの場合、5 nm 未満の表面粗さを有する平面シリコンウエハまたはガラスウエハが使用されることである。このことは、ナノ構造を含むモールドを製造する場合にさらなる問題を引き起こし、すなわち、マクロスケールジオメトリーおよびマクロスケールジオ

40

50

メトリーを発生させるために使用される方法、例えばミリングまたは放電加工は、一般に、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 超の高い表面粗さを引き起こす。 $5 \sim 10 \text{ nm}$ に至る砥粒研磨が可能であるが、極めて時間を要し、非常に高価である。

【0025】

さらなる問題は、曲面上でのナノ構造の二次加工である。技術水準のリソグラフィ法は平面表面に適合され、この場合、特に展開されるリソグラフィ法に要求される高い焦点および生じる低い焦点深度に限定され、マイクロまたはナノ構造を二次加工すべき場合に極めて平面の基板が必要とされる。

【0026】

解決されるさらなる1つの問題は、マイクロまたはナノ構造の射出成形において直面することが多い問題、すなわち、射出成形モールドインサートにおいて規定されるマイクロまたはナノ構造の不完全な複製である。このことは、大部分は、射出時のポリマーの急速冷却に起因し、その冷却は、射出される溶融ポリマーのより低い熱電導率およびより低い熱容量と比較してモールド材料として使用される金属の高い熱電導率および高い熱容量に起因する。

【0027】

ポリマー成形ツールの技術水準のダイレクトエッティングにおいて直面する解決されるさらなる1つの問題は、エッティングプロセスに起因するジオメトリーの制限であり、この場合、フラットまたは半球のフィーチャを等方性エッティングにより製造することができるにすぎない。

【0028】

技術水準のナノ構造と比較して解決されるさらなる1つの問題は、ナノ構造の耐久性である。LIGA法により、任意のナノ構造を、ニッケル、コバルトまたは銅中で（平面ジオメトリーで）規定することができる。これらの材料の耐久性は、それらの固有の延性に起因しておよび使用の間の金属の再結晶に起因して低い（典型的には、 $10000 \sim 10000$ 回の複製）。

【0029】

解決されるさらなる1つの問題は、煩雑であることが多いナノ構造の表面機能化であり、この場合、機能性皮膜はナノ構造のサイズと比べて薄くなければならない。今日産業において使用されるPVDまたはCVD表面機能化は、通常、 $1000 \sim 3000 \text{ nm}$ の厚さ範囲であり、したがってナノ構造には好適でない。

【0030】

本発明は、（1）任意のナノ構造を、（3）任意の非平面モールドジオメトリーを有する（2）高表面粗さ表面に塗布することの制限、（4）ナノ構造化モールドインサート材料の制限された耐久性、（5）射出時の急速冷却に起因するモールドからポリマーへのナノ構造の不完全な複製および（6）モールドナノ構造の表面機能化の要求の6つの上記問題を解決する。

【0031】

本発明は、間隙充填剤として使用することができる液体セラミック材料前駆体溶液を開き、前記液体セラミック前駆体溶液によりツールをコーティングすることにより初期表面粗さを排除し、液体セラミック材料前駆体の溶媒を蒸発させることにより構造化可能な皮膜を提供し、セラミック材料前駆体の低表面粗さ延性皮膜を形成し、前記皮膜を所望のナノ構造によりエンボス加工することにより、延性セラミック材料前駆体の前記皮膜を構造化し、続いてエンボス加工されたナノ構造を離型し、延性セラミック材料前駆体の構造化皮膜を形成し、延性セラミック材料前駆体の構造皮膜を硬質セラミック材料の構造化皮膜に硬化し、場合によりそれを表面エネルギー活性物質のシランベース自己組織化単層により機能化し、最後にそれをポリマー成形プロセスに使用することにより、マイクロまたはナノ構造を任意の高表面粗さモールドジオメトリーに塗布することの問題を解決する。

【0032】

本発明は、少なくとも1つのナノ構造化表面領域を含むナノ構造化ポリマー物品を製造

10

20

30

40

50

する方法であって、少なくとも以下の工程を含む方法に関する：

- 非平滑表面を有する初期ポリマー成形ツールを、後続の工程に基板として使用する工程。この工程を初期工程と称する。

【 0 0 3 3 】

- 液体セラミック材料前駆体溶液を、熱可塑性ポリマーの成形に使用されるモールドまたはモールドインサートの成形表面の少なくとも一部上に塗布する工程。この工程をコーティング工程と称する。

【 0 0 3 4 】

- 前記液体セラミック材料前駆体溶液の溶媒を蒸発させ、延性セラミック材料前駆体の薄膜をもたらす工程。この工程を蒸発工程と称する。

10

【 0 0 3 5 】

- マスター・ナノ構造を前記セラミック材料前駆体または前記前駆体溶液中に複製し、逆マスター構造をセラミック材料前駆体または前駆体溶液中で形成する構造化工程により、ナノ構造を前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液中で発生させる工程。この工程を構造化工程と称する。

【 0 0 3 6 】

- 前記ナノ構造化液体または延性セラミック前駆体または前駆体溶液を、後続のポリマー成形工程の条件に対して機械的および熱的安定の両方である固体ナノ構造化セラミック材料に硬化する工程。この工程を硬化工程と称する。

20

【 0 0 3 7 】

- 加熱された溶融ポリマーを、前記ポリマーの凝固温度よりも低い温度に維持された成形表面と接触させ、前記溶融ポリマーを凝固させて前記ナノ構造化ポリマー物品を形成する工程。この工程をポリマー成形工程と称する。

【 0 0 3 8 】

これらの 6 つの工程をそれぞれ、初期工程、コーティング工程、蒸発工程、ナノ構造化工程、硬化工程およびポリマー成形工程と称する。

【 0 0 3 9 】

本発明の別の態様において、好ましくは 250 nm 未満、より好ましくは 100 nm 未満、更に好ましくは 20 nm 未満、最も好ましくは 5 nm 未満の表面粗さを含む平滑ポリマー物品が、少なくとも以下の工程を含む方法により製造される：

30

- 非平滑表面を有する初期ポリマー成形ツールを後続の工程に基板として使用する工程。この工程を初期工程と称する。

【 0 0 4 0 】

- 液体セラミック材料前駆体溶液を、熱可塑性ポリマーの成形に使用されるモールドまたはモールドインサートの成形表面の少なくとも一部上に塗布する工程。この工程をコーティング工程と称する。

【 0 0 4 1 】

- 前記液体セラミック材料前駆体溶液の溶媒を蒸発させ、延性セラミック材料前駆体の薄膜をもたらす工程。この工程を蒸発工程と称する。

40

【 0 0 4 2 】

- 前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を、機械的手段、例えば、限定されるものではないが、エンボス加工、砥粒研磨、スピニングまたは重力もしくは表面張力による自発的平滑化により、好ましくは 250 nm 未満、より好ましくは 100 nm 未満、更に好ましくは 20 nm 未満、最も好ましくは 5 nm 未満のセラミック材料前駆体または前駆体溶液の表面粗さが得られるまで平滑化する工程。この工程を平滑化工程と称する。

【 0 0 4 3 】

- 前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を硬化し、それによりそれを後続のポリマー成形工程の条件に対して機械的および熱的安定である平滑固体セラミック材料に変換する工程。この工程を硬化工程と称する。

50

【0044】

- 加熱された溶融熱可塑性ポリマーを、前記ポリマーの凝固温度よりも低い温度に維持された平滑成形表面を含むモールドまたはモールドインサートと接触させ、前記溶融ポリマーを凝固させて前記平滑ポリマー物品を形成する工程。この工程をポリマー複製工程と称する。

【0045】

特に、本発明は、非平面ジオメトリーを含む任意のマクロスケールジオメトリーのナノ構造化または平滑ポリマー部品を製造する方法に関する。本方法は、好ましくは金属、より好ましくは鋼からなるモールドまたはモールドインサートに適用される。前記モールドまたはモールドインサートは、5 nm超、好ましくは20 nm超、より好ましくは100 nm超、更に好ましくは300 nm超、最も好ましくは1 μm超の表面粗さを有してよい。10 前記モールドまたはモールドインサートは、液体もしくは延性セラミック材料前駆体または液体もしくは延性セラミック材料前駆体溶液、好ましくはシリセスキオキサンの溶液、最も好ましくは水素シリセスキオキサン(HSQ)の溶液の層によりコーティングする。モールドまたはモールドインサートは、前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層により、好ましくは、噴霧コーティング、スピンドルコーティングまたは浸漬コーティングを使用することによりコーティングする。液体または延性セラミック材料前駆体溶液の場合、前記液体または延性セラミック材料前駆体溶液の溶媒は、場合により少なくとも部分的に蒸発させて前記液体または延性セラミック材料前駆体の粘度を増加させ、前記セラミック材料前駆体のナノ構造の製造に好適な温度依存性粘度を得ることができる。20 この工程を以下、蒸発工程と称する。液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の前記層は、機械的構造化または平滑化プロセス、好ましくはエンボス加工プロセスにより構造化または平滑化し、そのプロセスは場合により高温において行って液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を溶融またはその粘度を減少させることができる。構造化プロセスは、最も好ましくは、室温エンボス加工、ホットエンボス加工またはナノインプリントリソグラフィ(NIL)プロセスであり、これらは液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の前記層を、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液のナノ構造化または平滑層に変換する。30 セラミック材料前駆体と機械的に接触したナノ構造は、1 μm未満の特徴的な長さスケールを有する種々のジオメトリーを有し得、1 μm未満、好ましくは250 nm未満、より好ましくは100 nm未満、更に好ましくは20 nm未満、最も好ましくは5 nm未満の表面粗さを有する所望のマクロスケールジオメトリーのみからなるフラットナノ構造である特殊なケースを含む。液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液のナノ構造化または平滑層の構造化または平滑化後、好ましくは熱硬化により、プラズマ硬化もしくは放射線照射硬化またはそれらの組合せによりそれを固体セラミック材料のナノ構造化または平滑層に硬化する。前記硬化後、固体ナノ構造化または平滑セラミック材料の前記層は、機能性物質、好ましくはシラン末端基を有するフルオロ-カーボン-アルカンにより、固体セラミック材料の前記固体ナノ構造化または平滑層の表面へのシラン末端基の共有結合により場合により機能化することができる。この工程を以下、機能化工程と称する。

【0046】

前記硬化後または前記任意選択の機能化後、前記機能層も場合により含む前記ナノ構造化または平滑固体セラミック材料を含む前記モールドまたはモールドインサートは、ポリマー成形プロセスにおいて成形表面として使用し、この場合、溶融熱可塑性ポリマーを、前記ナノ構造化または平滑固体セラミック材料の層を含む前記モールドまたはモールドインサートと接触させ、このプロセスは、好ましくは射出成形プロセス、吹込み成形プロセス、圧縮成形プロセスまたはカレンダリングプロセスである。前記ポリマー成形プロセスの間、モールドまたはモールドインサートは前記ポリマーの凝固温度未満の温度に維持し、ポリマーをその凝固温度未満に冷却させ、所望のナノ構造化または平滑ポリマー部品を、ナノ構造化もしくは平滑固体セラミック材料または前記機能性ナノ構造化もしくは平滑固体セラミック材料の前記層を含む前記モールドから取り出す。4050

【 0 0 4 7 】

ナノ構造化ポリマー物品は、本明細書において物品、例えば包装材料、装飾表面、玩具、容器もしくは容器の部品または医療デバイスの部品もしくは医療デバイスの機能性部品と定義され、この場合、ナノ構造は、材料の表面特性を変化させ得ることが意図され、非限定的な例としては；親水性、分子結合特性、センシング特性、生物学的特性の変化または生物学的プロセスの促進、光学、反射または回折特性、その接触特性またはホログラフィック特性が挙げられる。ナノ構造化ポリマー物品は、ポリマー、例えば熱可塑性材料をポリマーの凝固温度未満に維持された成形表面と接触させて加熱、成形および冷却することにより形成する。成形表面は、ポリマー物品を製造する方法に依存する。成形表面の例は、射出成形プロセスがポリマー物品の製造に使用される場合、モールドインサートであってよい。成形表面の別の例は、ポリマー物品の製造に使用されるプロセスがカレンダリングプロセスである場合、ローラであってよい。成形表面は、平面または非平面マクロスケール形態を有してよく、さらに成形表面上にナノ構造を含んでよい。

10

【 0 0 4 8 】

モールドまたはモールドインサートは、ポリマー成形プロセスにおけるポリマーの成形表面の一部であるモールドの任意の一部を意味する。この非限定的な例は、モールドインサート、モールド自体、シム、突出ピン、射出バルブまたはカレンダリングローラである。

【 0 0 4 9 】

平滑表面は、100 nm未満、または好ましくは50 nm未満、より好ましくは25 nm未満、更に好ましくは10 nm未満、最も好ましくは5 nm未満の表面粗さを有する表面を意味する。平滑表面は、それらのマクロスケールジオメトリーによっておよびそれらの表面粗さによってのみトポロジカルに特徴づけられる。多くの用途が平滑表面を使用し、非限定的な例は、顕微鏡に使用される透明材料の表面、低摩擦が要求される表面および高度に反射性または光沢性であるべき表面である。

20

【 0 0 5 0 】

非平滑表面は、500 nm超、または好ましくは300 nm超、より好ましくは100 nm超、更に好ましくは50 nm超、最も好ましくは20 nm超の表面粗さRzを有する表面を意味する。

【 0 0 5 1 】

30

非平滑表面は、それらのマクロスケールジオメトリーおよびそれらの表面粗さによってだけでなく、それらのマイクロトポグラフィーによってもトポロジカルに特徴づけられ、パラメータ、例えば、限定されるものではないが、Ra、Rz、Rq、Sa、Sqまたはより複雑なパラメータを介して表現されることが多い。本開示において、Rzは、特に記載のない限り、全ての表面粗さ基準に使用し、Rzは、理想的な意図されるマクロスケールジオメトリーからの最大偏差である。典型的な機械的金属製造技術、例えばミリング、放電ミリングまたはカッティングは非平滑表面をもたらす。

【 0 0 5 2 】

マクロスケールは10 μm超の構造を意味し、ナノ構造は、1 μm未満のマクロスケール表面に平行な方向と規定される特徴的な長さスケール、例えば幅または長さを有する構造を意味する。この図形表示については、図1を参照のこと。

40

【 0 0 5 3 】

非平面ジオメトリーは、マクロスケール的に平面でなく、したがって非平面ポリマー部品を形成し得るモールドの成形表面を意味する。

【 0 0 5 4 】

表面粗さは、実表面のその所望の一次またはマクロスケール形態からの垂直偏差を意味する。高い偏差は粗い表面を定義し、低い偏差は平滑表面を定義する。粗さは、表面計量測定を介して測定することができる。表面計量測定は、表面ジオメトリーについての情報を提供する。これらの測定は、いかに表面がその製造過程（例えば製造、摩耗、破碎）により影響を受けるか、およびいかにそれがその挙動（例えば、接着、艶、摩擦）に影響を

50

与えるかの理解を可能とする。

【0055】

表面一次形態は、本明細書において、表面寸法における不所望な局所的またはより高い空間周波数変動と対照的な、表面の全体的な所望の形状と称する。

【0056】

表面粗さの測定法についての例は、3D面表面テクスチャの分析に関する全ての国際規格を収集する International Organization for Standardization ISO 25178からの文献に含まれる。

【0057】

粗さ測定は、接触技術により、例えば表面形状測定装置もしくは原子間力顕微鏡（AFM）の使用により、または非接触技術、例えば光学機器、例えば干渉計もしくは共焦点顕微鏡により達成することができる。光学技術は、より迅速で侵襲的でないという利点を有し、すなわち、それらは、損傷させることができない表面と物理的に接触する。10

【0058】

本明細書に言及される表面粗さ値は、 $10 \mu m$ の基準長さ以内の表面一次形態に沿った輪郭の谷高さに対する最大ピークの値であるものとする。最大谷深さの値は、表面一次形態の基準長さに沿った平均線未満の輪郭の最大深さと定義され、最大ピーク高さの値は表面一次形態の基準長さに沿った平均線超の輪郭の最大高さと定義される。

【0059】

液体もしくは延性セラミック前駆体材料または液体もしくは延性セラミック材料前駆体溶液は、硬化時に固体の非延性セラミック材料を形成し得る液体もしくは延性材料または材料の溶液を意味する。例として、限定されるものではないが、前記セラミック材料前駆体は、600における1時間の硬化時に SiO_2 を形成し得る水素シリセスキオキサン（HSQ）またはメチルシリセスキオキサン（MSQ）であり得る。20

【0060】

液体または延性は、低粘度液体、例えば水および有機溶媒と可塑的に変形され得る高粘度および延性物質、例えばHSQまたはMSQの両方を含む、機械的変形時に永久的に非弾性的に変形され得る材料を意味する。

【0061】

固体は、材料を破碎または材料構造中の共有結合を破壊することなくポリマー成形プロセスに存在する条件において可塑的に変形され得ない材料を意味し、非限定的な例は、 SiO_2 、ガラス、 Si_3N_4 、 SiC 、 Al_2O_3 、 $TiAlN$ 、 TiO_2 、 Ti_3N_2 、 B_2O_3 、 B_4C またはBNである。30

【0062】

セラミック材料は、非金属および非半金属原子に共有結合する金属または半金属からなる結晶性およびアモルファス材料の両方を意味する。例として、限定されるものではないが、前記セラミック材料は、以下の材料またはそれらの混合物を含有し得る： SiO_2 、ガラス、 Si_3N_4 、 SiC 、 Al_2O_3 、 $TiAlN$ 、 TiO_2 、 Ti_3N_2 、 B_2O_3 、 B_4C またはBN。

【0063】

コーティングは、液体または延性セラミック前駆体または前駆体溶液の層を、前記モールドまたはモールドインサートの成形表面に塗布するプロセスを意味する。例として、限定されるものではないが、前記コーティング方法は、スピンドルコーティング、噴霧コーティングまたはモールドもしくはモールドインサートを前記液体もしくは延性セラミック材料前駆体もしくは前駆体溶液中に浸漬することによるコーティングを含み得る。40

【0064】

エンボス加工プロセスは、一次ナノ構造を液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層と機械的に接触させ、それにより一次ナノ構造の逆形態を液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層中で形成することを意味する。構造化プロセスは、高温において（ホットエンボス加工）行い、液体または延性セラミック材料前駆体50

または前駆体溶液の層を非弾性的または永久的に変形させることができる。エンボス加工プロセスは、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を硬化する一方、一次ナノ構造を液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液と接触させるよう¹⁰に、硬化プロセスを取り込み得、非限定的な例は、ステップ・アンド・フラッシュ NILにおける放射線照射硬化である。

【0065】

硬化は、液体もしくは延性セラミック材料前駆体または液体もしくは延性セラミック材料前駆体溶液を、得られる固体セラミック材料に変換するプロセスを意味する。このプロセスは、典型的には、より小さい分子実体を網構造に共有架橋し、固体セラミック物質を形成することにより行う。例として、限定されるものではないが、前記硬化方法は、例えば、セラミック前駆体材料を架橋が自発的に生じる温度に加熱する熱硬化であり得、または硬化方法は、プラズマがセラミック前駆体材料と化学的に相互作用し、それによりセラミック前駆体材料を架橋するプラズマ硬化であり得、または硬化方法は、イオン化放射線照射（例えばUV露光または電子放射線照射）がセラミック材料前駆体または前駆体溶媒中でラジカルを形成し、前駆体の架橋をもたらす放射線照射硬化であり得る。

【0066】

機能化は、化学物質をナノ構造化または平滑固体セラミック材料の層の表面に共有結合させて表面の所与の機能性を得るプロセスを意味する。例として、限定されるものではないが、前記機能化は、主として熱縮み応力および接着力からなる離型力を低減させ、それにより離型をより容易にすることにより前記ポリマー部品に対する表面のスリッピング能を改善することあり得、または前記ポリマー部品の成形の間のナノ構造の複製を改善する表面エネルギー増加物質であり得る。最初のものの非限定的な例は、シラン基により固体セラミック材料の表面に共有結合するフルオロ-カーボン-アルカンの自己組織化単層であり、二番目のものの非限定的な例は、固体セラミック材料の表面へのヘキサメチルジシラザン(HMDS)の結合である。

【0067】

ポリマー成形プロセスは、溶融熱可塑性ポリマーを、成形表面を含むモールドまたはモールドインサートと接触させることにより溶融熱可塑性ポリマーを固体ポリマー部品に成形する機械的プロセスを意味し、この場合、成形表面を含む前記モールドまたはモールドインサートの平均温度は前記熱可塑性ポリマーの凝固温度未満に保持する。このプロセスは、射出成形プロセス、圧縮成形プロセスまたはカレンダリングプロセスであり得る。使用することができる熱可塑性ポリマーの非限定的な例は、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、アクリル、セルロイド、セルロースアセテート、エチレン-ビニルアセテート(EVA)、エチレンビニルアルコール(EVAL)、フルオロプラスチック、ゼラチン、液晶ポリマー(LCP)、環式オレフィンコポリマー(COC)、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリアミド-イミド(PAI)、ポリアリールエーテルケトン、ポリブタジエン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン(PCL)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PCT)、ポリカルボネート(PC)、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)、ポリケトン(PK)、ポリエステル、ポリエチレン(PE)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエチレンクロリネート(PEC)、ポリイミド(PI)、ポリ乳酸(PLA)、ポリメチルベンテン(PMP)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフタルアミド(PPA)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリスルホン(PSU)、ポリウレタン(PU)、ポリビニルアセテート(PVA)、ポリビニルクロライド(PVC)、ポリビニリデンクロライド(PVD)およびスチレン-アクリロニトリル(SAN)、医薬用ポリマーマトリックス物質、またはそれらの混合物もしくはコポリマーである。

【0068】

10

20

30

40

50

一部の実施形態において、モールドまたはモールドインサートは、射出成形、圧縮成形または吹込み成形モールドの少なくとも一部を含み、非限定的な例は、モールド自体、モールドインサート、シム、突出ピンまたは射出バルブである。

【0069】

一部の実施形態において、モールドまたはモールドインサートは、カレンダリングローラの少なくとも一部を含む。

【0070】

一部の実施形態において、モールドまたはモールドインサートは、20 nm超、好ましくは100 nm超、より好ましくは250 nm超、更に好ましくは1 μm超、最も好ましくは、3 μm超の表面粗さをコーティング工程前に含む。

10

【0071】

一部の実施形態において、コーティング工程は、モールドまたはモールドインサートを回転台上に配置するスピンドルコーティングプロセスを含む。ある容積の液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を、モールドまたはモールドインサートの所望の成形表面上に配置する。モールドまたはモールドインサートの回転は、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液が所望の成形表面上で均等に分布されることを確保する。

【0072】

一部の実施形態において、コーティング工程は、液体セラミック材料前駆体または前駆体溶液を小開口部に圧入して液体セラミック材料前駆体または前駆体溶液の小液滴を発生させる噴霧コーティングプロセスを含む。これらの液滴は、所望のモールドまたはモールドインサート表面上に噴霧して所望の表面上で液体セラミック材料前駆体または前駆体溶液の均等に分布した層を発生させる。

20

【0073】

一部の実施形態において、コーティング工程は、モールドまたはモールドインサートを液体セラミック材料前駆体または前駆体溶液中に浸漬する浸漬コーティングを含む。続いて、モールドまたはモールドインサートを液体セラミック材料前駆体または前駆体溶液から取り出し、この場合、過剰の液体セラミック材料前駆体または前駆体溶液を機械的手段により取り出し、非限定的な例としては：重力、機械的掻取り、圧縮ガスによる吹込みまたはモールドもしくはモールドインサートのスピニングが挙げられる。

30

【0074】

一部の実施形態において、蒸発工程は、液体もしくは延性セラミック材料前駆体溶液の層を含むモールドまたはモールドインサートを、オープン中に、もしくは加熱プレート上に配置して蒸発を加速し、または液体もしくは延性セラミック材料前駆体溶液の層を含むモールドもしくはモールドインサートを真空室中に配置して蒸発を加速し、またはそれらの組合せ、例えば真空オープン中に配置することを含む。

【0075】

一部の実施形態において、蒸発工程は、液体または延性セラミック材料前駆体溶液の層を含むモールドまたはモールドインサートを、周囲温度および圧力において所与の時間配置することを含む。

40

【0076】

平滑表面が望まれる一部の実施形態において、一次ナノ構造は、1 μm未満、好ましくは250 nm未満、より好ましくは100 nm未満、更に好ましくは20 nm未満、最も好ましくは5 nm未満の表面粗さを有する所望のマクロスケールジオメトリーを含む。

【0077】

一部の実施形態において、一次ナノ構造は、1 μm未満の特徴的な長さスケールを有するリソグラフィまたはホログラフィ手段により製造されたナノ構造を含む。

【0078】

一部の実施形態において、ナノ構造化工程は、一次ナノ構造を液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層と物理的に接触させ、液体または延性セラミック材料

50

前駆体または前駆体溶液の層中にプレスし、それにより一次ナノ構造の逆パターンを液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層中で発生させるエンボス加工プロセスを含む。

【 0 0 7 9 】

一部の実施形態において、ナノ構造化工程は、加熱された一次ナノ構造を液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の加熱された層と物理的に接触させ、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層中にプレスし、それにより一次ナノ構造の逆パターンを液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層中で発生させるホットエンボス加工プロセスを含む。ナノ構造の発生後、一次ナノ構造、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層の層およびモールドまたはモールドインサートは、より低い温度に冷却させ、温度依存性粘度を増加させることにより液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液のナノ構造化層のジオメトリーをより機械的に安定とし、それによりその安定化が一次ナノ構造の取り出しの間に抑止されない。10

【 0 0 8 0 】

一部の実施形態において、ナノ構造化工程は、一次ナノ構造を液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液のコーティングされた層と物理的に接触させ、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層中にプレスし、それにより一次ナノ構造の逆パターンを液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層中で発生させるステップ・アンド・リピートまたはステップ・アンド・フラッシュナノインプリントリソグラフィ（N I L）プロセスを含む。このプロセスは、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層上の異なる領域について何回も繰り返す。硬化工程は、それぞれの繰り返しの間に取り込んでから一次ナノ構造を取り出して液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液を固体セラミック材料に変換することができ、硬化工程は、好ましくは放射線照射硬化工程である。20

【 0 0 8 1 】

一部の実施形態において、構造化工程は、液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の表面を平滑化する平滑化プロセスである。このようなプロセスの非限定的な例は、平滑表面を有する一次構造によるエンボス加工、液体もしくは延性セラミック材料前駆体もしくは前駆体溶液を含むモールドもしくはモールドインサートのスピニング、表面を平滑化する表面張力を作出するための液体もしくは延性セラミック材料前駆体もしくは前駆体溶液の加熱、または液体もしくは延性セラミック材料前駆体もしくは前駆体溶液の機械的研磨である。30

【 0 0 8 2 】

一部の実施形態において、硬化工程は、ナノ構造化または平滑液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層を硬化温度に所与の時間加熱し、それにより、セラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒を架橋することによりナノ構造化または平滑液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層を、固体ナノ構造化または平滑セラミック材料に変換する熱硬化プロセスを含む。

【 0 0 8 3 】

一部の実施形態において、硬化工程は、ナノ構造化または平滑液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液の層をプラズマに供し、プラズマがセラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒の架橋を誘導し、それにより液体または延性セラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒の層を固体セラミック材料に変換するプラズマ硬化プロセスを含む。40

【 0 0 8 4 】

一部の実施形態において、硬化工程は、液体または延性セラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒の層をイオン化放射線により放射線照射する放射線硬化プロセスを含み、非限定的な例は、電子ビーム放射線、UV放射線、放射線またはX線放射線である。イオン化放射線は、フリーラジカルをセラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒中で発生させ、それにより液体または延性セラミック材料前50

駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒を架橋して固体セラミック材料を形成する。

【 0 0 8 5 】

一部の実施形態において、機能化工程は、反応性ガスを低圧において固体ナノ構造化または平滑セラミック材料の層を含むモールドまたはモールドインサートと接触させる真空プロセスを含み、そのプロセスは好ましくは分子蒸着（MVD）プロセスである。反応性ガスは、好ましくはヘキサメチルジシロキサンまたはヘキサメチルジシラザン（HMDS）、または好ましくはフルオロ・カーボン・アルカン末端基を有するシラン、より好ましくはペルフルオロデシルトリクロロシラン（FOTS）またはペルフルオロオクチルトリクロロシランFOTSである。

10

【 0 0 8 6 】

一部の実施形態において、機能化工程は、固体ナノ構造化または平滑セラミック材料の層を含むモールドまたはモールドインサートを反応性液体物質または反応性物質の液体溶液と接触させる湿式化学プロセスを含み、反応性物質は、好ましくは機能性末端基を有するシラン、より好ましくはペルフルオロデシルトリクロロシラン（FOTS）またはペルフルオロオクチルトリクロロシランFOTSである。

【 0 0 8 7 】

一部の実施形態において、ポリマー成形工程は射出成形またはガス支援射出成形（吹込み成形）プロセスを含む。射出成形は、好適な熱可塑性ポリマーを溶融するまで加熱し、溶融ポリマー（およびガス（吹込み成形の場合））をモールド中に射出し、ポリマーを冷却および硬化させ、成形物品をモールドから取り出すことにより実施する。このプロセスは自動化することができ、したがって、同一物品を急速連続的に製造するために使用することができる。使用されるモールドは、ポリマーの凝固速度を増加させるために冷却のための手段を有してよい。取り出し可能な成形表面、例えばインサートをモールド中に取り込むことができ、このインサートは、成形プロセスの間にポリマー物品に転写される表面ナノ構造および／またはマクロスケール形状を担持してよい。あるいは、このような構造は、モールド自体が成形表面であり得るようにモールド上に存在してよい。このような実施形態は、固体セラミック材料製のナノ構造化または平滑表面を含む金属、好ましくは鋼製の射出成形モールドまたはモールドインサートを使用し得る。

20

【 0 0 8 8 】

一部の実施形態において、ポリマー成形工程は圧縮成形プロセスを含む。圧縮成形は、好適なポリマーを溶融するまでオープンモールドまたはモールドキャビティ中で加熱し、モールドまたはモールドキャビティを密閉し、それによりポリマーを圧縮し、それを圧入してモールドまたはモールドキャビティの全ての部分を充填し、ポリマーを冷却および硬化させ、成形物品をモールドから取り出すことにより実施する。このプロセスは自動化することができ、したがって、同一物品を急速連続的に製造するために使用することができる。使用されるモールドは、ポリマーの硬化速度を増加させるために冷却のための手段を有してよい。取り出し可能な成形表面、例えばインサートをモールド中に取り込むことができ、このインサートは、成形プロセスの間にポリマー物品に転写される表面ナノ構造および／またはマクロスケール形状を担持してよい。あるいは、このような構造は、モールド自体が成形表面であり得るようにモールド上に存在してよい。このような実施形態は、固体セラミック材料製のナノ構造化または平滑表面を含む金属、好ましくは鋼製の圧縮成形モールドまたはモールドインサートを使用し得る。

40

【 0 0 8 9 】

一部の他の実施形態において、ポリマー成形工程はカレンダリングプロセスを含む。カレンダリングは、ポリマーシートを製造するために使用されるプロセスである。ペレット形態の好適なポリマーを加熱し、一連の加熱されたローラに、ポリマーシートが所望の寸法に達するまで圧入する。次いでシートを冷却ローラに導通させて冷却し、ポリマーを固化する。テクスチャをプロセスの間にポリマーシートに塗布し、または布のストリップをポリマーシートの裏側中にプレスしてこれら2つと一緒に融合させことが多い。カレン

50

ダーリングプロセスは、押出と組み合わせて使用することができ、押出ポリマー形態は上記のとおりカレンダーの加熱されたローラに要求される寸法が得られるまで導通させることができ、次いで冷却ローラ上を通過させてポリマーの形態を固化する。金属製のカレンダリングローラを液体セラミック材料前駆体溶液中に一時的に浸漬し、この後にローラをスピンドルさせて所望の前駆体皮膜厚を確保する。前駆体皮膜によりコーティングされたローラは、ステップ・アンド・リピートNILを使用して構造化する。この後、ローラをプラズマおよび昇温の組合せにより硬化する。次いで、硬化されたローラを、ローラの離型特性を改善する反応性末端基を有するフルオロ-カーボンアルカンにより機能化する。次いで、ローラをカレンダリングに使用し、それにより固体セラミック材料のナノ構造化層中で規定されるナノ構造を複製する。

10

【0090】

記載された特徴の全ては、それらが互いに不適合でない限り、組み合わせて使用することができる。したがって、スピンドルコーティング、噴霧コーティング、浸漬コーティング、エンボス加工、ホットエンボス加工、ナノインプリントリソグラフィー、平滑化、熱硬化、プラズマ硬化、放射線照射硬化、真空機能化、湿式機能化、射出成形、吹込み成形、圧縮成形およびカレンダリングは、任意の組合せで使用することができ、または組み合わせることができる、例えばプロセスの一部を射出成形により実施し、一部をカレンダリングにより実施することができる。

【発明を実施するための形態】

【0091】

20

本発明は、マイクロまたはナノ構造を慣用のポリマー成形ツールに塗布する方法である。それは、6つの必須工程および1つの任意選択工程からなる：(1)非平滑表面を有する初期慣用ポリマー成形ツール、(2)慣用のポリマー成形ツールを液体セラミック材料前駆体溶液によりコーティングすること、(3)溶液溶媒を蒸発させて延性皮膜を形成すること、(4)延性皮膜を機械的エンボス加工プロセスにより構造化すること、(5)セラミック材料前駆体の構造化延性皮膜を硬質セラミック材料の構造化皮膜に硬化すること、および(6)場合により、硬質セラミック材料の構造化皮膜を、機能性末端基を有するシランの自己組織化単層により機能化すること、および(7)ツールを産業ポリマー成形プロセスによるナノ構造化ポリマーレプリカの製造に使用するポリマー成形工程。(1)を初期工程と称し、(2)をコーティング工程と称し、(3)を蒸発工程と称し、(4)を構造化工程と称し、(5)を硬化工程と称し、(6)を(任意選択の)機能化工程と称し、(7)をポリマー成形工程と称する。

30

【0092】

それぞれの工程を以下に詳細に記載する。

【0093】

慣用のポリマー成形ツールは、硬質材料、最も多くの場合は鋼の機械的加工によりそれらの所望のジオメトリーに製造される。これらの機械的加工プロセスは、典型的には、 $10\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の表面粗さ(図1に定義)をもたらす。ポリマーの良好な光学透明性を要求する用途については、典型的には $1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の表面粗さを得るためにツールの研磨を行う。極端な場合、ツールをさらに研磨して $5\sim10\text{ nm}$ ほど低い表面粗さを得ることができるが、このことは、特に表面が平面でない場合、極めて時間を要し、高価である(特殊化機械が存在する場合、研磨のコストはいくぶん低下する)。フリーフォームポリマー成形ツールをマイクロまたはナノ構造化する方法が商業的関連性を有する場合、少なくとも $100\text{ nm}\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 超、より好ましくは $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、最も好ましくは $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の表面粗さを有するツールに塗布可能であることが必要である。

40

【0094】

液体セラミック材料前駆体溶液による高表面粗さを有するフリーフォーム表面のコーティングは、多数の方法、例えば、溶液の小液滴を形成し、所望のツール表面上に噴霧する噴霧コーティング、ツールを溶液中に浸漬し、続いて取り出し、加圧ガスにより乾燥させ

50

、それにより溶液が薄膜をツールの表面上に形成する浸漬コーティング、または溶液の液滴をツールの表面上に配置し、続いてこのツールをスピンドルさせて溶液の液滴をスピニングにより得られる遠心力によりツールの表面上に均等に分布させるスピニングコーティングにより行うことができる。皮膜の厚さは、ツール表面に塗布される溶液の量により変えることができ、その厚さは、パラメータ、例えば、限定されるものではないが、液滴サイズ、液滴密度（容積当たりの液滴）、噴霧時間、空気圧、スピンドル速度、スピンドル時間、溶液の粘度、および溶媒中に溶解したセラミック材料前駆体の比により制御することができる。好ましい液体セラミック材料前駆体溶液は、有機溶媒、例えば、限定されるものではないが、メチルイソブチルケトン（MIBK）または揮発性メチルシロキサン（VMS）中に溶解した水素シルセスキオキサン（HSQ）またはメチルシルセスキオキサン（MSQ）である。これらの溶液は、市販製品、例えばDow Corning製のFloatable Oxide（FOX）12～17またはFOX-22～25として入手可能である。10

【0095】

溶媒の蒸発は室温において自発的に起こり、HSQまたはMSQの薄い延性皮膜がポリマー成形ツールの表面上に残る。蒸発後に得られる皮膜厚（図5に定義）は、液体皮膜の厚さおよび液体溶媒中のセラミック材料前駆体の濃度に依存性である。厚さは、初期ツールの部分が存在しないセラミック材料前駆体の層の厚さと定義され、したがって初期ツールの表面粗さにおける間隙充填に使用されるセラミック材料前駆体は無視される。

【0096】

セラミック材料前駆体の延性皮膜の構造化は、マスター構造を延性皮膜中にエンボス加工し、こうしてこの皮膜を可塑的に変形させ、マスター構造の取り出し後に延性皮膜中にトポグラフィカル構造を残すことにより行う。マスター構造は、例えば、LIGAプロセスにより製造された金属、例えばニッケル中に規定された構造、トポグラフィカル構造を含有するポリマー箔、リソグラフィ法により製造されたレジスト・オン・シリコン（resist-on-silicon）構造、注型により製造されたポリジメチルシロキサン（PDMS）スタンプからなっていてよい。エンボス加工は、フレキシブルマスター構造の場合、静水圧を使用してツール領域全体にわたるエンボス加工力の均等分布を確保することにより実施することができ、またはエンボス加工は、相応の非フレキシブルスタンプを延性皮膜の表面中にプレスすることにより行うことができる。温度は高めることができ、またはエンボス加工は室温において実施することができる。エンボス加工において使用される典型的な圧力は、温度、皮膜の延性およびマスター構造に応じて5から500barの範囲である。2030

【0097】

セラミック材料前駆体の構造化延性皮膜の硬化は、好ましくは、ツールを、延性セラミック前駆体が反応するある転移温度に加熱し、それにより延性皮膜と同一のトポグラフィーの固体硬質セラミック材料を形成することにより行う。この反応を誘導する別の方法は、表面をプラズマ処理し、または表面をイオン化放射線に露光する一方、表面を十分に低温に保持して熱硬化前の延性皮膜の溶融を防止し、表面上の層が既に反応し、こうして熱硬化の間に溶融および再形成し得ないことを確保することである。硬化は、マスター構造の離型後に行うことができ、またはステップ・アンド・リピートナノインプリントリソグラフィと同様にマスター構造の離型前に行うことができる。硬化をマスター構造の取り出し前に行う場合、セラミック材料前駆体が延性（非液体）状態を得ることは要求されないが、かなり過剰の非セラミック形成溶媒により、得られる皮膜が多孔性になり、したがって耐久性が低くなることがある。40

【0098】

表面の機能化は、シラン基を構造化セラミック材料の表面に共有結合させることにより行うことができる。好ましいセラミック材料前駆体、HSQもしくはMSQまたはそれらの混合物を使用する場合、得られる硬質セラミック材料は、主としてSiO₂からなる。表面は、Si-OH基を特徴とし、それに例えシラン-トリクロライド（R-Si(C₁)₃）が共有結合して自己組織化単層を発生させ得、その機能性はR基に依存する。50

Rがフルオロ-カーボン-アルカンである場合、ツールの離型特性を容易とする非静止摩擦表面機能性が得られ、水素-カーボン-アルカンの場合、ツール構造、特にナノメートルサイズの構造のポリマー複製を改善する、被成形溶融ポリマーに向かう表面エネルギーの増加が得られる。

【0099】

本発明の特殊な実施形態において、フラット構造をセラミック材料前駆体の延性皮膜上に形成し、このことは初期高表面粗さツールを2nmほどの低い表面粗さで平滑とし、それにより低表面粗さモールドまたはモールドインサートが要求される砥粒研磨への代替策を生じさせる。

【0100】

本発明は、少なくとも1つのマイクロまたはナノ構造化表面領域を含む、トポグラフィカルに構造化されたポリマー成形用の成形ツールを製造する方法であって、少なくとも以下の段階を含む方法に関する：

- 液体セラミック材料前駆体溶液を、少なくとも1000ナノメートルの表面粗さを有する成形ツールの少なくとも一部上に塗布すること。

【0101】

- 液体セラミック材料前駆体溶液の溶媒の少なくとも一部を蒸発させ、それにより好ましくは2μm未満、より好ましくは3μm未満、更に好ましくは4μm未満、最も好ましくは5μm未満の厚さを有するセラミック材料前駆体の延性の薄膜を形成すること。

【0102】

- 一次トポグラフィカルマスター構造を物理的接触により複製し、マスター構造の逆を延性セラミック材料前駆体の前記皮膜中で形成する構造化工程により、マイクロまたはナノ構造を前記延性セラミック材料前駆体中に発生させること

- 構造化延性前駆体の前記皮膜を硬化し、それによりそれを構造化固体セラミック材料に変換すること。

【0103】

本発明はさらに、前記ツール成形表面のマクロスケールジオメトリーが非平面である方法であって、前記ポリマー成形ツールが硬化鋼製であり、液体セラミック材料前駆体溶液の前記塗布を、噴霧コーティングもしくはスピンドルコーティングにより、または少なくとも部分的にツールまたはツールインサートを前記セラミック材料前駆体溶液中に浸漬し、続いてツールまたはツールインサートを前記セラミック材料前駆体溶液から取り出し、続いて過剰のセラミック材料前駆体溶液を機械的手段、例えば、限定されるものではないが、重力、機械的掻取り、ツールもしくはツールインサートの回転または圧縮ガスによる吹込み乾燥により取り出すことにより行う方法に関する。

【0104】

さらに、本発明は、構造化工程がエンボス加工プロセスである方法であって、そのエンボス加工を周囲温度において行い、またはセラミック材料前駆体の硬化温度未満で高温において行い、エンボス加工力をフレキシブルマスター構造上に静水圧により、または非フレキシブルマスター構造への力の直接塗布により塗布し、マスター構造のエンボス加工を含む構造化工程を1回超繰り返す方法に関する。

【0105】

さらに、本発明は、硬化が熱硬化、プラズマ硬化もしくはイオン化放射線硬化またはこれらの組合せである方法に関する。特に、本発明は、液体セラミック前駆体が主として水素シリセスキオキサン(HSQ)、メチルシリセスキオキサン(MSQ)またはそれらの混合物からなり、溶媒が揮発性有機溶媒からなり、硬化工程が500から700の間の温度における熱硬化である方法に関する。

【0106】

さらに、本発明は、セラミック材料前駆体の皮膜を、ステップ・アンド・リピートNILと同様にマスター構造の離型前に熱またはイオン化放射線により加熱し、セラミック材料前駆体を例えればUV放射線により硬化する方法に関する。この態様において、セラミック

10

20

30

40

50

ク材料前駆体の皮膜は、延性（非液体）状態を得ている必要がない。それというのも、セラミック材料前駆体の皮膜のトポグラフィーを連続的に発生させ、セラミック材料前駆体の硬化前に可塑的に変形させないことをマスター構造が確保するからである。

【0107】

本発明はまた、構造化固体セラミック材料の層を含む硬化ツールまたはツールインサートを、化学機能性物質、例えば、限定されるものではないが、固体構造化セラミック材料に共有結合するペルフルオロデシルトリクロロシラン（FDT S）、ペルフルオロオクチルトリクロロシランFOTS、またはヘキサメチルジシラザンもしくはヘキサメチルジシリキサン（HMD S）によりコーティングする方法に関する。

【0108】

本発明はまた、ポリマー成形プロセス、例えば、限定されるものではないが、射出成形、ガス支援射出成形、吹込み成形、圧縮成形、カレンダリング、押出、深絞り成形またはコイニングにおいて使用される前記構造化ポリマー成形ツールの適用、およびそれらのポリマー成形方法のいずれかにより製造された構造化ポリマーレブリカに関する。

【0109】

特に、本発明は、非平面ジオメトリーを含む任意のマクロスケールジオメトリーのナノ構造化ポリマー成形ツールを製造する方法に関する。本方法は、好ましくは金属、より好ましくは鋼からなるモールドまたはモールドインサートに適用される。前記モールドまたはモールドインサートは、100nm超、好ましくは500nm超、より好ましくは1000nm超、更に好ましくは3000nm超、最も好ましくは10μm超の表面粗さを有してよい。前記モールドまたはモールドインサートは、液体セラミック材料前駆体溶液、好ましくはシリセスキオキサンの溶液、最も好ましくは水素シリセスキオキサン（HSQ）の溶液の薄層によりコーティングする。皮膜の厚さ（モールド粗さの頂部上のHSQ材料として定義、図2参照）は、ポリマー成形ツールの最も耐久性の表面を得るために、好ましくは、50μm未満、より好ましくは25μm未満、更に好ましくは10μm未満、最も好ましくは5μmである。モールドまたはモールドインサートは、前記液体セラミック材料前駆体溶液により、好ましくは噴霧コーティング、スピンドルコーティングまたは浸漬コーティングを使用することによりコーティングする。前記液体セラミック材料前駆体溶液の溶媒は、少なくとも部分的に蒸発させて前記液体セラミック材料前駆体溶液の粘度を増加させ、延性セラミック材料前駆体の前記皮膜のナノ構造化工程を可能とするための好適な（温度依存性）硬度を有するセラミック材料前駆体の延性皮膜を得る。延性セラミック材料前駆体の前記皮膜は、機械的構造化プロセス、好ましくはエンボス加工プロセスにより構造化し、そのプロセスは場合により高温において行ってセラミック材料前駆体の延性皮膜を溶融またはその硬度を減少させることができる。構造化プロセスは、最も好ましくは室温エンボス加工、ホットエンボス加工またはナノインプリントリソグラフィ（NIL）プロセスであり、延性セラミック材料前駆体の前記皮膜をトポグラフィカルに構造化された延性セラミック材料前駆体の皮膜に変換する。セラミック材料前駆体の延性皮膜と機械的に接触したマイクロまたはナノ構造は、膜厚未満の表面上に垂直な特徴的な長さスケールを有する異なるジオメトリーを有し得る。セラミック材料前駆体の延性皮膜の構造化後、それを固体セラミック材料の構造化皮膜に、好ましくは熱硬化により、プラズマ硬化もしくは放射線照射硬化またはそれらの組合せにより硬化する。前記硬化後、固体構造化セラミック材料の前記皮膜は、場合により機能性物質、好ましくはシラン末端基を有するフルオロ-カーボン-アルカンにより、固体セラミック材料の前記固体構造化皮膜の表面へのシラン末端基の共有結合により機能化することができる。この工程を以下、機能化工程と称する。

【0110】

前記硬化後または前記任意選択の機能化後、前記機能層も場合により含む固体セラミック材料の前記構造化皮膜を含む前記ツールまたはツールインサートをポリマー成形プロセスにおける成形表面として使用し、そのプロセスは、好ましくは、射出成形プロセス、吹込み成形プロセス、圧縮成形プロセス、カレンダリングプロセス、押出プロセス、深絞り

10

20

30

40

50

成形プロセスまたはコイニングプロセスである。

【0111】

成形表面の例は、ポリマー物品の製造に射出成形プロセスを使用する場合、モールドインサートであり得る。成形表面の別の例は、ポリマー物品の製造に使用されるプロセスがカレンダリングまたは押出プロセスである場合、ローラであり得る。ポリマー成形ツールの成形表面は、平面または非平面マクロスケール形態を有し、硬質セラミック材料の前記構造化皮膜をツールの成形表面上にさらに含む。

【0112】

ツールもしくはモールドまたはツールインサートもしくはモールドインサートは、ポリマー成形プロセスにおけるポリマーの成形表面の一部であるモールドの任意の部分を意味する。この非限定的な例は、モールドインサート、モールド自体、シム、突出ピン、射出バルブまたはカレンダリングもしくは押出口ローラである。

10

【0113】

マクロスケールは、セラミック材料前駆体の液体溶液によるコーティング前の初期ツールのジオメトリーを意味し、マイクロまたはナノ構造は、延性セラミック材料前駆体の前記皮膜の厚さよりも低い特徴的な高さを有する構造を意味する。

【0114】

非平面ジオメトリーは、マクロスケール的に平面でなく、したがって非平面ポリマー部品を成形し得、またはロール・ツー・ロールプロセスにおいてローラとして使用され得るモールドの成形表面を意味する。

20

【0115】

表面粗さは、実表面のその所望の一次またはマクロスケール形態からの垂直偏差を意味する。高い偏差は粗い表面を定義し、低い偏差は平滑表面を定義する。粗さは、表面計量測定を介して測定することができる。表面計量測定は、表面ジオメトリーについての情報を提供する。これらの測定は、いかに表面がその製造過程（例えば製造、摩耗、破碎）により影響を受けるか、およびいかにそれがその挙動（例えば、接着、艶、摩擦）に影響を与えるかの理解を可能とする。

【0116】

表面一次形態は、本明細書において、表面寸法における不所望な局所的またはより高い空間周波数変動と対照的な、表面の全体的な所望の形状と称する。

30

【0117】

表面粗さの測定法についての例は、3D面表面テクスチャの分析に関する全ての国際規格を収集する International Organization for Standardization ISO 25178からの文献に含まれる。

【0118】

粗さ測定は、接触技術により、例えば表面形状測定装置もしくは原子間力顕微鏡（AFM）の使用により、または非接触技術、例えば光学機器、例えば干渉計もしくは共焦点顕微鏡により達成することができる。光学技術は、より迅速で侵襲的でないという利点を有し、すなわち、それらは、損傷させることができない表面と物理的に接触する。

【0119】

40

本明細書に言及される表面粗さ値は、 $10 \mu m$ の基準長さ以内の表面一次形態に沿った輪郭の谷高さに対する最大ピークの値であるものとする。最大谷深さの値は、表面一次形態の基準長さに沿った平均線未満の輪郭の最大深さと定義され、最大ピーク高さの値は表面一次形態の基準長さに沿った平均線超の輪郭の最大高さと定義される。

【0120】

液体セラミック前駆体材料溶液は、硬化時に固体の非延性セラミック材料を形成し得る材料の液体溶液を意味する。例として、限定されるものではないが、セラミック材料前駆体の前記液体溶液は、メチルイソブチルケトン（MIBK）中の水素シリセスキオキサン（HSQ）またはメチルイソブチルケトン（MIBK）中のメチルシリセスキオキサン（MSQ）であり得、それらは溶媒（MIBK）の蒸発によりHSQまたはMSQの延性皮

50

膜を形成し得る。H S Q およびM S Q は、6 0 0 における1 時間の熱硬化時に主としてSi O₂からなる固体材料に架橋する。

【0 1 2 1】

薄膜は、2 μm未満、好ましくは3 μm未満、より好ましくは4 μm未満、最も好ましくは5 μm未満の厚さを有する皮膜を意味する。

【0 1 2 2】

延性は、機械的変形時に永久的に非弾性的に破壊することなく変形され得、それにより機械的変形を担う力または圧力の解放後に新たな永久的ジオメトリーが得られる材料を意味する。特に、本発明者らは、本明細書において、マスター構造を離型した後に自発的にジオメトリーを有意には変化させない皮膜を意味する。これについての試験は、1時間の期間内で表面に平行な重力により誘導される流れにより10%超だけの皮膜厚の変化が起るかどうかを把握することである。10

【0 1 2 3】

固体は、材料を破碎または材料構造中の共有結合を破壊することなくポリマー成形プロセスに存在する条件において可塑的に変形され得ない材料を意味し、非限定的な例は、Si O₂、ガラス、Si₃N₄、SiC、Al₂O₃、TiAlN、TiO₂、Ti₃N₂、B₂O₃、B₄CまたはBNである。

【0 1 2 4】

セラミック材料は、非金属および非半金属原子に共有結合する金属または半金属からなる結晶性およびアモルファス材料の両方を意味する。例として、限定されるものではないが、前記セラミック材料は、以下の材料またはそれらの混合物を含有し得る：Si O₂、ガラス、Si₃N₄、SiC、Al₂O₃、TiAlN、TiO₂、Ti₃N₂、B₂O₃、B₄CまたはBN。20

【0 1 2 5】

コーティングは、液体セラミック前駆体溶液の層を、前記モールドまたはモールドインサートの成形表面に塗布するプロセスを意味する。例として、限定されるものではないが、前記コーティング方法は、スピンドルコーティング、噴霧コーティングまたはモールドもしくはモールドインサートを前記液体セラミック材料前駆体溶液中に浸漬することによるコーティングを含み得る。

【0 1 2 6】

機械的構造化プロセスは、一次構造を延性セラミック材料前駆体の前記皮膜と機械的に接触させ、それにより、延性セラミック材料前駆体の皮膜を非弾性的にまたは永久的に変形させることにより一次構造の逆形態を延性セラミック材料前駆体の前記皮膜中で形成することを意味する。構造化プロセスは、場合により、高温において（ホットエンボス加工）行って延性セラミック材料前駆体の皮膜の硬度を低減させることができる。エンボス加工プロセスは、場合により、延性セラミック材料前駆体を硬化する一方、一次ナノ構造を延性セラミック材料前駆体と接触させるように硬化プロセスを取り込み得、非限定的な例は、ステップ・アンド・フラッシュナノインプリントリソグラフィ（NIL）におけるUV放射線照射硬化である。30

【0 1 2 7】

硬化は、延性セラミック材料前駆体を、対応する固体セラミック材料に変換するプロセスを意味する。このプロセスは、典型的には、より小さい分子実体を網または格子構造に共有架橋し、固体セラミック物質を形成することにより行う。例として、限定されるものではないが、前記硬化方法は、例えば、セラミック前駆体材料を架橋が自発的に生じる温度に加熱する熱硬化であり得、または硬化方法は、プラズマがセラミック前駆体材料と化学的に相互作用し、それによりセラミック前駆体材料を架橋するプラズマ硬化であり得、または硬化方法は、イオン化放射線照射（例えばUV露光または電子放射線照射）がセラミック材料前駆体または前駆体溶媒中でラジカルを形成し、前駆体の架橋をもたらす放射線照射硬化であり得る。

【0 1 2 8】

機能化は、化学物質を構造化固体セラミック材料の層の表面に共有結合させて表面の所与の機能性を得るプロセスを意味する。例として、限定されるものではないが、前記機能化は、主として熱縮み応力および接着力からなる離型力を低減させ、それにより離型をより容易にすることにより前記ポリマー部品に対する表面のスリッピング能を改善することであり得、または前記ポリマー部品の成形の間のナノ構造の複製を改善する表面エネルギー増加物質であり得る。最初のものの非限定的な例は、シラン基により固体セラミック材料の表面に共有結合するフルオロ・カーボン・アルカンの自己組織化単層であり、二番目のものの非限定的な例は、固体セラミック材料の表面へのヘキサメチルジシラザン（HMDS）の結合である。

【0129】

10

ポリマー成形プロセスは、ポリマーを、成形表面を含むモールドまたはモールドインサートと、ポリマーが延性であり、したがって構造化することが可能な温度または圧力において接触させることにより溶融または延性ポリマーを表面構造化ポリマー部品に成形する機械的プロセスを意味する。このようなプロセスの非限定的な例は、射出成形プロセス、圧縮成形プロセス、カレンダリングプロセス、押出プロセスまたはコイングプロセスである。使用することができるポリマーの非限定的な例は、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、アクリル、セルロイド、セルロースアセテート、エチレン・ビニルアセテート（EVA）、エチレンビニルアルコール（EVAL）、フルオロプラスチック、ゼラチン、液晶ポリマー（LCP）、環式オレフィンコポリマー（COC）、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリアミド-イミド（PAI）、ポリアリールエーテルケトン、ポリブタジエン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCFE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（PCT）、ポリカルボネート（PC）、ポリヒドロキシアルカノエート（PHA）、ポリケトン（PK）、ポリエステル、ポリエチレン（PE）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエチレンクロリネート（PEC）、ポリイミド（PI）、ポリ乳酸（PLA）、ポリメチルベンテン（PMP）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリタルアミド（PPA）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリスルホン（PSU）、ポリウレタン（PU）、ポリビニルアセテート（PVA）、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリビニリデンクロライド（PVD）およびスチレン-アクリロニトリル（SAN）、医薬用ポリマーマトリックス物質、またはそれらの混合物もしくはコポリマーである。

20

【0130】

一部の実施形態において、ツールまたはツールインサートは、射出成形、圧縮成形または吹込み成形モールドの少なくとも一部を含み、非限定的な例は、モールド自体、モールドインサート、シム、突出ピンまたは射出バルブである。

【0131】

一部の実施形態において、ツールまたはツールインサートは、カレンダリングまたは押出ローラの少なくとも一部を含む。

40

【0132】

一部の実施形態において、ツールは押出ツールを含む。

【0133】

一部の実施形態において、ツールまたはツールインサートは、100nm超、好ましくは、500nm超、より好ましくは1000nm超、更に好ましくは3000nm超、最も好ましくは10μm超の表面粗さをコーティング工程前に含む。

【0134】

一部の実施形態において、コーティング工程は、ツールまたはツールインサートを回転台上に配置するスピンドルコーティングプロセスを含む。ある容積の液体セラミック材料前駆体溶液を、ツールまたはツールインサートの所望の成形表面上に配置する。ツールまたは

50

ツールインサートの回転は、セラミック材料前駆体溶液が所望の成形表面上で均等に分布されることを確保する。

【 0 1 3 5 】

一部の実施形態において、コーティング工程は、液体セラミック材料前駆体溶液を小開口部に圧入して液体セラミック材料前駆体溶液の小液滴を発生させる噴霧コーティングプロセスを含む。これらの液滴は、所望のツールまたはツールインサート表面上に噴霧して所望の表面上で液体セラミック材料前駆体溶液の均等に分布した層を発生させる。

【 0 1 3 6 】

一部の実施形態において、コーティング工程は、ツールまたはツールインサートを液体セラミック材料前駆体溶液中で浸漬する浸漬コーティングを含む。続いて、ツールまたはツールインサートを液体セラミック材料前駆体溶液から取り出し、この場合、過剰の液体セラミック材料前駆体溶液を機械的手段により取り出し、非限定的な例としては：重力、機械的掻取り、圧縮ガスによる吹込みまたはツールもしくはツールインサートのスピニングが挙げられる。

【 0 1 3 7 】

一部の実施形態において、蒸発工程は、液体セラミック材料前駆体溶液の層を含むツールまたはツールインサートを、オープン中に、もしくは加熱プレート上に配置して蒸発を加速し、または液体セラミック材料前駆体溶液の層を含むツールもしくはツールインサートを真空室中に配置して蒸発を加速し、またはそれらの組合せ、例えば真空オープン中に配置することを含む。

【 0 1 3 8 】

一部の実施形態において、蒸発工程は、液体セラミック材料前駆体溶液の層を含むツールまたはツールインサートを、周囲温度および圧力において所与の時間配置することを含む。

【 0 1 3 9 】

一部の実施形態において、コーティングおよび蒸発工程は1つの工程、例えばスピンドルコーティングにおける1つの工程であり、この場合、第1に液体を均等に分布させ、第2に溶媒を蒸発させる。

【 0 1 4 0 】

一部の実施形態において、一次構造は、 $10 \mu m$ 未満、またはより好ましくは $3 \mu m$ 未満、更に好ましくは $1 \mu m$ 未満、いっそ最も好ましくは $100 nm$ 未満の特徴的な長さスケールを有するリソグラフィまたはホログラフィ手段により製造されたマイクロまたはナノ構造を含む。

【 0 1 4 1 】

一部の実施形態において、一次構造はエッチングプロセスにより製造されている。

【 0 1 4 2 】

一部の実施形態において、一次ナノ構造は、平滑なナノメートル長さスケール表面粗さでナノスケール的にフラットであり、またはマクロスケール的に曲面化されていることにより特徴づけられる。

【 0 1 4 3 】

一部の実施形態において、構造化工程は、一次構造を延性セラミック材料前駆体の皮膜と物理的に接触させ、延性セラミック材料前駆体の皮膜中にプレスし、それにより一次構造の逆パターンを延性セラミック材料前駆体の皮膜中で発生させるエンボス加工プロセスを含む。

【 0 1 4 4 】

一部の実施形態において、構造化工程は、静水圧を使用する構造化箇のエンボス加工工程を含む。

【 0 1 4 5 】

一部の実施形態において、構造化工程は、加熱された一次構造を延性セラミック材料前駆体の加熱された皮膜と物理的に接触させ、延性セラミック材料前駆体の層中にプレスし

10

20

30

40

50

、それにより一次構造の逆パターンを延性セラミック材料前駆体の皮膜中で発生させるホットエンボス加工プロセスを含む。構造の発生後、一次構造および構造化延性セラミック材料前駆体の皮膜を含むツールまたはツールインサートは、より低い温度に冷却させ、温度依存性硬度を増加させることにより延性セラミック材料前駆体の構造化層のジオメトリーをより機械的に安定化し、それによりその安定化が一次構造の取り出しの間に抑止されない。

【 0 1 4 6 】

一部の実施形態において、ナノ構造化工程は、一次構造を延性セラミック材料前駆体の皮膜と物理的に接触させ、延性セラミック材料前駆体の皮膜中にプレスし、それにより一次構造の逆パターンを延性セラミック材料前駆体の皮膜中に発生させるステップ・アンド・リピートまたはステップ・アンド・フラッシュナノインプリントリソグラフィプロセスを含む。このプロセスは、延性セラミック材料前駆体の皮膜上の異なる領域について何回も繰り返す。硬化工程は、それぞれの繰り返しの間に取り込んでから一次ナノ構造を取り出して延性セラミック材料前駆体を固体セラミック材料に変換することができ、硬化工程は、好ましくは放射線照射硬化工程である。

【 0 1 4 7 】

一部の実施形態において、硬化工程は、構造化延性セラミック材料前駆体の皮膜を硬化温度に所与の時間加熱し、それにより、セラミック材料前駆体自体および／または残部のセラミック材料前駆体溶媒を架橋することにより構造化延性セラミック材料前駆体の皮膜を、固体構造化セラミック材料に変換する熱硬化プロセスを含む。

【 0 1 4 8 】

一部の実施形態において、硬化工程は、構造化延性セラミック材料前駆体の皮膜をプラズマに供し、プラズマがセラミック材料前駆体自体および／または残部のセラミック材料前駆体溶媒の架橋を誘導し、それにより延性セラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒の皮膜を構造化固体セラミック材料に変換するプラズマ硬化プロセスを含む。

【 0 1 4 9 】

一部の実施形態において、硬化工程は、延性セラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒の層をイオン化放射線により放射線照射する放射線照射硬化プロセスを含み、非限定的な例は、電子ビーム放射線、U V 放射線、放射線またはx線放射線である。イオン化放射線は、フリーラジカルをセラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒中で発生させ、それにより延性セラミック材料前駆体および／またはセラミック材料前駆体溶媒を架橋して固体セラミック材料を形成する。

【 0 1 5 0 】

一部の実施形態において、機能化工程は、反応性ガスを低圧において固体構造化セラミック材料の皮膜を含むツールまたはツールインサートと接触させる真空プロセスを含み、そのプロセスは、好ましくは分子蒸着（M V D）プロセスである。反応性ガスは、好ましくはヘキサメチルジシロキサンまたはヘキサメチルジシラザン（H M D S）、または好ましくはフルオロ-カーボン-アルカン末端基を有するシラン、より好ましくはペルフルオロデシルトリクロロシラン（F D T S）またはペルフルオロオクチルトリクロロシランF O T Sである。

【 0 1 5 1 】

一部の実施形態において、機能化工程は、固体構造化セラミック材料の皮膜を含むツールまたはツールインサートを反応性液体物質または反応性物質の液体溶液と接触させる湿式化学プロセスを含み、反応性物質は、好ましくは機能性末端基を有するシラン、より好ましくはペルフルオロデシルトリクロロシラン（F D T S）またはペルフルオロオクチルトリクロロシランF O T Sである。

【 0 1 5 2 】

一部の実施形態において、ポリマー成形工程は射出成形またはガス支援射出成形（吹込み成形）プロセスを含む。射出成形は、好適な熱可塑性ポリマーを溶融するまで加熱し、

10

20

30

40

50

溶融ポリマー（およびガス（吹込み成形の場合））をモールド中に射出し、ポリマーを冷却および硬化させ、成形物品をモールドから取り出すことにより実施する。このプロセスは自動化することができ、したがって、同一物品を急速連続的に製造するために使用することができる。使用されるモールドは、ポリマーの凝固の速度を増加させるために冷却のための手段を有してよい。取り出し可能な成形表面、例えばインサートをモールド中に取り込むことができ、このインサートは、成形プロセスの間にポリマー物品に転写される表面マイクロまたはナノ構造および/またはマクロスケール形状を担持してよい。あるいは、このような構造は、モールド自体が成形表面であり得るようにモールド上に存在してよい。このような実施形態は、固体セラミック材料製のマイクロまたはナノ構造化表面を含む金属、好ましくは鋼製の射出成形モールドまたはモールドインサートを使用することができる。

10

【0153】

一部の実施形態において、ポリマー成形工程は圧縮成形プロセスを含む。圧縮成形は、好適なポリマーを溶融するまでオープンモールドまたはモールドキャビティ中で加熱し、モールドまたはモールドキャビティを密閉し、それによりポリマーを圧縮し、それを圧入してモールドまたはモールドキャビティの全ての部分を充填し、ポリマーを冷却および硬化させ、成形物品をモールドから取り出すことにより実施する。このプロセスは自動化することができ、したがって、同一物品を急速連続的に製造するために使用することができる。使用されるモールドは、ポリマーの硬化速度を増加させるために冷却のための手段を有してよい。取り出し可能な成形表面、例えばインサートをモールド中に取り込むことができ、このインサートは、成形プロセスの間にポリマー物品に転写される表面マイクロまたはナノ構造および/またはマクロスケール形状を担持してよい。あるいは、このような構造は、モールド自体が成形表面であり得るようにモールド上に存在してよい。このような実施形態は、固体セラミック材料製のマイクロまたはナノ構造化表面を含む金属、好ましくは鋼製の射出成形モールドまたはモールドインサートを使用することができる。

20

【0154】

一部の他の実施形態において、ポリマー成形工程はカレンダリングまたは押出プロセスを含む。カレンダリングおよび押出は、ポリマーシートを製造するために使用されるプロセスである。ペレット形態の好適なポリマーを加熱し、一連の加熱されたローラに、ポリマーシートが所望の寸法に達するまで圧入する。次いでシートを冷却ローラに導通させて冷却し、ポリマーを固化する。テクスチャをプロセスの間にポリマーシートに塗布し、または布のストリップをポリマーシートの裏側中にプレスしてこれら2つと一緒に融合させことが多い。カレンダリングプロセスは、押出と組み合わせて使用することができ、押出ポリマー形態は上記のとおりカレンダーの加熱されたローラに、要求される寸法が得られるまで導通させることができ、次いで冷却ローラ上を通過させてポリマーの形態を固化する。金属製のカレンダリングローラを液体セラミック材料前駆体溶液中に一時的に浸漬し、この後にローラをスピinnさせて所望の前駆体皮膜厚を確保する。前駆体皮膜によりコーティングされたローラは、ステップ・アンド・リピートN I Lを使用して構造化する。この後、ローラをプラズマおよび昇温の組合せにより硬化する。次いで、硬化されたローラを、反応性末端基を有するフルオロ-カーボンアルカンにより機能化し、ローラの離型特性を改善する。次いで、ローラをカレンダリングに使用し、それにより固体セラミック材料のナノ構造化層中で規定されるマイクロまたはナノ構造を複製する。

30

40

【0155】

記載された特徴の全ては、それらが互いに不適合でない限り、組み合わせて使用することができる。したがって、スピinnコーティング、噴霧コーティング、浸漬コーティング、蒸発、エンボス加工、ホットエンボス加工、ナノインプリントリソグラフィ、熱硬化、プラズマ硬化、放射線照射硬化、真空機能化、湿式機能化、射出成形、吹込み成形、圧縮成形およびカレンダリングは、任意の組合せで使用することができ、または組み合わせることができ、例えばプロセスの一部を射出成形により実施し、一部をカレンダリングにより実施することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0156】

本発明による方法および装置を以下、添付の図面を参照してより詳細に記載する。図面は、本発明の1つの実施手法を示し、付属の特許請求の範囲の組に収まる他の考えられる実施形態の限定と解釈されるべきではない。

【図1】ナノ構造の定義において使用される方向の定義を示す。長さおよび幅は、局所的なマクロスケールジオメトリーに平行な方向と定義する一方、高さは、局所的なマクロスケールジオメトリーに垂直な方向と定義する。

【図2】本発明の実施例を示し、この場合、射出成形または圧縮成形に使用されるモールドを含む凹曲面モールド成形表面（A）を、液体セラミック材料前駆体溶液の層によりコーティングし（B）、この場合、続いて溶媒を少なくとも部分的に蒸発させ、延性セラミック前駆体の薄層を形成し（C）、それを一次ナノ構造のエンボス加工により構造化し、ナノ構造化延性セラミック前駆体を形成し（D）、それを熱硬化により硬化し、ナノ構造化固体セラミック材料を含む成形表面を形成し（E）、前記ナノ構造化成形表面を使用して射出成形によりポリマーレプリカを製造する（F）。

【図3】本発明の実施例を示し、この場合、カレンダリングに使用されるローラを含むモールド成形表面（A）を、液体セラミック材料前駆体の層によりコーティングし（B）、この場合、溶媒を少なくとも部分的に蒸発させ、延性セラミック材料前駆体の薄層を形成し（C）、それを一次ナノ構造のエンボス加工により構造化し、それによりナノ構造化延性セラミック前駆体を形成し（D）、それを熱硬化により硬化し、それにより固体ナノ構造化セラミック材料を形成し（E）、それを使用してカレンダリングによりポリマー部品を製造する（F）。

【図4】表面粗さ（2）により特徴づけられる非平滑表面を有する初期ポリマー成形ツール（1）を示す。

【図5】所与の所与の厚さ（4）を有する延性セラミック材料前駆体の薄層（3）をもたらすコーティングおよび蒸発工程後の初期ツール（1）を示す。

【図6】トポロジカル構造を含む一次ナノ構造（5）を延性セラミック前駆体の表面中で規定する構造化工程後の初期ツールを示す。

【図7】セラミック材料前駆体を硬化し、慣用の産業ポリマー複製プロセスに使用可能なナノ構造化セラミック材料の薄層（6）を形成した硬化工程後の初期ツール（1）を示す。

【図8】本発明の実施例を示し、この場合、表面粗さを有するモールド成形表面（A）を、液体セラミック材料前駆体溶液の層により、液体セラミック材料前駆体表面の平滑化および溶媒の蒸発を同時に使うスピンコーティングによりコーティングし、それにより延性セラミック前駆体の薄層を形成し（B）、続いて延性セラミック材料前駆体を硬化して固体セラミック材料を形成し（C）、それを使用して平滑ポリマーレプリカを射出成形により製造する（D）。

【図9】本発明の一態様による方法のフローチャートである。点線の工程は任意選択である一方、実線で描かれた工程は必須である。本方法は以下を含む：少なくとも1つのナノ構造化表面領域を含むナノ構造化ポリマー物品を製造する方法であって、少なくとも以下の工程を含む方法：
 - 初期ツールを産業ポリマー成形プロセスに提供する工程
 - 液体セラミック材料前駆体溶液を、熱可塑性ポリマーの成形に使用される前記ツールの成形表面の少なくとも一部上に塗布する工程
 - 液体セラミック前駆体溶液の溶媒の少なくとも一部を蒸発させ、それによりセラミック材料前駆体の延性の薄膜を形成する工程。
 - 一次ナノ構造を、前記液体または延性セラミック材料前駆体または前記前駆体溶液と物理的に接触させることにより複製し、逆マスター構造を液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液中で形成する構造化工程により、ナノ構造を前記液体または延性セラミック材料前駆体または前駆体溶液中で発生させる工程。
 - 前記ナノ構造化液体または延性前駆体または前駆体溶液を硬化し、それによりそれを後続のポリマー成形工程の条件に対して機械的および熱的に安定であるナノ構造化固体セラミック材料に変換する工程。

10

20

30

40

50

- 場合により固体セラミック材料の表面を機能化する工程 - 加熱された溶融熱可塑性ポリマーを、前記ポリマーの凝固温度よりも低い温度に維持されたナノ構造化固体セラミック材料を成形表面上に含むナノ構造化ツールと接触させ、溶融ポリマーを凝固させて前記ナノ構造化ポリマー物品を形成する工程。

【図10】本発明の一態様による、慣用のポリマー複製技術を使用してナノ構造化ポリマーレプリカを製造するために使用されるデバイスまたはツールを製造する方法のフローチャートを示す。点線の工程は任意選択である一方、実線で描かれた工程は必須である。高表面粗さに起因してナノ構造の規定に不適な表面粗さを有する初期ポリマー成形ツール(11)を、液体セラミック材料前駆体溶液によりコーティングし(12)、溶媒を少なくとも部分的に蒸発させ(13)、セラミック材料前駆体の延性皮膜を形成し、セラミック材料前駆体の延性皮膜を機械的構造化工程により構造化し(14)、延性セラミック材料前駆体の構造化皮膜を硬化して(15)固体の硬質セラミック材料を形成し、それを場合により首尾良く表面処理して(16)溶融および凝固ポリマーに対する表面エネルギーをそれぞれ制御することにより離型力の低減および/または複製能の改善の機能を得ることができる。10

【実施例】

【0157】

第1の実施例において、モールドインサートは鋼製であり、液体セラミック材料前駆体は、MIBK中に溶解したHSQ(Corning製のFOX-17)である。FOX-17を、200RPMにおいて15秒間スピンドルコーティングを使用して200nm表面粗さ研磨平面ステンレス鋼表面上にコーティングし、延性HSQ皮膜を形成する。500nmの深さおよび700nmの周期を有する回折格子を含む周知のLIGA(リソグラフィおよび電気鍍金)法によるニッケル製の一次ナノ構造を、延性HSQ皮膜中で25kg/cm²の圧力においてエンボス加工し、一次ナノ構造のネガティブ画像を製造する。モールドインサートを600において1時間硬化し、延性ナノ構造化HSQ皮膜を主としてSiO₂からなる固体セラミック材料に変換する。硬化したモールドインサートを、ペルフルオロデシルトリクロロシラン(FDTTS)の自己組織化単層により、分子蒸着プロセスによりコーティングする。次いで、モールドインサートを、25T射出成形機上での250の溶融温度、40のモールド温度、28秒のサイクル時間および2m/sの射出速度(ナノ構造上の線形充填速度)における1mm厚ポリスチレンレプリカの射出成形に使用し、それにより固体セラミック材料のナノ構造化層中に規定されたナノ構造をポリスチレンレプリカ中に複製する。20

【0158】

第2の実施例において、モールドインサートは電気めっきによるニッケル製であり、5nmの表面粗さを有し、液体セラミック材料前駆体はMIBK中に溶解したHSQ(Corning製のFOX-12)である。FOX-12を、200RPMにおいて15秒間スピンドルコーティングを使用して電気めっきされたニッケル表面上にコーティングし、延性HSQ皮膜を形成する。600nmの深さおよび650nmの周期を有する回折格子を含む射出成形によるポリカルボネート製の一次ナノ構造を、延性HSQ皮膜中で25kg/cm²の圧力においてエンボス加工し、一次ナノ構造のネガティブ画像を製造する。モールドインサートを600において1時間硬化し、続いて空気プラズマ(100W、5分間)により硬化し、延性ナノ構造化HSQ皮膜を、主としてSiO₂からなる固体セラミック材料に変換する。硬化したモールドインサートを、ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)の単層により、真空オーブンプロセスによりコーティングする。次いで、モールドインサートを、25T射出成形機上での250の溶融温度、40のモールド温度、28秒のサイクル時間および2m/sの射出速度(ナノ構造上の線形充填速度)におけるポリスチレンレプリカの射出成形に使用し、それにより固体セラミック材料のナノ構造化層中に規定されたナノ構造をポリスチレンレプリカ中に複製する。40

第3の実施例において、研磨ステンレス鋼製のローラ(直径50mm、表面粗さ100nm)を、MIBK中に溶解した液体セラミック材料前駆体HSQ(Corning製の

50

20

30

40

50

F O x - 1 7) 中に部分的に浸漬し、ローラの全ての成形部分が F O x - 1 2 と接触するまで回転させる。ローラを 5 0 R P M において 5 分間スピンさせ、ローラ上で H S Q の延性層の均等な分布を確保する。リソグラフィおよび反応性イオンエッティングと後続の F D T S のスリップ層のコーティングによる石英製のフォトニック結晶構造を含む一次ナノ構造を使用してステップ・アンド・リピートナノインプリントリソグラフィをローラ表面全体上で行う。ローラを 6 0 0 において 1 時間硬化し、続いて空気プラズマ (1 0 0 W 、 5 分間) により硬化し、延性ナノ構造化 H S Q 皮膜を、主として S i O₂ からなる固体セラミック材料に変換する。硬化したモールドインサートを、ペルフルオロデシルトリクロロシラン (F D T S) の自己組織化単層により、分子蒸着プロセスによりコーティングする。次いで、ローラをポリエチレン皮膜のカレンダリングに使用し、それにより固体セラミック材料のナノ構造化層中に規定されたナノ構造をポリエチレン皮膜中に複製する。
10

【 0 1 5 9 】

第 4 の実施例において、モールドインサートは、放電製造および後続の 3 μ m の表面粗さへの手動研磨による鋼製であり、ゼラチンカプセルの外部表面のための成形表面を含む。液体セラミック材料前駆体は、M I B K 中に溶解した H S Q (C o r n i n g 製の F O x - 1 7) である。F O x - 1 7 を、噴霧コーティングを使用してモールドインサート上にコーティングし、M I B K 溶媒の 5 分間の蒸発後に延性 H S Q 皮膜を形成する。マイクロスケールおよびナノスケールフィーチャの両方、ならびに肉眼により認識可能な光学特性を含む半径 1 mm 識別ナノ構造を含むニッケル製の一次ナノ構造を、H S Q 皮膜中で 1 0 0 k g / c m² の圧力において延性 H S Q 皮膜中でエンボス加工し、一次ナノ構造のネガティブ画像を製造する。モールドインサートを 6 0 0 において 1 時間硬化し、続いて空気プラズマ (1 0 0 W 、 5 分間) により硬化し、延性ナノ構造化 H S Q 皮膜を、主として S i O₂ からなる固体セラミック材料に変換する。硬化したモールドインサートを、ペルフルオロデシルトリクロロシラン (F D T S) の自己組織化単層により、分子蒸着プロセスによりコーティングする。次いで、モールドインサートを、統合識別マーカーを有するゼラチンカプセルの吹込み成形に使用する。
20

【 0 1 6 0 】

第 5 の実施例において、平面モールドインサートは鋼製であり、1 μ m の表面粗さに研磨する。モールドインサートの表面を、3 0 0 0 R P M において 6 0 秒間、F O x - 1 7 によりスピンコーティングし、この表面粗さを含む鋼モールドインサート中の構造の充填を確保し、1 0 n m 未満の表面粗さを有する H S Q の平滑表面層をもたらす。この後、モールドインサートを 6 0 0 において 1 時間硬化し、続いて M V D プロセスにおいて F D T S により機能化する。硬化および機能化されたモールドインサートを、1 0 n m 未満の表面粗さを有するポリスチレン部品を製造するための射出成形プロセスにおいて使用する。
30

【 0 1 6 1 】

第 6 の実施例において、1 0 0 m m の曲率半径を含むモールドインサートを 3 μ m の表面粗さに研磨する。モールドインサートの表面を、F O x - 1 7 の 1 0 μ m 厚の層により噴霧コーティングし、この表面粗さを有する鋼モールドインサート中の構造の充填を確保する。F O x - 1 7 層を、F D T S によりコーティングされた 5 n m 未満の表面粗さを有する 3 0 0 μ m 厚凸面 (半径 1 0 0 m m) ニッケルスタンプにより、静水圧を使用してエンボス加工する。このことは、F O x - 1 7 層と F D T S コーティングニッケルスタンプとの間の接触を全領域において確保し、それにより F O x - 1 7 層の表面を 5 n m 未満の表面粗さに平滑化する。モールドインサートを 6 0 0 において 1 時間硬化する。インサートを、5 n m 未満の表面粗さを有する C O C 部品を製造する標準的な射出成形プロセスにおいて使用する。
40

【 0 1 6 2 】

第 7 の実施例において、5 m m の曲率の半径を有する医療ピルまたは錠剤の形状を含むモールドインサートを、3 μ m の表面粗さに研磨する。モールドの表面を F O x - 1 7 の 1 0 μ m 厚の層により噴霧コーティングし、この表面粗さを含む鋼モールドインサート中
50

での構造の充填を確保する。F O x - 1 7 層を、マイクロスケールおよびナノスケールフィーチャの両方、ならびに肉眼により認識可能な光学特性を含む半径 1 m m 円形識別ナノ構造を有する半径 5 m m に変形した 3 0 μ m 厚の弾性ポリマー箔により静水圧によりエンボス加工し、延性 H S Q 皮膜中で 1 0 0 k g / c m² の圧力において H S Q 皮膜中でエンボス加工し、一次ナノ構造のネガティブ画像を製造する。モールドインサートを 6 0 0 において 1 時間硬化し、続いて空気プラズマ (1 0 0 W 、 5 分間) により硬化し、延性ナノ構造化 H S Q 皮膜を、主として S i O₂ からなる固体セラミック材料に変換する。硬化したモールドインサートを、ペルフルオロデシルトリクロロシラン (F D T S) の自己組織化単層により、分子蒸着プロセスによりコーティングする。次いで、モールドインサートをポリマーマトリックス物質と混合された医薬の射出成形に使用して統合識別子および偽造防止マークを有するピルを製造する。
10

【 0 1 6 3 】

第 8 の実施例において、1 . 5 m m の半径および 3 μ m の表面粗さを有するフラット突出ピンを、1 0 0 0 R P M において 1 0 秒間、F O x - 1 7 によりスピンドルコートイングし、延性 H S Q の皮膜をもたらす。突出ピンを、周知の L I G A 法によるニッケル製の回折格子によりエンボス加工する。回折格子は、5 0 0 n m の深さであり、7 0 0 n m の周期を有する。回折格子構造を延性 H S Q 中に複製する。突出ピンを 6 0 0 において 1 時間硬化し、この場合、H S Q の延性層を固体セラミック物質に変換する。硬化後、次いでモールドインサートを、2 5 T 射出成形機上での 2 5 0 の溶融温度、4 0 のモールド温度、2 8 秒のサイクル時間、および 2 m / s の射出速度 (ナノ構造上の線形充填速度) におけるポリスチレンレブリカの射出成形に使用し、それにより固体セラミック材料のナノ構造化層中に規定されたナノ構造をポリスチレンレブリカ中に複製する。
20

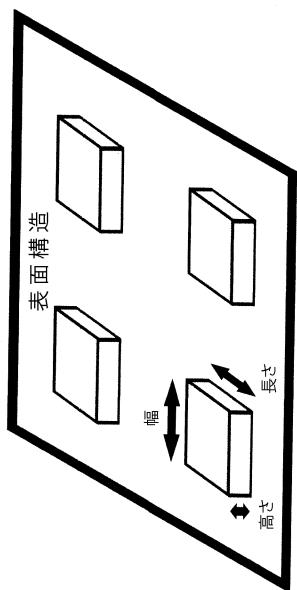
【 0 1 6 4 】

本発明を具体的な実施形態に関連して記載したが、提示した実施例に限定されるものと決して解釈すべきではない。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲の組により定められる。特許請求の範囲に関連して、用語「含む (c o m p r i s i n g) 」または「含む (c o m p r i s e s) 」は、他の考えられる要素または工程を除外するものではない。また、参照の言及、例えば「 a 」または「 a n 」などは、複数形を除外するものと解釈すべきではない。図面に示す要素に関して特許請求の範囲における参照符号の使用も、本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。さらに、異なる特許請求の範囲において言及する個々の特徴は、有利には、組み合わせができる可能性があり、異なる特許請求の範囲におけるそれらの特徴の言及は、特徴の組合せが可能でなく、有利であることを除外するものではない。
30

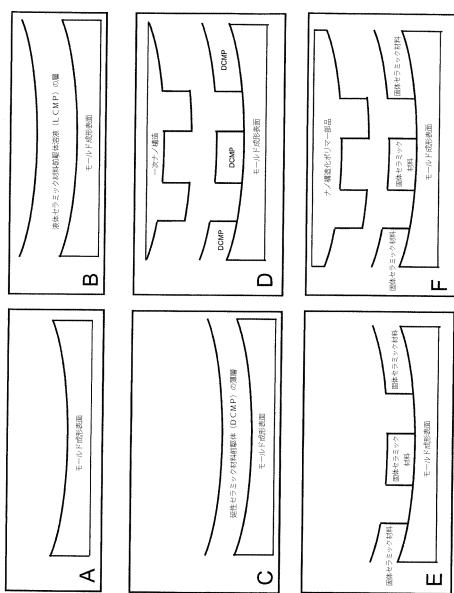
【 0 1 6 5 】

本出願に引用する全ての特許および非特許参考文献も、参照により全体として本明細書に組み込まれる。

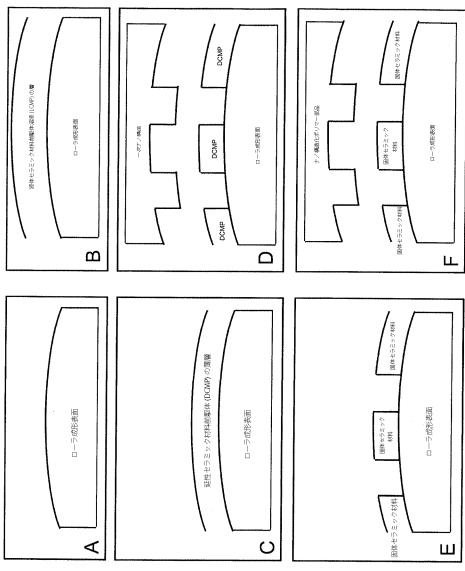
【図1】



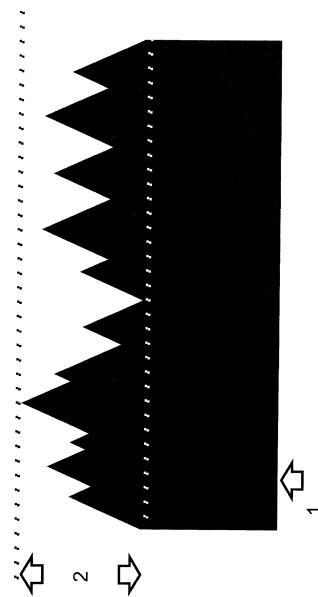
【 図 2 】



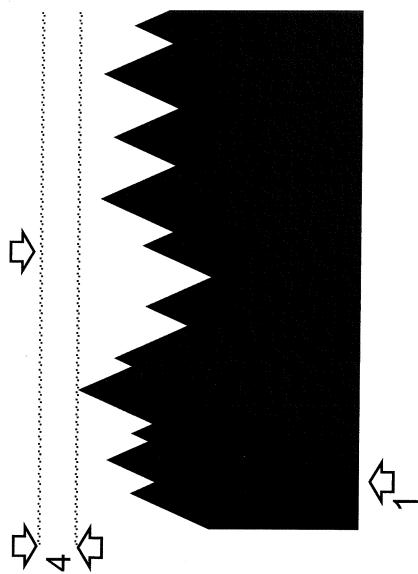
【図3】



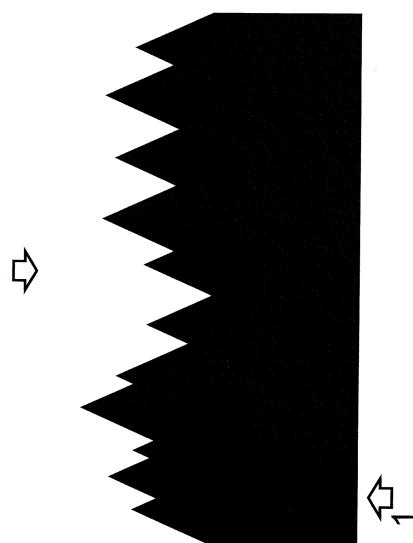
【図4】



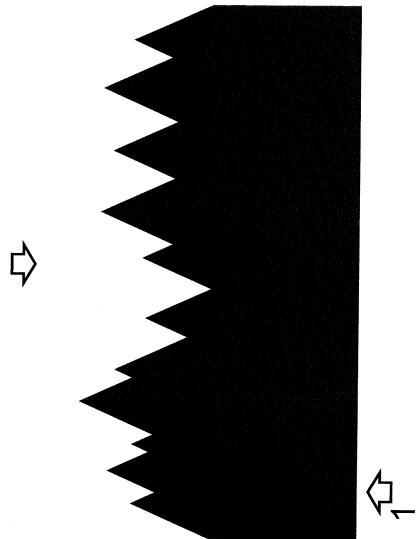
【図5】



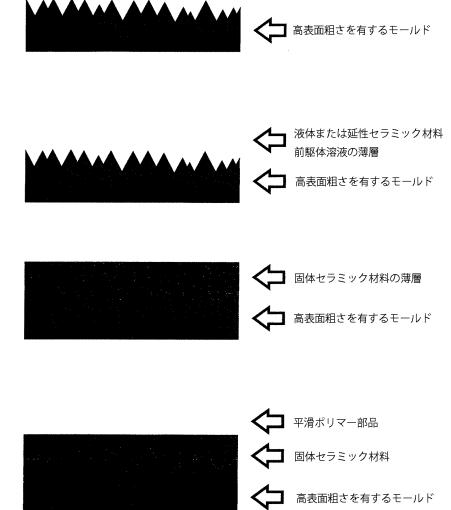
【図6】



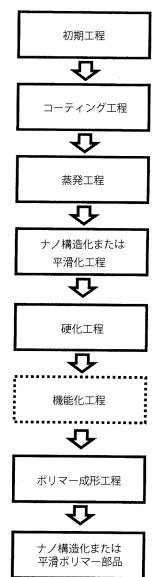
【図7】



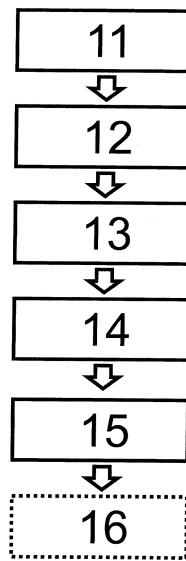
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭60-257207(JP,A)
特開2003-251634(JP,A)
特開2008-053666(JP,A)
特開2010-114473(JP,A)
特開2003-100609(JP,A)
特開平07-024841(JP,A)
特開平11-245266(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 59/02
B29C 33/38
H01L 21/027