T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	溶融樹脂塗布成形法による大面積微細転写製品の製造方法に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	伊東宏
Author(English)	Hiroshi Ito
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7585号, 授与年月日:2009年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:佐藤 勲,齊藤 卓志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7585号, Conferred date:2009/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 20 年度　学位論文

溶融樹脂塗布成形法による
大面積微細転写製品の製造方法に関する研究

指導教官　佐藤　勲　教授
齊藤卓志　准教授

東京工業大学 大学院理工学研究科
機械制御システム専攻
学籍番号　05D11013
伊東　宏

目次

1. 緒論 6

1.1 はじめに 6

1.2 微細転写成形品の進展 9

1.3 微細転写性能向上に関わる従来の研究 18

1.3.1 アドバンスド射出成形法 18

1.3.2 熱ナノインプリント法 21

1.3.3 ローラナノインプリント法 25

1.4 本研究の目的および本論文の構成 28

2. 溶融樹脂塗布成形プロセスの提案 31

2.1 プロセスの概要 31

2.1.1 プロセスの特長 31

(1) 可塑化工程 31

(2) 塗布工程 33

(3) プレス工程 35

2.1.2 装置構成 35

(1) 可塑化・射出装置 35

(2) X-Z 位置決めステージ 35

(3) スタンパ 38

(4) 金型 38

(5) 精密竪型プレス 38

2.2 期待される成形性能および成形品品質 40

2.2.1 薄肉大面積成形品への一括・均一微細形状転写 40

2.2.2 高アスペクト比微細形状の精密転写 40

2.2.3 無配向・高寸法安定性・低残留応力 42

2.2.4 低光学歪・低複屈折 42

3. 塗布実験による微細転写メカニズムの解明 44

3.1 緒言 44
3.2 実験方法および装置 45
3.3 実験結果および考察 48
3.3.1 転写形状の観察結果 48
(1) 樹脂温度の影響 48
(2) スタンパ温度および樹脂種類の影響 51
(3) 樹脂圧力の影響 54
(4) 塗布厚みの影響 54
(5) 塗布速度の影響 56
3.3.2 転写形状に影響をおよぼす因子 58
(1) 充填を左右する因子 58
(2) 充填形状を固定する因子 62
3.3.3 塗布による微細形状の転写モデル 62
(1) スタンパ温度が T_g 近傍の場合 64
(2) 圧力印加中に樹脂が完全充填されない場合 64
(3) 圧力印加中に樹脂が完全充填された場合 64
3.3.4 粘着による形状固定の意義 67
3.4 結言 67

4. 非定常伝熱・粘弾性解析による微細転写挙動の解明 69
4.1 緒言 69
4.2 解析モデルおよび解析条件 70
4.2.1 モデルの形状 70
4.2.2 解析条件 70
4.2.3 各要素の物性値 73
4.2.4 本解析の特徴 75
4.3 解析結果と考察 75
4.3.1 充填形状 75
4.3.2 内部応力の変化 80
4.3.3 温度変化 82

4.3.4 充填中の樹脂流動 86
4.3.5 塗布による微細形状の転写モデルの妥当性の検証 89
(1) スタンパ温度が T_g 近傍の場合 89
(2) 圧力印加中に樹脂が完全充填されない場合 89
(3) 圧力印加中に樹脂が完全充填された場合 90
4.4 他の工程で粘着が果たす役割への期待 90
(1) スタンパ表面への樹脂の塗布 90
(2) スタンパ表面への樹脂の面内固定・位置決め 90
(3) 成形品の離型 92
4.5 結言 92

5. 粘着力発現の実験的検証 96
5.1 緒言 96
5.2 試験方法および装置 96
5.2.1 試験装置の構成 96
5.2.2 試験方法 98
(1) 引張方向の粘着力測定方法 98
(2) せん断方向の粘着力測定方法 98
5.2.3 試験条件 101
5.3 試験結果および考察 103
5.3.1 引張方向の粘着力 103
(1) 押付力への依存性 103
(2) 押付時間への依存性 103
(3) 温度依存性 106
5.3.2 せん断方向の粘着力 109
5.4 本成形法の成立に粘着力が果たす役割の検証 111
5.4.1 塗布による微細形状転写 111
5.4.2 スタンパ表面への樹脂の精密塗布 111
5.4.3 スタンパ表面での樹脂の面内拘束による精密位置決め 114
5.4.4 成形品の精密離型 117

5.5 結言 117

6. 本成形法の性能検証 120

6.1 緒言 120

6.2 成形性能の検証 120

6.2.1 高アスペクト比微細構造の転写性能 120

(1) ライン&スペース 122

(2) ピラー 122

(3) 六角柱(流路チップ) 122

6.2.2 大面積への一括・均一転写性能 129

(1) 格子 129

(2) 六角柱(細胞培養チップ) 129

6.2.3 薄肉成形性能 134

6.3 成形品品質の検証 137

6.3.1 低残留応力 137

(1) 試験方法 137

(2) 評価結果 138

6.3.2 低光学歪：COC での評価 142

(1) 試験方法 142

(2) 評価結果 142

6.3.3 低光学歪：PC での射出成形品との比較 145

6.4 本成形法が有効な製品分野と成形実績 148

6.5 結言 148

7. 結論 152

7.1 本研究の結論 152

7.2 今後望まれる研究 154

参考文献 155

記号表 158

第 1 章

緒論

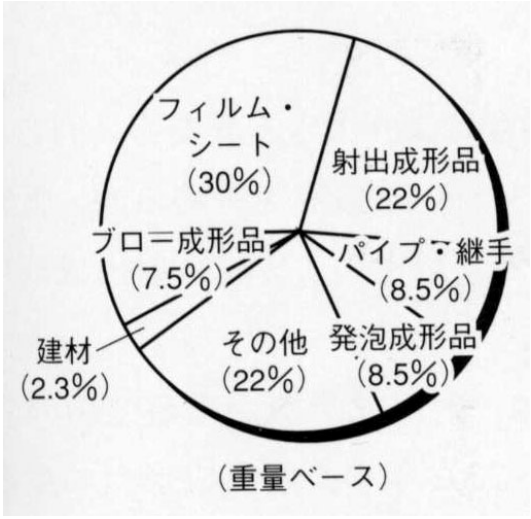
1. 緒論

1.1 はじめに

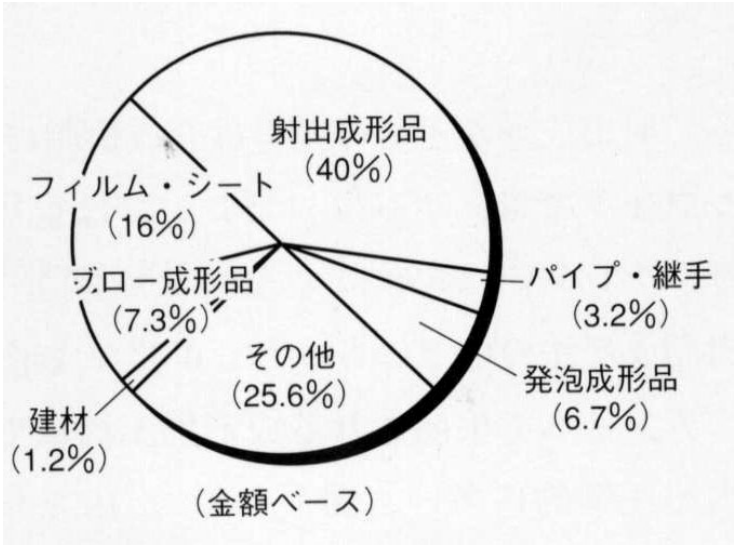
プラスチックが世の中に登場して約 100 年になる．人類がはじめて作った合成樹脂として知られているフェノール樹脂は，1910 年に General Bakelite 社からベークライトという商品名で工業化された[1-1]．フェノール樹脂は熱硬化性樹脂に分類されるが，現在，身の回りに多くある熱可塑性樹脂としてはアクリルやポリアミドの歴史が古い．アクリルは 1930 年代にドイツやイギリスなどで生産が開始され，日本でも軍用機の風防ガラスとして生産されている[1-2]．この後，プラスチック原材料の生産量は増加し続け，2007 年の日本における生産量は約 1420 万 t に達した[1-3]．このうち，熱硬化性樹脂の合計が 127 万 t，対して熱可塑性樹脂の合計は 1274 万 t で全生産量の約 9 割を占める．その種類は 90 種を超えるといわれており[1-1]，熱可塑性樹脂は成形品に求められる様々な要求仕様に応え得るものとなっている．これが，身の回りのプラスチック製品の多くに熱可塑性樹脂が用いられる理由であり，同時に，更なる熱可塑性樹脂の改良・改善の原動力になっている．

原材料の歴史は加工法の歴史でもある．成形法として最も古いのは圧縮成形法といわれている[1-2]．樹脂材料を金型内に投入した後にプレスして 3 次元形状を付与するもので，現在でも熱硬化樹脂の成形に用いられている[1-2]．対して，熱可塑性樹脂に 3 次元形状を付与する代表的な成形法が射出成形法で，上述したアクリルの生産が開始されたのと同時期の 1930 年代後半に，ドイツから輸入された射出成形機で行った成形が国内初といわれている[1-2][1-5]．さらにこの後，1960 年代になると本格的な量産体制が整い始める．現在の射出成形機メーカのほとんどがこの時期に装置の製造を開始し，現在に至っている．

図 1.1 は，2000 年に日本で生産されたプラスチック成形品の割合を示す[1-4]．重量ベースではフィルム・シートの 30 %に次いで射出成形品が 22 %と割合が高い．しかし，金額ベースでは関係が逆転し，射出成形品が全体の 40 %を占める．射出成形が付加価値の高いプラスチック成形品を製造する成形法であることが伺える．**図 1.2** に射出成形法の主要な工程を示す．成形品として得たい所望の形状の空洞(キャビティ)が加工された金型を閉じる型締め工程，スクリュを所望の速度で前進させて，シリンダ先端部に溜められた溶融樹脂を金型内に充填する射出工程，キャビティ内が樹脂でほぼ満たされた時点でスクリュを所望の圧力で前方向に押し続け，キャビティへの樹脂の追加補給を行う保圧工程，金型内の溶融樹脂が冷却されて固化するのを待つ冷却工程(この間，スクリュの回転によってホッパ



(a)Weight classification



(b)Value classification

Fig. 1.1 Ratio of the volume of plastic parts produced in Japan in 2000.

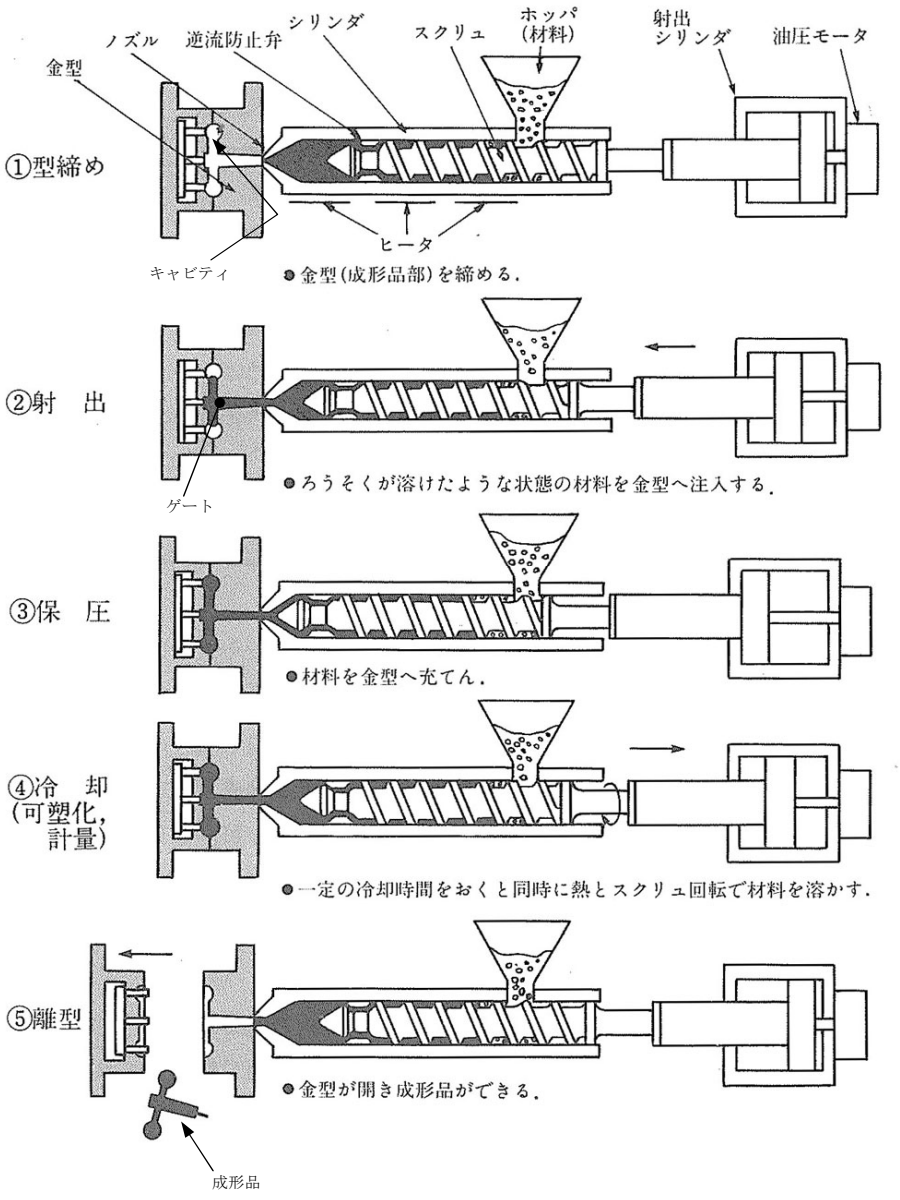


Fig. 1.2 Schematic of a typical injection molding process.

から投入された固体樹脂を可塑化してシリンダ先端部に溜める可塑化・計量工程)，最後に金型を開いて成形品を取り出す離型工程から構成される．これより，射出成形法は溶融した熱可塑性樹脂を金型内に流し込み，金型に加工された形状を付与してから固めることで所望の 3 次元形状が付与されたプラスチック成形品を得る成形法といえる．

1.2 微細転写成形品の進展

従来，形状付与とは，成形品としてのマクロ的な三次元形状を付与する意味合いが強かったが，1980 年代の中盤から急速にミクロな微細形状付与が望まれるようになってきた．**図 1.3** はサブマイクロ成形加工技術に関する国内の特許出願動向を示す[1-6]．1995 年頃から出願件数が急激に増え始めているのがわかる．用途に着目すると半数が光ディスク関係で，次いで光学部材(液晶ディスプレイ部材やレンズ)が多い．また，**図 1.4** に示す解決手段別の動向[1-6]では，プラスチック部材への微細形状転写の根幹をなす成形そのものとスタンパ(微細形状が加工された金型)とで全体の 86 %を占める．このことからも，微細転写品の製造をプラスチックの成形加工によって実現しようとする強い動きがあったと推測される．

微細転写の分野を形成する主要分野として，上記の光メディア分野およびディスプレイ分野以外にライフサイエンス分野が挙げられる．各種疾患検査のためのチップや，再生医療や創薬検査のための細胞を培養するチップなどがそれである．従来は，微細加工方法として先行していた半導体加工技術を利用して，ガラスやシリコンで製造されていたが，ディスポーザブル化，それに伴う低コスト化の要求が強まり，急速にプラスチックへの代替が進んでいる．**図 1.5** は，バイオチップに関する国内出願特許を素材別に分類したものである[1-7]．平成 18 年(2006 年)の時点で，素材はガラスとプラスチックとが半々であり，このことからもプラスチックへの代替を目指していることがわかる．また，**図 1.6** は，プラスチックの種類別に件数をまとめたものである[1-7]．アクリル(PMMA)，ポリカーボネート(PC)，ポリスチレン(PS)，シクロオレフィンコポリマー(COC)などの非晶性樹脂の他に，ポリエチレンテレフタレート(PET)，ポリプロピレン(PP)，ポリエチレン(PE)などの結晶性樹脂が挙げられる．これより，熱可塑性樹脂による製品製造が強く望まれているのがわかる．

図 1.7 は，上記を含む各分野の代表的な微細加工成形品をまとめたものである[1-8]．横軸は微細凹凸の溝幅，縦軸は主要製品分野である．表面に微細な凹凸を形成することにより，新たな機能の実現や高性能化が図られたプラスチック部材が基幹部品として求められている．概ね数百 nm から数百 μm の微細形状加工が求められる部材が多く，今後，これらを

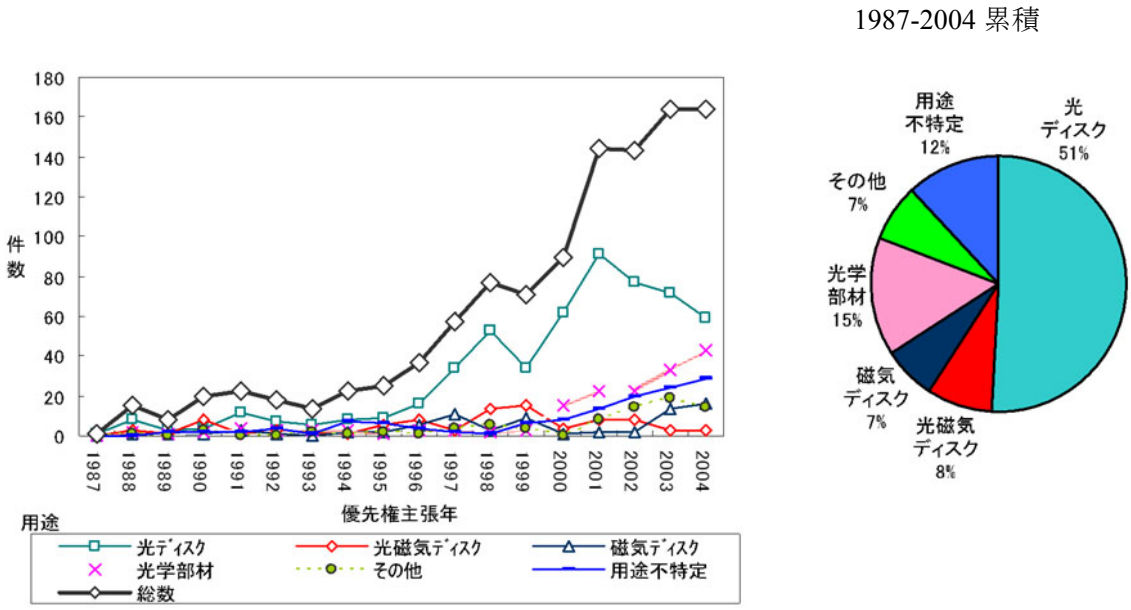


Fig. 1.3 Patent trend of micro injection molding technologies in Japan (Product classification).

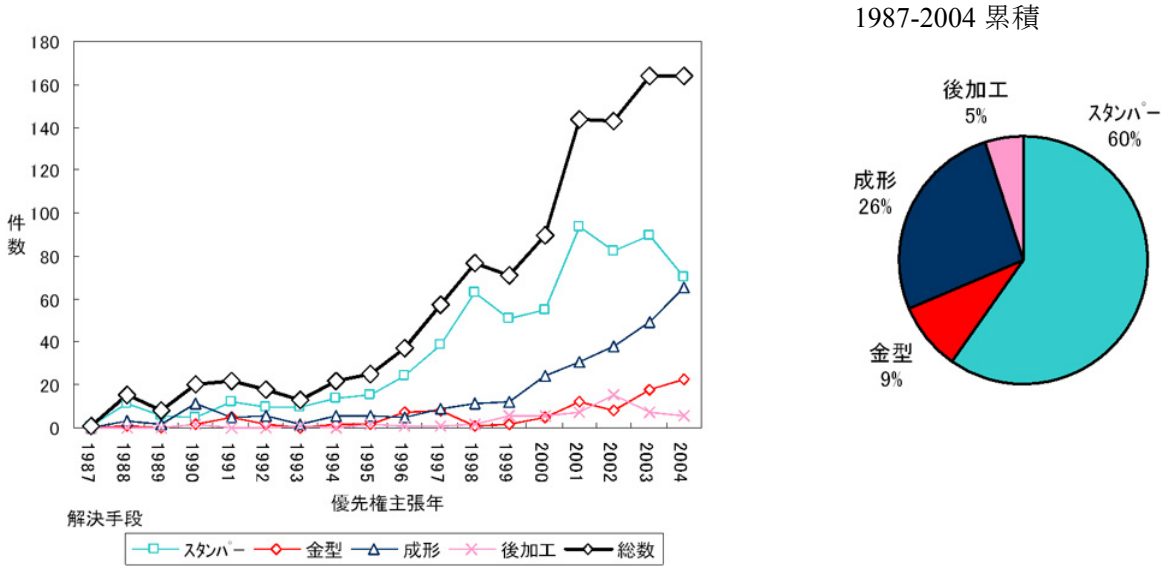


Fig. 1.4 Patent trend of micro injection molding technologies in Japan (Technology classification).

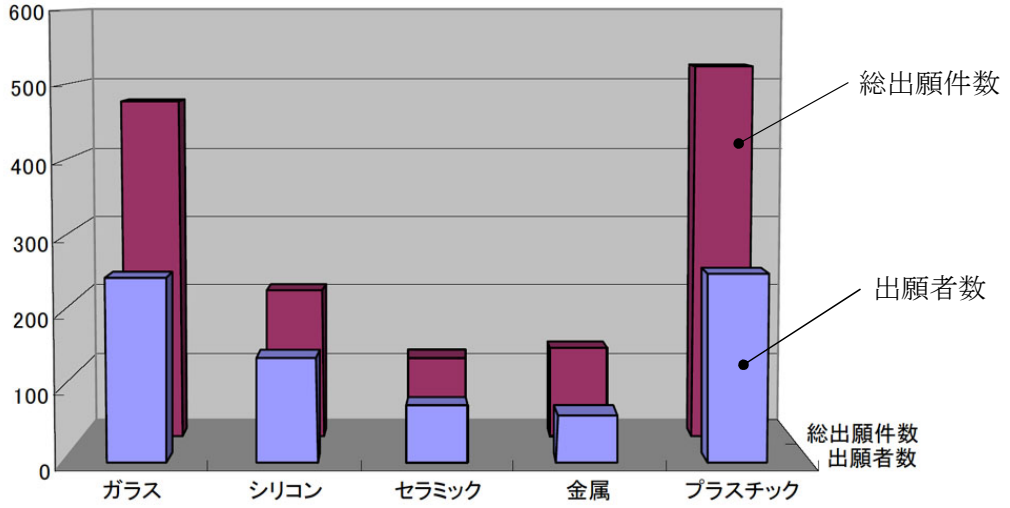


Fig. 1.5 Patent trend of biochips in Japan (Material classification).

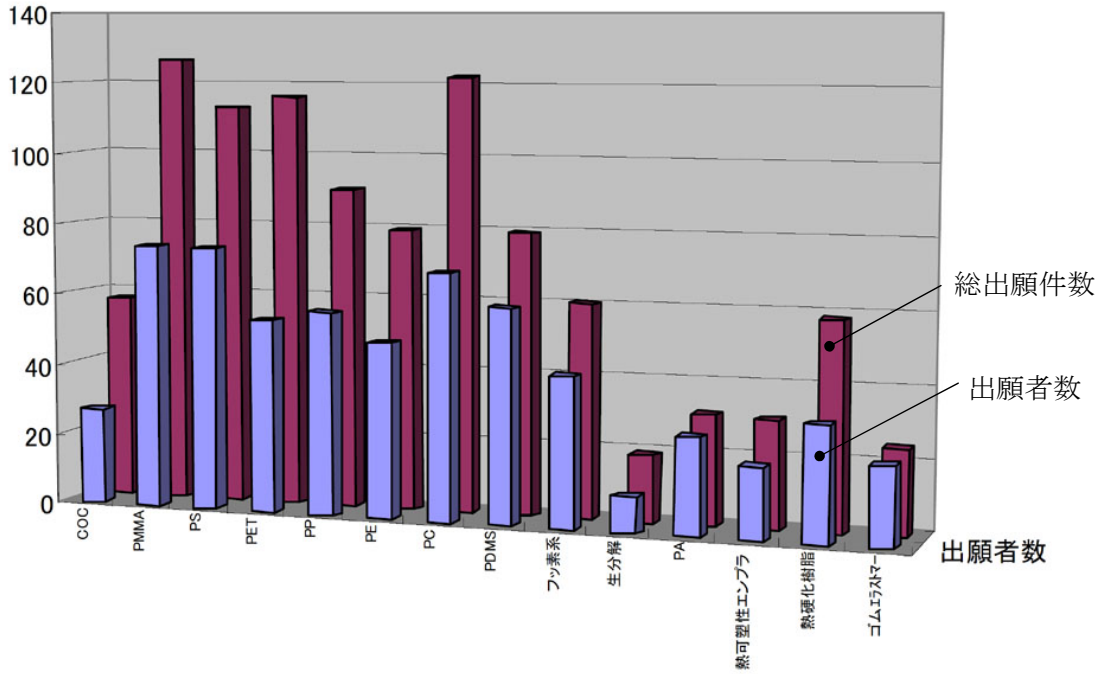


Fig. 1.6 Patent trend of plastic biochips in Japan (Material classification).

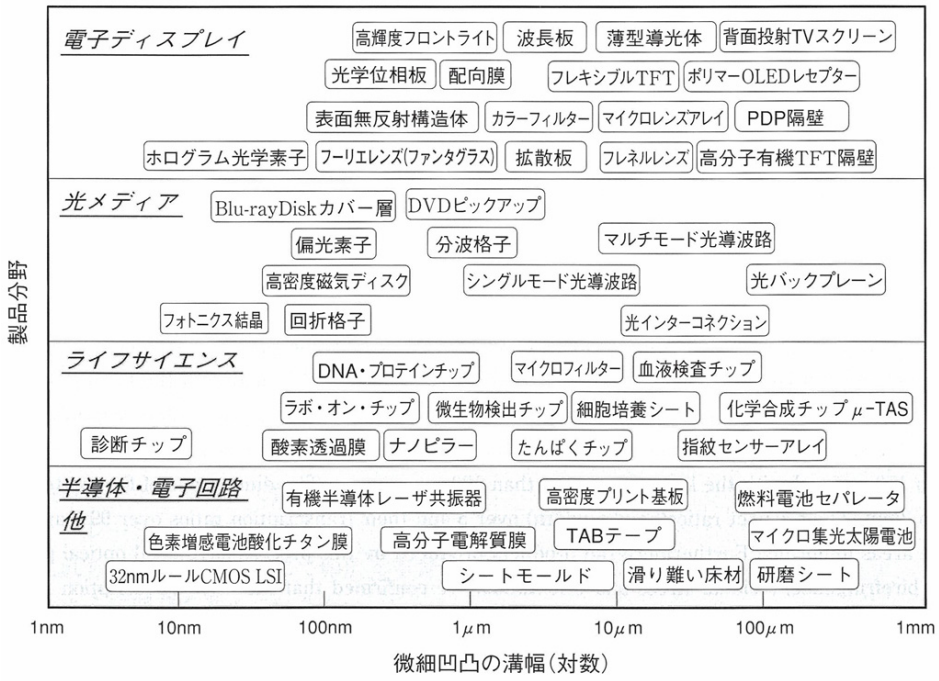


Fig. 1.7 Typical plastic products having microstructure.

中心に微細転写成形品の需要が進展すると予想される.

以下に，いくつかの製品分野における主要成形品を示す.

ディスプレイ分野では，**図 1.8** に示す液晶ディスプレイ用の部材として，ランプからの光を液晶パネル側に導く導光板や輝度向上のためのプリズムシート[1-9]. 他に，リアプロジェクションスクリーン用部材では，**図 1.9** に示すように画面輝度の均一化を図るためのフレネルレンズ[1-10]や，**図 1.10** のように視野角の調整やコントラストを向上させるためのレンチキュラーレンズ[1-10]などが挙げられる. 各々，表面に数十 μm から数百 μm オーダのレンズやプリズムなどの微細形状が付与されている. さらに，ディスプレイの軽量化や薄肉化を図るために，単に部材の薄肉化だけではなく，高度に光学設計された微細形状を部材表面に形成することで，従来はプリズムシートと拡散板との組み合わせ，または複数枚のプリズムシートの組み合わせで実現させていた機能を集約し，単一部材で発現させる取り組みも行われている[1-11][1-12]. さらに，**図 1.11** に示すように，レンチキュラーレンズを用いて，裸眼でも立体的な映像を見ることができる 3D 液晶など，新たなディスプレイ実現のための光学デバイスの開発も進められている[1-13]. これらの部材で所望の光学制御性能を発現させるには，金型表面に加工された光学設計で決められた微細形状を成形品の全面に正確かつ均一に転写する必要がある.

他に，**図 1.12** に示すように，可視光の波長よりも小さいサブミクロンオーダの構造体を部材の表面に配置して，光の反射を低減させる無反射構造体の開発も進められている[1-14]. 従来は，**図 1.13** のように，光の波長の 1/4 の厚みの膜を成形品表面に形成するなどのコーティング技術によって光反射防止特性を付与していたが[1-15]，成形によって無反射構造体を表面に加工する方が，コーティングよりも幅広い形状の光学部品に使えると期待されており，液晶パネルだけでなく，各種レンズや自動車などのメータパネルへの適用が検討されている.

医療バイオの分野では，伝熱，混合，反応の効率が高いマイクロ流路を利用して，迅速で高効率な診断や物質の創成を目的とした流路チップの開発が進められている[1-16]-[1-18]. これらの流路チップでは，**図 1.14**[1-16]に示すように，アスペクト比(微細形状の幅あるいは直径に対するパターンの高さあるいは深さの比率)の低い形状を持った流路部と，反応場やろ過部を形成する高アスペクト比の微細形状部が混在する. これらをシャープエッジに転写しないと設計通りの流路場が形成されず，チップとしての性能が発揮されない.

医療バイオ分野のもう一つの主要な成形品として，再生医療や創薬検査のために，立体

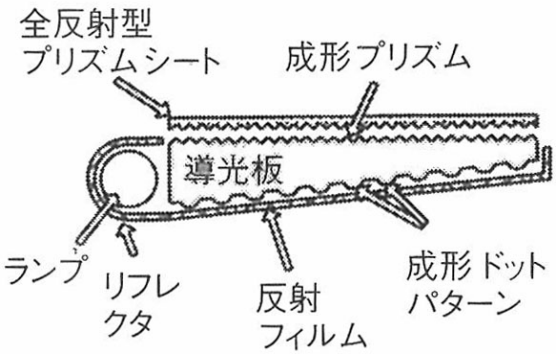


Fig. 1.8 Schematic of a backlight module.

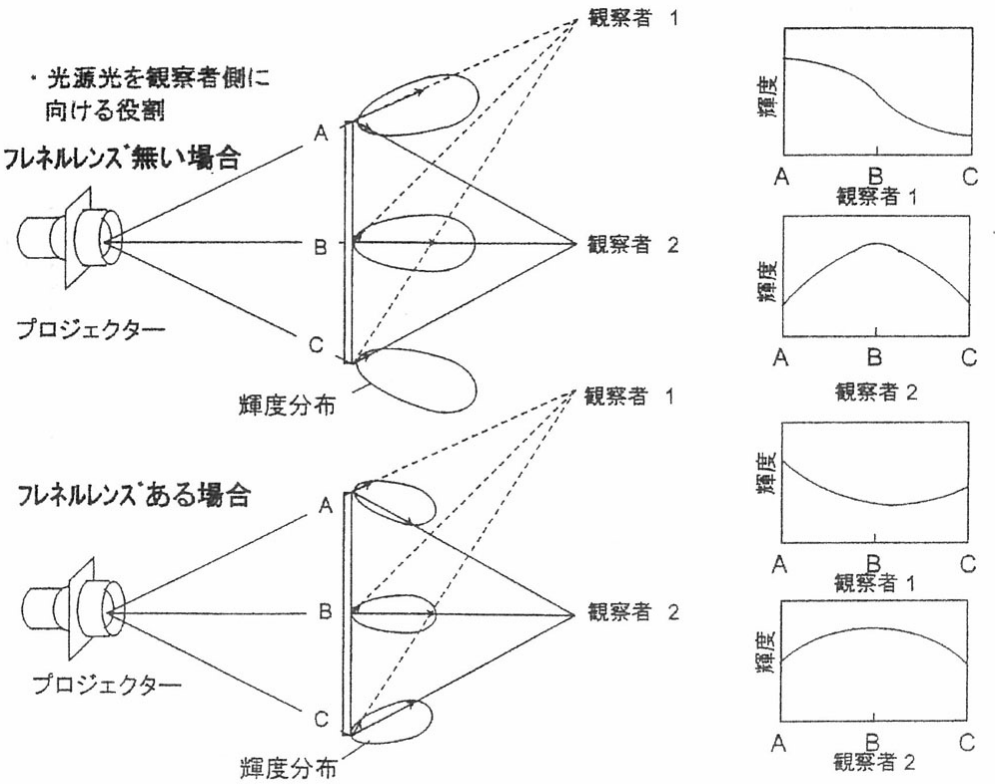


Fig. 1.9 Typical optical effect of Fresnel lens.

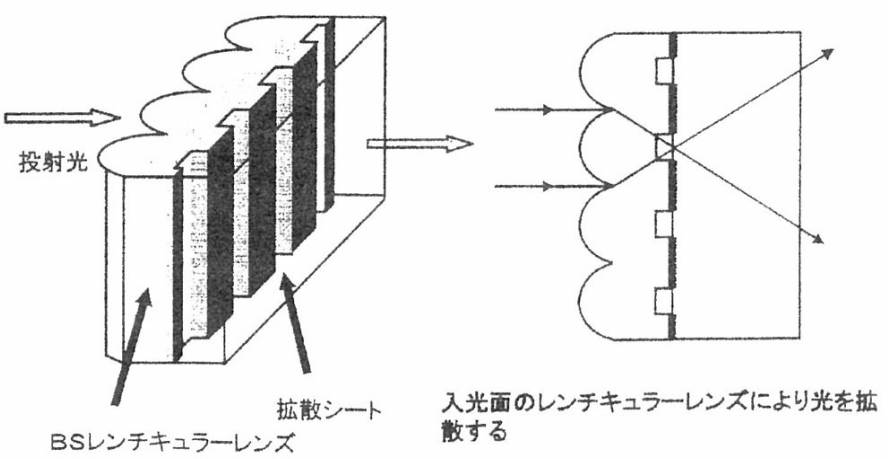


Fig. 1.10 Typical optical effect of lenticular lens.

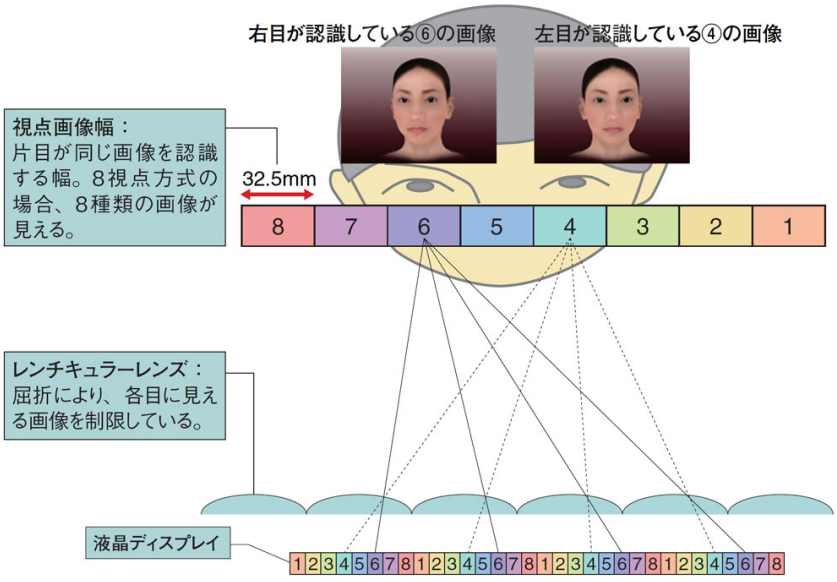


Fig. 1.11 Schematic of a 3D display.

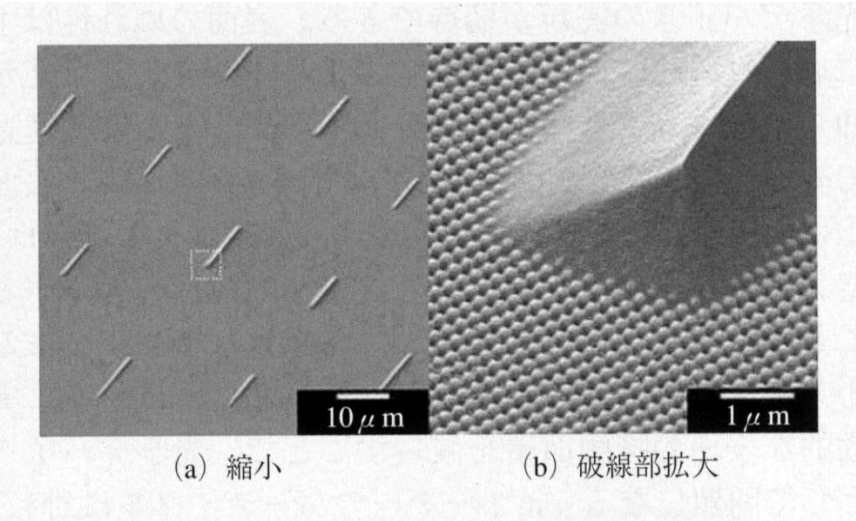


Fig. 1.12 SEM images of an anti-reflective microstructure.

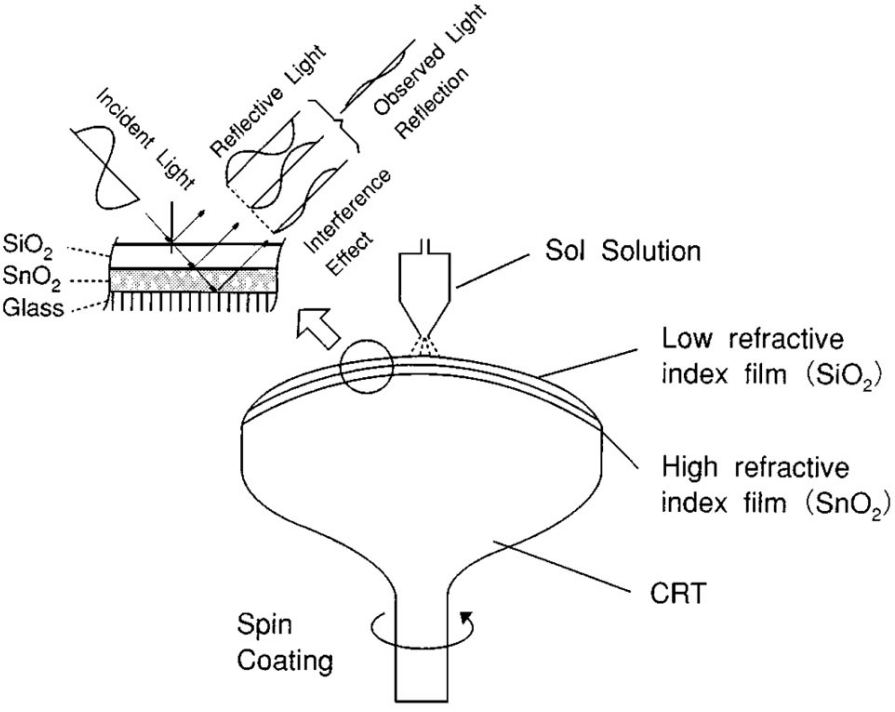


Fig. 1.13 Schematic of an anti-reflective coating.

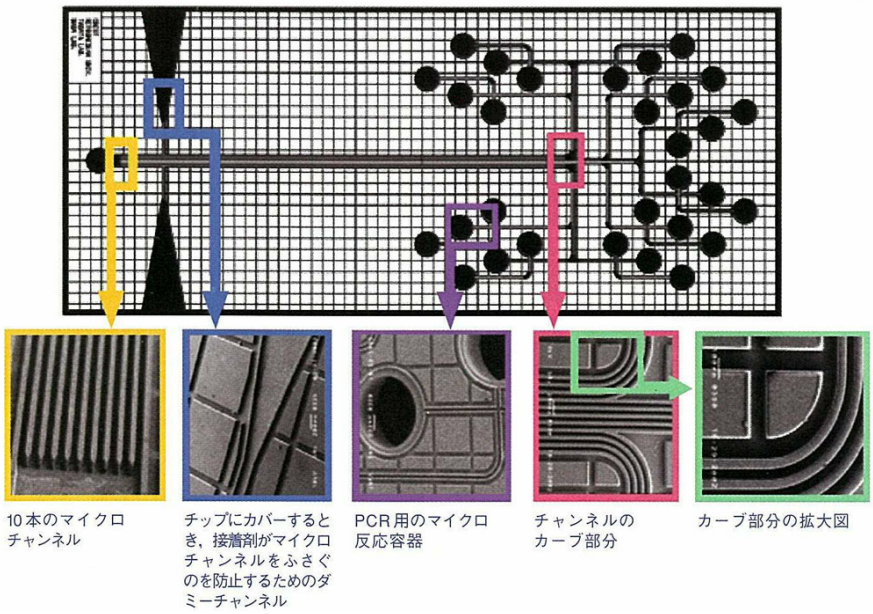


Fig. 1.14 Schematic of a typical biochip having surface microstructure.

的な構造を持つ生体内の細胞と特性が近い細胞の培養を可能にする**図 1.15** のような 3 次元細胞培地の開発が進められている[1-19][1-20]. 従来の寒天培地では培地が 2 次元(平面)であるため，①立体構造の培養ができない，②細胞間のネットワークの伸展方向の制御が困難，③細胞が排出する老廃物を除去できないなどの課題を抱えていたが，3 次元細胞培地はこれらに対するブレークスルーをもたらすものとして期待され,既に一部商品化されている. 3 次元細胞培養チップでは，培地の微細形状をカスタマイズすることで，様々な細胞種や研究用途に対応できる．ただし，要求される微細形状は，ディスプレイ部材や光ディスク部材よりもアスペクト比の高いものである．さらに，生産性向上の観点から多数個取りが要求されると，高アスペクト比の転写に加え，広い面積への一括均一転写といった非常に高い転写性能が要求される.

上記の微細転写成形品への要求仕様を満足するために，樹脂原料には機械的強度，光学特性，耐熱性，耐薬品性，低コストなど様々な性能のいくつかを，または全てを同時に満足することが求められる．軽量・高強度かつ柔軟で，様々な材料設計と成形技術により多様な機能を実現できる熱可塑性樹脂ならばこれを満足できる．これに対して，熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂は材料選択の幅が狭いため，要求性能を満足する原料が存在しない場合がある．また，熱可塑性樹脂に比べて流通量が少ないなどの理由から原料コストが高いという課題もある．これらの理由から，熱可塑性樹脂の使用を前提としたプラスチック微細加工品の開発や応用が進んでおり，今後の大きな市場を形成していくと予測される.

1.3 微細転写性能向上に関わる従来の研究

熱可塑性樹脂製の微細転写成形品を製造するために，微細転写性能の向上を目的として行なわれてきた成形法に関する研究の一部を以下に示す．射出成形法ベースの高転写成形法としてアドバンスド射出成形法，さらに，近年になって国内でも本格的に使われ始めた熱ナノインプリント法やローラナノインプリント法などについても述べる.

1.3.1 アドバンスド射出成形法

射出成形法で表面に微細形状が転写された微細加工成形品を得る場合，金型内に射出充填された溶融樹脂が接する金型のキャビティ壁面に微細パターン部を設けておき，樹脂を押付けることで形状を転写する．しかし，標準的な射出成形法では，金型は樹脂が固化する温度に維持されているため，金型内に射出充填された溶融樹脂は，金型壁面に接触する

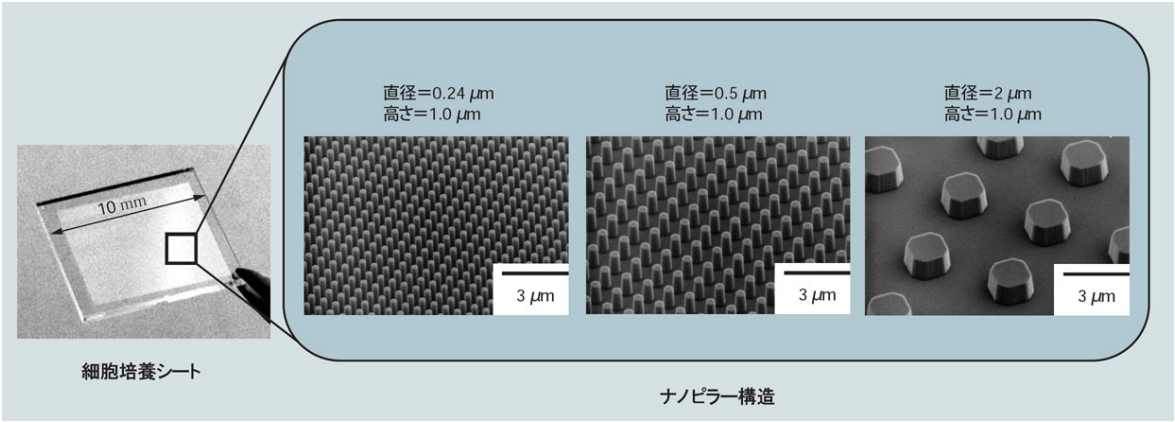


Fig. 1.15 Schematic of a typical cell culture chip having surface microstructure.

と界面近傍の温度が急激に低下して固化層(スキン層)を形成する[1-21]．このため，キャビティ壁面に加工された微細パターンへの樹脂の進入が阻害され,微細形状の転写が難しい．また，スキン層は時間の経過と共に厚みを増すため，成形品の面積(金型内での樹脂の流動長)に対して厚みが薄くなると,溶融樹脂がキャビティの末端に到達する前にスキン層が流路断面を塞いでそれ以降の樹脂の充填が困難となり，成形品としての形状を付与できなくなる．このため，薄肉大面積成形品の製造が難しいという課題も挙げられる．

上記より，特に近年になって，微細転写性に関わる課題を解決する多くの研究が行われてきた．大別して 2 つのアプローチがあり，一つは射出充填時の微細パターン表面の温度を高くしておくことでスキン層の生成を抑制し，微細形状の転写を容易にする方法，もう一つは超高速で金型内に溶融樹脂を射出充填して，スキン層が微細転写を阻害する厚みに成長するより前に転写を完了させる方法である．

前者の研究としては，金型表面を選択的に加熱する方法として，外部からの誘導加熱を用いた W.Michaeli らの研究[1-22]，高周波電流の近接効果を利用した D.Yao らの研究[1-23]，MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems)ヒータを用いた Y.Kim らの研究[1-24]，小型のヒータによって微細パターン部のみを局所的に加熱する阿部らの研究[1-25]，キャビティ表面に形成した薄いステンレス膜に通電して発熱させる安原らの研究[1-26]などが挙げられる．これらは外部からエネルギーを投入する方法であるが，微細パターン部の裏に断熱層を設けて金型深部への伝熱を抑制することで，溶融樹脂自体の熱を利用して一時的に型表面温度を高くする片岡ら[1-27]，田原ら[1-28]の研究もある．

後者の研究としては，金型内への樹脂の充填速度を劇的に向上させる射出成形機の駆動機構の進展によるところが大きい．これに対し，横井らの研究によって多くの現象解明がなされている[1-29]-[1-31]．例えば，超高速充填にともなう樹脂のせん断発熱によって樹脂の温度が上昇し，転写性の向上に寄与することが確認されている．これによれば，超高速射出は樹脂が持つ特性を上手く利用して転写性を向上させる技術と解釈できる．

上記以外にも，金型に赤外線透過部材を設け，金型内の溶融樹脂を赤外線で加熱してスキン層の発生を抑制する佐藤らの研究[1-32]，溶融樹脂に二酸化炭素を含浸させることで，溶融樹脂の流動性の向上と金型に接触した後の固化の遅延を図る安田らの研究 [1-33]，金型を超音波加振して金型内での樹脂の流動性を向上させる佐藤らの研究[1-34]が挙げられる．

しかし，キャビティ内に溶融樹脂を流入させる工程が不可避であるため，キャビティに樹脂が注入されるゲート近傍とキャビティ末端とで少なからず圧力差が発生する．これに

より，樹脂を微細パターン部に対して均一に押付けることができず，成形品全面への均一な微細形状転写が難しくなる．また，金型内を流動する樹脂とスキン層もしくは粘度が高くなった層との間に生じるせん断配向層の配向が緩和する前に樹脂が固化すると，配向が凍結されて残留応力や光学的な歪が発生し，成形品形状の変形や光学特性の低下を招くなどの懸念が残る．

1.3.2 熱ナノインプリント法

熱ナノインプリント法は，1995 年に Chou らによって提案された熱可塑性樹脂に金型の微細パターンを転写する方法である[1-35]．**図 1.16** に示すように，アクリル基板の表面に直径 25 nm の穴を 120 nm ピッチで転写可能なことを実証し，光素子や半導体素子などの分野で 10 nm レベルのナノ構造体を安価に精度良く大量生産できる技術として脚光を浴びた．**図 1.17** にプロセスの概要を示す[1-36]．シート状の熱可塑性樹脂基材に加熱された金型を押付けて金型表面の微細パターンを基材表面に転写し，金型を冷却して樹脂基材を固化させた後にはく離させることで微細転写成形品を製造する方法である．**図 1.18** に代表的な装置構成を示す[1-37]．微細パターンが加工されたスタンパ，加熱可能な一対の金型およびプレス機構などから構成される．樹脂とスタンパとの間に空気が閉じ込められると微細パターンへの樹脂の浸入を阻害する[1-35]ため，金型全体を真空チャンバー内に設置して，成形サイクル毎に真空引きと大気圧開放(成形品取出し時)を繰り返す成形法となっている．

図 1.19 は，シリコン製のスタンパを用いてアクリルの表面に転写した線幅 100 nm，高さ 860 nm の微細パターンを示す[1-38]．サブ波長領域での光の回折や偏光を用いるには高いアスペクト比の構造体が必要になるが，これを半導体リソグラフィーなどで加工する場合，焦点深度や解像度の点で困難となる．熱ナノインプリント法ではこれが可能とされている[1-39]．**図 1.20** は，ニッケル電鋳製のスタンパを用いてアクリルの表面に転写された鋸刃状パターンを示す[1-40]．これにより，回折光学素子やマイクロ流体素子などで必要な曲面や鋸刃状形状の付与性能が実証されている．

一方で，この成形法は，樹脂基材を金型の上で加熱して軟化させるため，何らかの方法でシート状に一次加工された樹脂基材が必要となる．加工方法にもよるが，延伸によってシート状にした樹脂基材の場合，再加熱すると延伸が開放されて比較的大きく収縮し，基材の平坦度が保てなくなる可能性がある．このため，比較的広い面積への一括転写に懸念が残る．また，広く流通するペレット状の熱可塑性樹脂を直接的には使えない，成形品の

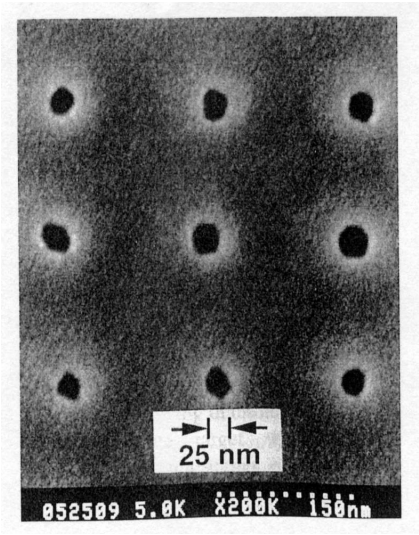


Fig. 1.16 SEM micrograph of dot pattern imprinted into PMMA.
(The dots have a 25 nm diameter and 120 nm period)

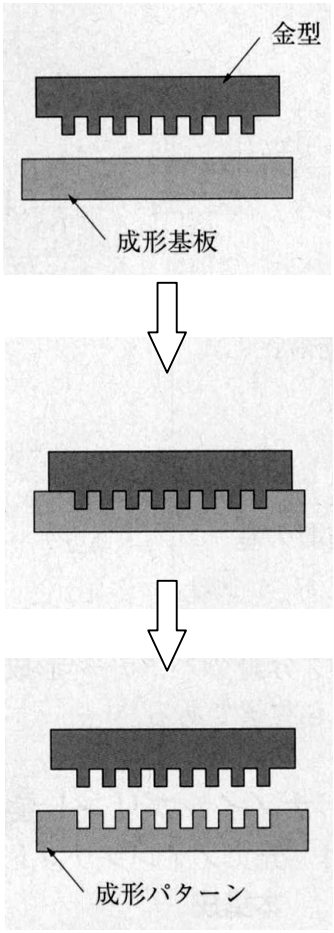


Fig. 1.17 Schematic of the thermal nanoimprint process.

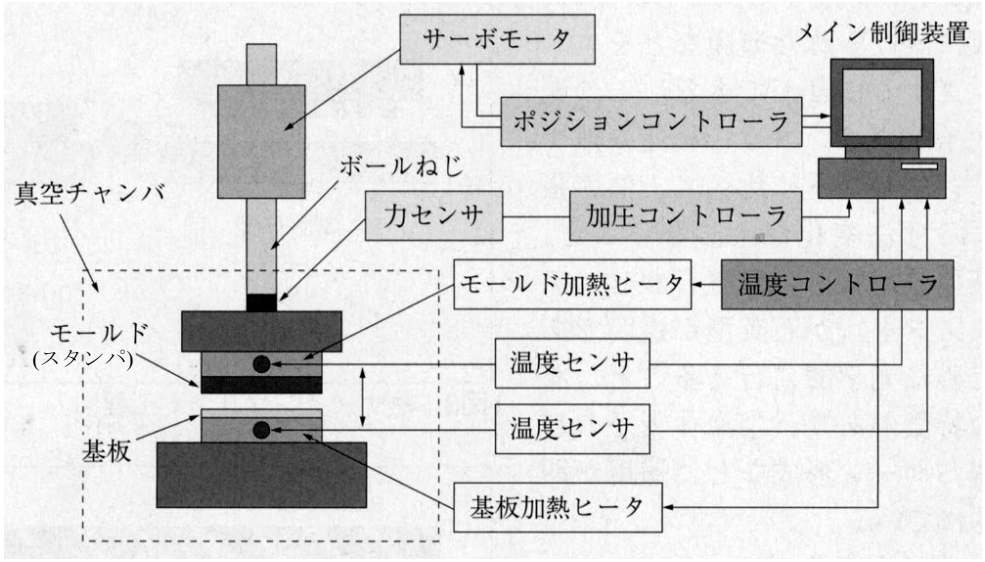
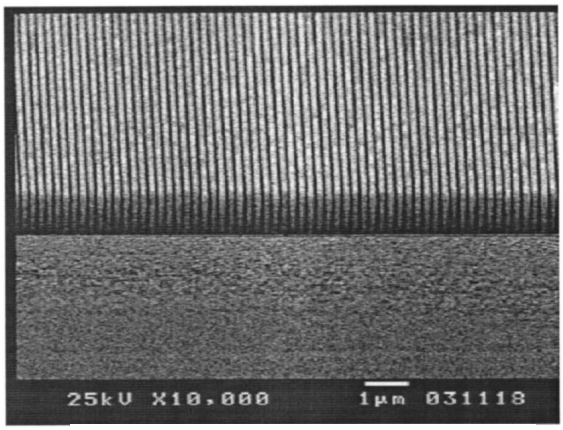
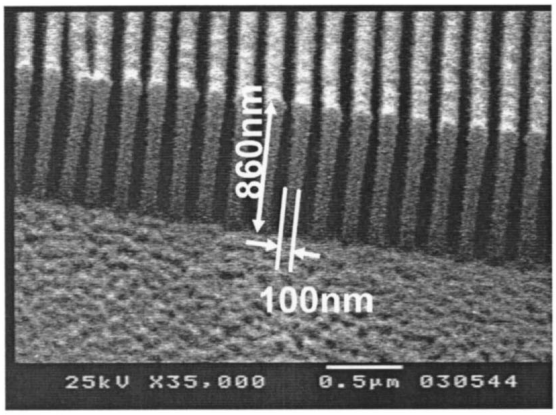


Fig. 1.18 Schematic diagram of the thermal nanoimprint equipment.

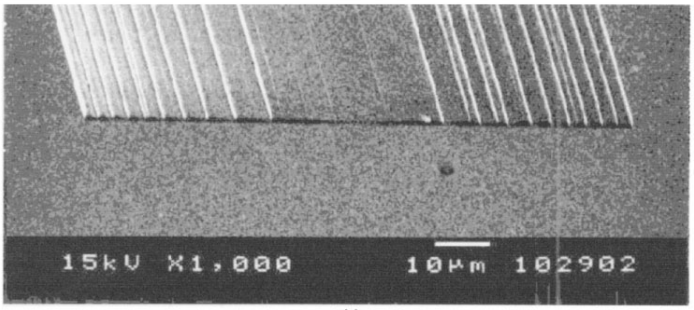


(a) (a)Low magnification SEM image

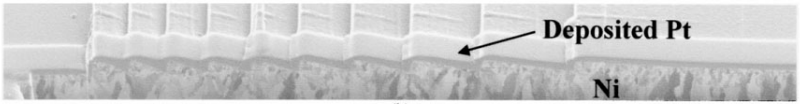


(b) (b)High magnification SEM image

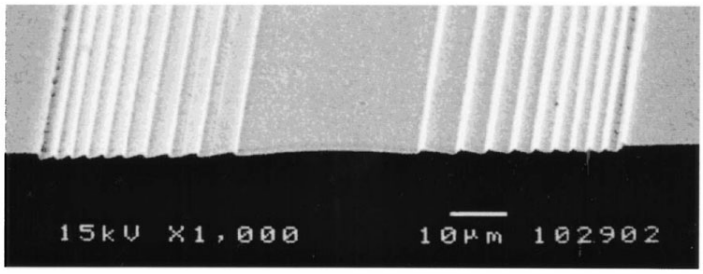
Fig. 1.19 High aspect ratio pattern fabrications by nanoimprint lithography.



(a)SEM image of the replicated Ni mold



(b)Cross-sectional profile after FIB sputtering of the replicated Ni mold



(c)SEM image of imprinted pattern to PMMA film using replicated Ni mold

Fig. 1.20 Cross sectional profiles of the Ni replicated mold and imprint result.

厚みは樹脂基材の厚みできまるなどの制約がある．

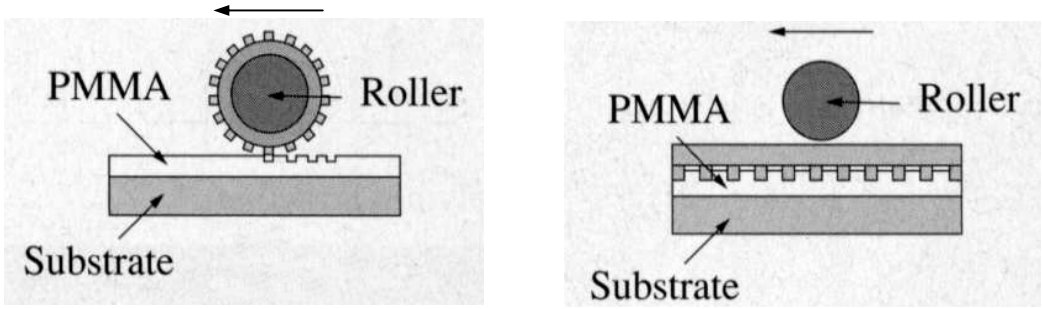
1.3.3 ローラナノインプリント法

ローラナノインプリント法は Chou らによって 1998 年に提案されている[1-41]．バッチ式の熱ナノインプリント法に対して，より高いスループット，低コストを目指したものである．**図 1.21** にプロセスの概念図を示す[1-42]．所望の微細パターンが加工されたローラを軟化させた樹脂基材に押付ける方法である．**図 1.22** に装置構成を示す[1-41]．基材を設置するプラットフォームと共に，押付けるローラも加熱可能になっている．**図 1.23** は，ローラに取付けたスタンパ(CD のピット)と，プラットフォーム温度を約 50 ℃，ローラを 170 ℃から 200 ℃，ローラの移動速度を 0.08 から 0.25 mm/s で条件を模索した後に，アクリルの表面に転写した微細形状を示す[1-41]．これにより，数十 nm の精度での転写が可能と述べられている．

ただし構造上の制約から，アスペクト比の高い微細パターンを転写した場合，**図 1.24** のようにローラと樹脂とのはく離時に，微細形状が変形または破壊される懸念がある[1-42]．このため，転写可能な微細パターンは，シートの走行面に平行な溝状パターン，あるいははく離時に変形や破損に至らない程度の高さ(または深さ)のアスペクト比の低い形状に限られるという制約が生じる．また，樹脂とローラとの幾何学的形状から制約される限られた接触時間内に，樹脂の加熱，転写および冷却を行う必要があるが，全てを同時に満足することが難しくなる可能性が考えられる．

これに対し，**図 1.25** のように微細パターンが加工されたベルト状の金型を備え，シート状樹脂と微細パターン面との接触およびはく離の角度を小さくすると共に，上記のローラ方式に比べて樹脂と微細パターン面との接触時間を長くすることができる成形方法が提案されている[1-42]．本成形法により，**図 1.26** に示す直径 200 nm，高さ 280 nm の柱状微細パターンをポリスチレンシートの表面に連続して転写した実績が報告されている．

一方，当該成形法でもナノインプリント法と同様にシート状に一次加工された樹脂基材が必要となるため，成形時の再加熱に伴う基材の変形の可能性，また，ペレット状樹脂からの直接成形はできない，成形品厚みは基材厚みで決まるなどの制約がある．



(a)Imprints using a cylinder mold (b)Imprints using a flat mold

Fig. 1.21 Two ways for roller nanoimprint.

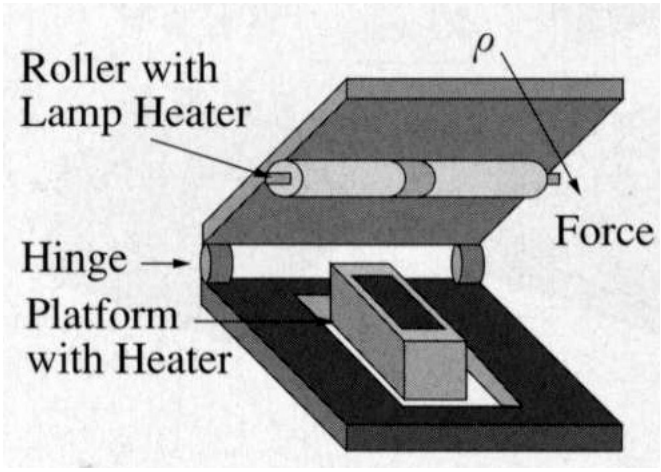
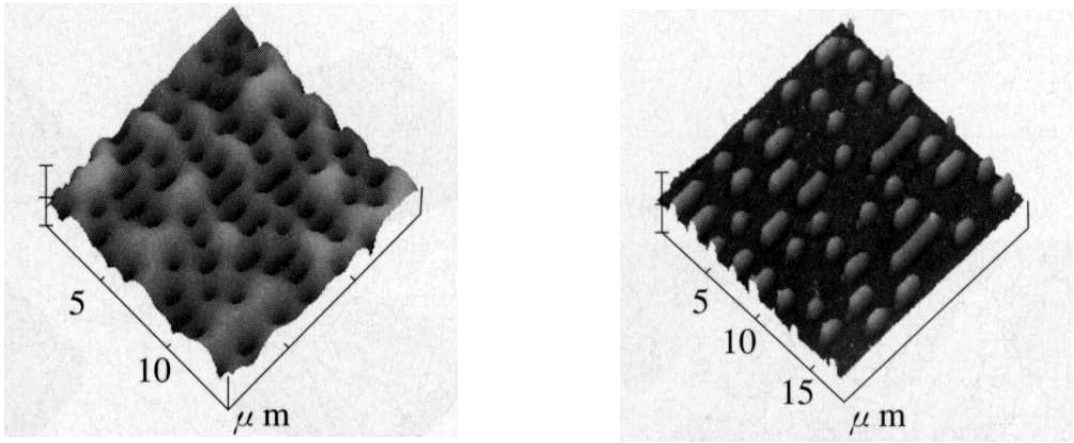


Fig. 1.22 Schematic of a roller nanoimprint system, consisting of a roller, a movable platform, a hinge, and heaters.



(a)AFM graph of a compact disk mold before bent into a cylinder: 700 nm tracks pattern on the surface of compact disk

(b)PMMA imprinted by a cylinder mold, showing sub-100 nm accuracy in pattern transfer

Fig. 1.23 AFM graphs of a compact disk mold and PMMA imprinted.

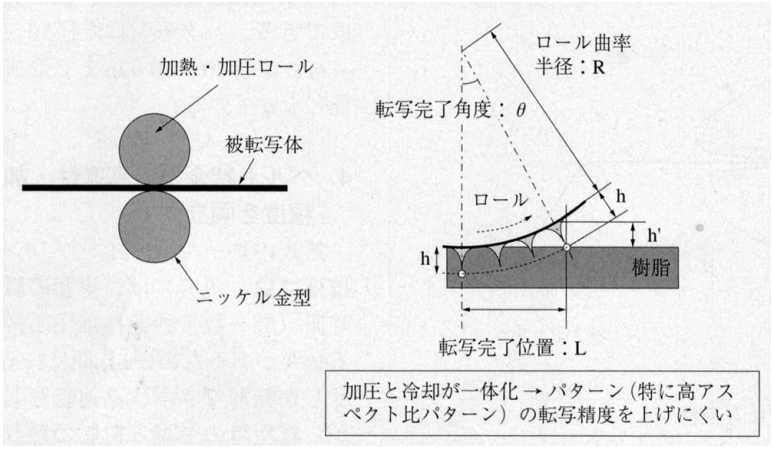


Fig. 1.24 The problem of demolding microstructure in a roller nanoimprint.

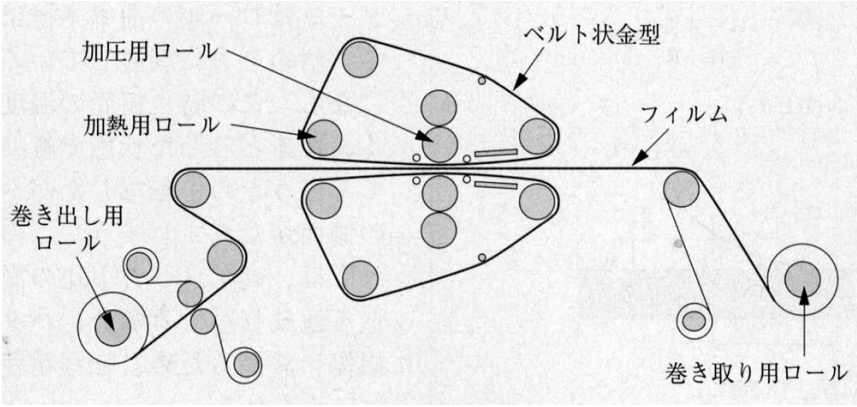
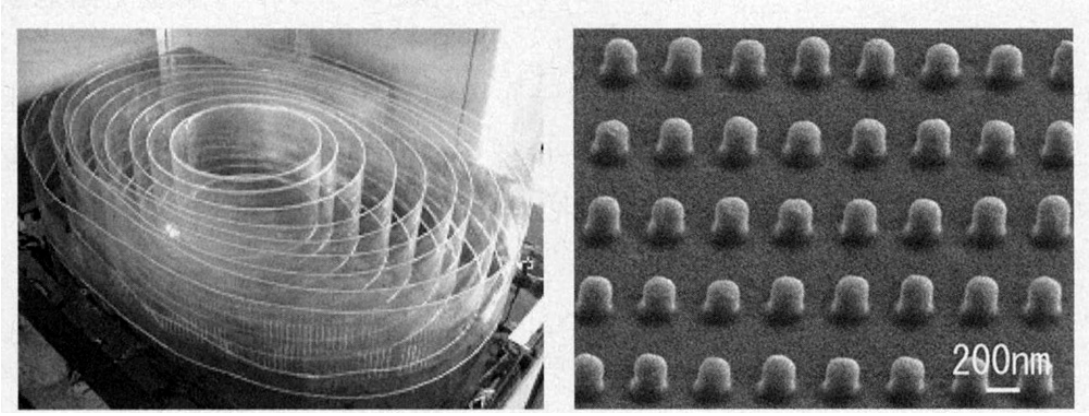


Fig. 1.25 Schematic of a roller nanoimprint system, consisting of a belt-shaped nano-mold.



(a)Molded product (b)SEM image of microstructure

Fig. 1.26 Appearance of molded product and SEM image of microstructure on the surface of molded product.

1.4 本研究の目的および本論文の構成

これまで述べてきたように，ディスプレイ，ライフサイエンスおよび光メディアなどの分野で必要とされる微細転写成形品には，今後さらに高精度，高精細な微細構造体の形成が求められると予測される．これに応えるには，成形法は，現状よりも一桁上の高い微細転写性能や大面積への均一転写性能に加え，低残留応力・低光学歪の成形品を製造する能力などを同時に具備する必要がある．しかし，金型内に溶融樹脂を流し込むことで成形品を得る射出成形法では，均一転写性および成形品への残留応力や光学歪の発現に懸念が残る．また，樹脂基材の使用が前提となっている熱ナノインプリント法やローラナノインプリント法では，市場に広く流通する多種多様な熱可塑性樹脂が持つ優れた性能の恩恵を享受することが難しく，材料選択の時点で制約を受けることが否めない．

そこで本研究は，従来の微細転写成形法の制約を打破し，ペレット状の熱可塑性樹脂から微細転写成形品の成形までを一貫して行う新たなプラスチック成形加工法である溶融樹脂塗布成形法を提案するとともに，その本質的な成形原理の理解および成形法としての実用性の実証を目的として検討を行った．

第 1 章では，プラスチック成形加工分野において微細形状転写が強く求められるようになってきた背景や従来の研究について述べ，本研究に至った動機および目的を示した．

第 2 章では，本研究で提案する溶融樹脂塗布成形法の成形プロセス，装置構成などについて述べ，さらに，工法の原理から期待される成形性能や成形品品質について検討する．

第 3 章では，本成形法の最大の特長である溶融樹脂の塗布と微細転写挙動との関わりを実験的に明らかにする．また，実験で得られた微細転写形状の観察結果から，樹脂と型面との接触によって粘着力が発現して微細転写形状を固定するという転写モデルを提案する．

第 4 章では，3 章で行った実験と同条件での非定常伝熱・粘弾性解析を行い，前記微細形状転写モデルの妥当性の検証，樹脂の微細転写挙動に対する考察を進め，粘着力は微細形状の形成のみではなく，型面への樹脂の精密塗布，塗布後の樹脂の収縮を阻止することによる精密転写およびスタンパからの成形品の精密離型の実現など，本成形法の成立に本質的な役割を果たしていることを指摘する．

第 5 章では，樹脂とスタンパ表面との間に発現する粘着力を実測し，前章での粘着による微細形状転写，精密塗布，精密転写および精密離型の成立について考察を加え，粘着力が本成形法の成立に本質的な役割を果たしていることを明らかにする．

第 6 章では，本成形法を用いて成形品の製造を行い，高アスペクト比微細構造の転写性能，大面積への一括・均一転写性能および薄肉成形性，ならびに微細転写成形品の低残留応力および低光学歪など,期待する成形性能および成形品品質が得られることを実証する.

第 7 章では，本研究で得られた結果を総括するとともに，今後望まれる研究の方向性について述べる.

第 2 章

溶融樹脂塗布成形プロセスの提案

2. 溶融樹脂塗布成形プロセスの提案

2.1 プロセスの概要

本章では，前章で示した現行の成形法における微細転写性能，薄肉大面積成形性能などをさらに向上させ，ペレット状の固体樹脂から微細パターンが転写された成形品を直接製造する新たな成形法として溶融樹脂塗布成形法を提案する．

2.1.1 プロセスの特長

溶融樹脂塗布成形法は，ペレット状の熱可塑性樹脂を迅速かつ均一に溶融した後，所望の微細パターンが加工された金型の表面にほぼ最終成形品の形状および厚みに精度よく塗布して加圧附形を行うことで，表面に微細形状が転写された成形品を得る方法である．

図 2.1 に溶融樹脂塗布成形法の流れを示す．ペレット状の熱可塑性樹脂をスクリュを内包する加熱シリンダ内で溶融する可塑化工程および金型を昇温する金型昇温工程，溶融樹脂をシート状に吐出するためのダイを移動させながら，加熱された金型の微細パターン面に溶融樹脂をほぼ最終成形品の形状および厚みに塗布する塗布工程，塗布された樹脂に上金型を押し当てて，樹脂の表面に金型の微細パターンを加圧附形するプレス工程，所望の圧力で樹脂を加圧しながら樹脂を冷却する冷却工程，金型を開く型開工程および樹脂成形品を取り出す離型工程などから構成される．

本成形法の主要な工程の特長を以下に示す．

(1)　可塑化工程

ペレット状の熱可塑性の固体樹脂を可塑化・溶融することで，市場に流通する多種多様なペレット状の熱可塑性樹脂材料を利用可能とした．また，熱ナノインプリント法およびローラナノインプリント法では必須の樹脂の一次加工(ペレットからシート状に成形)を不要にした．樹脂原料への熱履歴が低減されることで，熱劣化が抑制されるため，成形品の機械強度や光学特性の劣化抑制が期待できる．

さらに，熱ナノインプリント法およびローラナノインプリント法では，加熱された金型との伝熱によって固体状の樹脂基材を軟化または溶融させるため，樹脂基材の温度が金型(スタンパ)の温度を超えることはなく，金型の微細パターンを転写する樹脂基材の温度は金型温度によって決まる．しかし，本成形法では樹脂と金型とは別々に加熱可能なため，

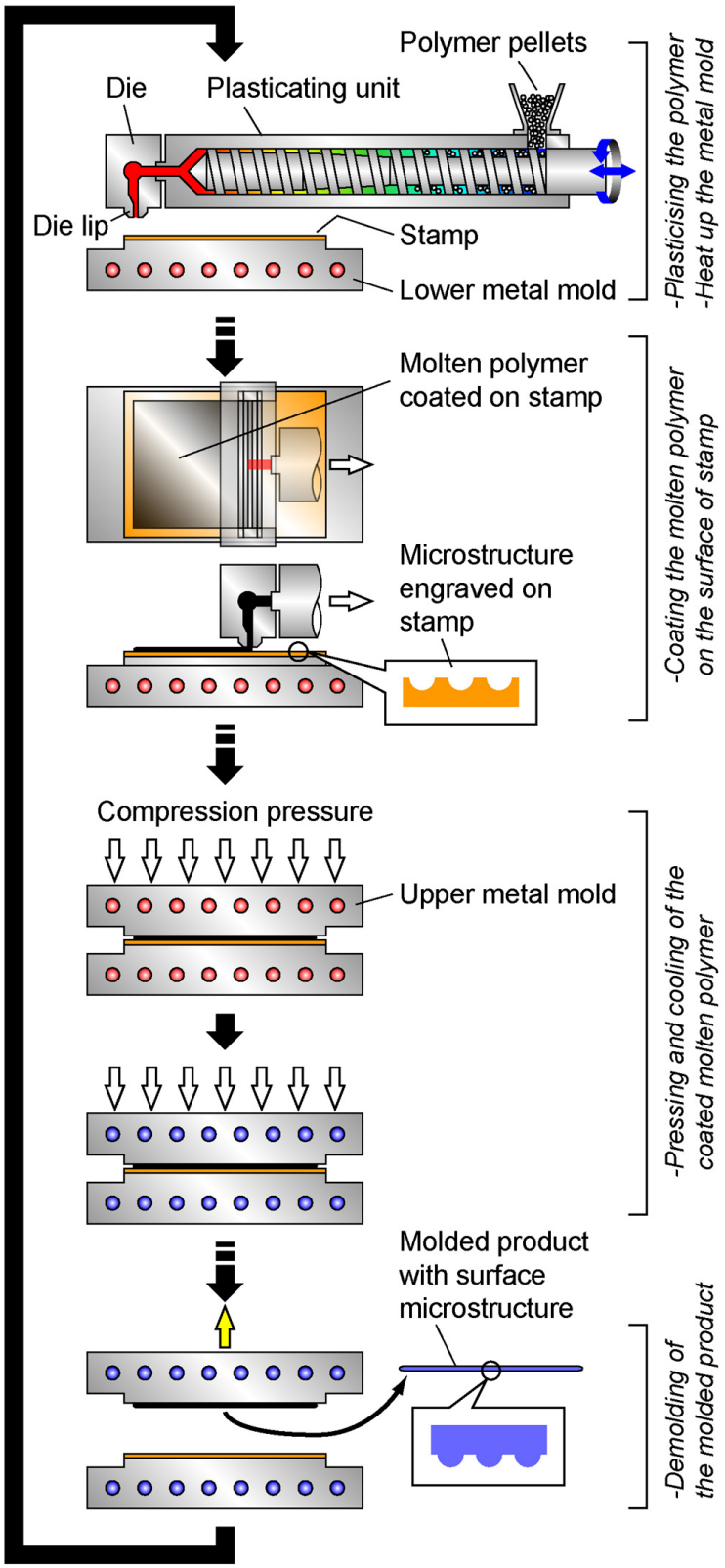


Fig. 2.1 Schematic diagram of Melt Transcription Molding (MTM) process.

成形条件の自由度が広がるだけではなく，スタンパよりも高温の溶融した樹脂が金型表面に供給されるため，微細パターンへの樹脂の充填がより容易に行われると期待できる．

(2)　塗布工程

塗布工程では，**図 2.2** に示すようにダイリップを金型の微細パターン部に近接させた状態でダイを移動させながら溶融樹脂を吐出して，微細パターン面にほぼ最終成形品の形状および厚みに溶融樹脂を塗布する．より詳しくは，ダイの形状で決まる塗布幅，ダイリップと微細パターン面との距離およびダイの移動速度(塗布速度)の乗算で求められる流量と，ダイリップからの樹脂の吐出量を一致させることで，ダイリップの先端と金型の微細パターンとの間を溶融樹脂で満たした状態で塗布することを特長とする．これにより，ダイリップから吐出された溶融樹脂は直ちに金型の微細パターン面に到達するため，温度低下のほとんどない低粘度の溶融樹脂が微細パターン面に供給される．

また，射出成形法でキャビティの隅々まで溶融樹脂を射出充填するには，成形品の面積が大きくなるほど(ゲートからキャビティ末端までの流動距離が長くなるほど)，また成形品の厚みが薄くなるほど金型内への樹脂の注入を短時間で行う必要があり，そのためには高い射出圧力を発生する高出力，高剛性の装置が必要となる．しかし，本成形法では，塗布に要する圧力は塗布面積には依存しないため，成形品のサイズが大きい場合でも，射出成形法に比べて圧倒的に低い装置出力で，金型の全面に溶融樹脂を均一に供給できる．

さらに，ダイを移動させながら微細パターン部に溶融樹脂を供給するため，ゲートから金型のキャビティ内に溶融樹脂を注入する射出成形法に比べると，金型上で溶融樹脂はほとんど流動しない．また，金型温度を塗布された溶融樹脂が固化しない程度の温度に維持しておくことで，仮に塗布中に内部応力や歪が発生しても，比較的短時間で緩和すると予測される．よって，金型表面に塗布された樹脂には，流動に起因する残留応力や歪はほとんど発生せず，無延伸，無配向に近い状態になると期待される．

加えて，ダイリップ先端と微細パターン表面との間を常に溶融樹脂で満たした状態で，被塗布面の端から端に向けて順次塗布が行われるため，塗布された溶融樹脂と金型表面との間の空気は押し出され，間に閉じ込められた空気が転写を阻害することはない．これにより，熱ナノインプリント法では必須の真空プロセスを排除しても，高い転写性能を得られるものと期待される．

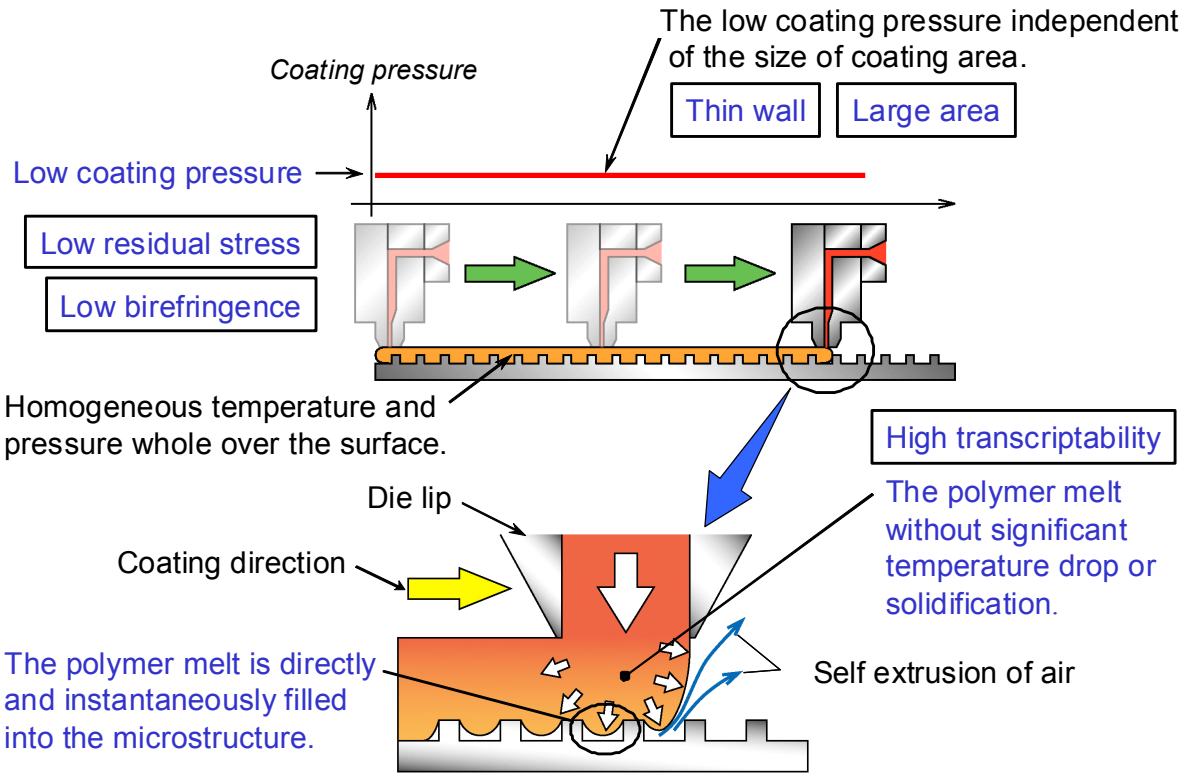


Fig. 2.2 The advantages of the MTM process during the coating stage.

(3) プレス工程

塗布が完了すると直ちに上金型を下降させ，**図 2.3** に示すように，塗布された溶融樹脂をスタンパに押付けるプレス工程に移行する．本工程では，溶融樹脂をスタンパに押付ける加圧力および加圧中の金型温度を調整しながら，スタンパの微細パターンに溶融樹脂を加圧充填する．

前段の塗布工程で,溶融樹脂はほぼ最終成形品の形状および厚みに塗布されているため,プレス工程中も金型内の溶融樹脂はほとんど流動しない．加えて樹脂が流動性を維持していることから,塗布厚みに多少の分布がある場合でも加圧時に樹脂が比較的容易に変形し,塗布された樹脂の全面を均一に加圧することが可能となる．これらより，理想的には，必要となるプレス圧力はスタンパの微細パターン内に樹脂を充填させるためだけのものとなり，極めて小さい加圧力で成形品を得ることが可能となる．さらに，金型内で樹脂がほとんど流動しないため，流動に起因する残留応力や光学的歪の発生を最低限に抑えることができ，低残留応力で，光学的性能にも優れた成形品が得られると期待できる．

2.1.2 装置構成

図 2.4 に溶融樹脂塗布成形装置の構成を示す．主に以下の機器から構成される．

(1) 可塑化・射出装置

外周にヒータを装着したシリンダと，シリンダ内に設置された回転および前後進が可能なスクリュおよびシリンダの先端に装着されたダイなどから構成される．スクリュによる樹脂の可塑化技術は，熱伝導率の低い樹脂材料を高効率かつ均一に溶融する優れた方法であるため，これを採用した．樹脂の特性に合わせてスクリュデザインを変更することも可能であり，多種多様な樹脂の可塑化に対応できる．これにより，本成形法では，均質な溶融樹脂を短時間で得ることが可能となる．

(2) X-Z 位置決めステージ

X-Z 位置決めステージは，射出装置を搭載するステージと，ステージを前後(X)方向および上下(Z)方向に移動させる駆動機構などから構成される．これにより，金型の微細パターン面とダイリップ先端との Z 方向位置(溶融樹脂の塗布厚み)の調整，金型の微細パターン面とダイリップ先端とのX方向の位置(塗布開始位置や終了位置など)と速度(溶融樹脂の塗

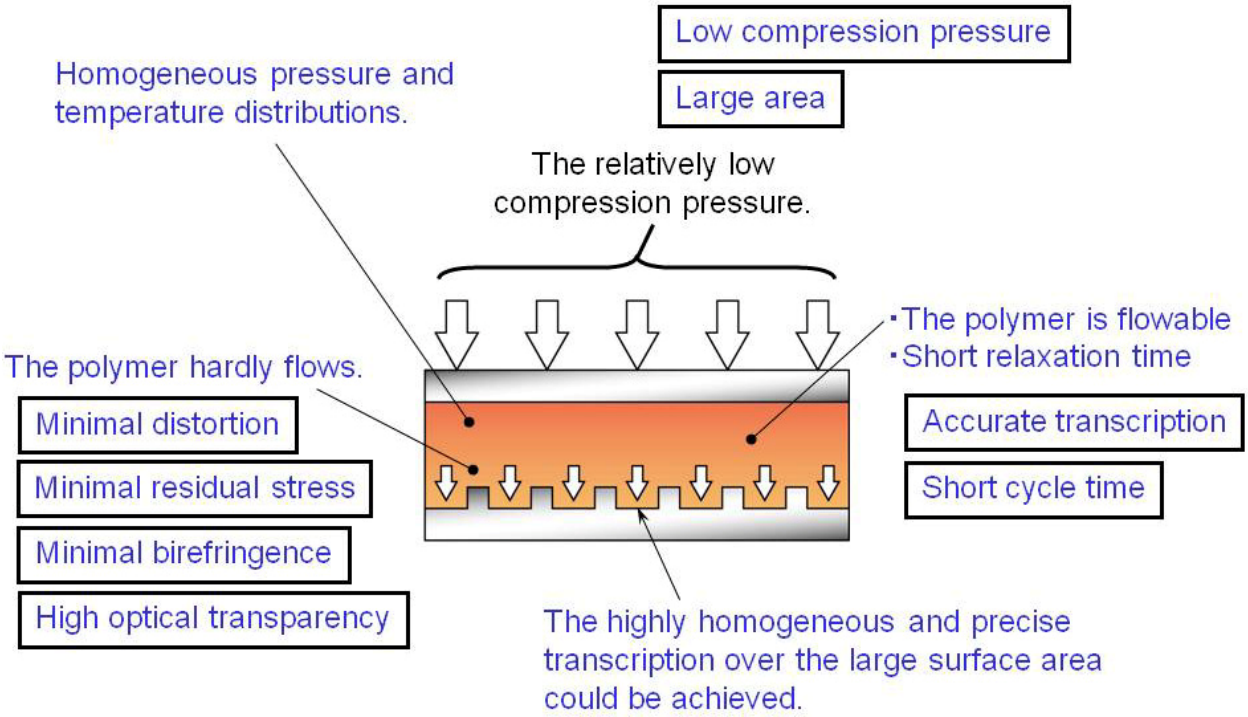


Fig. 2.3 The advantages of the MTM process during the compression stage.

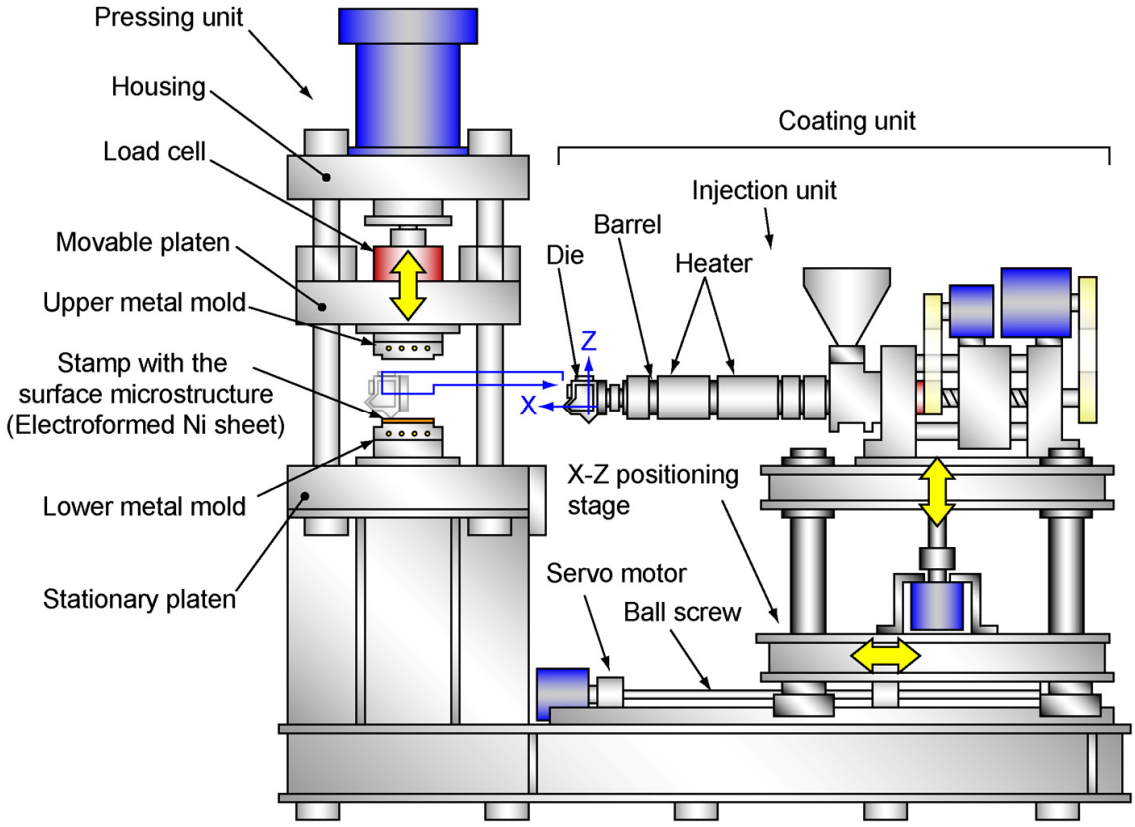


Fig. 2.4 Schematic of the MTM equipment.

布速度)の調整を行う．この動きと，ダイリップからの溶融樹脂の吐出量を調整するスクリュ前進動作とを連携させることで，スタンパの表面に最終成形品ほぼと同じ幅，長さおよび厚みへの正確な樹脂の塗布が実現される．さらに，ダイの移動速度と溶融樹脂の吐出量とを調節することにより，ダイから吐出した樹脂は**図 2.5** の模式図のように微細パターン上に置かれるように塗布することができる．この場合，塗布された樹脂には流動に起因する配向がほとんど発生しない．この特長に加えて，前項で述べたように塗布された樹脂が無延伸，無配向に近い状態になるとすれば，可塑化・射出装置と X-Z 位置決めステージとの連携動作によって，本装置は，ほぼ最終的な成形品の形状および厚みを有する無延伸・無配向シートを金型の微細パターン上に形成する機能を有しているといえる．

また，他の成形法で成形品の厚みを変更する場合には，射出成形法では金型のキャビティ形状の変更，熱ナノインプリントでは樹脂基材の厚み変更が必要となり煩雑であるが，本成形法では微細パターン面とダイリップとの距離とダイからの樹脂の吐出量を調整することで，自由かつ正確に塗布厚みを変更でき，さらに，塗布幅の変更および塗布開始位置と終了位置の設定変更により，成形品のサイズ変更も容易に行うことができる．

(3) スタンパ

成形品の表面に付与したい微細パターンとは逆の凹凸形状を持つ微細パターンが加工された板状原盤である．加熱された状態で圧力が印加されるため，耐熱性と機械的強度が求められる.このためニッケルの電気鋳造品が多く用いられる.本スタンパを金型に搭載し，溶融樹脂をスタンパに押付けることで微細パターンに充填し，樹脂を固化させた後にはく離することで，表面に所望の微細形状が形成された成形品を得ることができる．異なる形状の微細パターンを成形したい場合には，スタンパを交換することで実現される．

(4) 金型

対向して配置される上下一対の部材で構成され，下金型にはスタンパが搭載される．上下金型とも加熱，冷却が可能で，所望の温度に調整可能となっている．

(5) 精密竪型プレス

可動盤，固定盤，ハウジングおよびタイバーと，可動盤を上下動させる駆動装置などから構成される．固定盤には下金型，可動盤には上金型を搭載し，可動盤の位置，速度およ

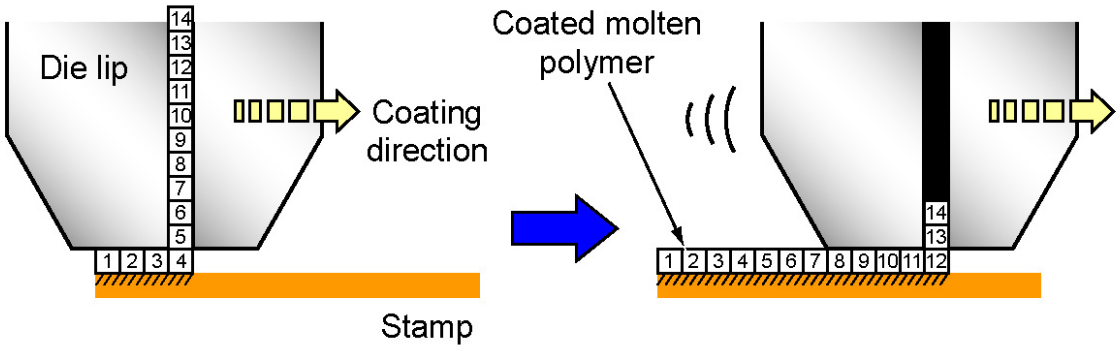


Fig. 2.5 Coating behavior of molten polymer in MTM process.

びプレス力をあらかじめ設定される動作プログラムに従って調節しながら動作させる．金型に搭載された加熱・冷却機構との連係動作により，スタンパに塗布された溶融樹脂に上金型を押付けて，溶融樹脂を微細パターンへ加圧充填しながら金型を冷却した後，所望の型開速度および金型温度条件の下で樹脂をスタンパからはく離させる．

2.2 期待される成形性能および成形品品質

2.2.1 薄肉大面積成形品への一括・均一微細形状転写

図 2.6 の要領でダイリップと金型の微細パターン面との距離を近づけて，それに見合うようにダイリップからの溶融樹脂の吐出量を少なくするという塗布条件の変更のみで，自由かつ高精度に塗布厚みを薄くすることができる．これにより，射出成形法では困難な薄肉大面積(成形品面積に対して厚みが薄い)の成形品を得ることが可能と考えられる．加えて，前項で述べたように，塗布完了時の樹脂がほぼ無延伸・無配向状態となるなら，その後，プレス工程に移行するまでの間の樹脂は塗布されたときの平坦性を維持すると思われる．加えて，塗布された樹脂が流動性を維持しているため，上金型と溶融樹脂との全面が均一に接触し，これによって溶融樹脂を微細パターンに均一に押付けることが可能になると期待できる．これらの結果，薄肉大面積で，面全体に一括かつ均一に微細パターンが転写された成形品を得ることができると推測される．

2.2.2 高アスペクト比微細形状の精密転写

本成形法では，ほとんど温度低下のない溶融樹脂を微細パターン面に直接供給できることから，微細パターン面に押付けられる樹脂は高い流動性を維持している．さらに，金型温度よりも高温の溶融樹脂が微細パターン面に供給されるため，塗布後の樹脂の温度分布は**図 2.7(a)**のようになり，微細凹部の上の樹脂の冷却が遅延する傾向がある．これは樹脂自体の持つ温度伝導率の低さから，樹脂内での熱の伝播が遅いためであり，微細凹部に樹脂を充填するには好都合である．対して熱ナノインプリント法では，樹脂基材は金型との伝熱によって加熱されるため，**図 2.7(b)**のように微細凹部の上の樹脂の温度上昇が遅れる．これは，微細凹部に進入すべき樹脂が最も低温となるため，転写にとっては不利となる．すなわち，溶融樹脂塗布成形法では，微細凹部に進入すべき樹脂の流動性が高いが，熱ナノインプリント法では，進入すべき樹脂の流動性が低い．この結果，本成形法の方が，微

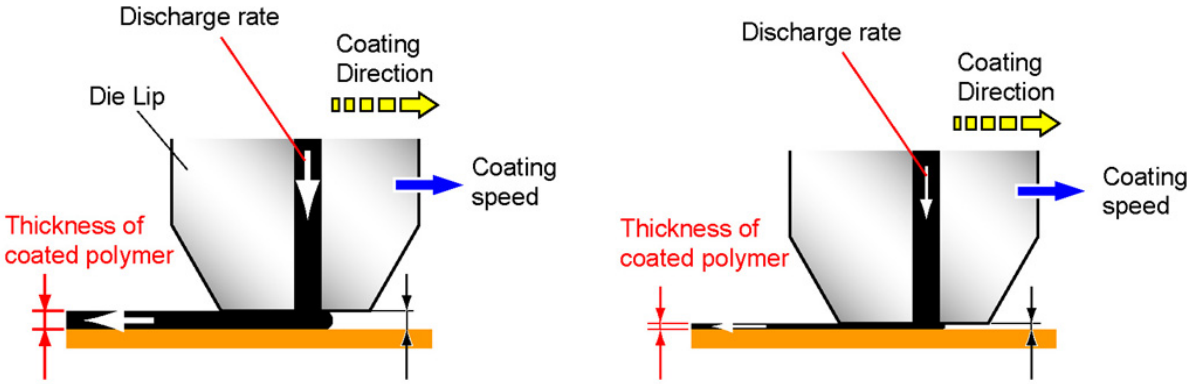
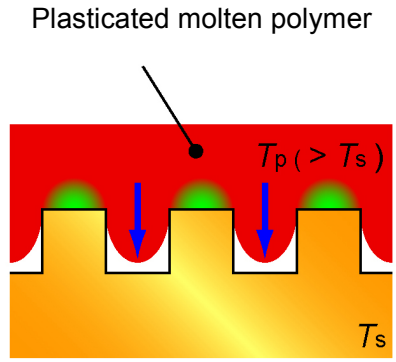
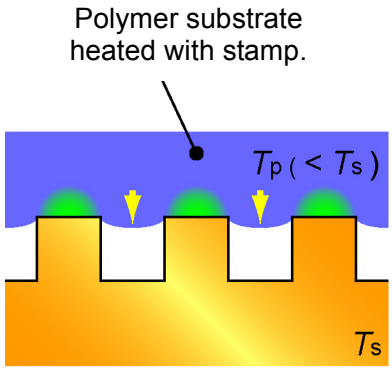


Fig. 2.6 Schematic of product thickness adjustment in MTM process.



(a)Melt Transcription molding



(b)Thermal nanoimprint

Fig. 2.7 Estimated temperature distributions of molten polymer near the microstructure.

細形状の転写性に優れるものと推察される．

微細パターンの寸法が小さくなるほど，温度の伝播距離が短くなるため，微細凹部の上の樹脂の冷却が遅延する時間が短くなる．このため上述した利点の享受が期待できなくなる可能性はある．しかし，スタンパ温度が同じであれば，初期温度によらず樹脂の温度はほぼ同様な温度に落ち着くと推察され，本成形法が熱ナノインプリント法よりも転写性能が劣ることはない．よって，本研究の成形法で得られる成形品では，熱ナノインプリント法よりも優れた，あるいは同等の高アスペクト比微細形状の転写が期待できる．

2.2.3 無配向・高寸法安定性・低残留応力

本成形法では，塗布工程あるいはプレス加圧工程においても，射出成形法のような金型キャビティ内でのゲートから充填末端への向けての特定方向への樹脂の流れが発生しないため，塗布された溶融樹脂がほぼ無歪の状態になることが期待できる．加えて，ほぼ最終成形品の形状および厚みに溶融樹脂が塗布されるため，プレス加圧中の金型内での樹脂の流動はほとんど生じない．これより，樹脂の流動に起因する高分子鎖の配向はほとんど残留しないと期待できる．

したがって，成形品の膨張や収縮の方向は等方的となり，その量はほぼ樹脂固有の線膨張のみに留まることが期待される．この結果，成形品はほぼ無配向で高い寸法安定性を有し，残留応力も低く抑えることができると期待される．

2.2.4 低光学歪・低複屈折

前項で述べたように，成形品内の高分子鎖の配向や，その異方性が抑制されるため，光学的な歪も小さい成形品が得られると期待できる．

以降では，本成形法のこれらの特長を発現させる成形現象を詳細に検討するとともに，実成形品において本成形法の性能を評価する．

第 3 章

塗布実験による微細転写メカニズムの解明

3. 塗布実験による微細転写メカニズムの解明

3.1 緒言

溶融樹脂塗布成形法の最大の特徴は，溶融した熱可塑性樹脂を金型の微細パターン面に塗布する点にある．塗布工程では，樹脂が固化しない程度の温度に維持された金型の微細パターン面に対して，金型よりもさらに高温の溶融樹脂がほとんど温度低下のない状態で直接供給・塗布される．一般に，熱可塑性樹脂の弾性率や粘度および緩和時間などには温度依存性があり，温度が高いほど弾性率や粘度は低く，緩和時間は短いため，樹脂が高温であるほど微細パターンへの溶融樹脂の充填は容易と考えられる．さらに，ダイから吐出された溶融樹脂には吐出圧力が作用するため,微細パターンに押し付けられて充填が進む.これらより,塗布工程中においても,ある程度の微細パターンの転写が可能と考えられる.これは，後段のプレス工程での加圧転写に要する時間の短縮につながり，溶融樹脂塗布成形法の実使用におけるメリットにもなりうる.

逆に，微細パターン面よりも塗布される樹脂の方が高温であるということは，観点を変えると塗布された樹脂の温度が低下すると捉えることもできる．すなわち，ダイから吐出され，微細パターンに接触した溶融樹脂の界面近傍ではスタンパ温度に向けての温度低下が予測される．よって，塗布工程では，溶融樹脂の弾性率や粘性が急速に増大しながら微細パターンへの充填が進む複雑な現象が生じていると推察される.

一方，後段のプレス工程は，塗布工程ほど急激な樹脂温度変化はないと推測され，理想的には樹脂の温度変化がない状態での転写挙動と捉えられる可能性が高い．この点から，塗布工程における微細転写メカニズムの解明は，それ自体の理解だけでなく，プレス工程の充填挙動の解釈にも役立つと考えられる.

微細転写挙動については，射出成形法および熱ナノインプリント法においても研究が進められている．射出成形では，安原ら[3-1]-[3-3]，横井ら[1-29][3-4]，Shen[3-5]，井上ら[3-6]の研究がある．スキン層の厚みが厚くなる前に圧力を作用させること，金型温度を高くするなどで転写性が向上すると示されている．また，圧力除荷後の弾性回復の存在が示唆されている．ナノインプリントでは平井らの研究が挙げられ[1-38][3-7]，加圧力，微細形状のアスペクト比，樹脂基材の初期厚みなどが微細転写挙動に及ぼす影響が検討されている．しかし，射出成形法では，樹脂が固化する金型温度での検証であり，さらに，樹脂に作用する圧力は樹脂の流動挙動によって決まる．熱ナノインプリントにおける検討では，樹脂の温度と

金型温度が同一での検証であり，いずれも，本成形法の塗布工程での転写メカニズムを理解するには十分でない．

そこで本章では，熱可塑性樹脂のうち，非晶性樹脂の一例としてシクロオレフィンコポリマー(COC)とポリカーボネート(PC)を用い，種々の成形条件の下で微細パターンへの溶融樹脂の塗布を行い，樹脂に転写された微細パターンの形状観察を通して，転写挙動の解明を試みた．

3.2 実験方法および装置

塗布実験に関わる装置の主要機器および実験の流れを**図 3.1** に示す．射出装置で樹脂を溶融した後，ダイを移動させながら，下金型に搭載されたスタンパ表面の微細パターン面に溶融樹脂を塗布した．通常の成形では，塗布後にプレス工程に移行するが，本章の実験では，塗布工程での転写挙動を検証するため，プレスによる加圧転写は行わず塗布時の加圧のみとし，塗布した樹脂を冷却・固化させた後にスタンパからはく離させることでサンプルを得た．

ダイは，樹脂の吐出幅が 100 mm で，リップ先端の形状は**図 3.2** に示す 2 種類を用いた．タイプ A は樹脂流路の厚みが 0.5 mm，タイプ B は先端に 30 °のテーパ状流路を有する．リップ先端とスタンパとの距離 δ_{l-s} で決まる塗布厚みを 150 μm または 250 μm とし，リップ下の距離 L の区間で，約 1.1 MPa の樹脂圧力を作用させながら塗布を行った．基準の塗布速度(ダイの移動速度)は 10 mm/s として，スタンパの中央の 100 mm×100 mm の範囲に樹脂を塗布した．樹脂圧力はダイ根元部に設置した樹脂圧力センサ(NP465-1/2-10MPA-24/45, 日本ダイニスコ(株))で検出した．リップをスタンパに近接させて塗布を行う際に検出される樹脂圧力と，同じ吐出流量でリップをスタンパから十分に離した状態で検出される樹脂圧力(ダイ内での圧力損失分)との差分を，塗布時にリップ下の樹脂に作用する樹脂圧力とした．各ダイリップのトレーリングエッジの長さはタイプ A が 3.5 mm, タイプ B が 6.5 mm であるため，塗布速度が 10 mm/s の場合，リップ下の樹脂に樹脂圧力が作用する時間は，各々0.35 s，0.65 s となる．

スタンパはニッケル電鋳製で，表面の微細パターンの形状は直径が約 φ10 μm，深さが約 5 μm の半球の凹形状である．樹脂は COC(TOPAS 6013-S04, ガラス転移温度(T_g)=140 ℃, MVR=14 cm^3/10min (ISO1133，260 ℃，21.18N)，ポリプラスチックス(株))と PC(TARFLON

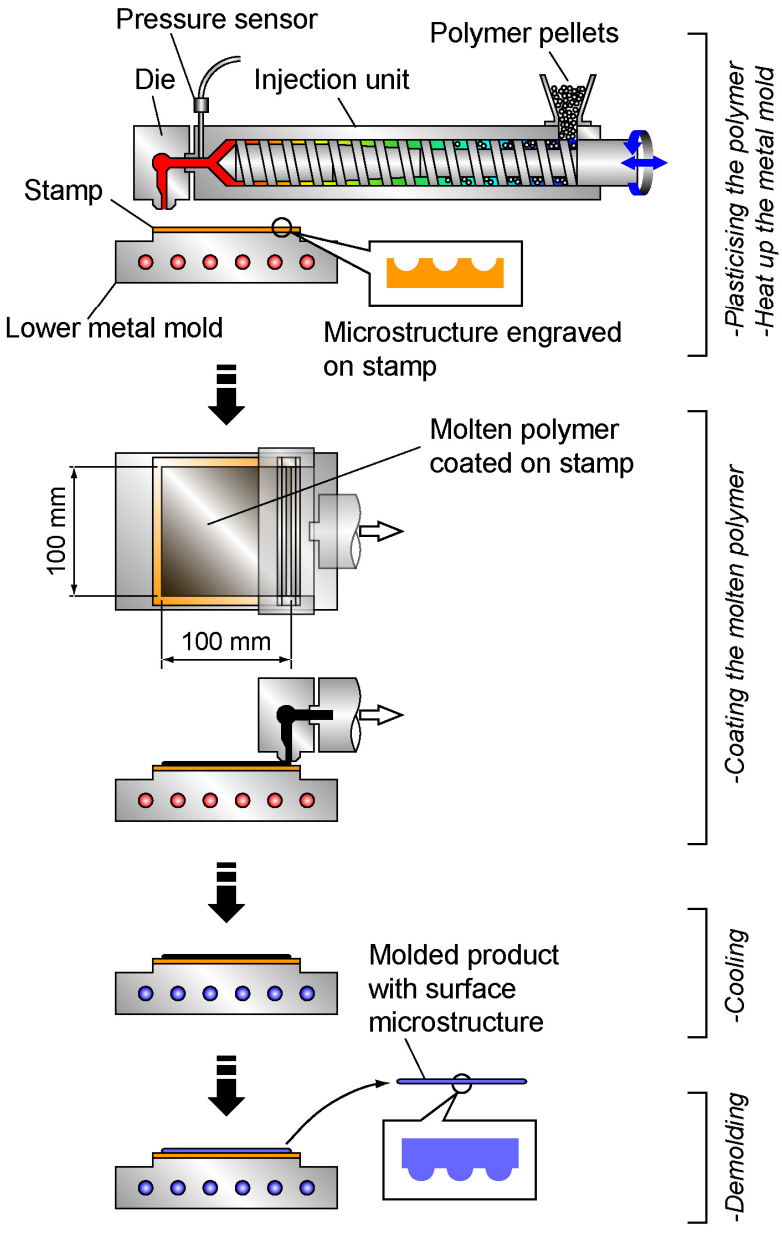
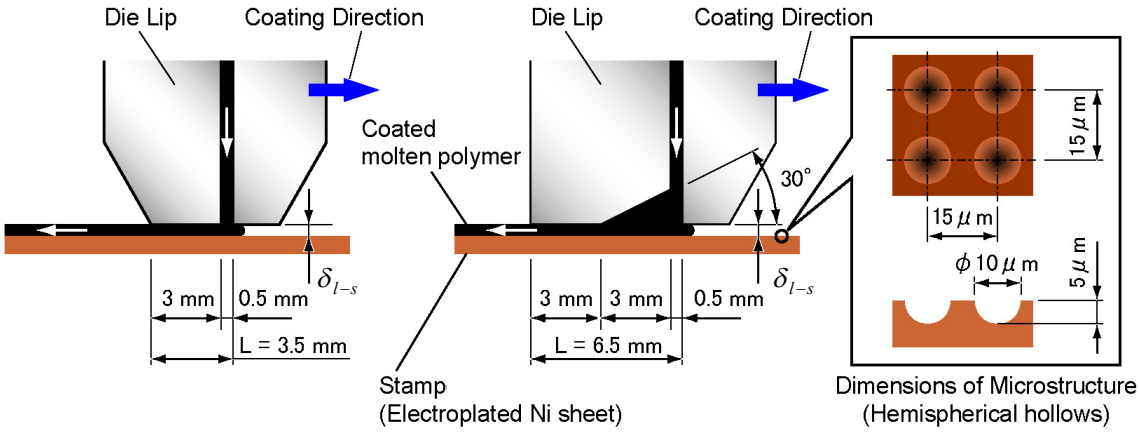


Fig. 3.1 Experimental procedure.



(a) Type A (b) Type B

Fig. 3.2 The shape and the dimension of die lip.

IV1900R，T_g=145 ℃，MVR=19 cm^3/10min (ISO1133，300 ℃，11.77N)，出光興産(株))を使用した．基準の樹脂温度を 280 ℃として，スタンパ温度を 140 ℃から 210 ℃まで 5 ℃毎に変化させた．

スタンパからはく離して得たサンプルの表面に転写された微細形状の観察および寸法測定は，レーザ顕微鏡(VK-9500，(株)キーエンス)で行い，評価部位はサンプルの中央部とした．なお，レーザ顕微鏡は約 80 ° を超える垂直に近い面の形状測定が困難であり，**図 3.3** のようにスタンパ表面の微細半球凹形状の縁部は垂直壁のように観察される．スタンパの微細凹部が半球状であることは，**図 3.4** に示す顕微鏡画像の通り，成形品に転写された微細形状が半球の凸形状を示すことから確認している．

3.3 実験結果および考察

3.3.1 転写形状の観察結果

(1) 樹脂温度の影響

COC を用いて，樹脂温度 T_r を 260 ℃または 280 ℃とした時の転写形状を**図 3.5** に示す．各樹脂温度の図のうち，左側が成形品表面の斜視図，右側が斜視図中央の微細凸形状の断面形状を示す．以降に示す図も同様である．本実験ではタイプ A 形状のリップを用いた．塗布速度は基準の 10 mm/s としたため，リップ下の溶融樹脂に吐出圧力が作用する時間は 0.35 s となる．また，塗布厚みは 150 μm，スタンパ温度 T_w は 140 ℃とした．

より高温の樹脂を塗布することで転写が促進されると予測したが，樹脂温度によらず転写形状にほとんど差異は生じず，共に 0.75 μm 程度の若干凸の転写形状が確認された．樹脂温度によらず転写形状が酷似しているのは，樹脂が漸近する温度レベルに差がなく，微細凹部に押し込まれる樹脂の物性に差異が生じなかったためと推察される．さらに，微細凹部に樹脂がほとんど充填されていないのは，樹脂がスタンパに接触すると，接触界面近傍および微細凹部の上の樹脂の温度が微細凹部への樹脂充填が進行する時間オーダよりも短い時間で低下し，弾性率や粘度が増加した結果と考えられる．そこで，界面の到達温度および温度が低下するまでの時間を試算した．

表 3.1 は，COC およびスタンパ材質であるニッケルの熱物性値を示す[3-9][3-10]．熱物性の温度依存性は無視し，スタンパ壁面と溶融樹脂との界面温度を**式(3.1)**[3-11]から求めた．

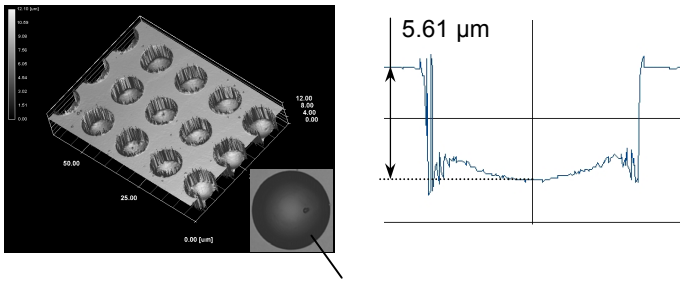
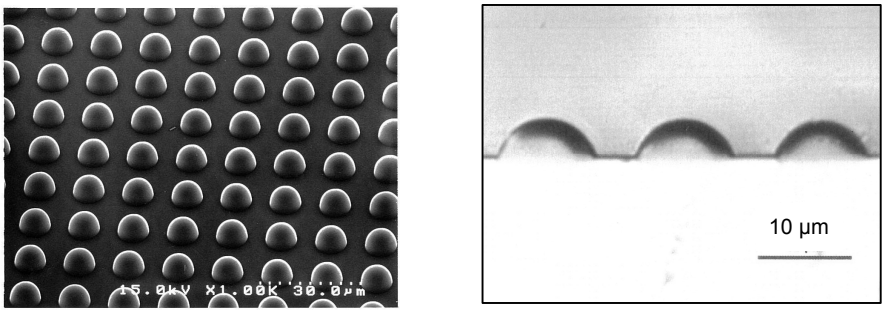


Fig. 3.3 The laser microscope images and the measured cross-sectional shape of the microstructure (hemispherical hollows) engraved on the stamp.



(a)Surface appearance
(SEM image)

(b)Cross-section
(Optical microscope image)

Fig. 3.4 The micrographs of the surface appearance and the cross-section of the microstructure (hemispherical projections) transcribed on the molded product.

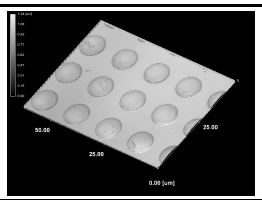
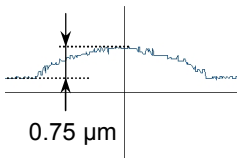
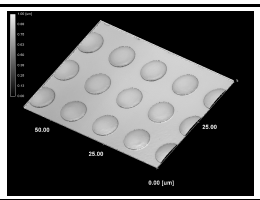
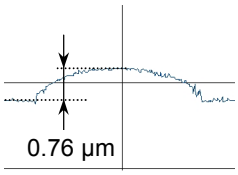
Stamp temp. T_w ℃	Polymer temp. T_r ℃	
	260	280
140	 	 

Fig. 3.5 The microstructure transcribed on the COC product at the polymer temperature 260℃ and 280℃.

Table 3.1 The material properties of COC and an electroplated Ni stamp.

Material	ρ (kg/m^3)	c (J/kg/K)	κ (W/m/K)
COC	1030	1370	0.16
Nickel	8899	447	90.50

$$T_i = \frac{\sqrt{\rho_r c_r \kappa_r} \times T_{r0} + \sqrt{\rho_w c_w \kappa_w} \times T_{w0}}{\sqrt{\rho_r c_r \kappa_r} + \sqrt{\rho_w c_w \kappa_w}} \tag{3.1}$$

ここで，T，ρ，c，κはそれぞれ温度，密度，比熱および熱伝導率を示し，添字r，i，w，0 は，樹脂，界面，スタンパおよび初期値を意味する．スタンパ温度が 140 ℃で樹脂温度が 260 ℃の場合，界面の温度は 142.9 ℃，樹脂温度が 280 ℃の場合は 143.4 ℃となる．樹脂温度に 20 ℃の差があるにも関わらず，界面の樹脂温度は 1 ℃以下の差異となり，さらにその温度レベルはほぼスタンパ温度になることがわかる．これは，スタンパ材質のニッケルの熱浸透率$\sqrt{\rho \cdot c \cdot \kappa}$が樹脂の約 40 倍大きいことに起因する．

さらに，温度T_{r0}の溶融樹脂がスタンパに対して熱抵抗のない状態で接触して，スタンパとの接触界面の樹脂温度が突然T_iに変化すると想定した時の，接触してからt 秒後の接触界面からの距離xにおける溶融樹脂の温度変化$T_r(x,t)$を**式(3.2)**[3-12]から算出した．

$$T_r(x,t) = (T_i - T_{r0}) \times erfc \frac{x}{2\sqrt{a_r t}} + T_{r0} \tag{3.2}$$

ここで，T，a，x，tは各々温度，温度伝導率，接触界面からの距離および接触界面の樹脂温度が変化してからの経過時間を示し，添字r，i，0 は，樹脂，接触界面および初期値を意味する．試算では，距離xをスタンパの微細凹部の深さと同じ 5 μm とした．また，接触界面の温度T_iは**式(3.1)**で求めた値を代入した．

樹脂温度 260 ℃と 280 ℃とで，樹脂温度の変化を比較した結果を**図 3.6** に示す．樹脂圧力が作用する 0.35 s よりも短い 0.05 s 程度で，ほぼ接触界面の温度まで低下することに加え，到達温度の差もわずかであることがわかる．これらが，樹脂温度を変えても転写形状に差異が生じなかった原因と推察される．

(2)　スタンパ温度および樹脂種類の影響

スタンパ温度を 140 ℃から 210 ℃まで変化させて塗布を行い，サンプルに転写された微細形状を観察した．また，樹脂による転写形状の差異を確認するため COC と PC とで同条件での塗布実験を行った．タイプ B 形状のリップを用い，塗布速度は 10 mm/s としたため，樹脂圧力が作用する時間は 0.65 s となる．樹脂温度は共に 280 ℃とし，塗布厚みは 250 μm とした．

図 3.7 に各スタンパ温度T_wにおける転写形状を示す．COC は 170 ℃，PC は 175 ℃でス

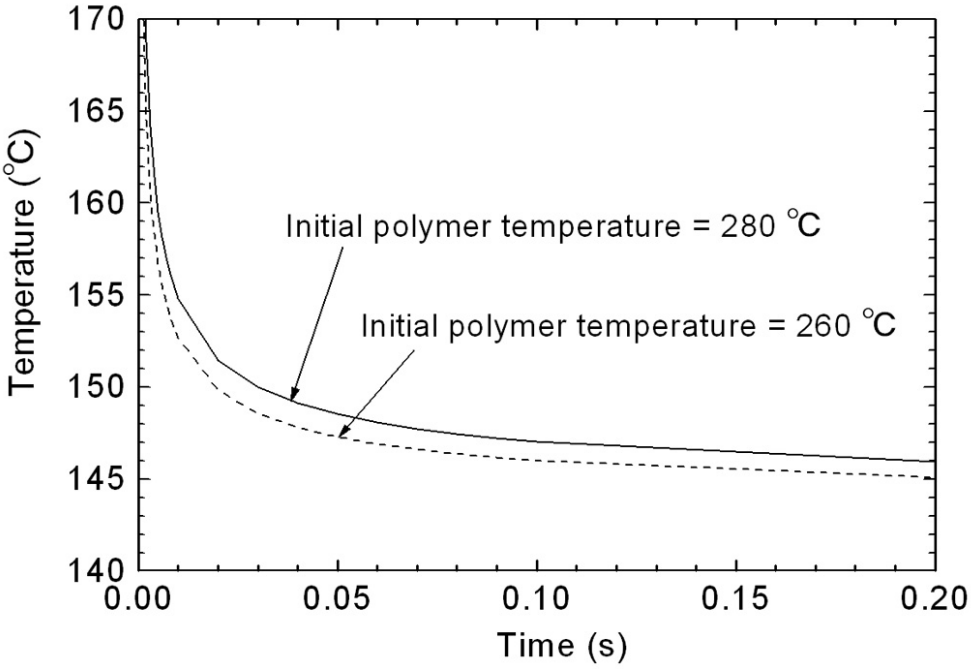


Fig. 3.6 The change of the polymer temperature with time at a distance 5 μm from the interface at the initial polymer temperature 260 ℃ and 280 ℃.

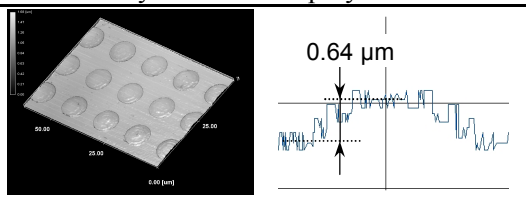
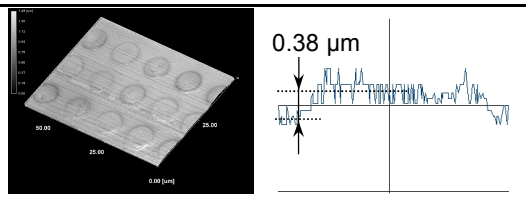
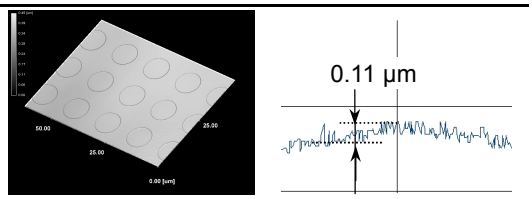
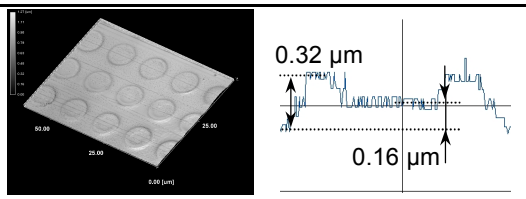
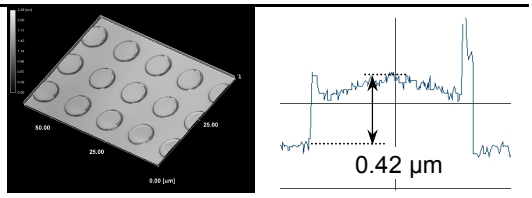
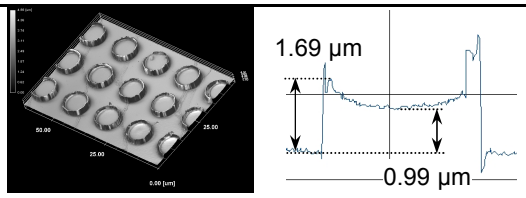
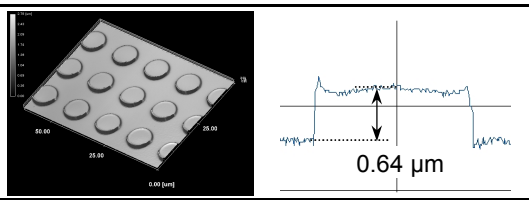
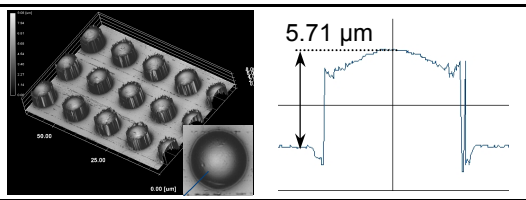
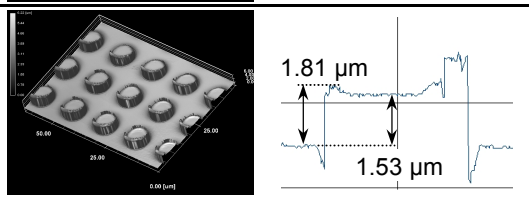
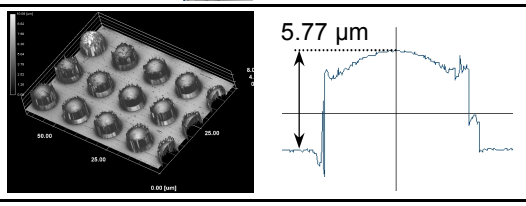
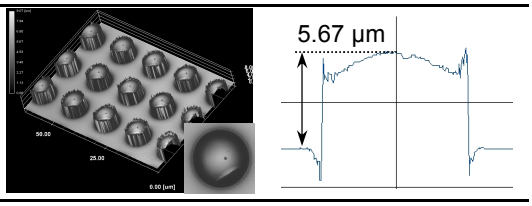
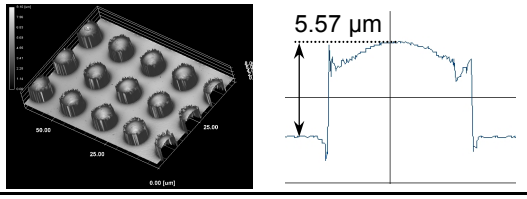
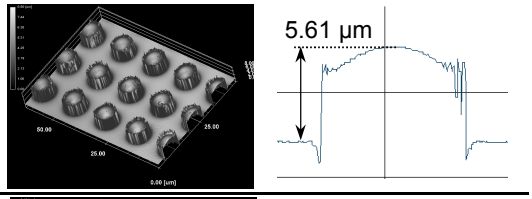
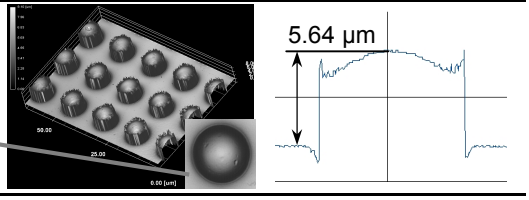
Stamp temp. T_w℃	Polymer	
	Cyclo-Olefin Copolymer	Polycarbonate
140		
150		
160		
165		
170		
175		
180		
210	The top view of the microstructure (hemispherical projection)	

Fig.3.7 The microstructure transcribed on the COC and the PC product at the various stamp temperatures.

タンパ凹部の微細形状を完全に転写することが確認された．他のスタンパ温度での成形品表面の転写形状に着目すると，COC の場合，140 ℃では中央が凸の形状，150 ℃でほぼフラットな形状を示すが，より高温域では縁部が高く中央が凹状の特異な転写形状を示す．さらに，スタンパ温度を 170 ℃より高くすると，スタンパの微細凹形状を完全に転写した中央にへこみのない半球の凸形状を示した．転写形状の推移をまめると**図 3.8** のようになる．PC の場合，COC とは 5 ℃の温度差があるが，完全転写に至るまでの転写形状の推移は COC と酷似することが確認された．また，スタンパの凹形状を完全に転写したスタンパ温度 175 ℃よりもさらに高温の 210 ℃まで転写形状を観察した結果，中央にへこみのない完全転写の形状を維持することが確認され，COC も同様な傾向を示した．

上記より，スタンパ温度を高くすると転写の促進が顕著となり，両樹脂とも，ある温度以上では塗布による完全転写が実現された．また，樹脂の種類によらず，スタンパ温度の上昇に伴う転写形状の変化は同様な傾向を示すことが確認された．

(3) 樹脂圧力の影響

COC を用いて，樹脂圧力 p_r が 0.8 MPa の場合と 1.1 MPa の場合とで塗布を行い，転写形状を観察した．タイプ B 形状のリップを用い，樹脂温度は 280 ℃，スタンパ温度は 170 ℃とした．結果を**図 3.9** に示す．樹脂圧力が 0.8 MPa の場合の充填高さは縁部で 0.29 μm，中央は-0.22μm となりほとんど転写されていないが，樹脂圧力が 1.1 MPa の場合は完全転写した．これより，塗布される樹脂に印加する圧力を高くすることで，転写が促進されることが確認された．また，実使用上は，スタンパ温度を高くして塗布による転写が促進されたとしても，スタンパ(金型)の昇温に要する時間が長くなるため生産性を損なう要因となる．これに対して本結果は，樹脂圧力を調節することで生産性を損なわずに転写状態を制御しうる可能性を示すものと解釈できる．

なお，転写形状の中央で充填高さがマイナス値を示すのは，塗布された溶融状態の樹脂が界面温度まで温度低下することに加え，塗布後，樹脂をスタンパからはく離させるために室温まで冷却させることで生じる樹脂固有の線膨張係数に伴う体積収縮（以下，冷却収縮）の量が，塗布中の微細凹部への樹脂の充填量よりも多いためと考えられる．

(4) 塗布厚みの影響

溶融樹脂塗布成形法では，塗布厚みを自由に変更できる．そこで，COC を用いて塗布さ

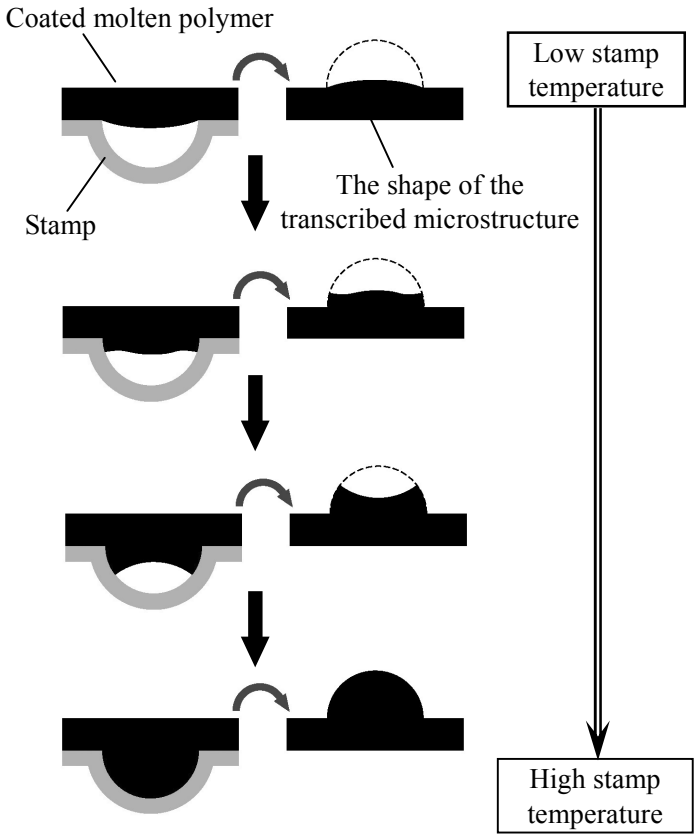


Fig. 3.8 The typical shapes of the transcribed microstructures at the various stamp temperatures.

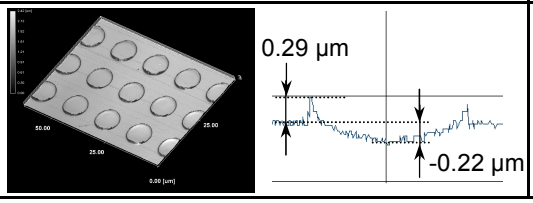
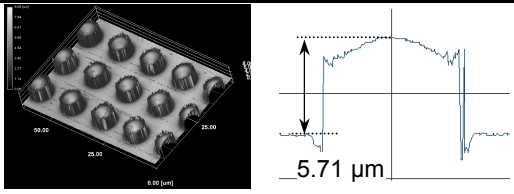
Stamp temp. T_w ℃	Polymer pressure p_r MPa	
	0.8	1.1
170		

Fig. 3.9 The microstructure transcribed on the COC product at the polymer pressure 0.8 MPa and 1.1 MPa.

れた樹脂の厚み δ_r が 150 μm および 500 μm の場合とで，塗布厚みが転写形状に及ぼす影響を確認した．タイプ A 形状のリップを用い，樹脂温度は 280 ℃，樹脂圧力は 0.8 MPa，スタンパ温度 T_w は 140 ℃から 200 ℃まで 20 ℃毎に変化させた．結果を**図 3.10** に示す．スタンパ温度が 140 ℃の場合，厚み 150 μm の場合は凸形状を示したが，500 μm では凹凸が確認されなかった．スタンパ温度が 180 ℃の場合は，厚みによらず縁部が高く中央部が凹状になる傾向を示したが，中央のへこみ量は厚み 150 μm の-0.18 μm に対して，500 μm では-1.25 μm と大きくなった．ただし，縁部の高さは共に 0.5 から 0.6 μm で，中央部ほど大きな差異は確認されなかった．

スタンパ温度が 140 ℃から 180 ℃までの間の傾向として，スタンパ温度が高いほど，また，塗布厚みが厚い方が微細形状の転写高さが低く，特に，中央部のへこみ量が大きくなった．樹脂への印加圧力，樹脂温度およびスタンパ温度などの条件は同じであるため，リップが通過する際の充填挙動に大きな差異はないと推測される．塗布厚みが厚い場合に中央のへこみが深いのは，厚み方向の絶対的な冷却収縮量が多くなるためと推測される．

これまでの転写形状の推移から予測すると，さらに高温のスタンパ温度 200 ℃の場合は冷却収縮量が増大してへこみが顕著になるはずだが，実験結果は両方の厚みでへこみのない完全転写の形状を示した．これは，一旦樹脂がスタンパの微細凹部に完全に充填されると，形状のへこみを防ぐ力が作用することを示唆している．さらに，スタンパ温度が 180 ℃の場合に観察された縁部が高く中央が凹状の転写形状の形成においても，充填の過程でスタンパの壁面に接触した縁部の溶融樹脂のみにへこみを防ぐ力が作用し，力が作用しない中央部の樹脂のみが最終的に凹形状になったと考えられる．

(5) 塗布速度の影響

塗布速度が転写形状に及ぼす影響を確認するために，COC を用いて塗布速度 v が 5 mm/s と 10 mm/s とで塗布を行い，転写形状を観察した．樹脂温度は 280 ℃，スタンパ温度は 165 ℃とした．リップはトレーリングエッジの長さが 6.5 mm のタイプ B を用いたため，塗布速度が 5 mm/s の場合は 1.3 s，10 mm/s の場合は 0.65 s の間，スタンパに塗布された樹脂に樹脂圧力が作用したことになる．**図 3.11** に転写形状を示す．塗布速度 10 mm/s の場合は 1 μm 弱の転写高さとなったが，塗布速度が 5 mm/s の場合は，頂点のごく一部以外はほぼ完全に転写し，明らかに転写が促進されている様子がわかる．実測した塗布中の樹脂圧力は，塗布速度が 5 mm/s の場合は 0.7 MPa，10 mm/s の場合は 1.1 MPa であり，転写高さ

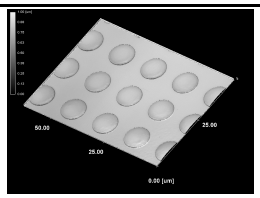
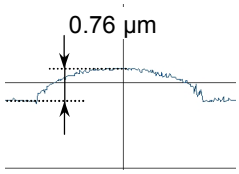
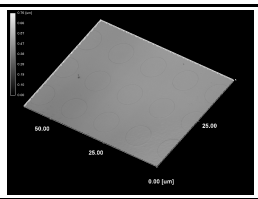
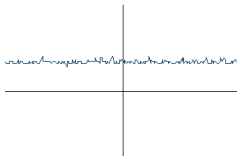
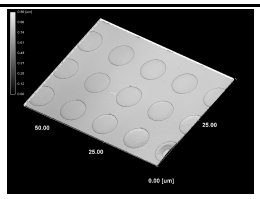
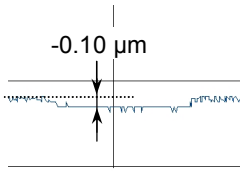
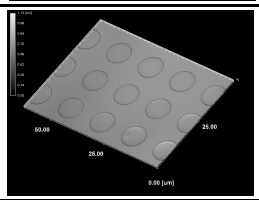
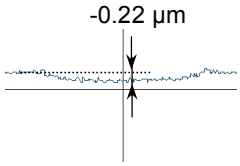
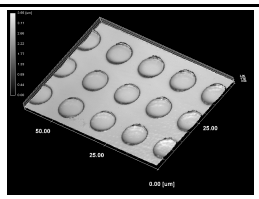
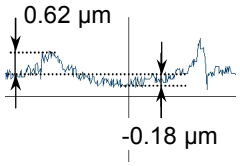
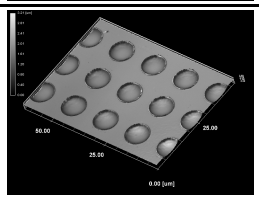
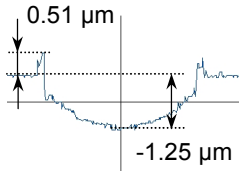
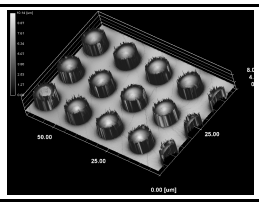
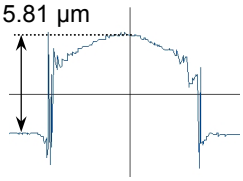
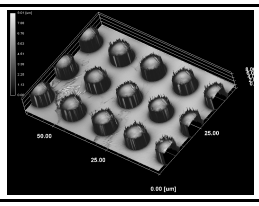
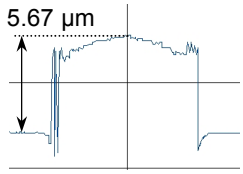
Stamp temp. T_w ℃	Thickness δ_r μm			
	150		500	
140				
160				
180				
200				

Fig. 3.10 The microstructure transcribed on the COC product in thickness 150 μm and 500 μm.

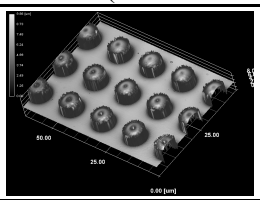
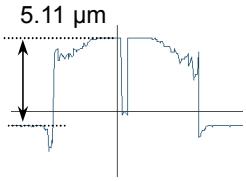
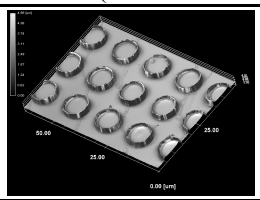
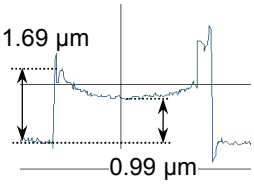
Stamp temp. T_w ℃	Coating speed v mm/s			
	5 (Pressure loading time = 1.3 s)		10 (Pressure loading time = 0.65 s)	
165				

Fig. 3.11 The microstructure transcribed on the COC product at coating velocity 5 mm/s and 10 mm/s.

が高かった方が樹脂圧力は低かった．これより，かならずしも樹脂圧力を高くする必要はなく，圧力の印加時間を長くすることでも転写が促進されることが確認された．

3.3.2 転写形状に影響をおよぼす因子

微細形状を転写するには，微細パターンに樹脂を充填するのみではなく，その後，充填された形状を保持，固定する必要がある．樹脂を微細凹部に押込んだままで T_g 以下まで冷却すれば，固化による形状の固定が可能と考えられるが，実験を行った塗布工程での微細形状転写では，樹脂圧力が作用している間の樹脂温度は T_g よりも高温のスタンパ温度までしか冷却されないため，固化による充填形状の固定は期待できない．特に，完全転写の形状が観察された 170 ℃を超える温度域で，固化によって樹脂の流動変形を止めて μm オーダの形状を固定することは困難と考えられる．さらに，本実験では，塗布完了後にスタンパを室温まで冷却してサンプルをはく離しているため，スタンパ温度と室温との温度差に対応する冷却収縮が生じるはずである．しかし，実験では，スタンパ温度が 170 ℃を超える領域で完全転写の形状が観察され，さらに高温の 210 ℃でも冷却収縮のない完全転写の形状が観察された．これらより，微細凹部に樹脂を充填することは必須であるが，同時に充填時の形状を固定・保持する因子が存在しないと塗布による微細形状の転写が成立しないことになる．そこで本項ではこれらについて考察する．

(1) 充填を左右する因子

検証実験の結果から，転写が促進される条件を整理すると下記のようになる．

1)スタンパ温度を高くする．

⇒界面の樹脂温度を高くすることで微細パターンに樹脂が進入しやすい状態にする．

2)樹脂圧力を高くする．

⇒樹脂を微細パターンに押付ける力を大きくすることで充填を促進する．

3)塗布速度を遅くする．

⇒樹脂への圧力印加時間を長くすることで充填量を増やす．

これらを樹脂のレオロジー特性に当てはめて弾性的な充填挙動と粘性的な充填挙動に大別し，弾性的挙動の支配因子として樹脂の弾性率，粘性的挙動の支配因子として緩和時間を仮定する．想定される充填挙動の模式図を**図 3.12** に示す．樹脂の弾性率に支配される弾性変形による充填と，印加された圧力によって変形が時間と共に増加するクリープに起因

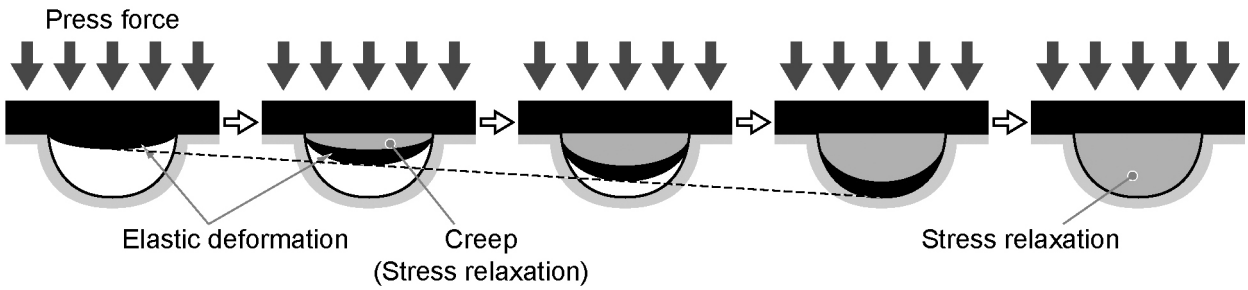


Fig. 3.12 The filling behavior of a polymer into a microstructure.

する充填とで充填高さが決まり，さらに，微細凹部に完全に充填されると，応力緩和が進行すると推察した．樹脂温度が高いほど樹脂の弾性率は小さいため，同じ樹脂圧力であっても変形量が大きくなり充填量は増大する．また，樹脂圧力が高いと変形量が増大して充填高さは高くなる．さらに，圧力印加時間を長くすると，クリープで進行する充填量が増大すると想定した．

ここで，本実験に用いた COC および PC の弾性率および緩和時間の温度依存性を把握するため，レオメータ(ARES，ティー・エイ・インスツルメントジャパン(株))を用いて，窒素雰囲気下で温度 160，180，200，230 および 260 ℃，角速度を 0.1 から 100 rad/s に変化させて貯蔵弾性率 G'と損失弾性率 G''を測定した．**図 3.13** および**図 3.14** に，G'と G''から算出した複素弾性率$|G^*|$および緩和時間の温度依存性を示す．参照する角速度を規定するため，微細凹形状を簡略化した直径 10 μm，深さ 5 μm の円柱孔を圧力印加時間 0.65 s で樹脂が満たすものとして**式(3.3)**[3-13]から代表せん断速度 $\dot{\gamma}$ を算出した．

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot r^3} = \frac{4}{\pi \cdot r^3} \cdot \frac{\pi \cdot r^2 \cdot h}{t_p} \tag{3.3}$$

ここで，Q は樹脂の体積流量，r および h は円柱孔の半径と深さ，t_p は圧力印加時間を示す．これより代表せん断速度 $\dot{\gamma}$ は 6.2 s^{-1} となるため，Cox-Merz 則に従って 6.2 rad/s の物性値を参照した．なお，**図 3.14** の 170 ℃以下の温度域で緩和時間が短くなるのは，レオメータでの測定および WLF 則による温度時間換算の誤差によるものであり，参考値に留めるものとする．

図 3.7 で微細形状を完全転写した 170 から 175 ℃のスタンパ温度域では，PC よりも COC の方が弾性率が小さいため，COC の方が充填は容易と考えられる．しかし，これよりも高い温度域の緩和時間は PC の方が短いため，塗布された溶融樹脂が初期温度の 280 ℃からスタンパ温度域まで低下するまでは，PC の方が微細パターンへの充填が容易と推測される．これらが相殺した結果，**図 3.7** では PC と COC の転写挙動に 5 ℃の温度差しか生じなかったと推察される．また，**図 3.9** で，樹脂圧力 0.8 MPa と 1.1 MPa とで転写形状に差があるのは，樹脂の弾性率や緩和時間が同じでも，樹脂圧力が高いほど弾性変形量が増大し，微細凹部への溶融樹脂の張り出し量が大きい状態でクリープが進行し，転写が促進されたためと考えられる．さらに**図 3.11** に示した結果では，塗布速度を遅くすることで圧力印加時間を長くした結果，クリープによる充填が促進され，印加樹脂圧力が低くなったにも関わらず最終的な転写量は多くなったと推察される．

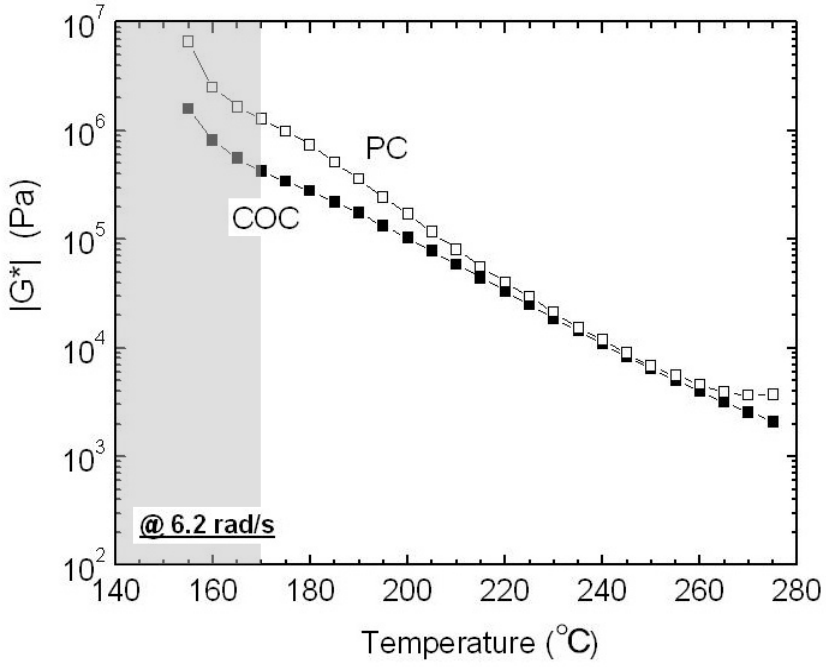


Fig. 3.13 The change of complex modulus $|G^*|$ of COC and PC with temperature.

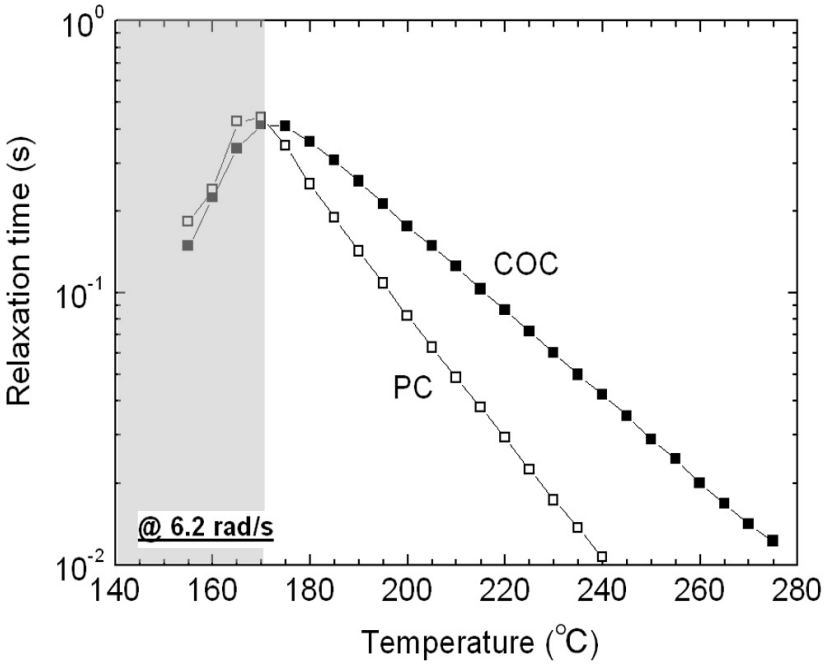


Fig. 3.14 The change of relaxation time of COC and PC with temperature.

(2) 充填形状を固定する因子

今回の実験では，塗布された溶融樹脂に圧力が印加される時間は 0.65 s と短いため，圧力印加中に一時的に溶融樹脂を微細凹部に充填しても，ダイリップが通過した後に印加圧力が作用しなくなると弾性回復する可能性は十分に考えられる．また，塗布後に金型を室温レベルまで冷却して転写サンプルを得ているため，冷却収縮も生じるはずである．それにも関わらず完全転写の形状が得られた理由として，充填された形状を固定する因子の存在が示唆される．

先に示したように，完全転写の形状が得られたのは両樹脂の T_g よりも高温の 170 ℃前後であり，樹脂の固化による形状の固定は困難である．また，今回用いた樹脂が樹脂圧力印加中に完全緩和したと仮定すると，圧力除荷後の弾性回復は防止することができるが，塗布時の樹脂温度 280 ℃からスタンパ温度までの温度低下に起因する冷却収縮は生じるはずである．さらに，縁部が高く中央が凹状の特異な転写形状の形成については，圧力印加中にスタンパ壁面に接触したと推測される縁部のみが何らかの拘束力によって壁面に固定され，壁面に接触しなかった中央部のみが弾性回復あるいは冷却収縮の影響を受けてへこんだと推察される．

そこで，溶融樹脂がスタンパ壁面に接触すると粘着力が発現し，弾性回復や冷却収縮に逆らって溶融樹脂を壁面に拘束すると想定した．**図 3.15** は，ポリスチレンなどの 5 種類のペレットに対して加熱された真鍮板を押付けた後に引き上げ，ペレットの何%が真鍮板に融着するかを調べたものである[3-14]．非晶性樹脂では**表 3.2** に示す T_g，結晶性樹脂では融点(T_m)近傍の温度を超えると融着が発現し，真鍮壁面の温度が高くなるほど融着するペレットの数が増加することが見出されている．さらに，本章で行った塗布実験においても，スタンパ温度が T_g を超える温度域では，サンプルをスタンパからはく離させることが困難なことを確認しており，COC および PC でも同様に粘着力が発現するものと判断した．

3.3.3 塗布による微細形状の転写モデル

塗布による微細形状の転写を成立させるには，単に微細パターン内に樹脂を充填するだけではなく，塗布中の比較的短時間の間に形状を固定することが重要となる．そこで本項では，充填された形状の固定までを考慮した塗布による微細形状の転写モデルを提案する．

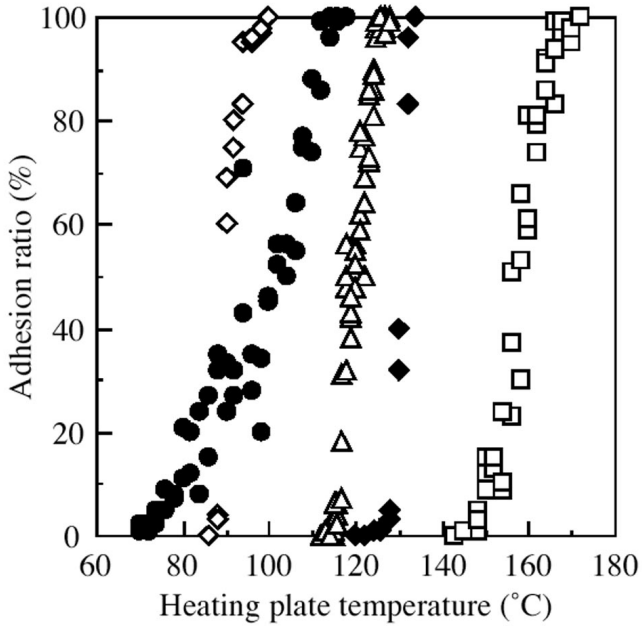


Fig. 3.15 The measured adhesion ratio change of the different materials.
The materials - ◇ : PET, ● : LDPE, △ : PS, ◆ : HDPE, □ : PP.

Table 3.2 The glass transition temperature (T_g) and the melt temperature (T_m) of the materials used .

	PET	LDPE	PS	HDPE	PP
T_g (℃)	75	-15	104	-13	-9.9
T_m (℃)	254	111	-	130	164

(1)　スタンパ温度が T_g 近傍の場合

スタンパ温度が T_g 近傍の場合の微細転写モデルを**図 3.16** に示す．塗布された溶融樹脂とスタンパとの界面近傍の樹脂温度が，リップ通過中の圧力印加時間よりも短い数十から百 ms オーダでスタンパ温度の T_g 近傍まで低下するため，圧力印加中の充填量は微量で，樹脂がスタンパ凹部壁面と接触することでの粘着力の発現は期待できない．ただし，樹脂の温度が T_g 近傍まで低下することで形状が固定されるため，圧力除荷後の弾性回復や冷却収縮がほとんど生じない．これにより，高さが低い中央が凸の転写形状が発現する．

(2)　圧力印加中に樹脂が完全充填されない場合

樹脂圧力が作用している間に微細凹部に溶融樹脂が完全充填されない場合の微細転写モデルを**図 3.17** に示す．スタンパ温度が T_g よりも高温であるため，樹脂の弾性率が低く，緩和時間が短い状態となり充填が促進され，微細凹部に張り出した樹脂の縁部はスタンパ壁面に接触して粘着する．リップ通過後に樹脂圧力が作用しなくなると，充填された樹脂の縁部は粘着による拘束力の発現によって壁面に留まるが，壁面に接触していない中央部は弾性回復および冷却収縮に対する拘束力がないために後退し，中央がへこんだ形状になる．スタンパ温度が高いほど中央のへこみが深くなるのは，樹脂の冷却収縮量が増大するためと考えられる．

(3)　圧力印加中に樹脂が完全充填された場合

スタンパ温度が T_g よりも高温で，かつ，樹脂圧力が作用している間に微細凹部に溶融樹脂が完全充填された場合の微細転写モデルを**図 3.18** に示す．溶融樹脂が微細凹部に完全充填されると，樹脂の表面全体がスタンパ壁面に粘着して拘束力が発現し，弾性回復力および冷却収縮力に逆らってその場に拘束される．この結果，冷却固化を経て得た転写サンプルにおいても完全転写の形状を保持する．

上記の各モデルが発現する条件をまとめると**表 3.3** のようになる．モデルから予測される転写形状と，実験で得られた転写形状とは良く一致することから，本モデルは妥当と判断した．

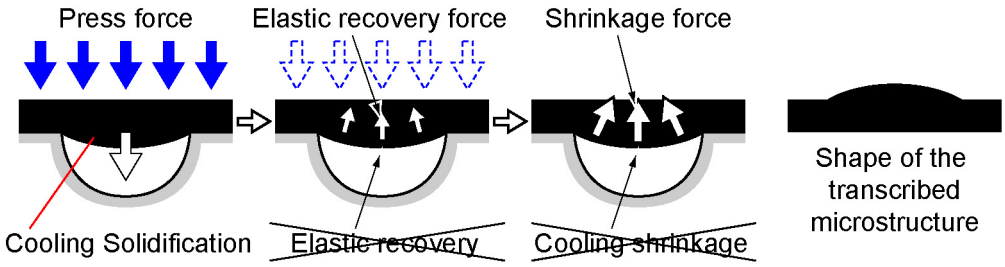


Fig. 3.16 The model for transcription behavior of a polymer filling into a microstructure at a low molding temperature near T_g of a polymer.

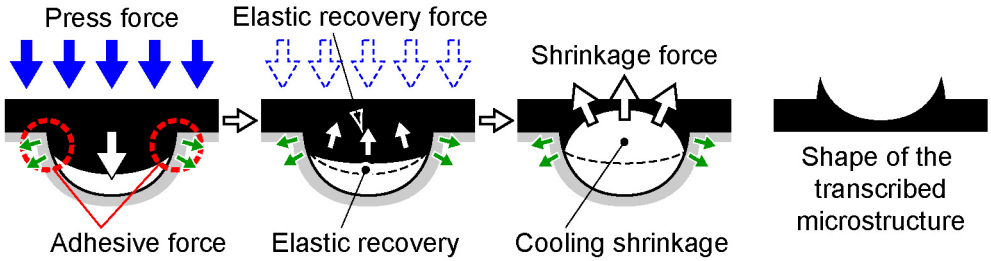


Fig. 3.17 The model for transcription behavior of a polymer filling into a microstructure in case of incomplete filling.

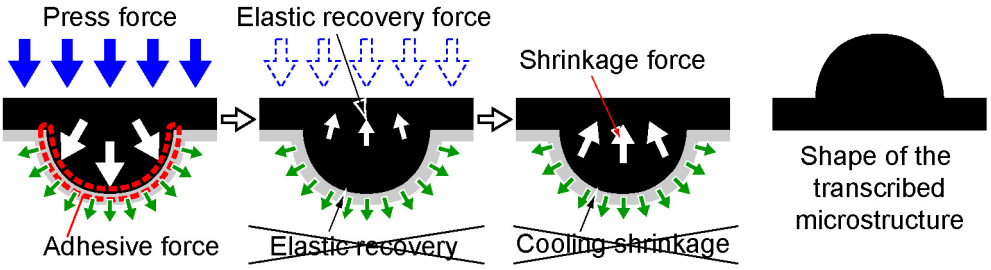
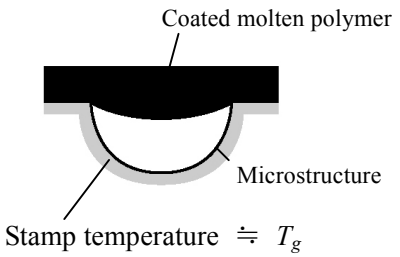
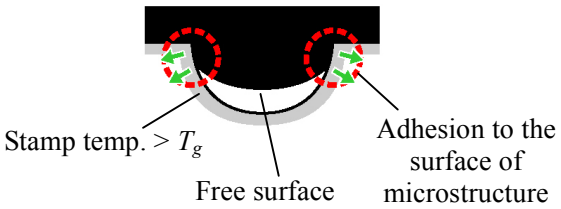
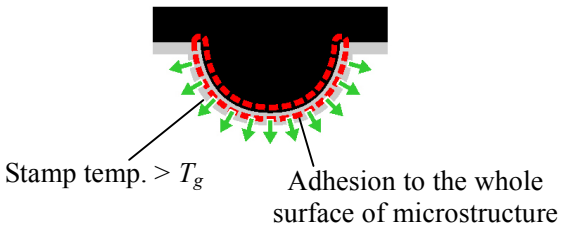


Fig. 3.18 The model for transcription behavior of a polymer filling into a microstructure in case of complete filling.

Table 3.3 The relationship between the filling-conditions and the applicable transcription models.

Filling condition	Transcription Model
	Fig. 3.16
	Fig. 3.17
	Fig. 3.18

3.3.4 粘着による形状固定の意義

実験検証によって，リップの通過による比較的短時間の圧力印加でも微細形状が転写されることが確認され，溶融樹脂とスタンパとの粘着による拘束力の発現が，充填形状を固定すると推察した．樹脂を冷却・固化させることによる形状の固定では，充填の容易さと形状の固定とが相反する条件となるが，粘着による形状の固定では，充填の容易さと両立させることが可能になる．また，微細形状の転写に粘着が重要な役割を果たす可能性が示唆されたことは,本プロセスの本質を見出す足がかりとして重要な意義を有するといえる．

3.4 結言

本章では，種々の塗布条件の下で転写された微細形状の観察と形状測定の結果から，溶融樹脂の塗布による微細転写モデルを提案し，モデルの妥当性を考察した．この結果，主要な結論として以下を得た．

1)スタンパ温度を高くするに従って徐々に転写高さが高くなり，COC では 170 ℃，PC では 175 ℃でスタンパの微細形状が完全に転写された．さらに高温にした場合も完全転写の形状が得られることを確認した．

2)金型温度を高くすることなく,印加する樹脂圧力を高くすることで転写が促進されることを確認した．これは塗布による微細形状の転写状況が圧力制御により調節し得ることを意味し，実プロセスの生産性向上に繋がると考えられる．

3)スタンパ温度を高くするに従って,転写形状は中央が凸から縁部が高く中央が凹の形状に推移した後，完全転写の半球の凸形状に変化した．この傾向は，COC，PC の双方で認められ，樹脂によらず同様な転写挙動を示すことが確認された．

4)樹脂圧力が作用している間に微細凹部に充填された樹脂の形状を,圧力が作用しなくなった後も保持・固定する要因として，溶融樹脂とスタンパ壁面との粘着力を考慮した微細転写モデルを提案した．

5)スタンパ温度が T_g よりも高く，圧力印加中に微細凹部に樹脂が完全充填されない場合は樹脂の縁部のみがスタンパ壁面に粘着して弾性回復および冷却収縮が生じるため，転写形状は粘着した縁部よりも中央部がへこんだ形態を示す．圧力印加中に樹脂が微細凹部に完全充填されると，全面が壁面に粘着して弾性回復および冷却収縮後も完全転写の形状を保持すると推察した．これらの微細転写モデルから予測される転写形状と，実験で得られた転写形状は良く一致したことから，転写モデルは妥当と判断された．

第 4 章

非定常伝熱・粘弾性解析による

微細転写挙動の解明

4. 非定常伝熱・粘弾性解析による微細転写挙動の解明

4.1 緒言

前章では，本研究で提案した溶融樹脂塗布成形法に特有の塗布工程における微細転写挙動の理解を進めるために，直径 10 μm，深さ 5 μm の半球状の凹形状が並んだスタンパの表面に複数種の樹脂を塗布し，塗布時の加圧のみで樹脂の表面に転写された微細形状を観察した．観察結果から，スタンパ表面に溶融樹脂が接触すると粘着による拘束力が発現し，塗布中に作用する樹脂圧力が除荷された後の樹脂の弾性回復や，樹脂の冷却収縮に逆らって樹脂をスタンパ壁面に留める力として作用し，微細パターンに充填された樹脂の形状の固定に寄与するという転写モデルを提案した．

しかし，上記の実験では，塗布後，冷却・固化させてスタンパから離型して得たサンプル表面の最終的な微細形状を観察したため，充填中の動的な挙動に関する検証はかならずしも十分ではない．また，弾性回復と冷却収縮の可能性を述べたが，実験では両方が含まれた形状を観察せざるを得なかったため，どちらが支配的なのかが明確でない．

微細転写挙動の数値解析に関する過去の研究としては，ナノインプリント分野で比較的多く，平井らが加圧転写，冷却および離型までの一連の工程を，アクリルを粘弾性流体として解析を行っている[4-1]．また，Rowland ら[4-2]，Juang ら[4-3][4-4]も材料のレオロジー特性が転写形状におよぼす影響について議論している．しかし，いずれも溶融樹脂とスタンパ壁面との粘着による拘束力の発現を明確に考慮しての解析ではないため，現象の理解には十分でない．

そこで本章では，溶融樹脂とスタンパ表面との粘着による拘束力発現を考慮した非定常伝熱・粘弾性解析を行った．塗布工程では，塗布された高温の溶融樹脂が急激にほぼスタンパ温度まで温度低下しながら転写が進行すると予測されることに加え，微細転写形状の形成に樹脂の弾性回復が関与していると考えられるためである．粘着による充填形状固定の妥当性については，本解析による微細転写形状と，実験によって得た転写形状との比較を行うことで検証した．また，前章では把握できなかった微細パターンへの樹脂の充填挙動についても解明を試みた．

4.2 解析モデルおよび解析条件

4.2.1 モデルの形状

図 4.1 に解析モデルを示す．解析モデルは塗布された溶融樹脂，微細パターンが加工されたスタンパおよびスタンパを搭載する金型の一部から構成される．前章で実験に用いたスタンパの微細パターンは，直径 10 μm，深さ 5 μm の半球の凹形状がピッチ 15 μm で等間隔に多数並んでいるが，解析は一つの微細凹形状のみで行った．さらに，演算負荷を軽減するため軸対称二次元のモデルとした．この際，モデルの微細凹部と平面部との面内での面積比が実際の微細パターンと同じとなるように相当円の半径を算出し，**図 4.2** のように対称軸から対称壁までの距離(半径)を 8.46 μm とし，微細凹部の形状は実験に用いたスタンパと同じ半径 5 μm，深さ 5 μm の半球に相当する形状とした．

塗布された樹脂およびスタンパの厚みも実験と同条件とし，各々250 μm および 300 μm とした．金型については，スタンパ搭載面から 10 mm をモデル化した．ただし，そのままではモデル形状が非常に縦長となり，解析演算の安定性に支障をきたすため，比熱を本来の物性値の 50 倍，熱伝導率を 1/50 倍として，モデルでの金型の厚みを 200 μm とした．

4.2.2 解析条件

実験ではダイを移動させながら溶融樹脂の塗布を行ったが，結果の解釈を容易にするために，解析では塗布される樹脂を模擬してスタンパ上に厚み 250 μm の溶融樹脂が静置された状態を初期状態とした．

樹脂上面への印加圧力は，前章の塗布実験で実測した圧力とほぼ同じ 1 MPa とし，圧力の印加時間はリーディングエッジの長さが 6.5 mm のダイリップが速度 10 mm/s で移動しながら塗布を行うことを想定して 0.65 s とした．さらに，リップ通過後の 0.65 s 以降は，上面への印加圧力を 0 MPa(大気圧)とし，全体で 1 秒間の解析を行った．

樹脂の対称軸と対称壁はすべり壁とし，樹脂は軸または壁に沿って上下動はできるが，はく離はできないものとした．また，樹脂の上面と下面(スタンパとの境界面と微細凹部を覆っている樹脂の下面)は自由表面とした．スタンパと金型は共に剛体として扱い，上下左右方向には移動できないものとした．

樹脂の初期温度は 280 ℃，スタンパと金型の初期温度は 170 ℃，175 ℃および 180 ℃の 3 水準で解析を行った．金型の下面は温度境界として，前記初期温度を与え，樹脂の上

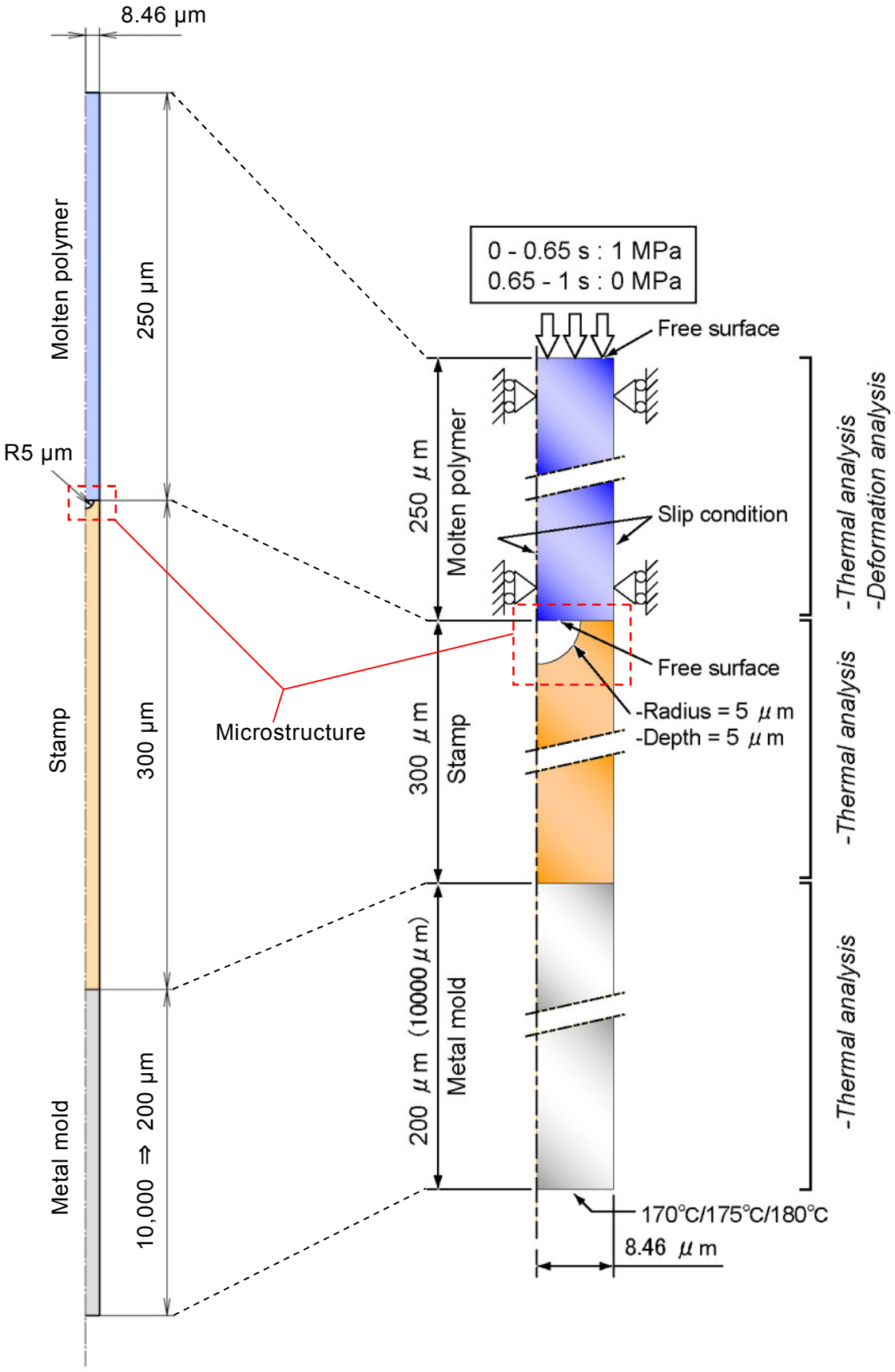
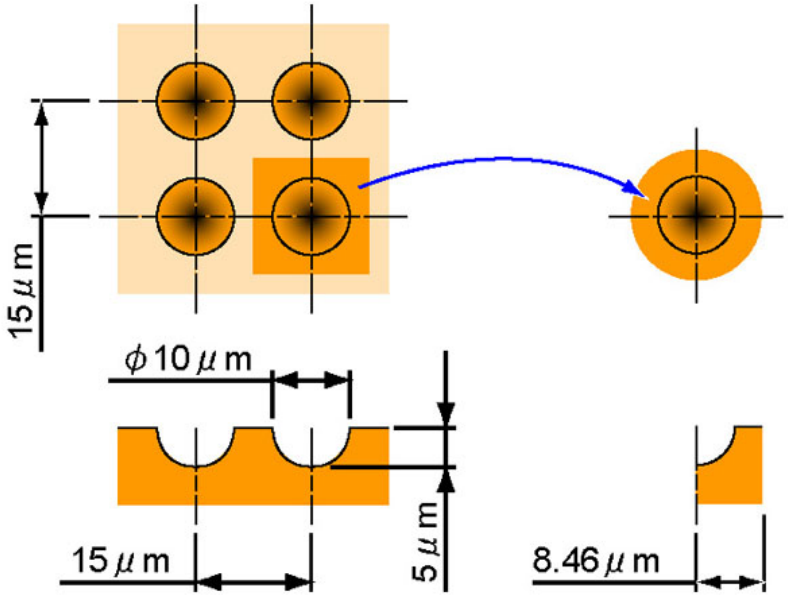


Fig. 4.1 Schematic diagram of the simulation model.



(a)Experiment (b)Simulation model
(2D axisymmetric model)

Fig. 4.2 Dimensions of the stamp used in experiment and simulation.

面，左側面(対称軸)，右側面(対称壁)および微細凹部の上の樹脂の自由表面は断熱境界とした．樹脂とスタンパ，スタンパと金型は各々完全密着しているものとして，熱抵抗は考慮せずに非定常伝熱解析を行った．

4.2.3 各要素の物性値

樹脂は前章の実験で用いた PC(TARFLON IV1900R，T_g=145 ℃，MVR=19 cm^3/10min (ISO1133，300 ℃，11.77N)，出光興産(株))として，その物性値を使用した．**図 4.3** は一例として 200 ℃での貯蔵弾性率 G'，損失弾性率 G'' およびせん断粘度$|\eta|$を示す．粘弾性モデルには**式(4.1)**の N を 1 とした単一緩和モードの Giesekus モデルを用いた．現象解明を主目的とする解析で，問題を複雑にしないという有効性から単一緩和モードモデルを用いた場合，Giesekus モデルは好適といわれている[4-5]．式中の α は非線形パラメータで，今回は物性値とのフィッティングの結果 0.3 とした．また，G_k は緩和弾性率，τ は応力テンソル，λ_k は緩和時間および D は変形速度テンソルを示す．また，応力テンソルの上の∇は反変型の滞留時間微分を示す．

$$\frac{\alpha}{G_k}\cdot\tau_k^2+\tau_k+\lambda_k\cdot\overset{\nabla}{\tau}=2\cdot G_k\cdot\lambda_k\cdot D,\qquad \tau=\sum_{k=1}^{N}\tau_k \tag{4.1}$$

温度依存性は**式(4.2)**の WLF 則で考慮した．α_T はシフトファクター，C_1 と C_2 は定数，T_0 は基準温度を示し，本解析では 200 ℃とした．

$$\log[\alpha_T]=\frac{-C_2\cdot(T-T_0)}{C_1+T-T_0} \tag{4.2}$$

上記の非定常伝熱解析の結果として時々刻々得られる各部の樹脂温度に対応する物性値を用いながら粘弾性解析を行った．ただし，解析演算の安定性に関わる制約から，比容積は 0.83×10^{-3} m^3/kg (室温での値)の一定値，比熱も 2.2 kJ/kg/K(270 ℃での値)一定とした．印加圧力が 1 MPa と比較的小さいため，比容積の圧力依存性の影響は少ないと思われる．スタンパおよび金型の材質は実験と同じとし，各々純ニッケル，銅合金として解析を行った．各材料の密度 ρ，比熱 c および熱伝導率 κ を**表 4.1** に示す[3-10]．各温度での物性値が明らかなスタンパについてのみ温度依存性を考慮した．

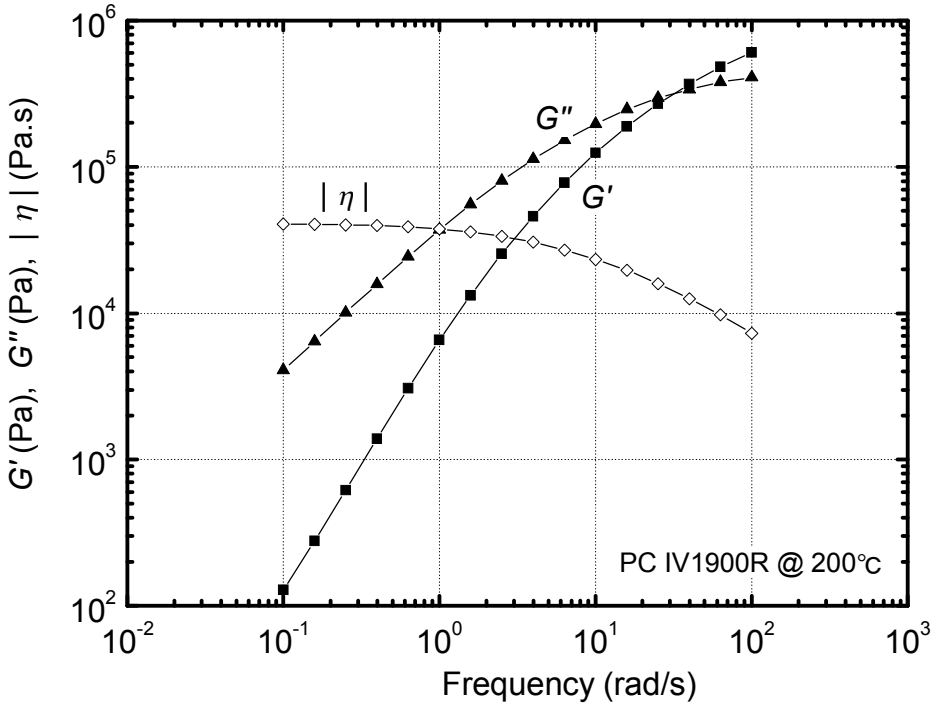


Fig. 4.3 Rheological properties of the material used (PC IV1900R) at 200 ℃.

Table 4.1 Material properties of coated polymer, stamp and metal mold.

Material	Temp.(K)	ρ (kg/m^3)	c (J/kg/K)	κ (W/m/K)
Coated Polymer	Room temp.	1200		0.31
	543	-	2200	
Stamp	300	8899	447	90.5
	600	8782	589	65.5
Metal mold	300	8390	375	123

4.2.4 本解析の特徴

本解析の特徴は,溶融樹脂とスタンパとの粘着による拘束力の発現を考慮した点にある.これは，溶融樹脂がスタンパ壁面に接触した時点でその場に固定し，スタンパからのはく離や面内での滑りを生じさせないことでモデル化した．スタンパ凹部では，樹脂が充填されて壁面に接触した時点で粘着が発生し，スタンパ上面と樹脂とは初期状態から接触しているため常に粘着していることになる．粘着している界面にはく離やすべりを生じさせる力が作用した場合には，樹脂の形状が変化するのではなく，樹脂の内部に対応する応力が発生することになる.

また，実験では，樹脂を塗布した後にスタンパの温度を室温まで追加冷却して転写サンプルを離型したため，本来の塗布工程で生じる現象と，離型のために行った冷却の影響が混在した転写形状を評価せざるを得なかった．しかし，解析では離型のための冷却を行う必要がないため，塗布終了時点での転写形状を評価することが可能となる．さらに，樹脂の比容積の温度依存性を考慮していないため，溶融樹脂とスタンパとの熱交換によって樹脂の温度が初期温度(塗布時の温度)から低下しても，冷却収縮は生じない．したがって，微細転写挙動におよぼす樹脂の弾性回復と冷却収縮との影響を切り分けて評価することができる.

さらに，解析モデルでは，微細凹部と樹脂とで囲まれた空間に空気の存在は考慮していない．よって，空間に閉じ込められた空気が微細凹部への溶融樹脂の進入を阻害したり，圧縮された空気が印加圧力除荷後に開放されて樹脂の弾性回復を助長するような現象は発生しないため，これらの影響も切り分けて検証することができる.

上記条件の下で，樹脂は流動解析と熱解析，スタンパと金型とは剛体として扱い熱解析のみを行った．解析ソフトは Polyflow(アンシス・ジャパン(株))を用いた.

4.3 解析結果と考察

4.3.1 充填形状

図 4.4 に，スタンパの初期温度 T_w を 170 ℃，175 ℃および 180 ℃とした場合の 0.35 s, 0.65 s および 1.00 s 時点の充填形状を示す．圧力が印加されている 0.65 s までは充填が進むが，その後，圧力が 0 MPa になると，T_w が 170 ℃および 175 ℃では微細凹部に充填された樹脂が後退している様子がわかる．解析では比容積の温度依存性を考慮していないた

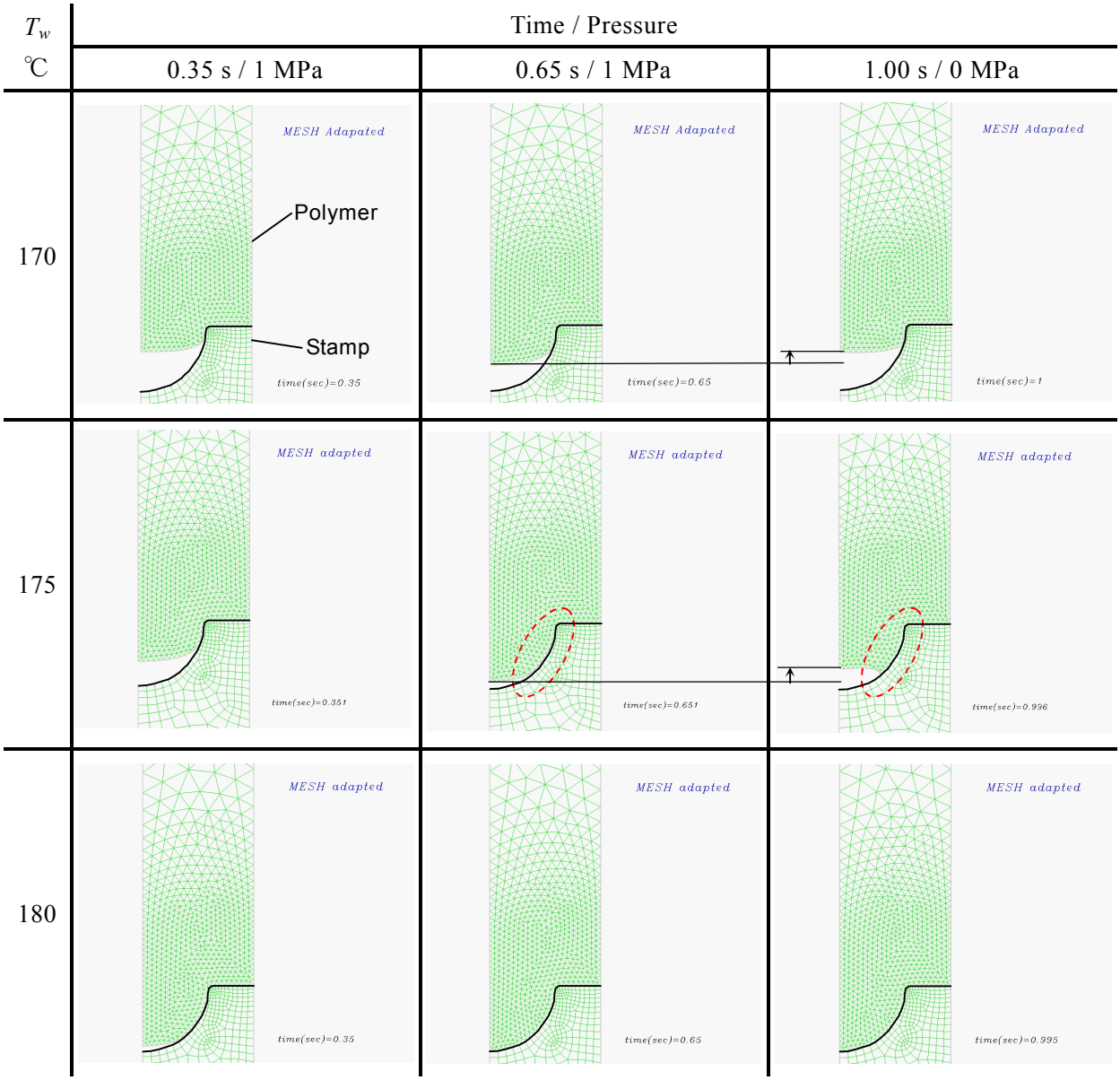


Fig. 4.4 Simulated cross-sectional profiles at initial stamp temperature T_w 170, 175 and 180 ℃.

め，後退の理由は，溶融樹脂の弾性回復によるものと判断できる．

さらに，本解析ではスタンパ凹部と樹脂とに囲まれた空間に空気の存在を考慮していないため，樹脂の充填時に圧縮された空気が圧力除荷で開放されて樹脂の後退を助長したものではないと判断できる．

次に，0.65 s までの充填深さに着目すると，スタンパ温度が高いほど充填深さが深いことがわかる．特に，スタンパ温度 T_w が 180 ℃の場合は，圧力印加中の 0.65 s までに樹脂が微細凹部の底面まで到達して，圧力除荷後も完全充填の形状を保持している．

1 s 時点での最終的な転写形状は，T_w が 170 ℃の場合はわずかに下に凸のほぼフラットな形状を示している．175 ℃では，中央よりも縁部の方が深くまで充填された特異な転写形状を示す．これは 0.65 s まで充填される間にスタンパ壁面と接触した溶融樹脂(破線丸部)が粘着によって拘束された結果，弾性回復に逆らって縁部がその場に留まったためである．スタンパ温度 180 ℃の場合は，圧力印加中に樹脂が微細凹部の底面まで到達して全面が粘着した結果，圧力除荷後も完全充填の形状を保持している．

図 4.5 は，各スタンパ初期温度 T_w での 1 s 時点での転写形状と，実験で得た塗布サンプルの表面に転写された形状の比較を示す．ただし，実験ではスタンパ温度が 175 ℃で完全転写した形状が得られたため，これを解析で完全転写した T_w が 180 ℃の結果と比較した．同様に，他の温度条件では実験の 170 ℃と解析の 175 ℃，実験の 165 ℃と解析の 170 ℃とを比較した．なお，T_w175 ℃での解析結果と比較した実験形状の右側の部分(破線部内)は，サンプル離型時の変形であるため考慮しなかった．図から明らかなように，解析で得た転写形状は実験結果と良く一致した．すなわち，T_w が 170 ℃の場合，充填深さは浅いが充填された樹脂の先端はほぼフラットな形状を示し，175 ℃では解析と実験の両方で中央よりも縁部が深い中央が上に凸の特徴的な転写形状を示した．さらに，より高温の T_w が 180 ℃の条件では完全転写の形状を得た．175 ℃の解析結果から推測すると，スタンパ温度 180 ℃の場合でも圧力除荷後に弾性回復しようとする力が発生したと考えられるが，粘着によって樹脂がスタンパ壁面に拘束され完全転写の形状を保持したものと推測される．

ここで，実現象では不可避である比容積の温度依存性(冷却収縮)を解析で考慮していない点に懸念が残るため，その影響について検討を加える．仮に樹脂温度が初期の 280 ℃からほぼスタンパ温度まで低下すると仮定して，この間の冷却収縮量を試算すると， PC の 0.1 MPa，280 ℃での比容積が 0.925×10^{-3} m^3/kg，樹脂が後退する挙動を示したスタンパ温度 170 ℃での比容積 0.866×10^{-3} m^3/kg(メーカ値を補間して求めた値)であるため，この間に

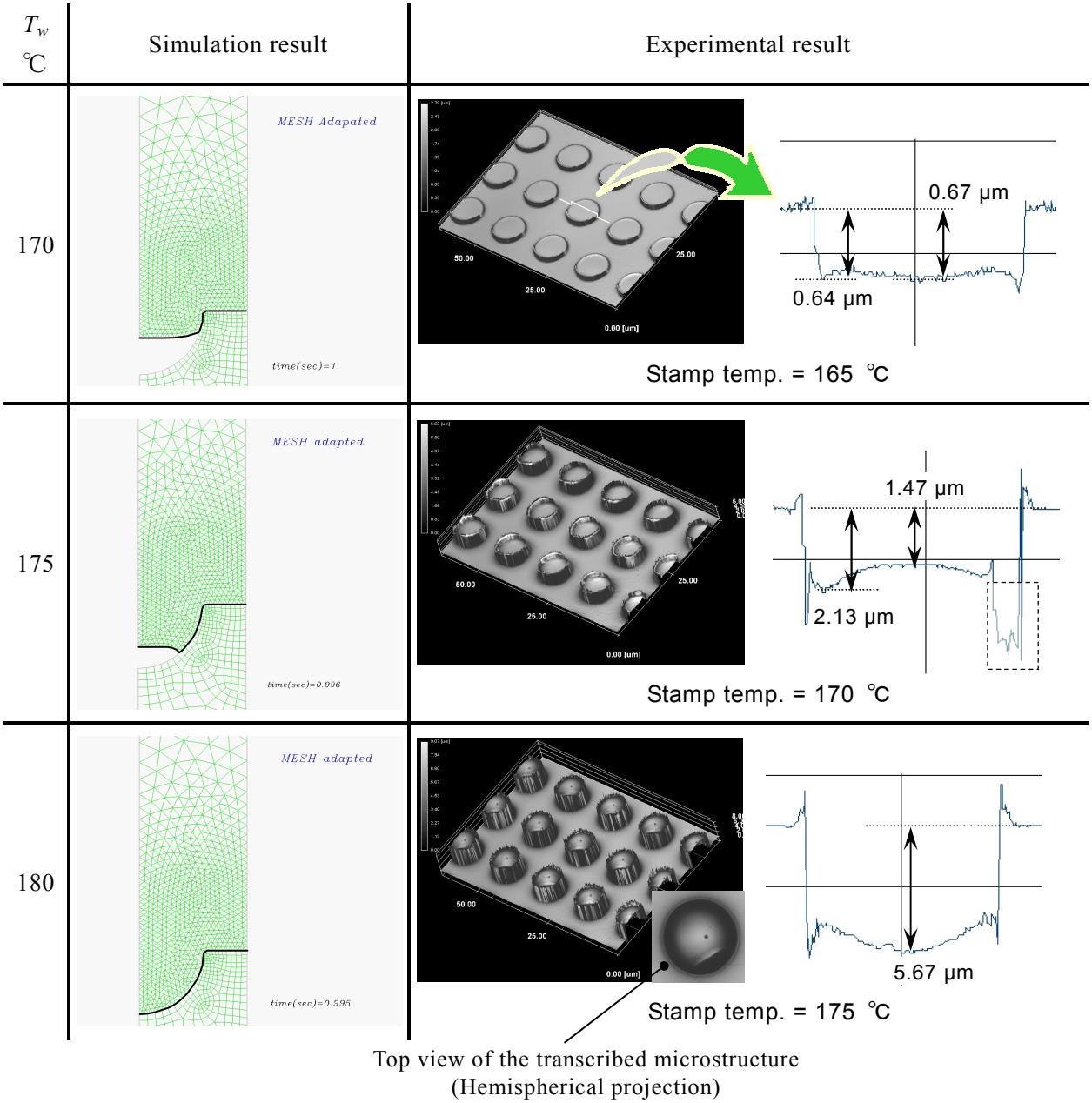


Fig. 4.5 Comparison of cross-sectional profiles between simulation results and experimental results (Laser microscope images).

体積は 6.4 %減少する．一方，解析結果の微細凹部に充填された形状を半球台と近似すると，**式(4.3)**[4-6]から樹脂が後退した部分の体積を求めることができる．

$$V = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot h \cdot \left(3 \cdot r^2 - h^2\right) \tag{4.3}$$

ここでVは半球台の体積，hは半球台の高さおよびrは半球台の底面の半径を示す．スタンパ温度 T_w が 170 ℃の場合，0.65 s 時点での充填された樹脂の体積は 210.33×10^{-18} m^3，1 s 時点では 160.37×10^{-18} m^3 となり，解析結果では充填された体積は 23.8 %減少している．これは，比容積の変化から算出した 6.4 %の約 4 倍であり，冷却収縮の影響は小さいと判断される．同様に，スタンパ温度 T_w が 175 ℃での計算を行うと，PC の 0.1 MPa，175 ℃での比容積が 0.868×10^{-3} m^3/kg であるため，280 ℃から 175 ℃への温度低下によって樹脂の体積は 6.1 %減少する．これは 170 ℃での 6.4 %と大きな差はない．一方，解析による充填形状から試算すると，0.65 s 時点での充填された樹脂の体積は 257.22×10^{-18} m^3，1 s 時点では 222.43×10^{-18} m^3 であり，充填された体積は 13.5 %減少する．170 ℃での結果に比較すると冷却収縮の影響が大きくなる可能性があるものの，比率としては弾性回復の影響が大きい．これらから，樹脂の比容積の温度依存性を考慮すると，樹脂の後退量が増大する可能性が示唆されるものの，転写形状を大きく変えるほどの影響はないと思われる．このことから，本解析は実現象を上手く捉えていると判断される．

また，室温まで冷却して採取した実験サンプルの転写形状と，室温まで冷却していない解析による微細形状とがよく一致したことから，スタンパ温度から室温まで冷却する間の樹脂の冷却収縮も，転写形状の決定にはほとんど寄与していないといえる．

上記より，本項の結果として以下の知見が得られた．

1)圧力印加中に微細凹部に充填された樹脂は，圧力除荷後に後退しようとする．

2)樹脂が後退する主たる原動力は弾性回復力である．

3)弾性回復力よりも強い粘着力で樹脂がスタンパの壁面に拘束されることが転写形状の形成に大きく影響する可能性が示唆された．

4)樹脂が塗布時の温度からスタンパ温度まで冷却される間の冷却収縮，微細凹部と樹脂との間に存在すると思われる空気は転写形状の形成にほとんど影響を及ぼさない．

5)樹脂がスタンパ温度から室温まで冷却される間の冷却収縮は，転写形状の形成にほとんど影響を及ぼさない．

4.3.2 内部応力の変化

図 4.6 に，各スタンパ初期温度 T_w での樹脂内の応力分布の経時変化を示す．微細凹部に充填される樹脂の応力分布に着目するため，応力の表示レンジを-0.2 MPa(引張応力)から+0.2 MPa(圧縮応力)とした．なお，本項の応力は**式(4.4)**の全応力 σ_{sim} の等方成分 p_{sim} (スカラ量)を示す．全応力 σ_{sim} と全応力の非等方成分 τ_{sim} はテンソル， I_{sim} は単位テンソルである．

$$\sigma_{sim} = -p_{sim} \cdot I_{sim} + \tau_{sim} \tag{4.4}$$

0.65 s までは，微細凹部に押し込まれる樹脂の自由表面近傍を除いて圧縮応力が作用し，自由表面の近傍のみに引張応力が作用している．スタンパの微細凹部の壁面に沿って圧力が圧縮から引張に変わる境界に着目すると，樹脂が微細凹部の内壁面に接触している範囲で圧縮応力が作用し，接触していない部位に引張応力が作用している．スタンパ凹部の壁面に接触した樹脂が壁面に粘着して発現する拘束力が樹脂を押し込む圧力に対して反力となり，圧縮圧力が生じたものと考えられる．逆に自由界面では，微細凹部に張り出していく樹脂が引き伸ばされて引張応力が生じたと推測される．

印加圧力が 0 MPa になった直後の 0.66 s の結果に着目すると，樹脂が弾性回復する挙動を示したスタンパ初期温度 T_w が 170 ℃と 175 ℃では，微細凹部の壁面に接触した樹脂の接触界面近傍で約 0.2 MPa の引張応力が生じている．これは，弾性回復によってスタンパ壁面から離れようとする樹脂に対して，樹脂とスタンパ壁面との接触界面に粘着による拘束力が作用した結果，樹脂内部に引張応力が生じたためである．さらに，圧力印加中に樹脂が微細凹部全面に接触する T_w が 180 ℃の結果でも，微細凹部に充填された樹脂の先端の比較的広い範囲に引張応力が発生している．これより，T_w が 170 ℃，175 ℃の結果と同様に，180 ℃の場合も樹脂内部にははく離しようとする力が発現しているが，粘着による拘束力が微細凹部と接触した全面に作用したことで完全転写の形状を保持したと判断できる．これらの結果と，実験で得た転写形状とがよく一致することから，粘着による拘束力の発現によってスタンパ壁面に接触した樹脂はその場に拘束され，充填された樹脂の形状形成に寄与するとの考えは妥当と思われる．ただし，実現象として，粘着が壁面に樹脂を拘束する力(圧力)は，上述した 0.2 MPa よりも大きい必要がある．

さらに時間が経過した 1 s 時点では，0.66 s 時点で微細凹部の樹脂内に発生していた応力がほぼ 0 MPa になっている様子がわかる．これは応力の緩和によるものである．本現象か

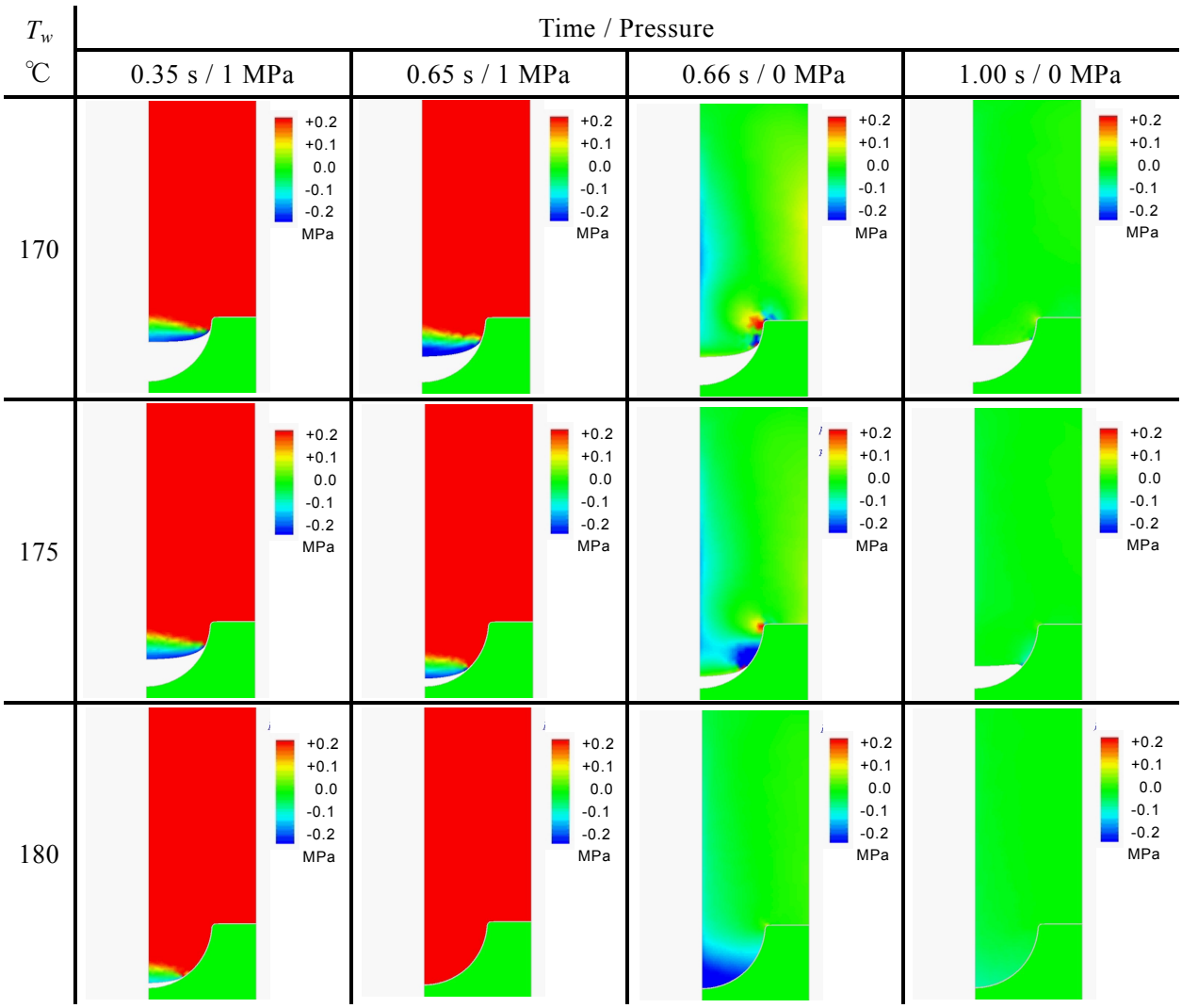


Fig. 4.6 Simulated internal stress distribution at initial stamp temperature T_w 170, 175 and 180 ℃. (+ : compression stress, - : tensile stress)

ら，粘着による拘束力で転写形状を保持しても，引張や圧縮応力が残ったままでははく離後に拘束力が作用しなくなると充填形状が崩れると予測されるが，拘束されている間に樹脂内部の応力が緩和することで拘束力解放後の形状の崩れ抑制にも効果が期待できる．つまり，粘着による拘束力の発現は，弾性回復によって変形しようとする樹脂を力で固定するだけではなく，拘束している間に樹脂内部での応力緩和が進行することで，形状の保持と内部応力の低減との両立を達成できることを示唆している．

さらに**図 4.6** の T_w が 170 ℃および 175 ℃での 0.66 s 時点の結果では，微細凹部の角に圧縮応力が作用していることがわかる．これは，**図 4.7** のように印加圧力が除荷されることで弾性回復によって縮もうとする樹脂が粘着している部位に拘束されて内部に引張応力が発生する結果，反力を受ける角部近傍の樹脂に対して樹脂を角部に押付ける力が発現したものと考えられる．これは微細パターンの高精度転写に寄与する可能性がある．

上記より，本項の結果として以下の知見が得られた．

1)粘着による拘束力の発現が，充填された樹脂の形状形成に寄与するとの考えは妥当である．

2)樹脂を壁面で拘束することで，内部には約 0.2 MPa 引張応力が発生した．粘着による拘束力は，これよりも大きい必要がある．

3)粘着によって樹脂の形状を保持している間に応力の緩和が確認された．粘着による拘束力の発現は，形状の保持だけではなく，内部応力の低減にも寄与する．

4.3.3 温度変化

図 4.8 は各スタンパ初期温度 T_w での温度分布の経時変化を示す．スタンパ初期温度の相違による温度レベルの差はあるが，温度変化は同様な傾向を示していることがわかる．

T_w が 170 ℃での結果に着目すると，0.05 s での樹脂の温度はスタンパと接触しているスタンパ平面部近傍で低く，微細凹部の上の自由表面部では高い温度を維持している．これは，樹脂の温度伝導率が低いことに起因すると思われ，自由表面が高温を維持することで微細凹部への樹脂の充填が促進される可能性が示唆される．他の結果でも同様な傾向を示した．これらは，スタンパ温度よりも高温の溶融樹脂が微細パターン面に供給される本成形法の特長の一つといえる．

0.35 s 時点では，低温部が広がっている様子がわかる．これは，樹脂内部での熱伝導によるものと，微細凹部への充填が進むことで樹脂とスタンパとの接触面積が拡大してスタ

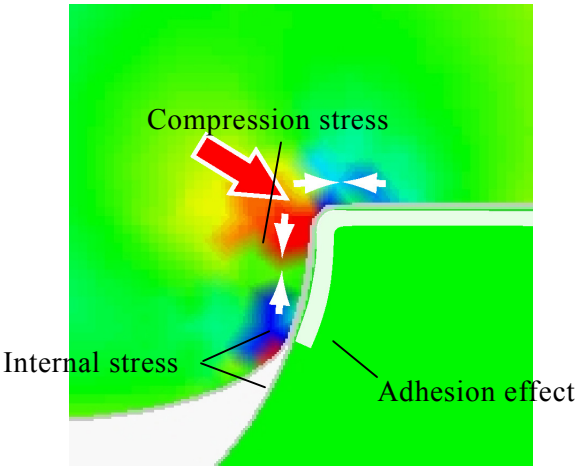


Fig. 4.7 Compression stress owing to adhesion effect and elastic recovery force.

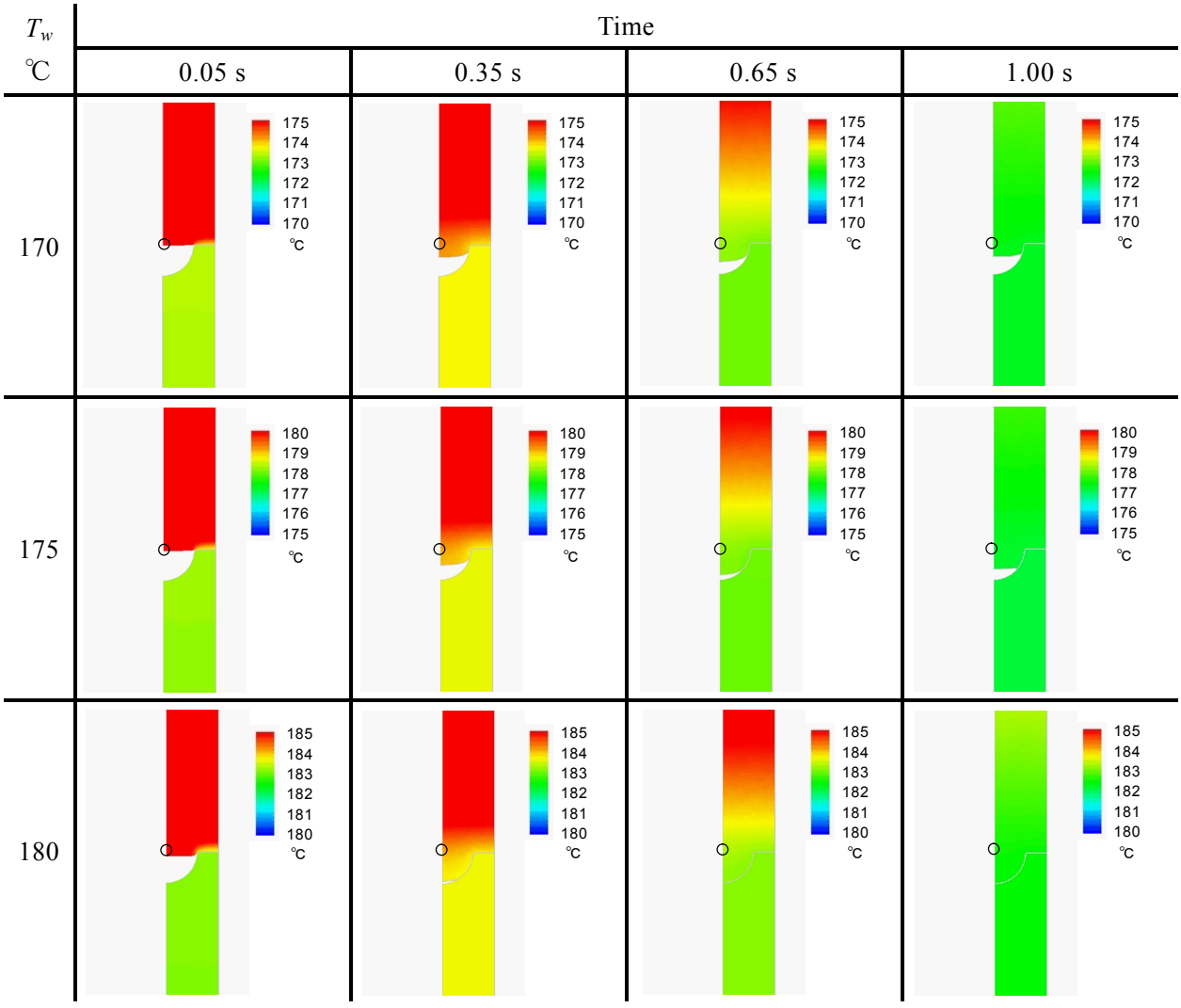


Fig. 4.8 Simulated temperature distribution at initial stamp temperature T_w 170, 175 and 180 ℃.

ンパに熱を奪われる表面積が広くなることに起因する．微細凹部への樹脂の充填量が少ない T_w が 170 ℃の結果では，樹脂の温度はスタンパとの接触界面近傍のみが低く，樹脂の中心(対称軸近傍)の温度は比較的高い温度を維持している．180 ℃の結果では，凹部に充填された樹脂のほぼ全域がスタンパ温度近くまで低下している．これは，微細凹部への樹脂の充填量が増すほど樹脂とスタンパとの接触面積が増大することに加え，微細凹部の底に近づくほどスタンパ壁面から樹脂の中心(対称軸)までの距離が短くなるため，スタンパとの接触による温度低下の影響が樹脂の中央部まで早く到達したためと考えられる．

一方，0.35 s 時点でのスタンパ温度は 0.05 s 時点に比べて数℃ではあるが上昇しているのがわかる．これは高温の溶融樹脂と熱交換した結果であり，微細凹部への樹脂の充填促進に効果が期待できる．さらに，本解析ではスタンパと金型とが完全密着しているものとしたが，実際にはスタンパは金型に真空吸着しているため，金型とスタンパとの間にある程度の熱抵抗が存在するものと推察され，解析よりも実際のスタンパ温度の方が上昇している可能性がある．これは，**図 4.5** において，実験の方が解析よりも 5 ℃低いスタンパ温度で同様な転写形状を得られた理由の一つと考えられる．

0.65 s 時点では樹脂の温度低下が中央部(対称軸側)まで進行している．さらに，1 s 時点では図示した範囲の全域でスタンパも樹脂もほぼ同じ温度に落ち着いている．本結果から，少なくとも今回解析を行った 10 μm 程度の微細パターンを対象とした場合，塗布工程に続くプレス加圧工程は，微細凹部近傍の樹脂温度はほぼスタンパ温度まで低下して，経時的な温度変化がほとんどない状態で微細形状の転写が行われる工程と解釈できる．

図 4.9 は，**図 4.8 中**に示した○部の樹脂温度の変化を示す．0.1 s までに樹脂の温度は急激に低下し，その後も徐々に低下している．また，温度レベルはスタンパ初期温度 T_w に強く影響されることがわかる．**図 4.10** は，対称軸上での樹脂の充填深さの時間変化を示す．0 μm が初期の位置を示し，5 μm が半球状微細凹部の底面を示す．スタンパ初期温度 T_w が高いほど充填速度が速いことから，スタンパ温度は微細形状の転写に強い影響をおよぼすことがわかる．また，時間の経過共に充填速度が遅くなっているのは，充填される樹脂の急激な温度低下にともなう粘度の増大によるものと考えられる．

次に，0.65 s 以降の圧力除荷後の弾性回復による深さの変化に着目すると，スタンパ温度 T_w が 170 ℃の場合の後退量 L_{170} よりも，175 ℃の L_{175} の方が大きいが，**式(4.3)**を用いて体積を算出すると 170 ℃が 50.35×10^{-18} m^3, 175 ℃が 34.70×10^{-18} m^3 となり 175 ℃の方が回復量は少ないことがわかる．本来，樹脂温度が高い方が樹脂の弾性率が小さいため，圧

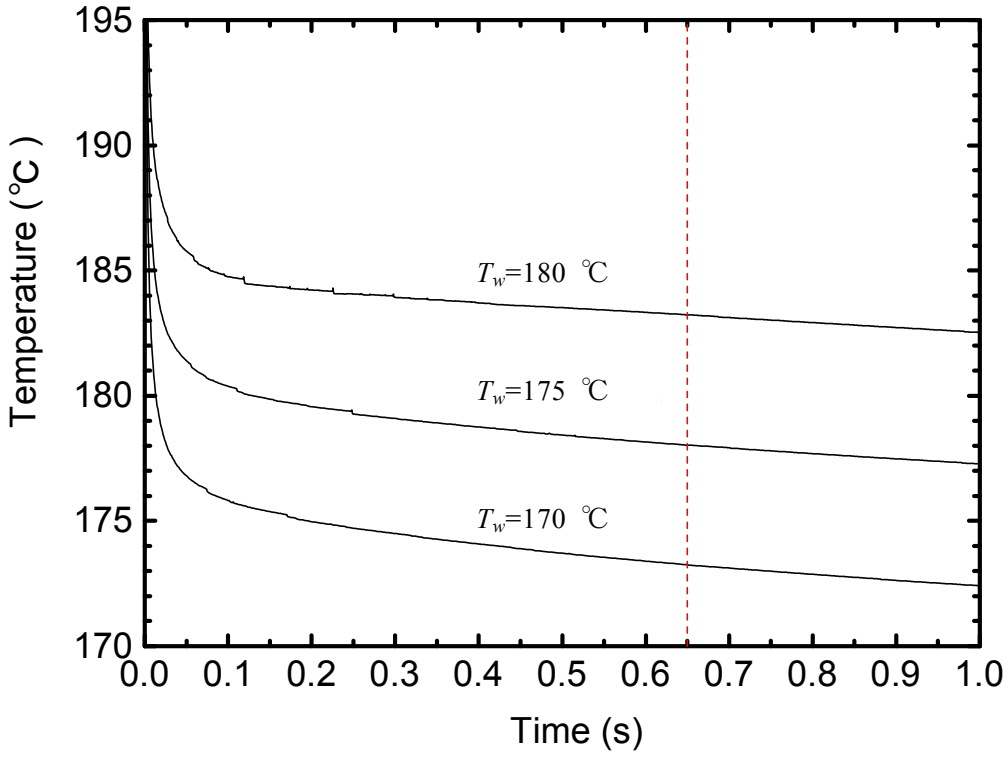


Fig. 4.9 Simulated temperature change of polymer melt at the position of symbol "○" in Fig.4.8.

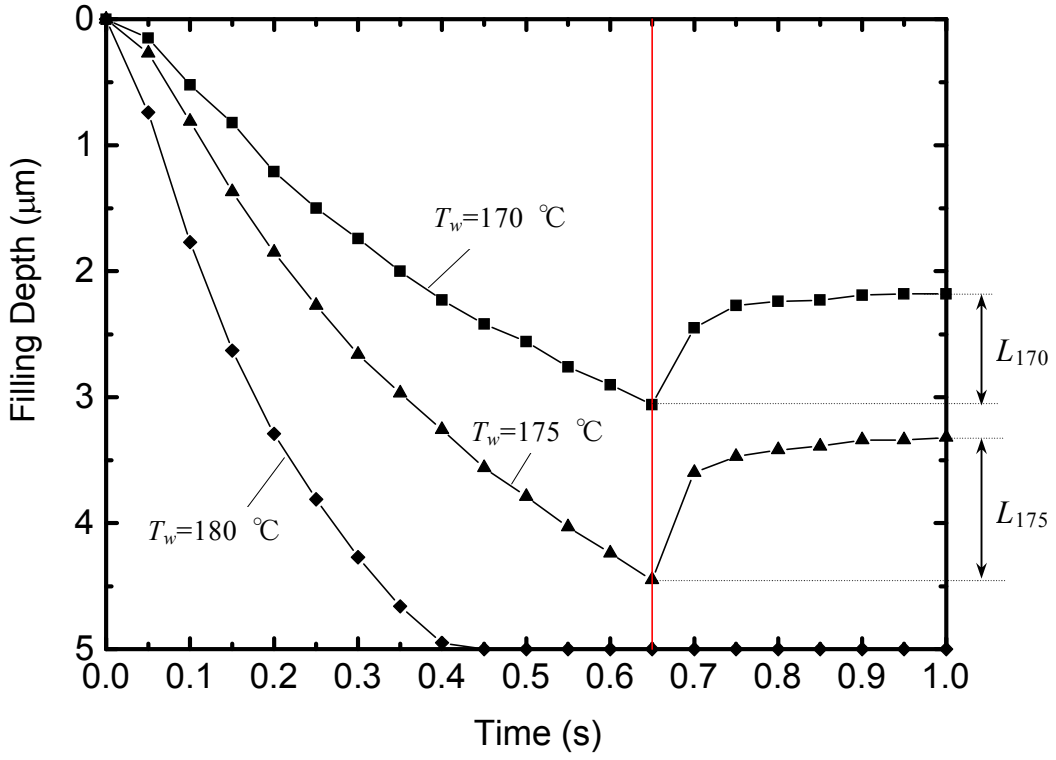


Fig. 4.10 Change of filling depth with time.

力除荷後の弾性回復量が大きいはずである．**図 4.6** で，T_w 175 ℃の方が 170 ℃よりも広い範囲で引張応力が発生している理由もこのためと推察される．それにも関わらず今回の解析で 175 ℃の方が回復量が小さくなったのは，粘着による拘束力によって変形が抑制されたためである．本解析の微細形状が半球状であるため，**図 4.11** のように深くまで樹脂が充填された 175 ℃のほうが自由表面の面積が小さくなり，変形がより強く拘束される．これが妥当とすれば，粘着による拘束力の発現がない場合，スタンパ温度を高くする，高流動の樹脂を使用するなど，充填しやすさを優先して樹脂の弾性率を低くした場合，充填は容易になるが，除荷した時には大きく弾性回復し，最終的な転写が期待するほど向上しない可能性が示唆される．

上記より，本項の結果として以下のことが確認された．

1)当初の期待通り，微細凹部の上のスタンパに接触していない樹脂の温度は，接触している部位よりも遅れて低下した．これは，本成形法の特長であり，微細凹部への樹脂の充填にとっては好都合である．

2)樹脂との熱交換によって，数 ℃ではあるがスタンパの温度上昇が確認された．

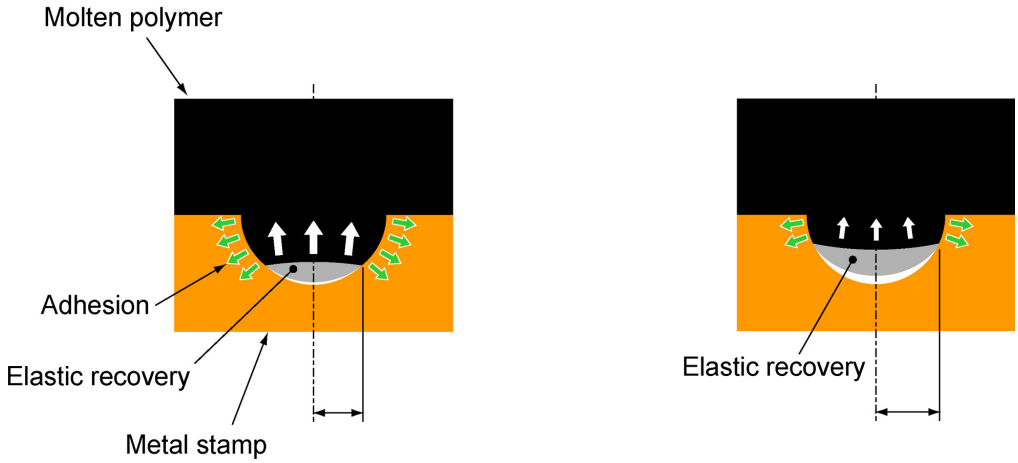
3)1 s 経過時点で，樹脂とスタンパの温度はほぼ同じ温度に落ち着いた．これより，プレス工程は，樹脂の温度変化がほとんどない状態での加圧充填挙動と判断できる．

4)スタンパ初期温度が高いほど充填速度が速く，時間の経過共に充填速度が遅くなった．スタンパ温度は樹脂の動的な微細転写挙動にも強い影響を及ぼすことが確認された．

4.3.4 充填中の樹脂流動

充填中の樹脂の流動挙動を明らかにするために，微細凹部の上部の樹脂の所定の位置から一定時間毎にマーカーを放出して樹脂の流れを可視化した．充填開始から 0.005 s, 0.35 s, 0.65 s および 1.00 s での結果を**図 4.12** に示す．粒子放出位置は 1 μm ピッチ，放出の時間間隔は 0.015 s 毎とした．**図 4.13 (a)**はスタンパ初期温度 T_w が 175 ℃での 0.35 s と 0.65 s とで最先端のマーカー同士を矢印で結んだもので，矢印の始点が 0.35 s のマーカーの位置，終点が 0.65 s 時点を示す．同様に，**図 4.13(b)**が 0.65 s と 1 s とでの結果を示す．

スタンパ初期温度 T_w によらず，微細凹部に充填される樹脂は対称軸に近い側が微細凹部の底に向かって湧き出すような流れ挙動を示した．樹脂が壁面に接触すると接触界面近傍の樹脂はほとんど流動しなくなり，流線は壁面に向かって巻き込むような形態を示す．すなわち，樹脂とスタンパとの接触界面の樹脂よりも少し内側の対称軸に近い側の樹脂が流



(a)Higher stamp temperature (175 ℃). (b)Lower stamp temperature (170 ℃).

Fig. 4.11 Estimated elastic recovery behavior under adhesion effect.

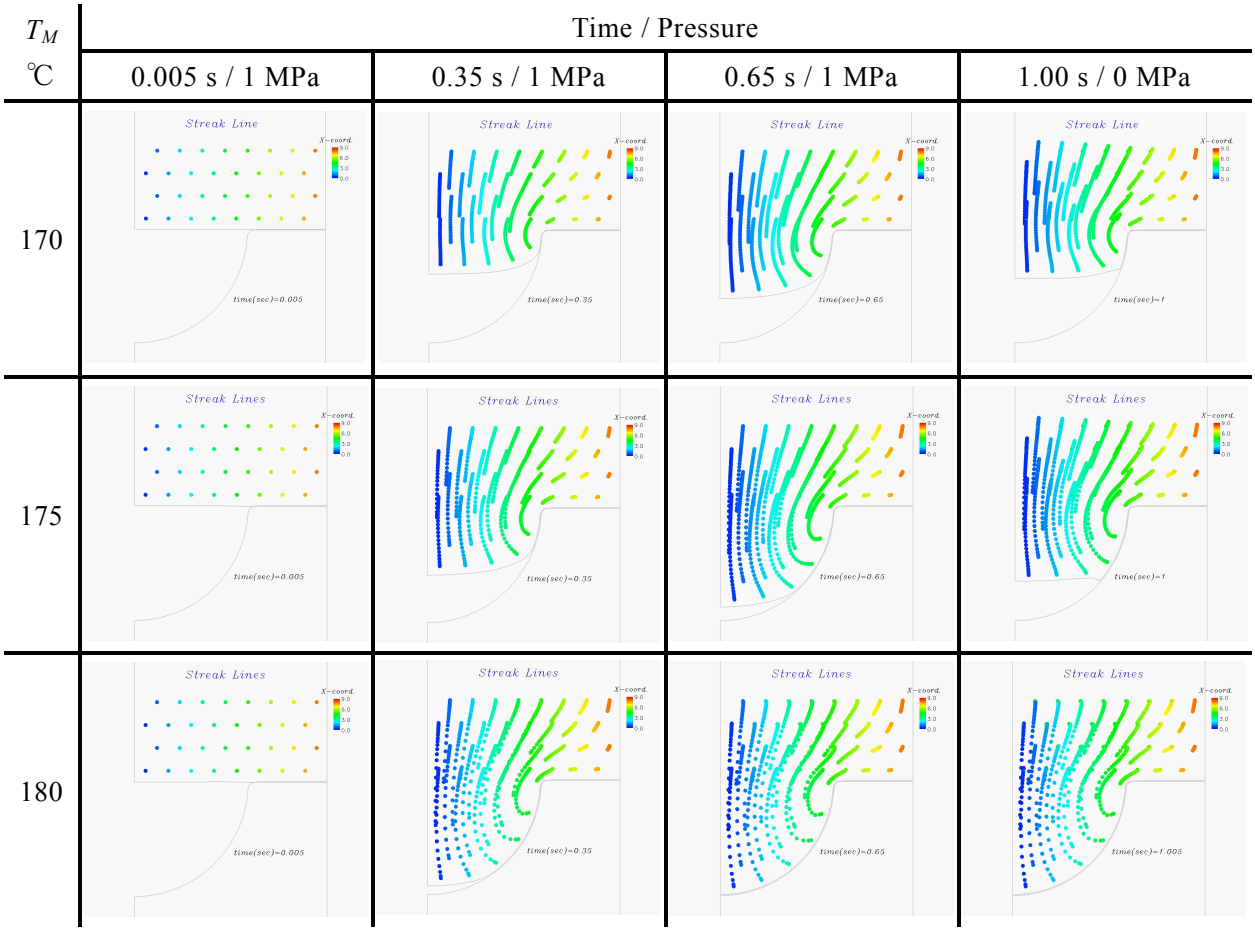
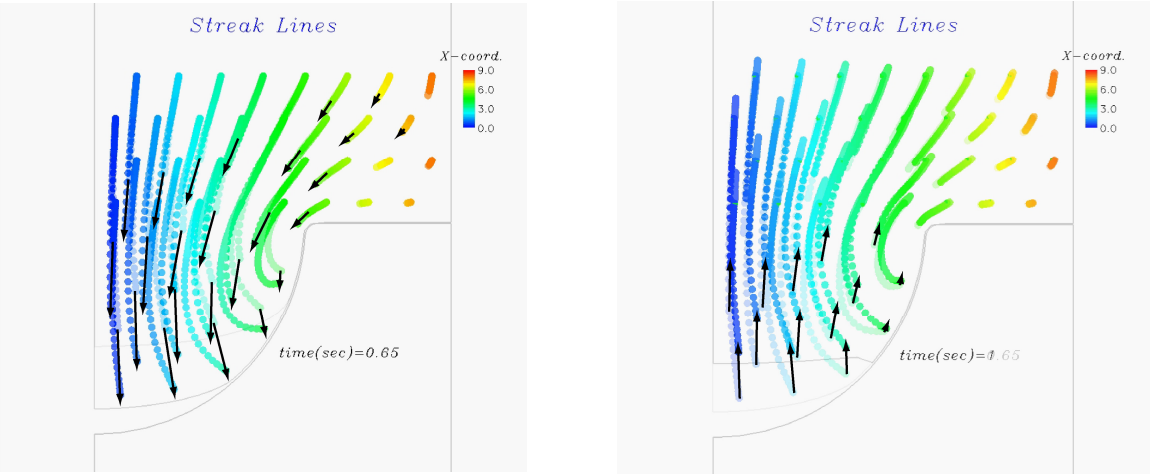


Fig.4.12 Simulated filling behavior at initial stamp temperature T_w 170, 175 and 180 ℃.



(a)During compression
(0.35 s → 0.65 s)

(b)After release of compression pressure
(0.65 s → 1.00 s)

Fig. 4.13 Filling behavior of molten polymer during compression (from 0.35 s to 0.65 s) and after release of compression pressure (from 0.65 s to 1.00 s) at stamp temperature T_w 175 ℃.

動していると理解できる．また，スタンパ平面部との接触界面近くの樹脂はほとんど流動せず，それより上部の樹脂が微細凹部に向けて斜めに流れ込んでいる様子がわかる．

0.65 s 以降の弾性回復の様子に着目すると，対称軸近傍の樹脂が大きく後退するのに対し，微細凹部壁面近傍の樹脂はほとんど動いておらず，粘着による拘束によって，充填された樹脂の縁部はほぼその場に固定される挙動が確認された．T_w が 180 ℃の場合，微細凹部全体に樹脂が充填された後は印加圧力が 0 MPa になった以降も，樹脂は流動していないことが確認された．

4.3.5 塗布による微細形状の転写モデルの妥当性の検証

3.3.3 項で示した，塗布による微細形状の転写モデルについて検証を行う．

(1) スタンパ温度が T_g 近傍の場合

解析を実施したスタンパ温度 T_w が 170 ℃の結果で，以下の傾向が確認された．

1)スタンパ温度が 175 ℃の結果に比べて加圧時の微細凹部への充填量が少ない．

2)圧力除荷後の弾性回復による先端形状の変化が小さい(平坦もしくはやや下に凸)．

3)最終的な転写形状の先端はほぼ平坦もしくはやや下に凸．

1)はスタンパ温度の影響で樹脂温度も低下して，変形抵抗が大きくなったためと解釈できる．同じ理由で，圧力除荷後も加圧時の充填形状からの変形が生じにくいため，2)，3)の傾向が確認されたと考えられる．これより，スタンパ温度をさらに低くして，T_g とした場合，上記 1)から 3)の傾向がより顕著になると考えられる．さらに，樹脂温度がほぼスタンパ温度まで低下するまでの時間が数十 ms オーダであることを考えると，圧力印加中にほぼ固化することで形状が固定されると考えて良いことがわかる．

(2) 圧力印加中に樹脂が完全充填されない場合

T_w が 175 ℃での結果により，転写モデルの妥当性を裏付けたと判断される．すなわち，樹脂の変形抵抗が比較的小さいため加圧中の充填が促進され，微細凹部の壁面に樹脂が接触して粘着が発現して拘束される．圧力除荷後は，接触部が拘束されたままで中央の自由表面部のみが弾性回復によって後退し，中央よりも縁部が深い中央が上に凸の特徴的な転写形状になったと解釈できる．また，充填された樹脂の中央が後退する原動力は弾性回復によるものと判断した．

(3)　圧力印加中に樹脂が完全充填された場合

T_wが 180 ℃での結果が転写モデルの妥当性を裏付けたといえる．すなわち，スタンパ温度が高いことで樹脂の変形抵抗が小さいため,加圧中に微細凹部全体に樹脂が充填される．これにより，微細凹部全体に樹脂が粘着して拘束力が発現し，圧力除荷後の弾性回復に抗して形状を保持した結果，完全転写の形状が得られる．

上記より，提案した微細形状の転写モデルは妥当と判断される．

4.4 他の工程で粘着が果たす役割への期待

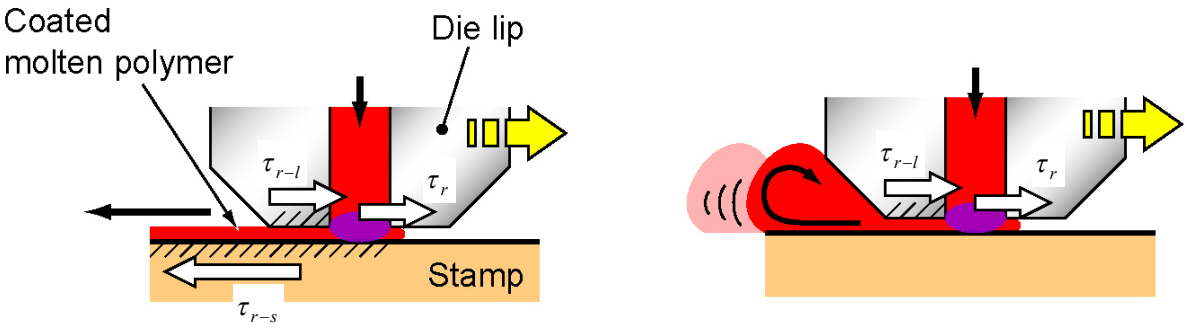
これまでに述べてきたように溶融樹脂とスタンパ凹部の壁面とが粘着するとすれば，同様に溶融樹脂は，スタンパ平面部，リップ先端および上金型表面とも粘着すると考えられる．これらから，粘着が微細形状転写以外の工程においても重要な役割を果たしていることが期待される．

(1)　スタンパ表面への樹脂の塗布

塗布が成立するには，**図 4.14(a)**のように塗布された樹脂とスタンパとの粘着力τ_{r-s}が，ダイリップと樹脂との粘着によってリップが樹脂を牽引しようとする力τ_{r-l}およびリップ下で樹脂を変形させる力τ_rに勝ることで成立すると考えられる．塗布された樹脂とスタンパとが粘着しない場合，溶融樹脂をリップから引き放す力が存在しないため，**図 4.14(b)**のようにスタンパ上に塗布できないと予測される．実成形では**図 4.14(a)**の形態で塗布できていることから，スタンパ表面への樹脂の塗布を成立させるために，粘着は重要な役割を果たしていると期待される．

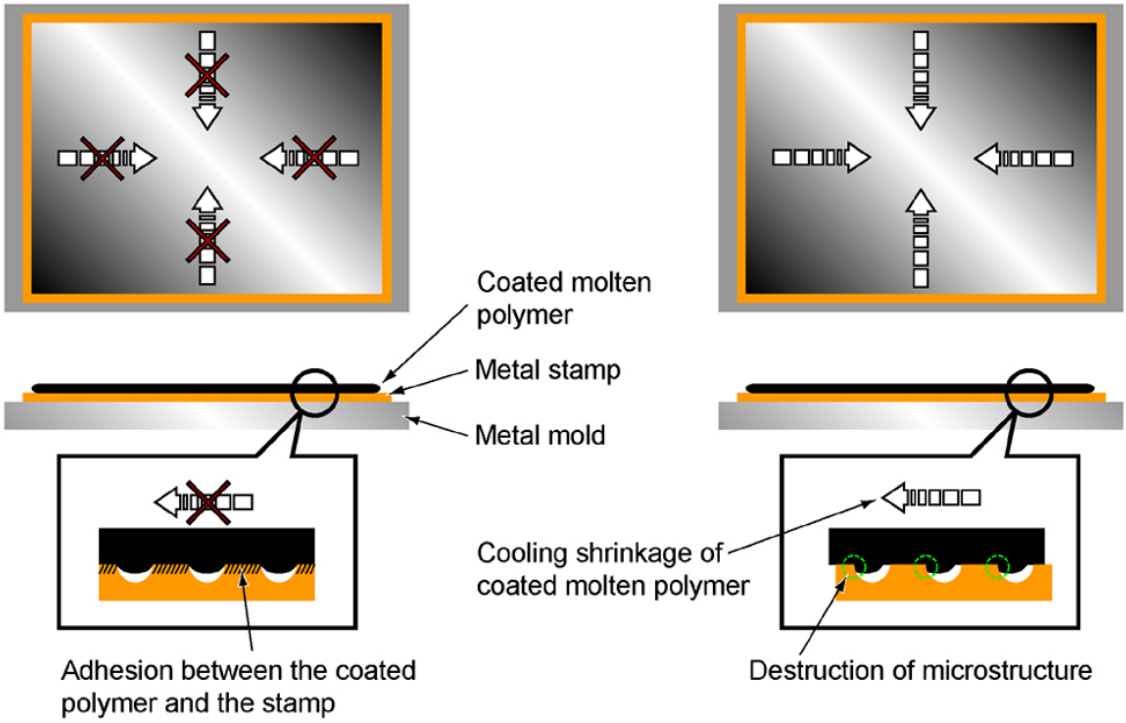
(2)　スタンパ表面への樹脂の面内固定・位置決め

塗布された樹脂がスタンパ全体に粘着するとすれば，樹脂は面内方向にも拘束されるはずである．先述した解析結果から，スタンパに接触した樹脂の温度は急激にほぼスタンパ温度まで低下することが確認されており，この間の冷却による体積収縮によって，樹脂は面方向に収縮しようとすると考えられる．これを**図 4.15** のように粘着力で拘束することで樹脂とスタンパとの面内の位置のずれを防止し，正確な転写を可能にしていると期待され



(a) With adhesion (b) Without adhesion

Fig. 4.14 Precision coating using adhesion between molten polymer and metal stamp.



(a) With adhesion (b) Without adhesion

Fig. 4.15 Precision transcription using adhesion between coated molten polymer and metal stamp.

る．さらに，平面方向の位置を拘束することで，塗布によって樹脂内部に応力が発生したとしても緩和し，塗布された樹脂がほぼ無応力の状態になると期待される．

(3)　成形品の離型

プレス工程中に上金型を樹脂に押付けている間に樹脂と上金型とを付着させることができれば，**図 4.16** のように成形品を選択的にスタンパからはく離させることが可能となる．これにより，転写形状をスタンパから垂直に抜くことができるが，逆に，成形品を上金型に付着させることができずスタンパ側に残った場合，後から精度良くはく離させることは困難である．一例として，**図 4.17(a)**は樹脂を上金型に付着させてスタンパからはく離させた場合，**図 4.17(b)**はスタンパに残った成形品をはく離させた場合の転写形状を示す．上金型に付着させて離型した微細形状の表面に傷はないが，後工程でスタンパからはく離した微細形状には，スタンパの角部との接触による傷が確認された．これより，樹脂と上金型とでの粘着による拘束力の発現が，成形品の精密離型の実現に役立つことが確認された．

上記より，粘着力は本成形法の様々な工程を成立させる本質的な役割を果たしていることが示された．

4.5 結言

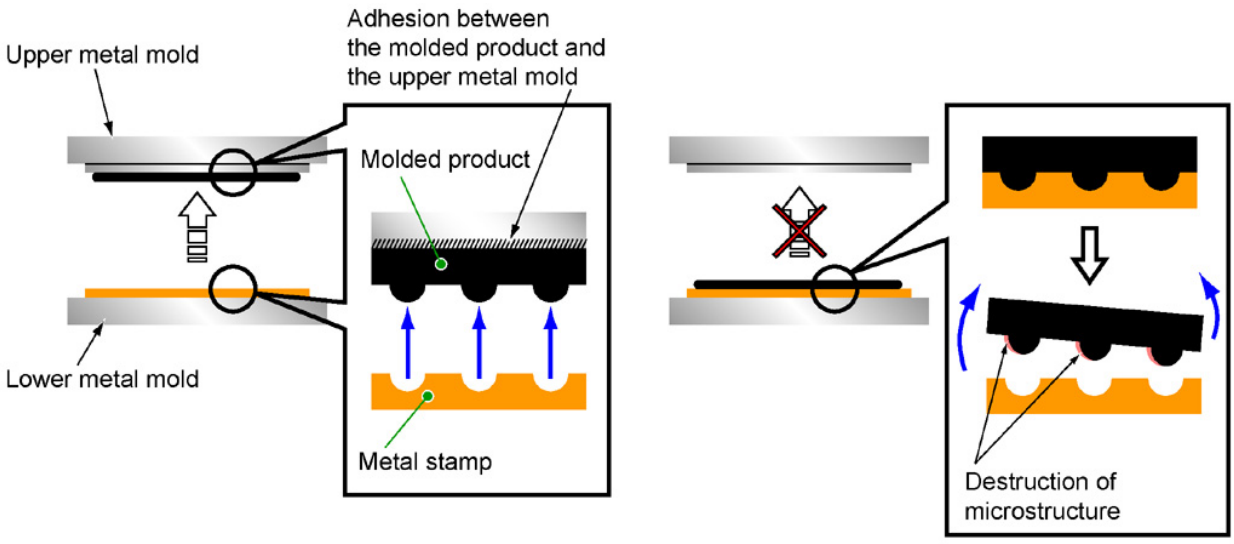
本章では，溶融樹脂がスタンパ表面に接触すると粘着による拘束力が発現し，微細パターンに充填された樹脂の形状を固定する役割を果たすという転写モデルの妥当性を検証するため，樹脂とスタンパとの粘着を考慮した非定常伝熱・粘弾性シミュレーションを行った．この結果，主要な結論として以下を得た．

1)シミュレーションで得た転写形状は，実験結果と良く一致した．

2)圧力印加中に微細凹部に充填された樹脂は，圧力除荷後に主に弾性回復によって後退し，これよりも強い粘着力でスタンパの壁面に樹脂が拘束されることが，転写形状の形成に強く影響する．

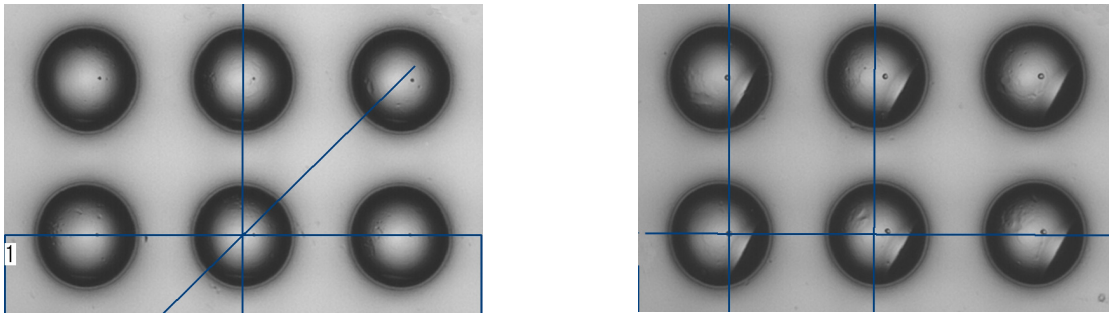
2)樹脂上面への印加圧力を除荷した直後は，微細凹部に充填された樹脂のスタンパとの接触界面近傍に約 0.2 MPa の引張応力が発生した．この引張応力は，弾性回復力でスタンパとはく離しようとする樹脂を粘着力によってその場に留めることで発生する．

4)室温まで冷却して得た実験サンプルの微細形状と，室温まで冷却していない解析で得た



(a) With adhesion (b) Without adhesion

Fig. 4.16 Precision demolding using adhesion between coated molten polymer and upper metal mold.



(a) With adhesion (b) Without adhesion

Fig. 4.17 Comparison of fabricated microstructure on surface of molded product.

微細形状とがよく一致したことから，スタンパ温度から室温まで冷却する間の樹脂の冷却収縮は，微細形状の形成にはほとんど寄与しないと判断された．

5)弾性回復しようとする樹脂を粘着力が引きとめて形成された転写形状が，実験で得た転写形状と酷似したことから，粘着による拘束力の発現が微細パターンに充填された樹脂の形状を固定するという転写モデルは妥当である．

6)粘着によって充填形状を保持している間に，樹脂内部に生じた内部応力が緩和する現象が確認された．これより，粘着による樹脂の固定は，弾性回復しようとする樹脂を力で固定するだけでなく，拘束している間に樹脂内部での応力緩和が進行することで，形状の保持と内部応力の低減とを両立していると期待された．

7)粘着は溶融樹脂とスタンパまたは金型表面とが接触する塗布工程，プレス加圧工程および離型工程でも発現すると推察される．これらより，粘着効果は溶融樹脂塗布成形法の成立に本質的な役割を果たしている可能性が示唆された．

第 5 章

粘着力発現の実験的検証

5. 粘着力発現の実験的検証

5.1 緒言

前章での樹脂とスタンパとの粘着による拘束力の発現を考慮した数値解析では，微細凹部に充填された樹脂に押込み圧力が作用しなくなることで弾性回復力が生じ，スタンパ壁面近傍の樹脂の内部には約 0.2 MPa の引張応力が発生した．解析では，いったんスタンパ壁面に接触した樹脂は，はく離も滑りも生じないとして粘着の発現をモデル化したため，0.2 MPa の応力値は弾性回復力に打ち勝って樹脂をスタンパ壁面に拘束し，充填形状を保持するのに必要な応力と解釈できる．また，スタンパへの溶融樹脂の塗布，塗布した樹脂のスタンパに対する面方向への拘束および樹脂を上金型表面に付着させての成形品はく離なども，樹脂とスタンパまたは金型との粘着によって成立している可能性が示唆された．しかし，実現象として，溶融樹脂とスタンパまたは金型との間に，必要とされるだけの粘着による拘束力が発現し得るのかが明確になっていない．

そこで本章では，可能な限り実験および解析に近い条件下での粘着による拘束力発現の確認および定量的な把握を目的として,PC とニッケル電鋳製の鏡面板との間に発現する引張およびせん断方向の粘着力の実測を行った．さらに，前章で示したように，粘着が溶融樹脂塗布成形法を成立させるために本質的な役割を果たし得るのかの検証を試みた．

5.2 試験方法および装置

5.2.1 試験装置の構成

試験装置の構成を**図 5.1** に示す．試料を被粘着面に押付けた後，それをはく離させる力を測定できる Texture Analyzer(TA.XT2i，Stable Micro Systems, Ltd)をベースとして用いた．プローブを保持するアーム内に設置されたロードセルによって，被粘着面に対するプローブの押付力と引張力，各々の印加時間およびプローブの位置を専用のソフトウェアおよびコントローラによって制御・検出することができる．さらに本試験では，先端に円盤状の樹脂を取り付けるプローブと，樹脂を接触させるニッケル電鋳製の鏡面板を搭載するスタンドをヒータで加熱し，樹脂および鏡面板の各々を独立して所望の温度に調節できるようにした．温度の検出には，温度場のじょう乱を可能な限り小さくするために，素線の直径が 0.1 mm の熱電対(ST-56K-CA，理化工業(株))を用い，樹脂および鏡面板のごく近傍に設

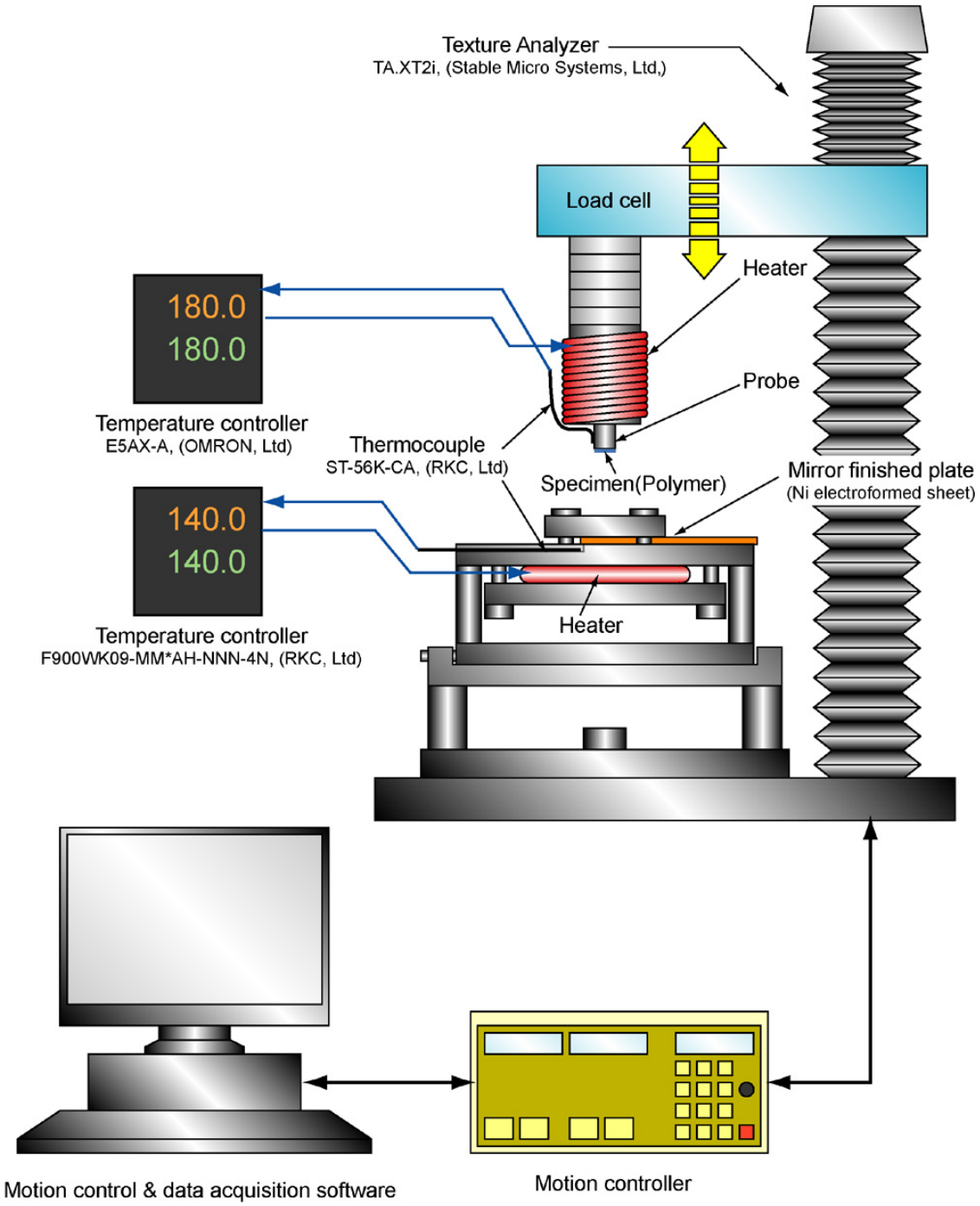


Fig. 5.1 Schematic representation of an experimental setup.

置した．プローブおよびスタンドの温度調節は，温度調節器(プローブ側：E5AX-A，オムロン(株)，鏡面板側：F900WK09-MM*AH-NNN-4N，理化工業(株))によって，プローブに設置したコイル状ヒータおよび鏡面板に設置したプレート状ヒータへの通電量を調整することで行った．

図 5.2 に，垂直方向の粘着力の測定に用いたプローブおよび鏡面板を搭載するスタンドの構成を示す．プローブおよび鏡面板を搭載するスタンドの材質は一般構造用圧延鋼材 SS400 とした．プローブ先端の直径は 5 mm とし，先端に直径 5 mm，厚み 0.25 mm の樹脂を融着させて取り付ける構造とした．樹脂が接触するニッケル電鋳鏡面板の厚みは 0.3 mm で，ネジ止め可能なブロックでスタンドに押付けて固定した．

図 5.3 は，せん断方向の粘着力の測定に用いたプローブおよびスタンドの構成を示す．プローブおよびスタンドは**図 5.2** に示したものを用いているが，スタンドをスライドガイド(ベアリング)で保持してプローブに対して前後動可能とし，プローブに取り付けられた樹脂に鏡面板を接触させる構造とした．

5.2.2 試験方法

(1) 引張方向の粘着力測定方法

図 5.4 に引張方向の粘着力を測定するための手順を示す．プローブおよび鏡面板を所望の温度に昇温した後，プローブの先端に樹脂を融着させて装着し，プローブを押付開始位置まで移動させた後にプローブの動作制御プログラムを起動した．制御プログラムによって，プローブが所定の速度で下降し，あらかじめ設定された押付力を検出すると所定時間だけその押付力を維持して樹脂を鏡面板に押付ける．この後，あらかじめ設定された速度でプローブを上昇させながら樹脂を鏡面板からはく離させるのに必要な力を測定した．このはく離力を樹脂と鏡面板との間に発現した粘着力と解釈した．

(2) せん断方向の粘着力測定方法

図 5.5 にせん断方向の粘着力を測定するための手順を示す．プローブおよび鏡面板を昇温した後，プローブの先端に樹脂を融着させ，プローブの位置を測定開始位置まで移動させる．この後，鏡面板を搭載したスタンドを移動させて所定の力で鏡面板をプローブに取り付けられた樹脂に押付け，一定時間経過した後，押付力を除荷してからプローブの動作制御プログラムを起動した．この後，あらかじめ設定した速度でプローブを上昇させ，せ

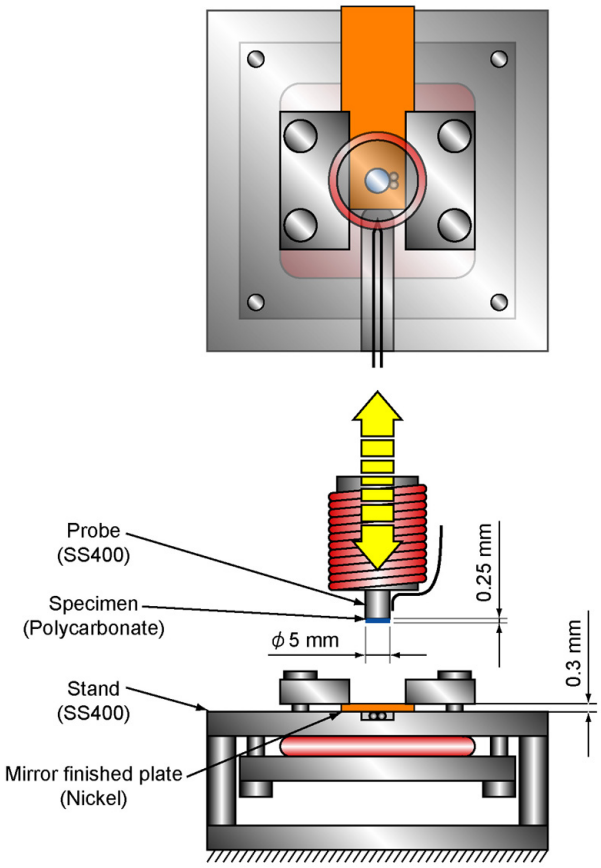


Fig. 5.2 Schematic illustration of an experimental setup for the tensile adhesion test.

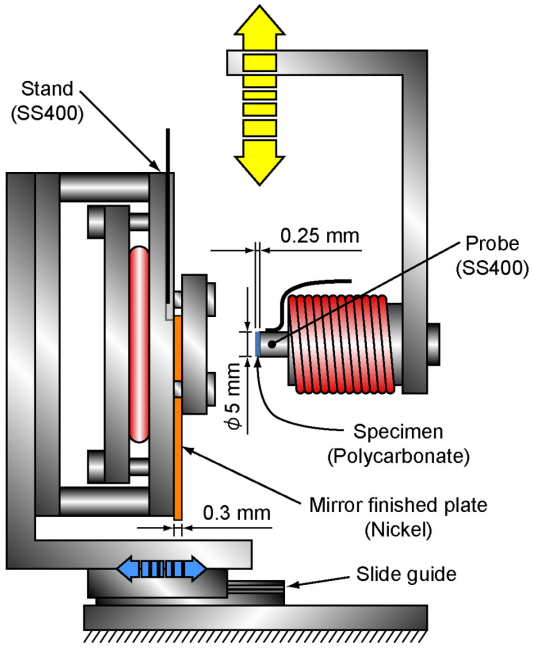


Fig. 5.3 Schematic illustration of an experimental setup for the shear adhesion test.

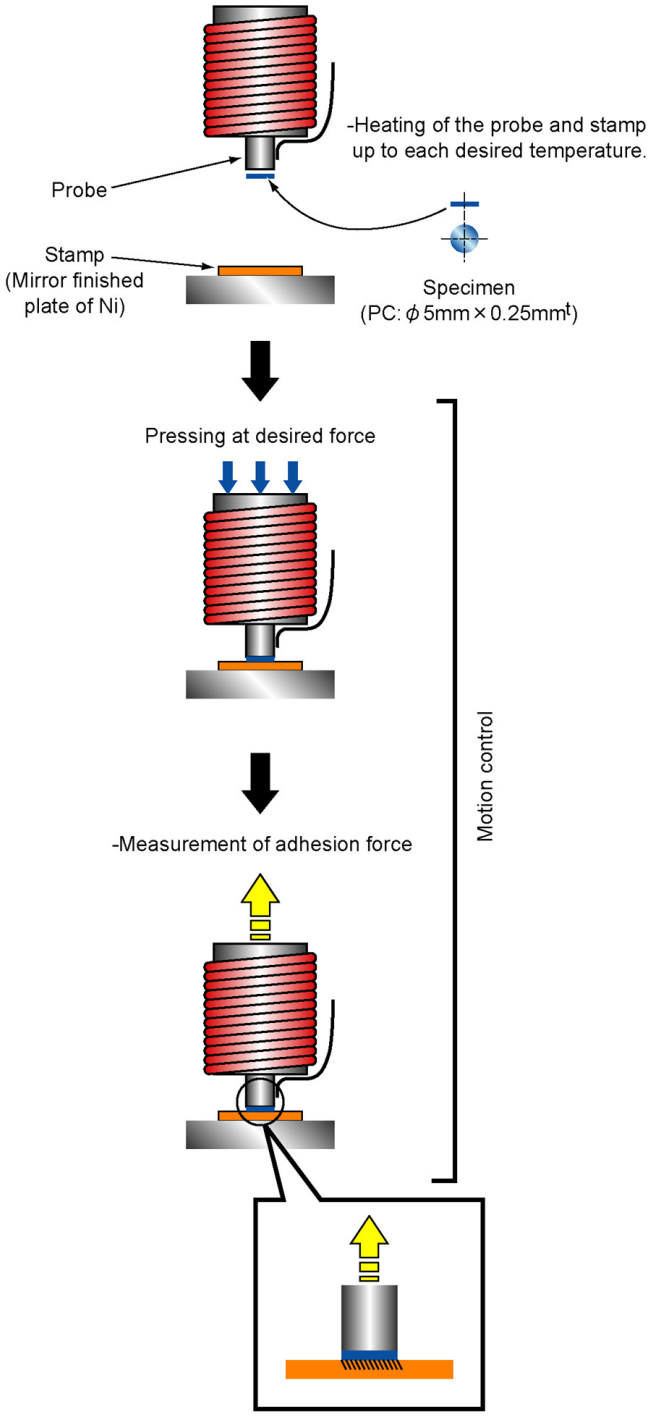


Fig. 5.4 Experimental procedure for the tensile adhesion test.

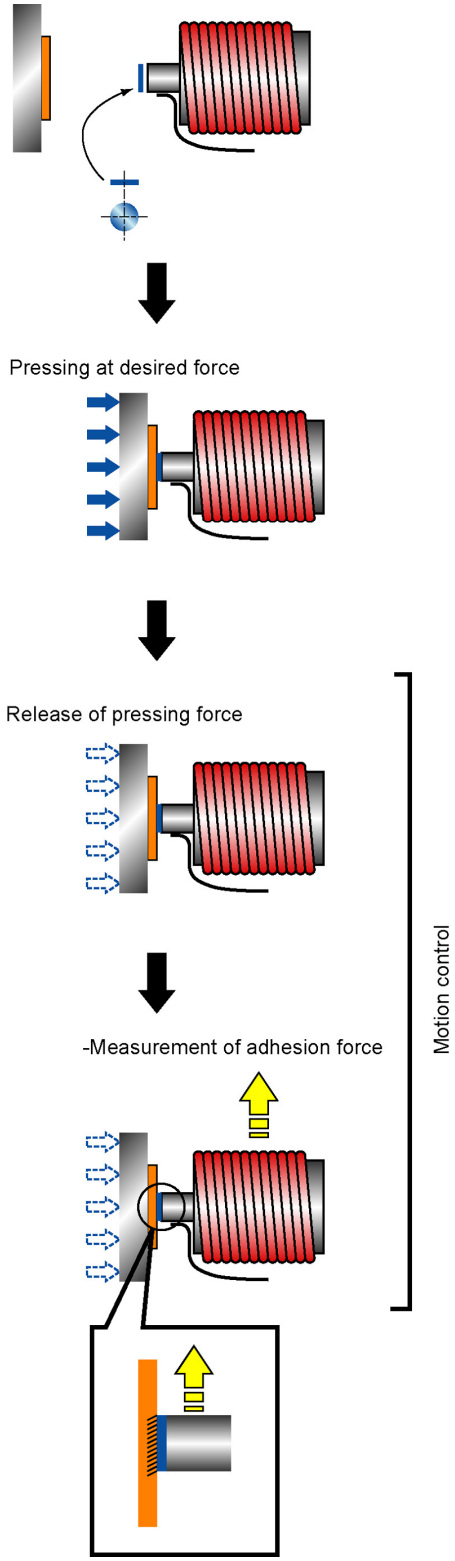


Fig. 5.5 Experimental procedure for the shear adhesion test.

ん断方向に樹脂と鏡面板とをはく離させることで粘着力を測定した．

5.2.3 試験条件

試験片としての樹脂は 3 章の微細転写実験および 4 章の数値解析に用いた PC(TARFLON IV1900R，T_g=145 ℃，MVR=19 cm^3/10min (ISO1133，300 ℃，11.77N)，出光興産(株))を用いた．厚み 0.25 mm の板をポンチで直径 5 mm の円盤状に打ち抜き，雰囲気温度 120 ℃のオーブン内で 5 時間以上乾燥させたものを試験に用いた．

プローブに比べて，先端に装着される樹脂の熱容量は十分小さいため，樹脂の温度は短時間でプローブの温度に落ち着くと考えられる．また，鏡面板に比べて接触した樹脂の熱浸透率が小さいため，接触界面近傍の樹脂の温度はごく短時間でほぼ鏡面板の温度まで低下すると推察される．よって，プローブおよび鏡面板の温度条件の組み合わせにより，塗布工程，プレス加圧工程および離型工程での樹脂とスタンパとの接触条件に近い状態を再現できると考えられる．

試験条件を**表 5.1** に示す．

試験 No.1 では，粘着力の押付力への依存性を調べるために，はく離開始前に樹脂を鏡面板に押付ける力を 0.5 N，2.5 N および 5.0 N に変えて粘着力を測定した．プローブ先端の直径が 5 mm であるため，上記の押付力を圧力に換算すると各々0.03 MPa，0.13 MPa および 0.25 MPa となる．試験は引張方向で行い，プローブの温度は 280 ℃，鏡面板(スタンド板部)の温度は 150 ℃とした．

試験 No.2 では，粘着力の押付時間への依存性を調べるために，はく離開始前に樹脂を鏡面板に押付ける時間を 2 s，4 s，10 s および 20 s に変えて粘着力を測定した．試験は引張方向で行った．はく離前の樹脂の押付力は 2.5 N(0.13 MPa)，プローブの温度は 280 ℃および鏡面板の温度は 150 ℃とした．

試験 No.3 では，引張方向の粘着力の温度依存性を調べるために，鏡面板の温度を 120 ℃～190 ℃に変えて各温度での粘着力を測定した．はく離前に樹脂を鏡面板に押付ける力は 2.5 N(0.13 MPa)，押付時間は 20 s およびプローブの温度は 280 ℃とした．

試験 No.4 および No.5 では，同条件でプローブの温度を 210 ℃および 180 ℃に変えて粘着力を測定し，樹脂の温度が粘着力におよぼす影響を調べた．

試験 No.6 では，せん断方向の粘着力の温度依存性を調べるために，鏡面板の温度を 130 ℃～280 ℃に変えて粘着力を測定した．樹脂の押付力は 2.5 N(0.13 MPa)，押付時間は

Table 5.1 Experimental condition

No.	Descending speed mm/s	Ascending speed mm/s	Force / Pressure N / MPa	Pressing time s	Probe Temp. ℃	Substrate temp. ℃
1	1	0.1	0.5 / 0.03 2.5 / 0.13 5.0 / 0.25	2	280	150
2	1	0.1	2.5 / 0.13	4, 10, 20	280	150
3	1	0.1	2.5 / 0.13	20	280	120 - 190
4	1	0.1	2.5 / 0.13	20	210	120 - 190
5	1	0.1	2.5 / 0.13	20	180	130 - 180
6	(0.1)	0.1	2.5 / 0.13	20	180	130 - 180

20 s およびプローブの温度は 180 ℃とした.

5.3 試験結果および考察

5.3.1 引張方向の粘着力

(1) 押付力への依存性

図 5.6 に粘着力の押付力に対する依存性を示す．はく離開始前に樹脂を鏡面板に押付ける力を 0.5 N(0.03 MPa)，2.5 N(0.13 MPa)および 5.0 N(0.25 MPa)とし，押付力の保持時間は 2 s，プローブの温度は 280 ℃および鏡面板の温度は 150 ℃とした.

押付力を大きくするほど粘着力は大きくなるが，飽和する傾向が確認された．これは，**図 5.7** のように，押付力を大きくすることで鏡面板に対する樹脂の接触面積が拡大し，ほぼ全域にまで拡大することで,発現する粘着力が飽和する傾向を示したものと推察される．樹脂試験片をプローブ先端に融着させた時点で変形しているのを目視で確認しており，良好な接触状態を実現するには比較的大きな変形が必要であることに加えて，鏡面板の温度が PC のガラス転移温度である 145 ℃に近いため，小さな押付力では加圧時間内に樹脂全面が鏡面板表面に接触せず，発現する粘着力が小さくなったと考えられる.

ただし，微細転写で問題となる微小な寸法領域では，全面が接触するために必要な変形量も微小になるため，小さな押付力でも安定した(飽和した)粘着力が発現するものと推察される.

なお，プローブ温度 280 ℃で 5.0 N の押付力を印加すると樹脂が大きく潰れてプローブ先端の縁部にはみ出した．樹脂とスタンパとの接触面積が広くなることによる測定精度の低下が懸念されたため，以降の試験は 2.5 N の押付力で行った.

(2) 押付時間への依存性

図 5.8 に粘着力の押付時間に対する依存性を示す．はく離開始前に樹脂を鏡面板に押付ける時間を 2 s，4 s，10 s および 20 s に変えて試験を行った．はく離前の樹脂の押付力は 2.5 N(0.13 MPa)，プローブの温度は 280 ℃および鏡面板の温度は 150 ℃とした.

押付時間を長くするほど粘着力は大きくなるが，10 s を超えるとほぼ飽和していることが分かる．この理由は，押付力の場合と同じく鏡面板に対する樹脂の接触面積の大小によるもので，10 s 程度で樹脂全面が鏡面板に接触した結果，それ以上押付時間を長くしても

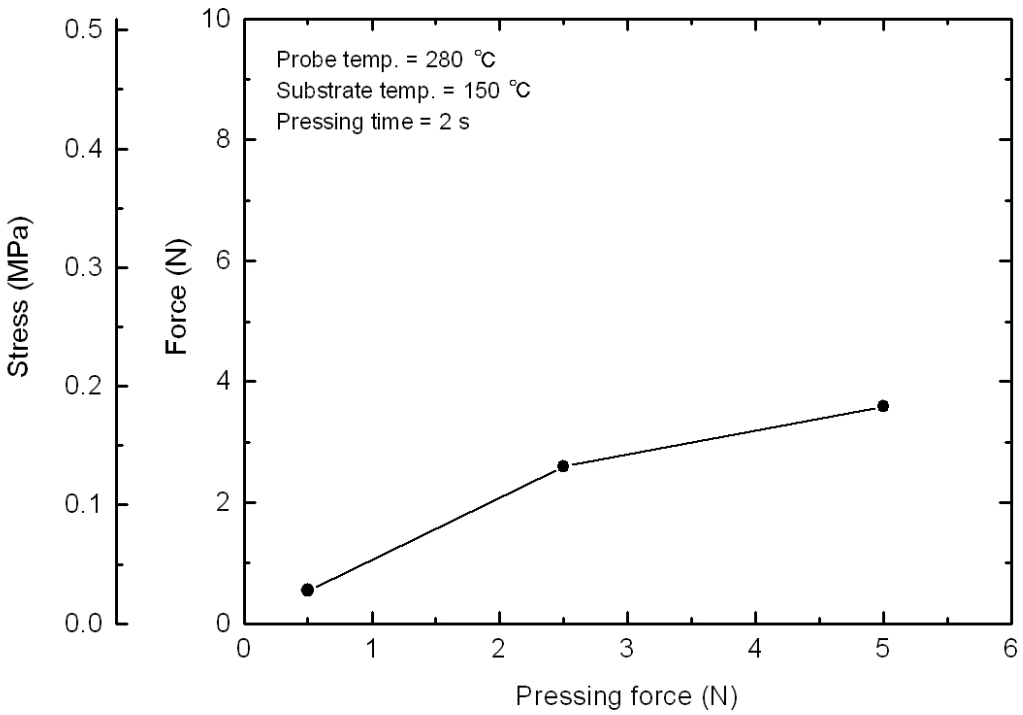


Fig.5.6 The change of the tensile adhesive strength with pressing force.

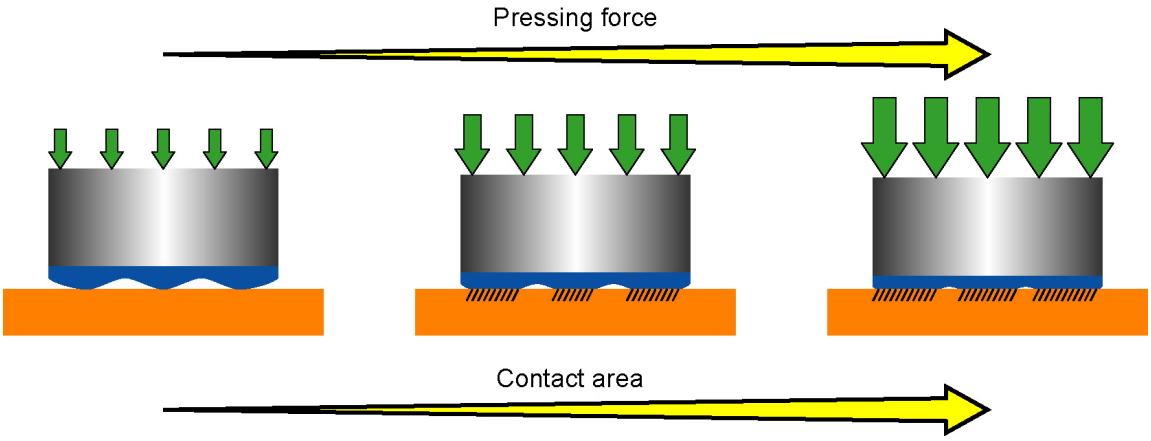


Fig.5.7 Enlargement of the contact area owing to increase of the pressing force.

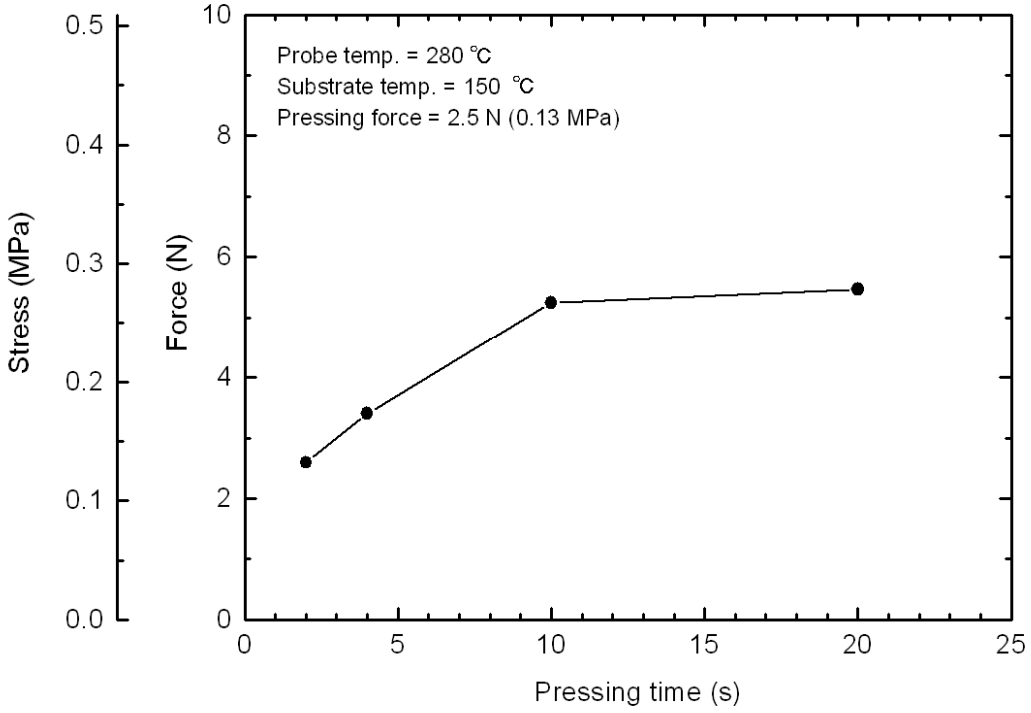


Fig.5.8 The change of the tensile adhesive strength with pressing time.

発現する粘着力にほとんど差が生じなかったと推察される．

また，押付力での議論と同様に，粘着の対象となる面積が微小なオーダになると，全面が接触するために必要な変形量も小さくなるため，短い時間で安定した(飽和した)粘着力が発現するものと推察される．**図 5.9** は，表面が平滑な粘着剤と粗面の粘着剤とで，接触時間を変えて粘着力を測定した結果である[5-1]．平滑面の粘着剤では発現する粘着力が飽和する傾向を示しているが，粗面の粘着剤では飽和する傾向が見られない．しかし，長い時間観察を続ければ粗面の場合も粘着力が飽和すると述べられている．すなわち，平滑面では 0.1 min よりも短い時間スケールで見られたほぼ比例的に粘着力が強くなる現象が，粗面の場合には 100 min よりも長い時間スケールで発現することを示している．このことからも，変形が微小なオーダになると，ごく短時間で粘着力が発現すると考えられる．

以降の試験は直径 5 mm の試験片を用い，押付時間は 20 s を基準条件とした．

(3) 温度依存性

粘着力の温度依存性を明らかにするために，溶融樹脂が接触する鏡面板の温度を 110 ℃から 190 ℃の範囲で変化させて試験を行った．また，鏡面板に接触する溶融樹脂の温度が粘着力に及ぼす影響も検証するため，プローブの温度を 180 ℃，210 ℃および 280 ℃に変えて粘着力を測定した．はく離前に樹脂を鏡面板に押付ける力は 2.5 N(0.13 MPa)，押付時間は 20 s とした．結果を**図 5.10** に示す．

粘着力の温度依存性に着目すると，プローブの温度によらず，接触面の温度が高くなると共に粘着力が徐々に強くなるが，ある温度を超えると粘着力が低下し始める傾向が確認された．**図 5.11** は秦野らが行った粘弾性を有するポリ酢酸ビニル(PVAc)(T_g=50 ℃)と研磨されたアルミニウム板との接着強さの温度依存性の測定結果である[5-2]．高温域ではポリマーの変形によって外力に対する抵抗力があまり発現しないため粘着強さが低く，温度の低下と共にポリマーの抵抗力が増大するために粘着強さは強くなるが，さらに温度が低下すると抵抗力はさらに強くなるが応力集中が起こり，脆性破壊あるいは界面破壊が生ずるために接着強さが低下するとの考察が加えられており[5-3]，**図 5.10** も同様な解釈ができる．

また，試験に用いた PC のガラス転移温度である 145 ℃あたりを境にして，それよりも低温側ではプローブ温度，すなわち鏡面板に押付けられる溶融樹脂の温度が高いほど強い粘着力が発現したが，ガラス転移温度よりも高温側では関係が逆転し，プローブの温度が低いほど強い粘着力が発現する傾向を示した．

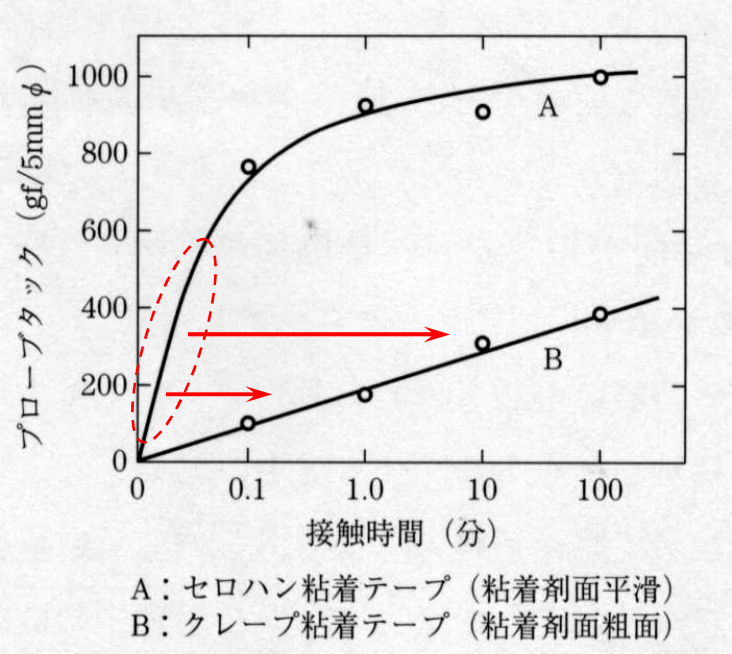


Fig.5.9 The comparison of time dependence of adhesion between the adhesive "A" having rough surface and the adhesive "B" having smooth surface.

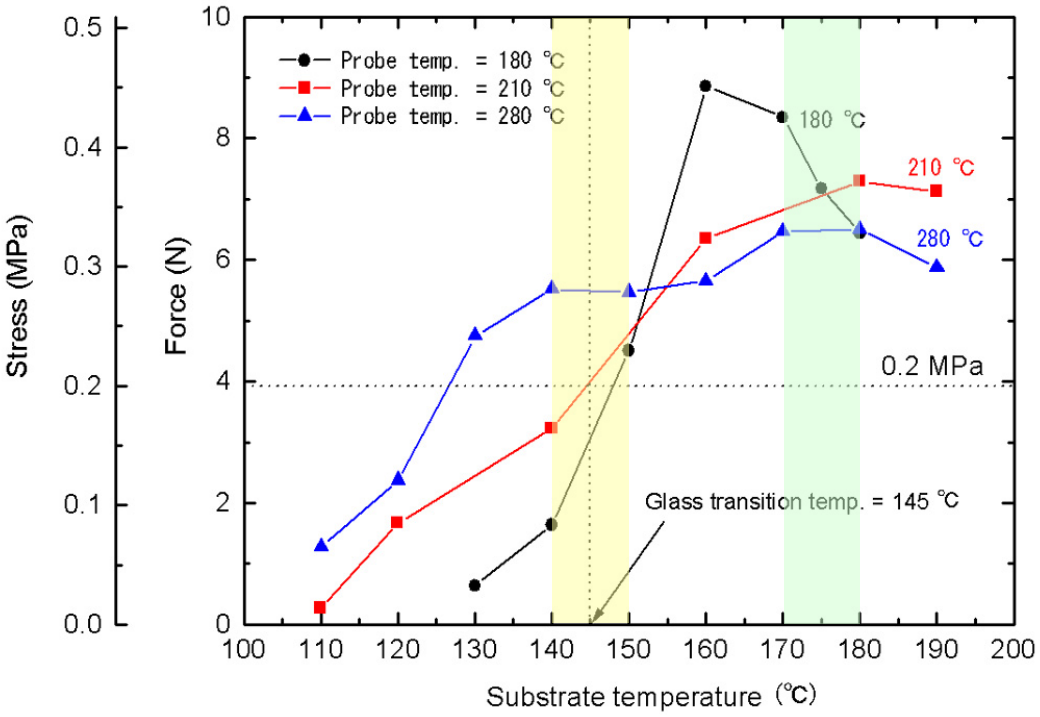


Fig. 5.10 The change of the tensile adhesive strength with temperature.

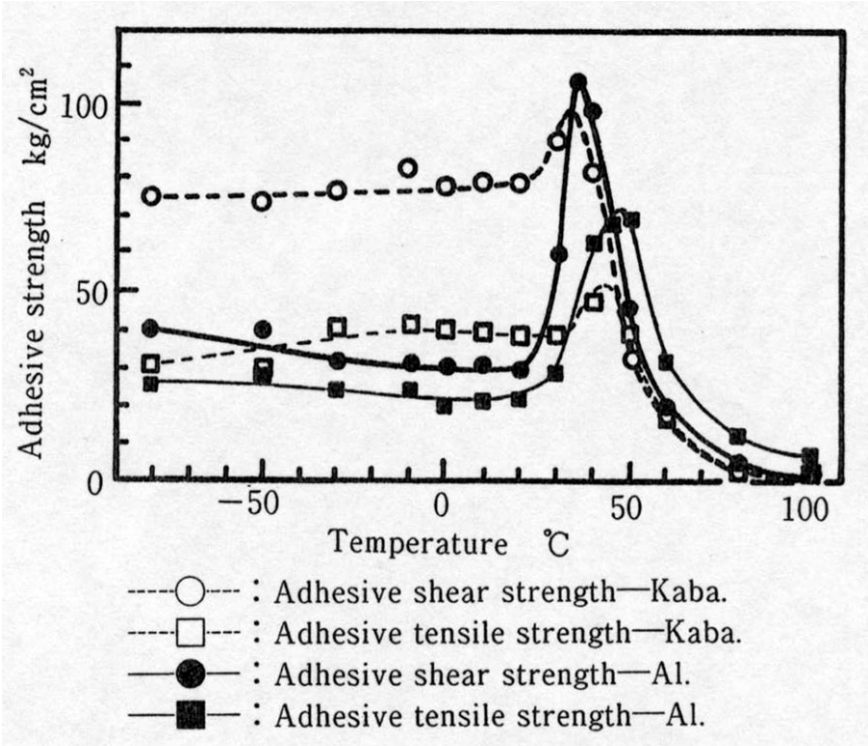


Fig.5.11 Temperature dependence of the adhesive strength between polyvinyl acetate and an aluminum board (● : shear, ■ : tensile).

鏡面板がガラス転移温度よりも低温の領域では，樹脂が容易に変形する高いプローブ温度の方が，同じ押付力および押付時間の下での樹脂と鏡面板との接触面積が広くなる．さらに，樹脂が鏡面板に接触すると，少なくとも鏡面板との接触界面近傍の樹脂の温度は低下して剛性が高くなるため，接触時の平面形状が保持される．これより，発現する粘着力は，樹脂を鏡面板に押付けるときの接触面積の大小が支配すると推察され，プローブ温度が高いほど大きな粘着力が発現したのはこのためと思われる．

鏡面板が樹脂のガラス転移温度よりも高温の領域では，樹脂と鏡面板との接触面でも樹脂の流動性が確保されるため，押付時にはプローブ温度によらずある程度の接触面積が確保される．しかし，接触面の形状を支える樹脂の剛性が低いと，はく離時の接触面の変形が顕著となるため，発現する粘着力ははく離時の樹脂の剛性に支配される．同じ鏡面板温度の下では，プローブ温度が低いほど大きな粘着力が発現したのはこのためと思われる．

5.3.2 せん断方向の粘着力

せん断方向での粘着力の温度依存性を明らかにするために，溶融樹脂が接触する鏡面板の温度を 130 ℃から 180 ℃の範囲で変化させて試験を行った．また，鏡面板に接触する溶融樹脂の温度が粘着力に及ぼす影響も検証するため，プローブの温度を 180 ℃および 280 ℃の 2 水準で粘着力を測定した．はく離前に鏡面板をプローブの樹脂に押付ける力は 2.5 N(0.13 MPa)，押付時間は 20 s とした．結果を**図 5.12** に示す．

プローブ温度が 180 ℃の場合，明確な温度依存性が確認された．傾向は引張方向の結果と類似しており，鏡面板の温度が高くなるにしたがって粘着力が強くなるが，155 ℃を超えたあたりから粘着力が低下した．これは，引張方向の解釈と同様に，押付時に確保される樹脂と鏡面板との接触面積の大小と，接触面の平面形状を保持する樹脂の剛性とが影響していると推察される．**図 5.13** は，プローブ温度 180 ℃で粘着力を測定した際の実波形を示す．横軸はプローブを移動させ始めてからの経過時間，縦軸が試験装置のロードセルで検出された力を示す．140 ℃の場合，1 s を過ぎたあたりで急激に検出力が小さくなった．これは樹脂が鏡面板からはく離した瞬間である．一方，175 ℃の場合，時間とともに力が大きくなるが，明確なはく離挙動が確認されず，3.5 s を過ぎたあたりから徐々に力が小さくなっている．このことからも，高温域では樹脂が変形しながら徐々にはく離しているものと推察される．

プローブ温度が 280 ℃の場合，試験後の樹脂は鏡面板側に付着していた．これより，試

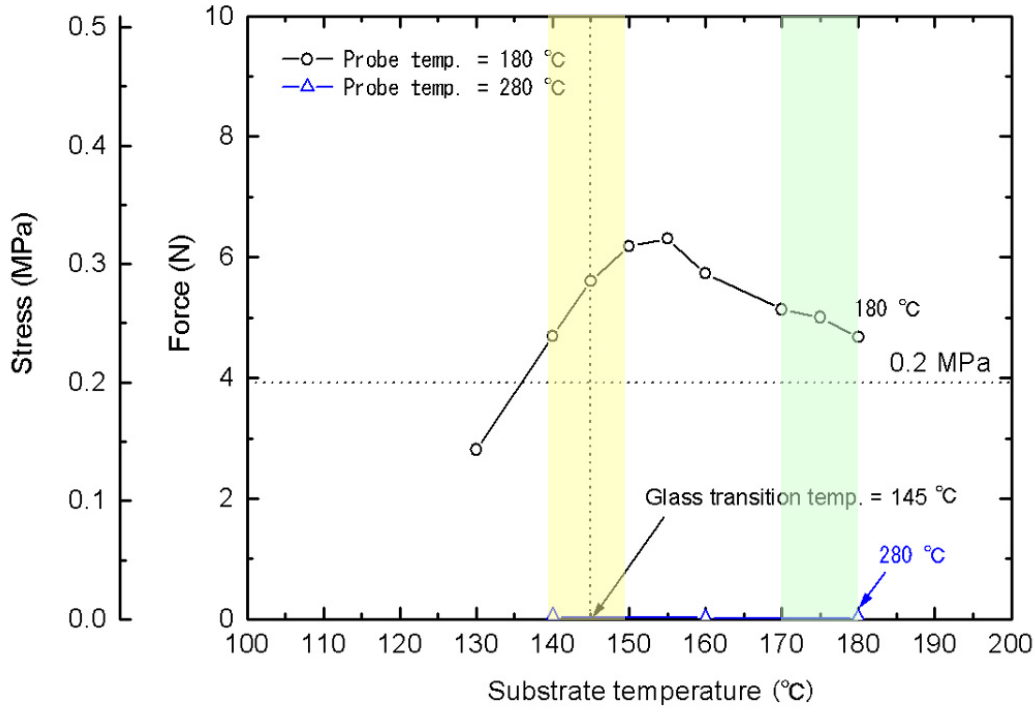


Fig.5.12 The change of the shear adhesive strength with temperature.

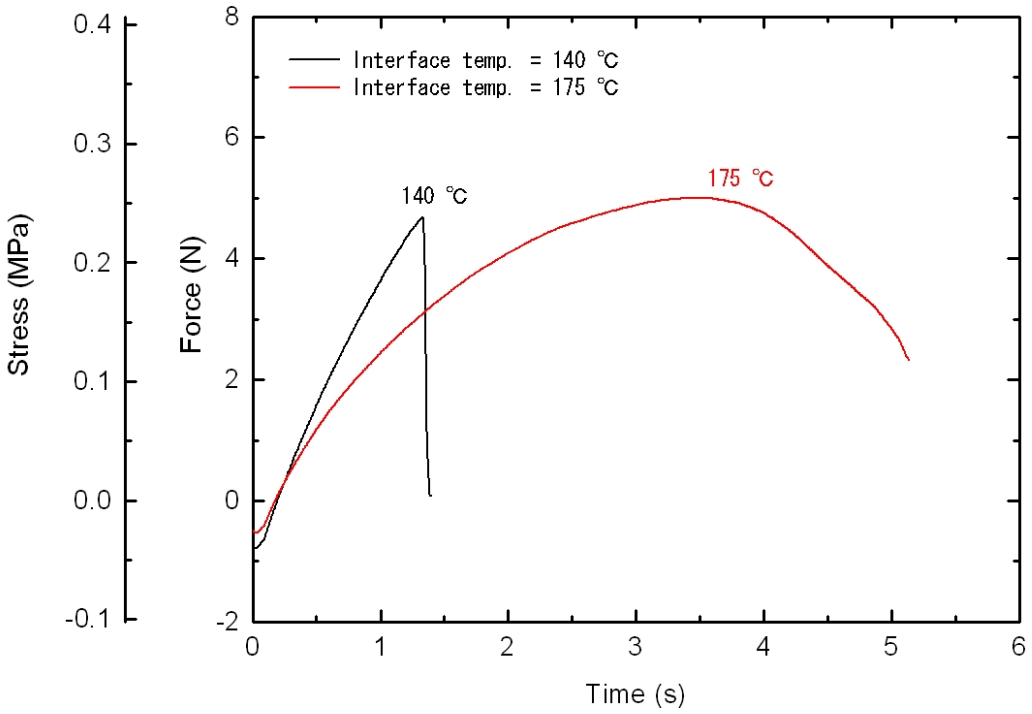


Fig. 5.13 Experimental results of the shear adhesion test.

験中に検出された力は 280 ℃のプローブ先端と樹脂との間に発現した粘着力と解釈できる．結果は，鏡面板の温度が 140 ℃，160 ℃および 180 ℃の各々で，粘着力は 0.003 MPa，0.001 MPa および 0.001 MPa であり，粘着力はほとんど発現しなかった．

5.4 本成形法の成立に粘着力が果たす役割の検証

5.4.1 塗布による微細形状転写

3 章で行った塗布による転写実験では，ダイリップから吐出された 280 ℃の溶融樹脂がスタンパ表面に供給される．しかし，**図 4.8** および**図 4.9** に示した微細凹部近傍の樹脂温度変化の結果から，溶融樹脂の温度は 0.05s 程度でほぼスタンパの温度レベルまで低下するのに対して，樹脂に対して吐出圧力が作用する時間は 0.65 s であるため，発現する粘着力の大きさはほぼスタンパ温度になった溶融樹脂がスタンパ凹部の表面に押付けられることで決まると考えられる．

そこで，**図 5.10** に示した垂直方向の粘着力の測定結果に着目すると，鏡面板に接触する樹脂の温度を決めるプローブ温度が 180 ℃で，数値解析を行ったスタンパ温度である 170 ℃から 180 ℃で発現した粘着力は 0.33 MPa から 0.43 MPa 程度である．解析では，樹脂の弾性回復を拘束することで樹脂内部に発生した応力は約 0.2 MPa であったため，これよりも大きな粘着力が発現したことになる．同様に，**図 5.11** に示したせん断方向の粘着力の測定結果に着目すると，スタンパ温度が 170 から 180 ℃の範囲で 0.24 MPa から 0.26 MPa 程度の粘着力が発現しており，これも解析で確認された約 0.2 MPa よりも同等以上の値である．さらに，対象とする大きさがミクロンオーダと小さく，さらに塗布時に樹脂に作用した圧力は約 1 MPa であり，本章の試験で印加した 0.13 MPa よりも大きいことを考慮すると，さらに強い粘着力が発現する可能性が高い．これより，実際の現象でも弾性回復しようとする樹脂を拘束するだけの粘着力が発現し，この粘着力が微細転写形状の固定に寄与していると判断した．

5.4.2 スタンパ表面への樹脂の精密塗布

スタンパ表面への溶融樹脂の塗布は，**図 4.14(a)**に示したように塗布された樹脂とスタンパ表面との粘着力が，ダイリップと樹脂との粘着によってリップが樹脂を牽引しようとする力およびリップ下で樹脂を変形させる力に勝ることで成立すると考えられる．そこで 3

章で示した塗布条件を例に，スタンパ表面への樹脂の精密塗布が成立し得るのかの試算を行った．塗布条件は，ダイリップの温度を 280 ℃，スタンパの温度を 170 ℃，塗布速度を 10 mm/s および塗布厚みを 250 μm とした．

まず，塗布された樹脂とスタンパ表面との間に発現する粘着力は，170 ℃に維持されたスタンパ表面と溶融樹脂とのせん断方向の粘着力と見なすことができる．これは，**図 5.11** の鏡面板の温度 170 ℃の値が参照され，0.26 MPa である．

また，ダイリップが塗布した溶融樹脂を牽引しようとする力は，280 ℃に維持されたリップ表面と溶融樹脂とのせん断方向の粘着力に相当する．これは，**図 5.11** のプローブ温度が 280 ℃の結果を参照でき，0.001 から 0.003 MPa である．

次に，リップ下で樹脂を変形させる力として，リップ先端とスタンパ表面との隙間から溶融樹脂を塗布速度で引き出すためのせん断力を仮定する．塗布が成立するには，先に示した条件である塗布厚み 0.25 mm の下で，10 mm/s の塗布速度を満足する必要がある．ここで，樹脂の流れ場を**図 5.14** のように仮定する．厚み方向のせん断速度は一定とし，リップ先端とスタンパ表面との間に挟まれた樹脂の温度分布は平板間の熱伝導と見なし，上面がリップ温度(280 ℃)，下面がスタンパ温度(170 ℃)の直線状と仮定した．これより，せん断応力 τ は，厚み方向の位置 y における粘度 $\eta(y)$ およびせん断速度から**式(5.1)**で表される．

$$\tau = \eta(y) \cdot \frac{\partial u}{\partial y} = Const \tag{5.1}$$

本来，粘度 η にはせん断速度および温度に対する依存性があるが，これを**図 5.14** のように厚み方向に分割した各層の位置 y での関数に置き換えた．スタンパ表面での速度 u_{wall} は**式(5.2)**で示されるため，u_{wall} が塗布速度 10 mm/s となるせん断応力 τ_a がリップ下で樹脂を変形させるために必要な力と解釈できる．

$$u_{wall} = \int_0^{\delta} \frac{\partial u}{\partial y} dy = \int_0^{\delta} \frac{\tau_a}{\eta(y)} dy \tag{5.2}$$

粘度 $\eta(y)$ は，レオメータ(ARES，ティー・エイ・インスツルメントジャパン(株))で測定した PC の粘度から基準温度を 200 ℃としたマスターカーブを作成し，WLF 則によって各層の温度での粘度とせん断速度との関係を求めた．さらに，各層での仮のせん断速度を代入すると各層での粘度値が求まるため，これを位置の関数としてフィッティングすることで $\eta(y)$ を求めた．これより，**式(5.2)**から仮のせん断速度の下でのせん断応力 τ_a が算出されるが，これにより各層のせん断速度が変わる．よって，式中の各値が収束するまで繰り返

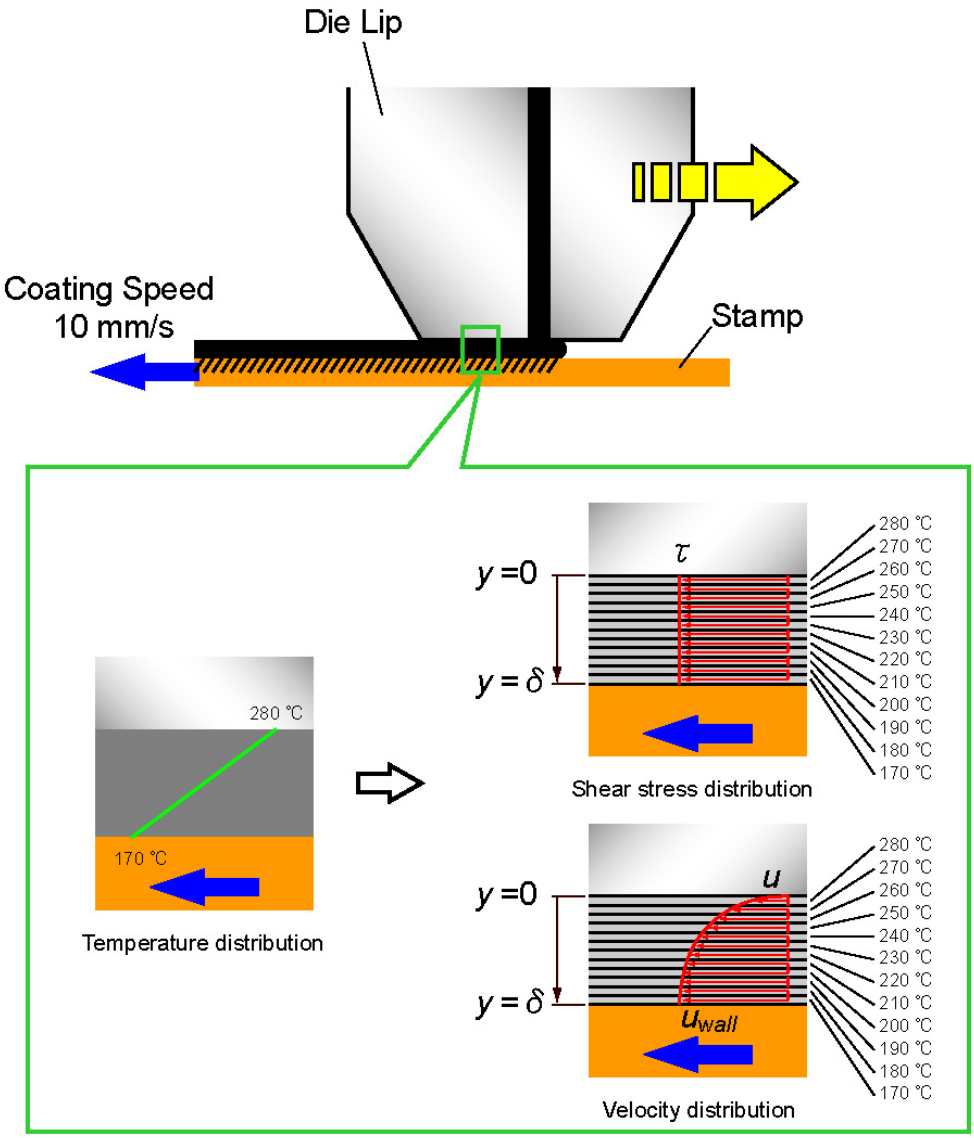


Fig. 5.14 Assumed temperature distribution and flow behavior of molten polymer during coating.

し演算を行ってせん断応力τ_aおよび厚み方向での速度分布を求めた．結果を**図 5.15** に示す．先述した塗布条件の下で，塗布速度 10 mm/s を満足するせん断応力τ_aは 0.065 MPa となり，リップ近傍の樹脂の温度が高い範囲で速度が大きく変化している様子が分かる．

上記の結果から，ダイリップが塗布した溶融樹脂を牽引しようとする粘着力は 0.001 から 0.003 MPa，リップ下で樹脂を変形させるための応力は 0.065 MPa であるのに対し，塗布された樹脂とスタンパ表面との間に発現する粘着力 0.26 MPa であり，**図 4.14(a)**に示した形態でスタンパ表面への樹脂の精密塗布が成立する条件を満足している．これより，粘着力はスタンパ表面への精密塗布に本質的な役割を果たしているものと推察される．

5.4.3 スタンパ表面での樹脂の面内拘束による精密位置決め

これまでの解釈から，スタンパ表面への樹脂の塗布が完了すると，塗布された樹脂全体の温度はほぼスタンパ温度近傍まで低下すると推測される．本成形法の特長として，金型上で樹脂はほとんど流動せず，ある程度の内部応力は緩和して無応力状態となるため，塗布終了時点では，流動に伴う内部歪はほとんどないと考えられるが，温度低下に伴う樹脂の比容積変化に起因する体積収縮は不可避といえる．塗布後，面内の拘束力がない状態で樹脂が冷却収縮すると，**図 4.15(b)**に示したように樹脂とパターンとの位置がずれる．この状態でプレス工程に移行すると，プレス工程において，塗布工程で転写された微細パターンとは違う場所に微細形状が転写される成形不良が発生する．

上記成形不良を防止するには，塗布後，プレス工程に移行するまでの間，塗布された樹脂の冷却収縮力に逆らって樹脂を面内方向に拘束し，樹脂とスタンパとの位置がずれないように位置決めしておく必要がある．この力の発生源として，塗布時にスタンパ表面に押付けられた樹脂とスタンパ表面との間に発現するせん断方向の粘着力が考えられる．そこで本項では，樹脂の比容積の変化に伴って発生する熱応力と，**図 5.12** で示したせん断方向の粘着力との比較を行い，上記仮説の妥当性を検証した．

等方性物体の場合，体積膨張率βと線膨張率αとの間には**式(5.3)**の関係が成立する[5-4]．

$$\beta = \frac{1}{V}\cdot\frac{dV}{dT} = \frac{1}{l^3}\cdot\frac{dV}{dl}\cdot\frac{dl}{dT} = \frac{3}{l}\cdot\frac{dl}{dT} = 3\cdot\alpha \tag{5.3}$$

ここで，Vは物体の体積，lは等方性物体の一辺の長さ，Tは温度を示す．**式(5.3)**から，この物体が温度変化にともなう膨張・収縮によって生じる熱応力σは**式(5.4)**で示される．

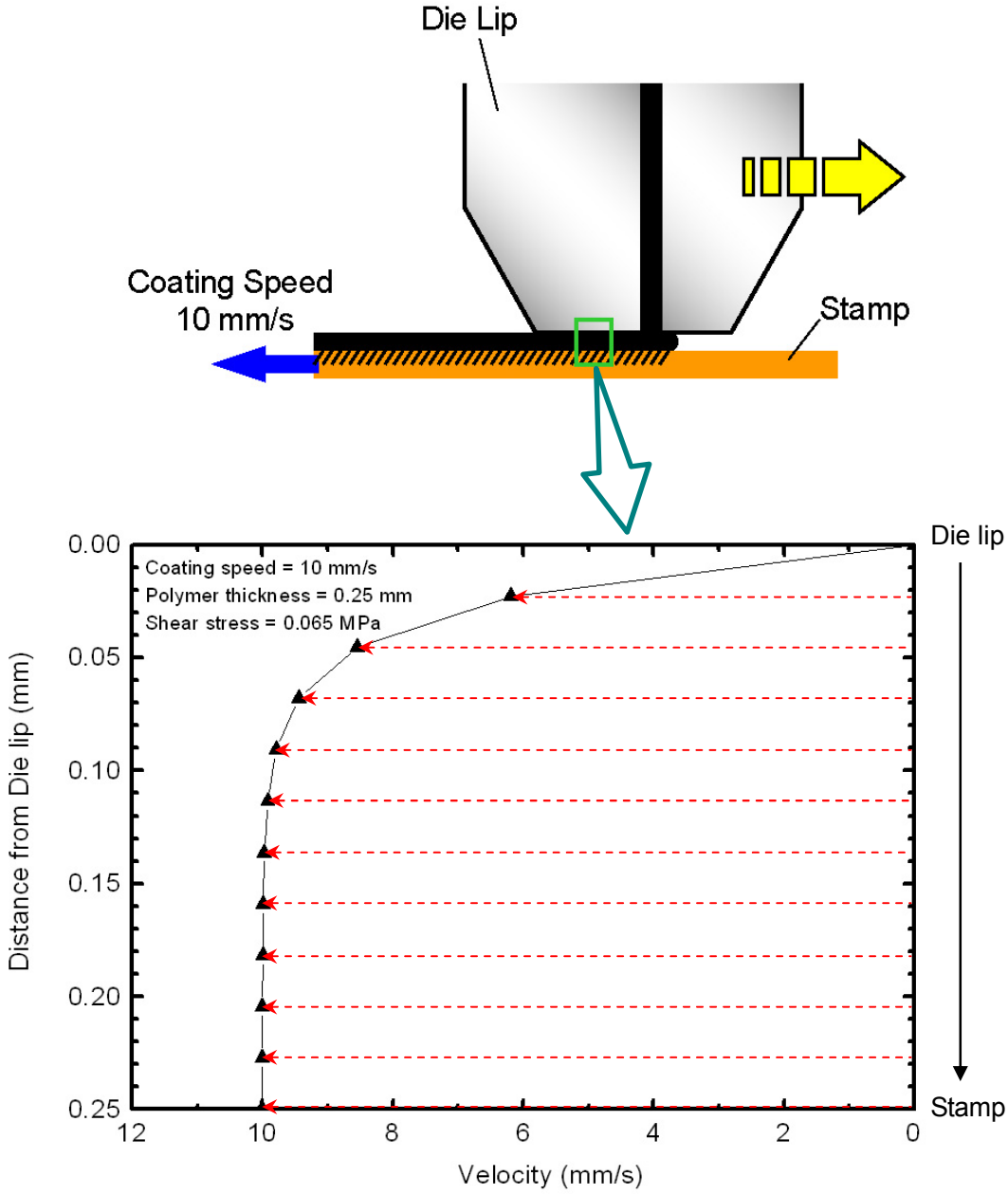


Fig. 5.15 Estimated velocity distribution of molten polymer during coating.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \frac{\Delta l}{l} = E \cdot \alpha \cdot \Delta T \tag{5.4}$$

ここで，Eは物体の縦弾性率を示す．さらに，無定形高分子では**式(5.5)**のポアソン比νは0.5とされており，縦弾性率Eと横弾性率Gとの関係は下式で表される[5-4]．

$$E = 2 \cdot (1 + \nu) \cdot G = 3 \cdot G \tag{5.5}$$

式(5.3)と**式(5.5)**を**式(5.4)**に代入すると，比容積の変化に伴う熱応力は**式(5.6)**で表される．

$$\sigma = G \cdot \frac{\Delta V}{V} \tag{5.6}$$

塗布の条件として，前項と同じくダイリップの温度を280 ℃，スタンパの温度を170 ℃とする．用いたPCの280 ℃での比容積は925.3×10^{-6} m^3/kg，170 ℃では866.1×10^{-6} m^3/kg (いずれも0.1 MPaのメーカ値から補間して求めた値)である．また，170 ℃でのPCの横弾性率は，**図 3.13**の値を参照すると1.28 MPaである．これらを**式(5.6)**に代入して280 ℃から170 ℃まで樹脂温度が低下することで生じる熱応力を求めると0.08 MPaとなる．これに対して，先述したように界面で発現したせん断方向の粘着力は0.26 MPaであり，収縮しようとする樹脂を面内で拘束するのに十分な力と判断できる．この結果，プレス工程に移行するまでに塗布された樹脂とスタンパとの位置がずれることはなく精密な位置決めが可能になっていると推察される．

さらに，上記のように冷却収縮しようとする樹脂を拘束することによって内部に応力が発生したとしても，上記のスタンパ温度レベルであれば形状を拘束している間に応力が緩和すると思われ，結果として，プレス工程前の樹脂は無応力状態になると期待できる．

上記より，塗布した樹脂を微細パターン面に拘束して冷却収縮を阻止し，微細パターンに対する樹脂の位置を正確に固定・位置決めすることでの精密転写の実現に対し，粘着力は本質的な役割を果たしているものと判断される．

なお，熱ナノインプリント法およびローラナノインプリント法では，樹脂基材が金型との接触によって加熱されることで膨張する．膨張の過程で基材の一部が金型表面と粘着すると面内方向への膨張が阻害されてたわみが生じ，基材の平面度を精度良く保つことが困難となり，その後の均一転写性に懸念が生じる．これに対し，本成形法では，面内方向に収縮しようとする塗布された樹脂を粘着力で引っ張る形態で拘束するため，塗布された樹

脂の面性状は平滑を保つと期待される．

5.4.4 成形品の精密離型

成形品表面への微細形状の転写性能に優れていても，それを破壊せずに成形品として離型できなければ成形法として成立しない．このためには，まず，離型時に樹脂がマクロ的およびミクロ的に大きく変形しない程度の剛性を付与する必要があり，少なからず冷却する必要がある．さらに，微細パターンが高アスペクト比形状になるほど，スタンパの微細凹部から形状を転写した樹脂を正確に垂直に引き抜く必要がある．これは，金型を開いた後，別途スタンパから成形品をはく離させる場合，極めて困難な作業となる．よって，成形品の精密離型のためには，金型を開く段階で成形品を上型に付着させ，精度良く垂直に離型することが必要となる．

これには，引張方向に発現する粘着力の温度依存性を利用する．すなわち，樹脂と上金型との間に発現する粘着力を，スタンパとの間に発現する粘着力よりも大きくなるように調整することで実現される．さらに，これまでの解釈から，粘着力が低下し始める高温域では樹脂の剛性が低下していると考えられるため，これよりも低い温度で発現する粘着力を利用することも指針の一つとなる．

上記より，粘着力は成形品の精密離型にも本質的な役割を果たしていると判断される．

5.5 結言

本章では，スタンパと同材質のニッケル電鋳製の鏡面板と PC との間に発現する粘着力を実測し，3 章および 4 章で述べた粘着力が発現するかの確認と，4 章で示された弾性回復力に打ち勝って樹脂をスタンパ表面に拘束するだけの力が発現するかの定量的な検証を行った．さらに，塗布による微細形状転写以外の工程においても粘着力が重要な役割を果たしている可能性を検証した．この結果，主要な結論として下記を得た．

1)3 章の塗布実験および 4 章の数値解析で用いたポリカーボネートとスタンパと同材質のニッケル電鋳製の鏡面板との間には，粘着力が発現することが確認された．

2)垂直方向の粘着力は，鏡面板に接触する際の樹脂の温度によらず，鏡面板の温度が高くなると粘着力が徐々に強くなり，ある温度を超えると弱くなり始める傾向が確認された．

3)鏡面板がガラス転移温度よりも低温の領域では，プローブ温度が高いほど大きな粘着力が発現した．これは，より高温の樹脂を鏡面板に押付けることでの接触面積の増大が，

粘着力の大小を支配するためである．

4)鏡面板がガラス転移温度よりも高温の領域では，プローブ温度が低いほど大きな粘着力が発現した．これは，樹脂押付時の接触面積の大小や密着状態よりも，プローブ温度が低いほど樹脂のバルクとしての強度が向上することで，樹脂が平面形状を維持して広い接触面積を維持したまま鏡面板からはく離することが発現する粘着力の大小を支配するためである．

5)せん断方向の粘着力の温度依存性は，鏡面板の温度が高くなると粘着力が徐々に強くなるが，ある温度を超えると弱くなり始める傾向が確認された．

6)数値解析で確認された弾性回復時に樹脂内部に生じる 0.2 MPa の引張応力に対し，実測された垂直方向およびせん断方向の粘着力は 0.24 MPa～0.43 MPa であり，粘着力が樹脂の弾性回復力に打ち勝って樹脂をスタンパ壁面に拘束し，微細転写形状の固定に寄与することが確認された．

7)塗布中の樹脂と微細パターン面との間に生じるせん断方向の粘着力は，ダイリップ先端が塗布された樹脂を引き剥がそうとする力およびリップ下で樹脂を変形させる力に打ち勝ちうる．これより，粘着力は，スタンパ表面への樹脂の精密塗布の成立に本質的な役割を果たしていると判断された．

8)塗布された樹脂と微細パターン面との間に生じるせん断方向の粘着は，樹脂温度が塗布時の温度からほぼスタンパ温度まで低下することで生じる冷却収縮を阻止できる拘束力を発現させ，樹脂を微細パターンに固定・位置決めすることでの精密転写の実現に対して本質的な役割を果たしていると判断された．

9)垂直方向に発現する粘着力の温度依存性を利用して，樹脂と上金型との粘着力を樹脂とスタンパとの粘着力よりも大きくなるように調節することで，成形品を上金型に付着させての精密離型が実現されていると判断された．

10)上記より，樹脂とスタンパおよび金型との粘着力の発現は，本成形法の成立において本質的な役割を果たしているものと判断された．

第 6 章

本成形法の性能検証

6. 本成形法の性能検証

6.1 緒言

表面に数百 nm から数百 μm の微細形状が転写された樹脂成形品を製造するための新たな成形法として溶融樹脂塗布成形法を提案し，前章までに，溶融樹脂とスタンパまたは金型との間に発現する粘着が，微細パターンに充填された樹脂の形状固定，微細パターン面への樹脂の精密塗布，塗布後の樹脂の収縮防止による精密転写および微細パターン面からの成形品の精密離型の実現など，本成形法の成立に本質的な役割を果たしていると判断された．さらに，数値解析の結果から，粘着力によって樹脂を拘束している間に樹脂内部に生じた応力が緩和する現象が確認され，低残留応力，低光学歪の成形品が得られる可能性も示唆された．溶融樹脂塗布成形法がこれらの特長を具備するとすれば，2 章に示した期待される成形性能および成形品品質を享受できると推察される．

そこで本章では，溶融樹脂塗布成形法を用いて成形した各種成形品を評価し，①射出成形法では困難な高アスペクト比微細構造の精密転写，②射出成形法や熱ナノインプリント法では困難な大面積への一括・均一転写，③射出成形法では困難な薄肉成形，④薄肉かつ低残留応力・低光学歪の成形品製造，およびこれらの成形品を熱ナノインプリント法やローラナノインプリント法では不可能なペレット状樹脂からの一括成形によって実現できるかの検証を行った．

6.2 成形性能の検証

6.2.1 高アスペクト比微細構造の転写性能

本成形法に求められる最も基本的な性能として微細構造の転写性が挙げられる．そこで本項では，ほぼ等間隔並んだ溝(ライン&スペース)，密に並んだ円柱(ピラー)，六角形に配置された六角柱(細胞培養チップと流路チップ)の成形を試みた．ライン&スペースおよびピラーについては，スタンパに加工された微細形状と，それを転写した成形品側の微細形状との定量的な比較を行った．微細形状の観察および寸法評価は，非接触での測定が可能なレーザ顕微鏡(VK-9500，(株)キーエンス)を使用した．転写の良否は，**図 6.1** に示すようにスタンパに加工された形状の深さ(高さ)に対する樹脂に転写された微細形状の高さ(深さ)の比率から算出される転写率と，形状観察の結果から判断した．

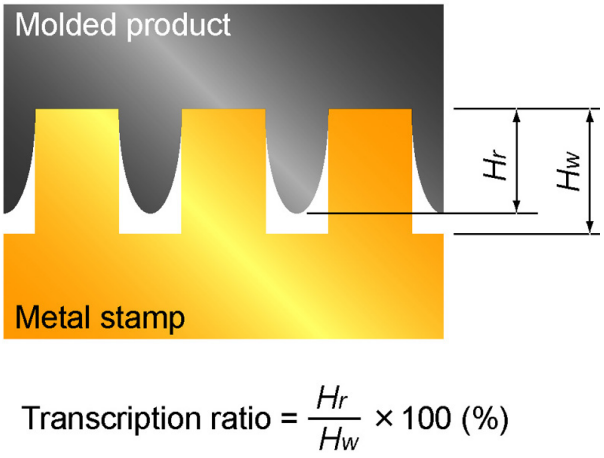


Fig. 6.1 The definition of the transcription ratio.

(1)　ライン&スペース

ニッケル電鋳製スタンパの表面に加工された微細形状のレーザ顕微鏡画像を**図 6.2** に示す．高さが 54 μm，幅がほぼ 5 μm ピッチで 15 μm から 37 μm のライン状の凸形状が加工されている．用いた樹脂はシクロオレフィンポリマー(COP)(Zeonor 1060R，T_g=100 ℃，MFR=60 g/10min (ISO1133，280 ℃，21.18N)，日本ゼオン(株))で，樹脂温度 250 ℃，金型温度 150 ℃，プレス圧力は 5.2 MPa とした．

図 6.3 に成形品表面に転写された形状を示す．微細形状の隅部までシャープエッジに転写しているのがわかる．さらに，スタンパの凸形状と，その部位の形状を転写した成形品表面の凹形状の断面形状を寸法測定し，定量的な転写性評価を行った．結果を**表 6.1** に示す．転写された最もアスペクト比が高い形状は幅 16.5 μm，深さ 51.29 μm であり，アスペクト比 3.11 の形状を転写できた．転写率は 94 %を超え，高い転写性が確認された．

(2)　ピラー

図 6.4 にニッケル電鋳製スタンパに加工された円柱孔のレーザ顕微鏡画像を示す．設計寸法は，直径 20 μm，深さが 50 μm で，アスペクト比 2.5 の形状である．先に示したライン&スペースでは，微細凸形状が樹脂に食い込む形態で転写されるが，ピラーでは細い孔に対して樹脂が流れ込む必要があるため，転写が困難と予測された．また，離型時には，ライン&スペースのように長さのある形状に比べて微細形状の側壁(垂直面)の面積に対する断面積の比率が小さいため，変形や折損が懸念された．用いた樹脂は前記の COP で，樹脂温度 250 ℃，金型温度 150 ℃，プレス圧力は 5.2 MPa とした．

図 6.5 に成形品表面に転写された形状のレーザ顕微鏡画像，**図 6.6** に SEM 画像を示す．両画像から，変形や折損はなく，各ピラーは隅部までシャープエッジに転写された．**表 6.2** は，スタンパの凹形状と，その部位を転写した成形品の凸形状の断面形状を比較した結果を示す．転写されたピラーの高さは約 50 μm，直径は約 21 μm となった．アスペクト比は 2.2～2.4 である．転写率はほぼ 97 %で，ばらつきは約 1 %に収まった．

(3)　六角柱(流路チップ)

さらに高いアスペクト比の転写性能を検証するため，アスペクト比が 5 で設計された六角柱の成形を行った．樹脂材料にはアクリル(PMMA)(PARAPET GH-1000S，T_g=100 ℃，

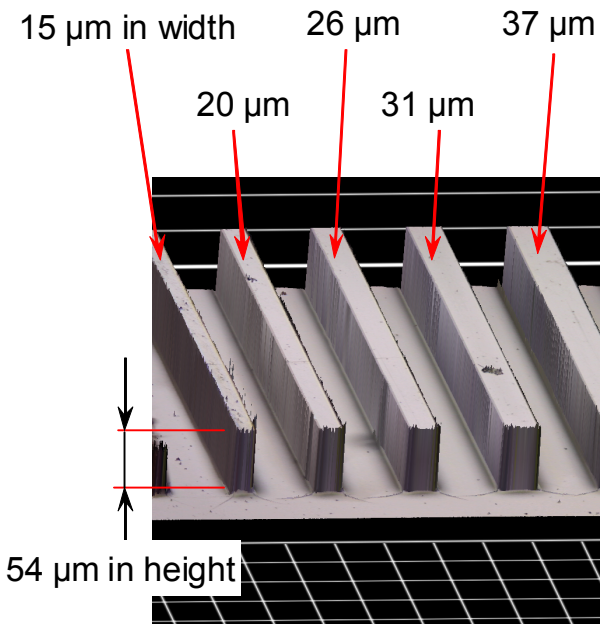


Fig. 6.2 The laser microscope image of the microstructure(Line & Spaces) engraved on stamp.

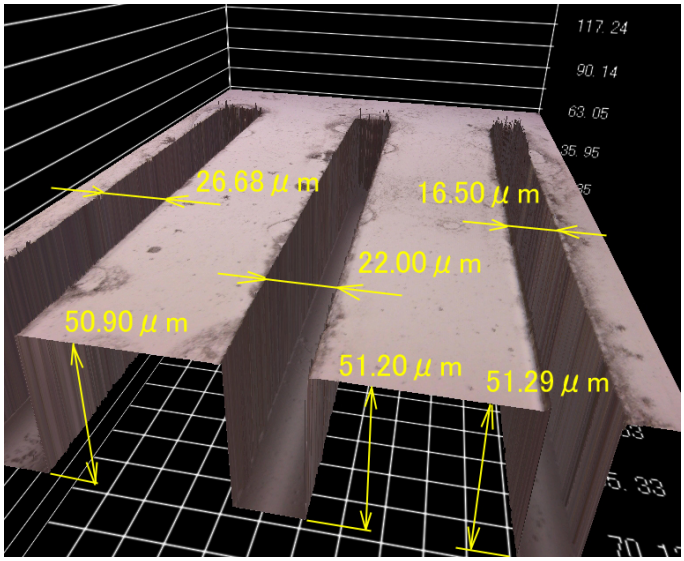
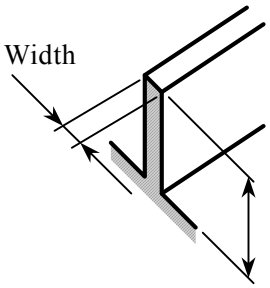
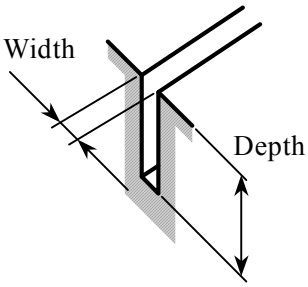


Fig. 6.3 The laser microscope image of the fine L&S fabricated on the molded product.
Polymer = COP(Zeonor 1060R, T_g=100 ℃, MFR=60 g/10min)
Polymer temp. = 250 ℃ / Mold temp. = 150 ℃
Compression pressure = 5.2 MPa

Table 6.1 The comparison of the dimensions of the microstructure between the stamp and the molded product. (in case of "Lines & Spaces")

 ***Stamp***		 ***Molded product***		Transcription Ratio %	Aspect ratio -
Width µm	Height µm	Width µm	Depth µm		
25.52	53.98	26.68	50.90	94.29	1.91
20.00	53.72	22.00	51.20	95.31	2.33
15.17	53.72	16.50	51.29	95.48	**3.11**
Variation	0.26	Variation	0.39		

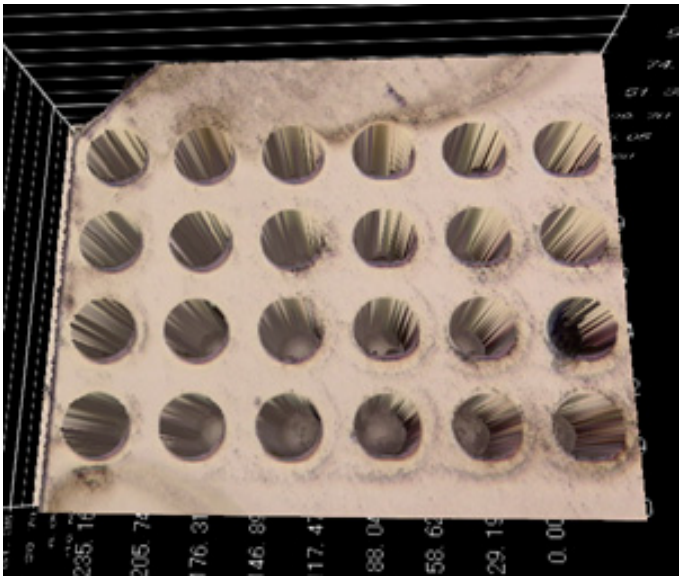


Fig. 6.4 The laser microscope image of the microstructure(Pillars) engraved on stamp.
Size = 25 µm in diameter × 50 µm in depth / Aspect ratio=2.5
Pitch = 35 µm

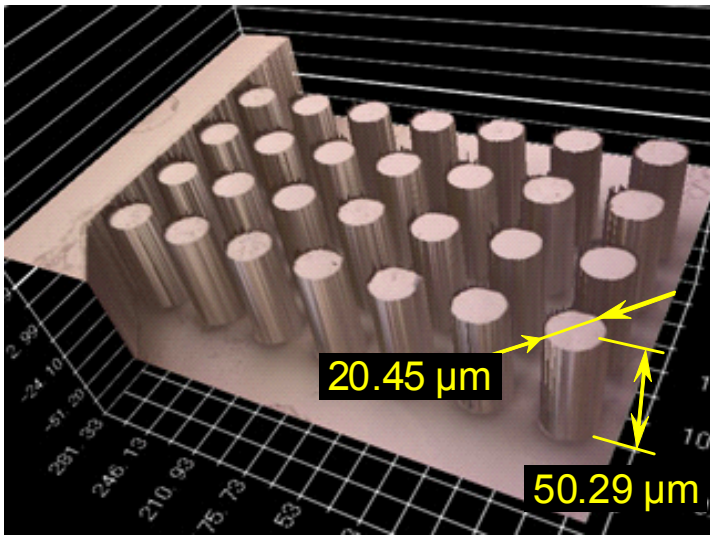


Fig. 6.5 The laser microscope image of the fine pillars fabricated on the molded product.
Polymer = COP(Zeonor 1060R, T_g=100 ℃, MFR=60 g/10min)
Polymer temp. = 250 ℃ / Mold temp. = 150 ℃
Compression pressure = 5.2 MPa
Aspect ratio = 2.2 - 2.4

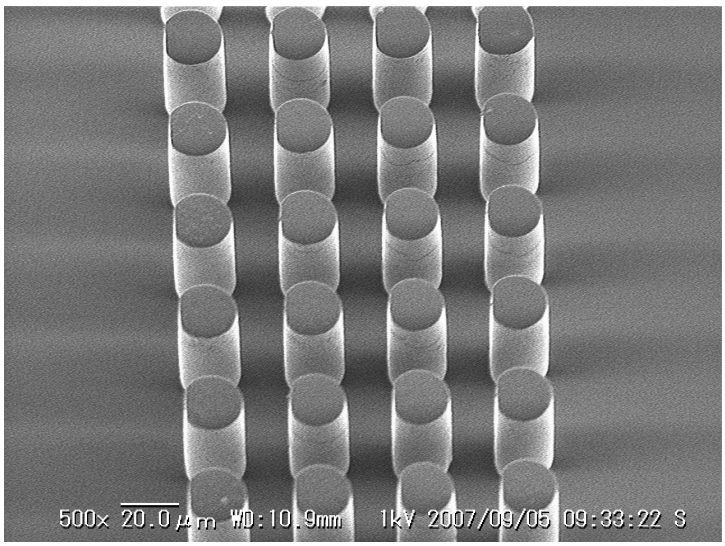
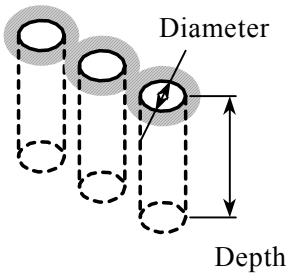
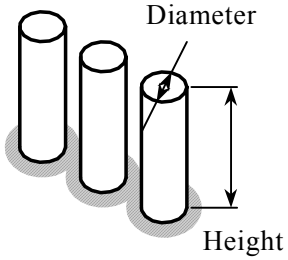


Fig. 6.6 The SEM image of the fine pillars fabricated on the molded product.

Table 6.2 The comparison of the dimensions of the microstructure between the stamp and the molded product. (in case of "Pillers")

 ***Stamp***		 ***Molded product***		Transcription Ratio %	Aspect ratio -
Diameter µm	Depth µm	Diameter µm	Height µm		
22.76	52.00	22.83	50.29	96.71	**2.20**
22.53	52.00	21.45	50.29	96.71	**2.34**
22.76	52.29	21.18	50.57	96.71	**2.39**
22.07	51.43	21.18	50.29	97.78	**2.37**
22.30	51.43	20.90	50.29	97.78	**2.41**
21.61	52.29	20.90	50.57	96.71	**2.42**
Variation	0.86	Variation	0.28		

MFR=10 g/10min(ISO1133　230℃，37.3N)，クラレ(株))を用いた．樹脂温度 260 ℃，金型温度 150 ℃およびプレス圧力は 5.5 MPa とした．

図 6.7 に成形品に転写された微細形状のレーザ顕微鏡画像を示す．15 本の六角柱に変形や折損は確認されず，シャープエッジに転写されているのが確認された．寸法測定の結果，六角柱の短手方向の幅は 9.9 µm，高さは 50.3 から 50.8 µm であり，アスペクト比は 5.1 の形状を転写可能なことを確認した．

上記より，本成形法は高アスペクト比微細構造の転写に対して高い性能を有することが実証された．

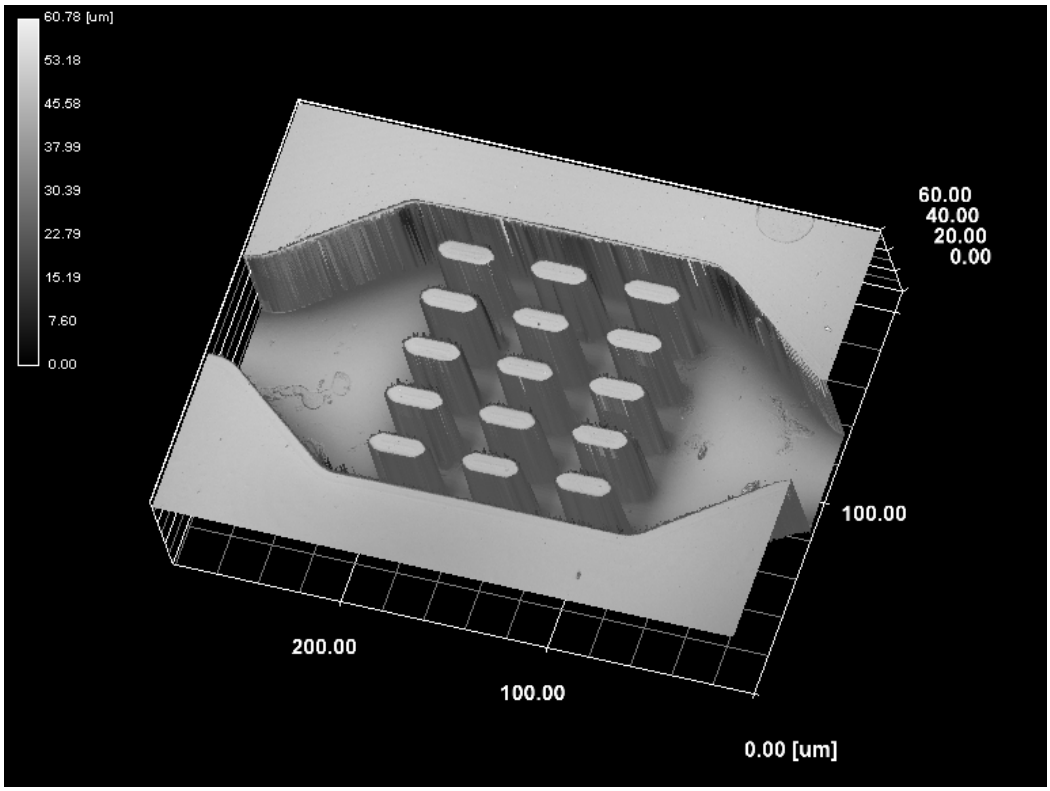


Fig. 6.7 The laser microscope image of the hexagonal projections fabricated on the molded product.
Polymer = PMMA (PARAPET GH-1000S, T_g=100 ℃, MFR=10 g/10min)
Polymer temp. = 260 ℃ / Mold temp. = 150 ℃
Compression pressure = 5.5 MPa
Size of microstructure = 9.9 μm in width × 50.8 μm in height
Aspect ratio = 5.1

6.2.2 大面積への一括・均一転写性能

射出成形法では金型キャビティ内に溶融樹脂を射出充填するため，ゲート側とキャビティ末端との間に圧力差が生じ，広い面積への均一な転写が難しくなる．一方，本成形法では，精密塗布に加えて塗布後の樹脂の冷却収縮を拘束することで塗布された樹脂の平坦性が維持され，かつ，プレス加圧前のスタンパ上の樹脂はほぼ無歪の状態になると推察される．これらの結果，本成形法は大面積への一括・均一転写性能に優れると予測した．そこで本項では，2 種類の成形品を成形し，性能の実証を試みた．

(1) 格子

金型の中央 150 mm×150 mm の範囲の四隅に，**図 6.8** の要領で 40 mm×40 mm のスタンパを設置して，樹脂を塗布した後にプレス加圧して成形品を得た．転写性の評価は，各スタンパに加工された**図 6.9** の格子パターンで行った．格子パターンは，縦横 57 μm×57 μm で深さが 54 μm 程度の四角柱状の穴形状を有し，これが 100 μm ピッチで並んでいる．

成形に用いた樹脂は，先に述べた COP とし，樹脂温度 250 ℃，金型温度 150 ℃，プレス圧力は 5.2 MPa で成形を行った．

図 6.10 は成形品の外側と中央側との 4 箇所で，転写された微細形状を観察した結果を示す．内外の転写形状に差はなく，外側でも角部まで正確に転写されていることが確認された．さらに，**図 6.11** は成形品に転写された格子の断面形状と，対応する位置のスタンパの断面形状を反転させて重ね書いたものである．評価した 9 箇所での転写率は 98.79 %から 99.71 %となり，スタンパの形状を成形品の全面にわたって高い精度で転写していることが確認された．

(2) 六角柱(細胞培養チップ)

図 6.12 に示す 130 mm×130 mm の中央部に 12 箇所の微細加工部が点在するスタンパを用いて成形を行った．微細パターンは，幅 10 μm(短手側)，深さが 30 μm のアスペクト比 3 の六角柱孔で，これが六角形状に並んでいる．

樹脂は，先に述べた PMMA を用い，成形条件は，樹脂温度 260 ℃，金型温度 160 ℃およびプレス圧力は 4 MPa とした．最終成形品の大きさは，90 mm×90 mm である．

まず，一つの微細加工部内(11 mm×11 mm)での一括・均一転写性を確認した．**図 6.13** に，倍率を変えて撮影した SEM 画像を示す．最も低倍率の画像は約 3 mm×3 mm の範囲を示し

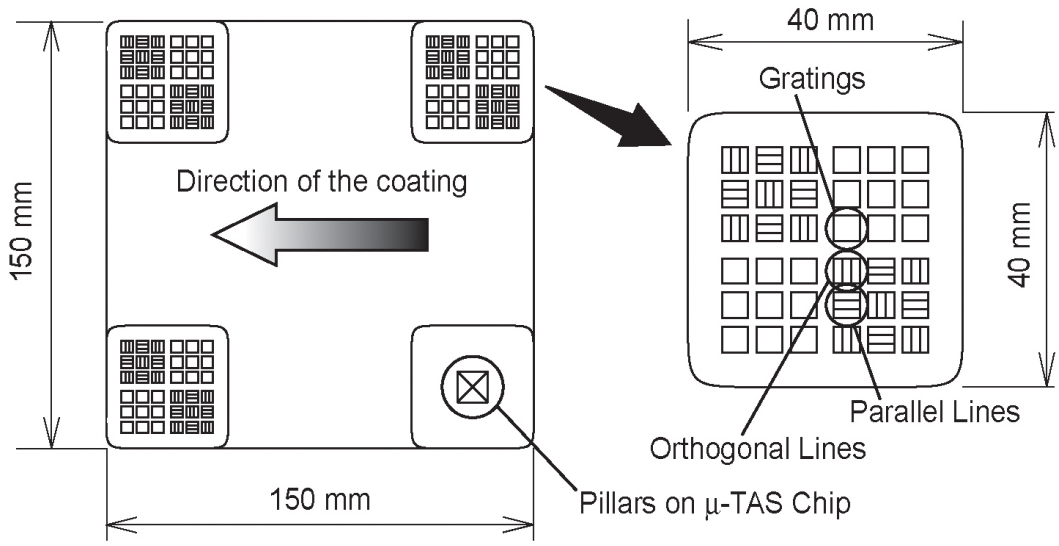


Fig. 6.8 Configuration of stamps mounted on the metal mold.

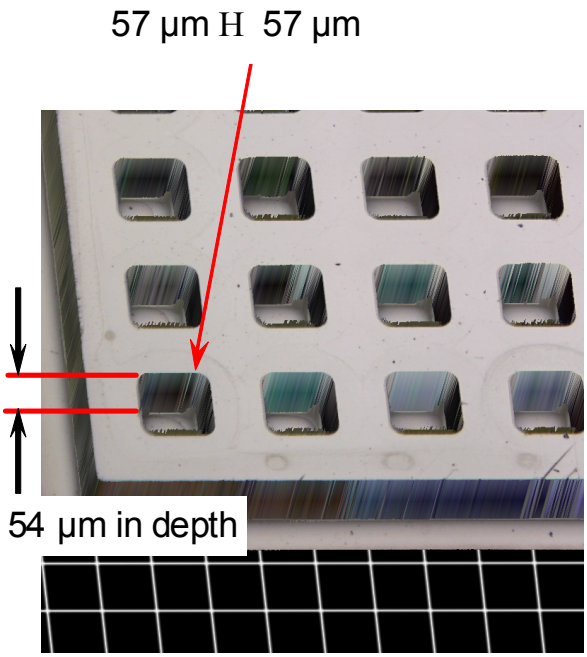


Fig. 6.9 The laser microscope image of the microstructure(Gratings) engraved on stamp.
Size = 50 μm × 50 μm × 50 μm depth*[1] / Aspect ratio=1*[1]
Pitch = 100 μm*[1]
*[1]: design specification

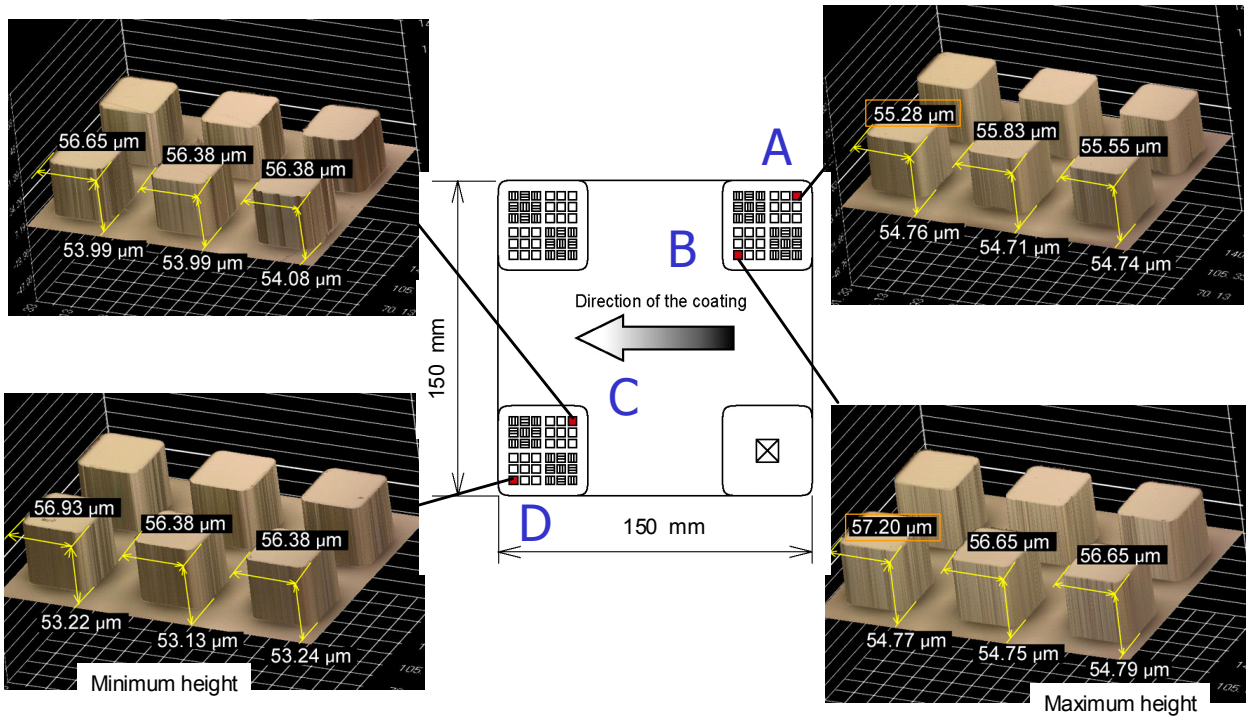


Fig. 6.10 The evaluated shape of the microstructure of the "Gratings" at the different regions of the COP molded product with the size of 150 mm×150 mm.

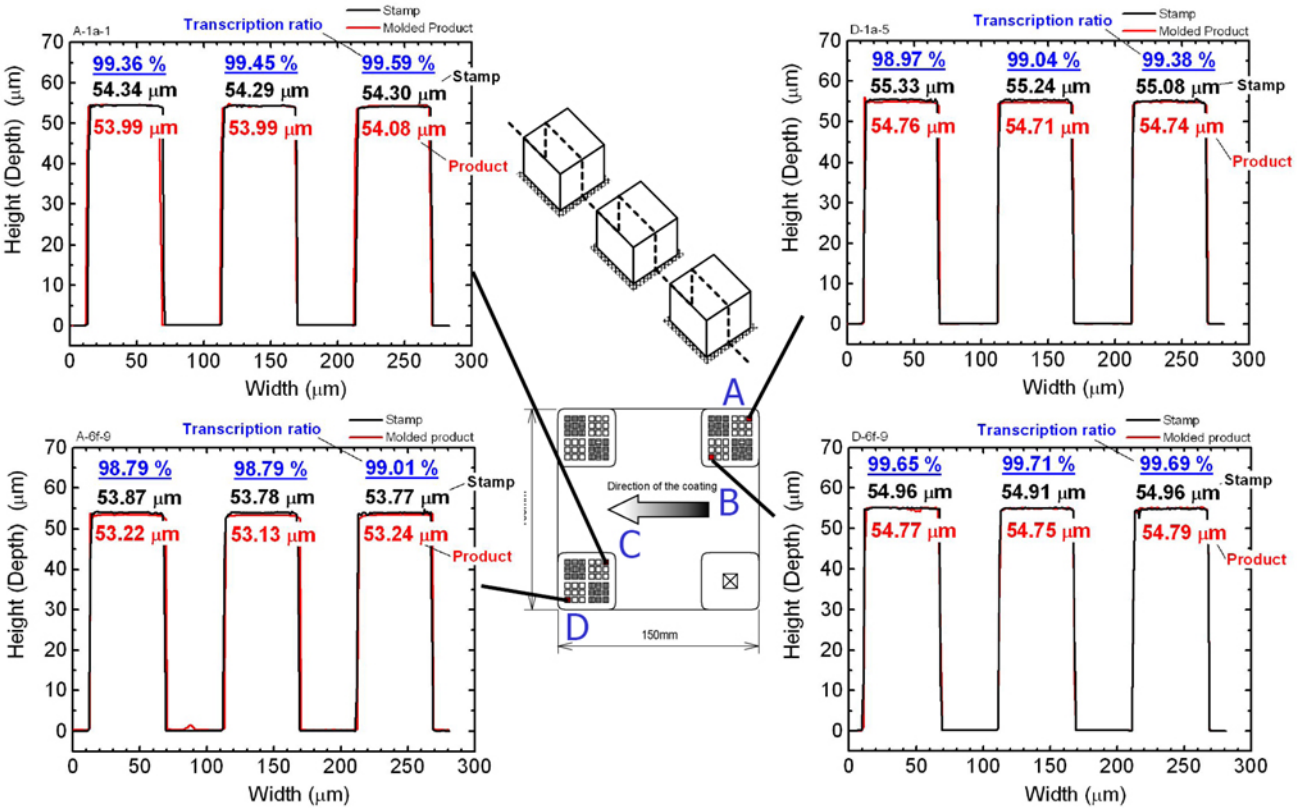


Fig. 6.11 The comparison of the measured dimensions between the square hollows of the metal mold and the square projections of the COP molded product.

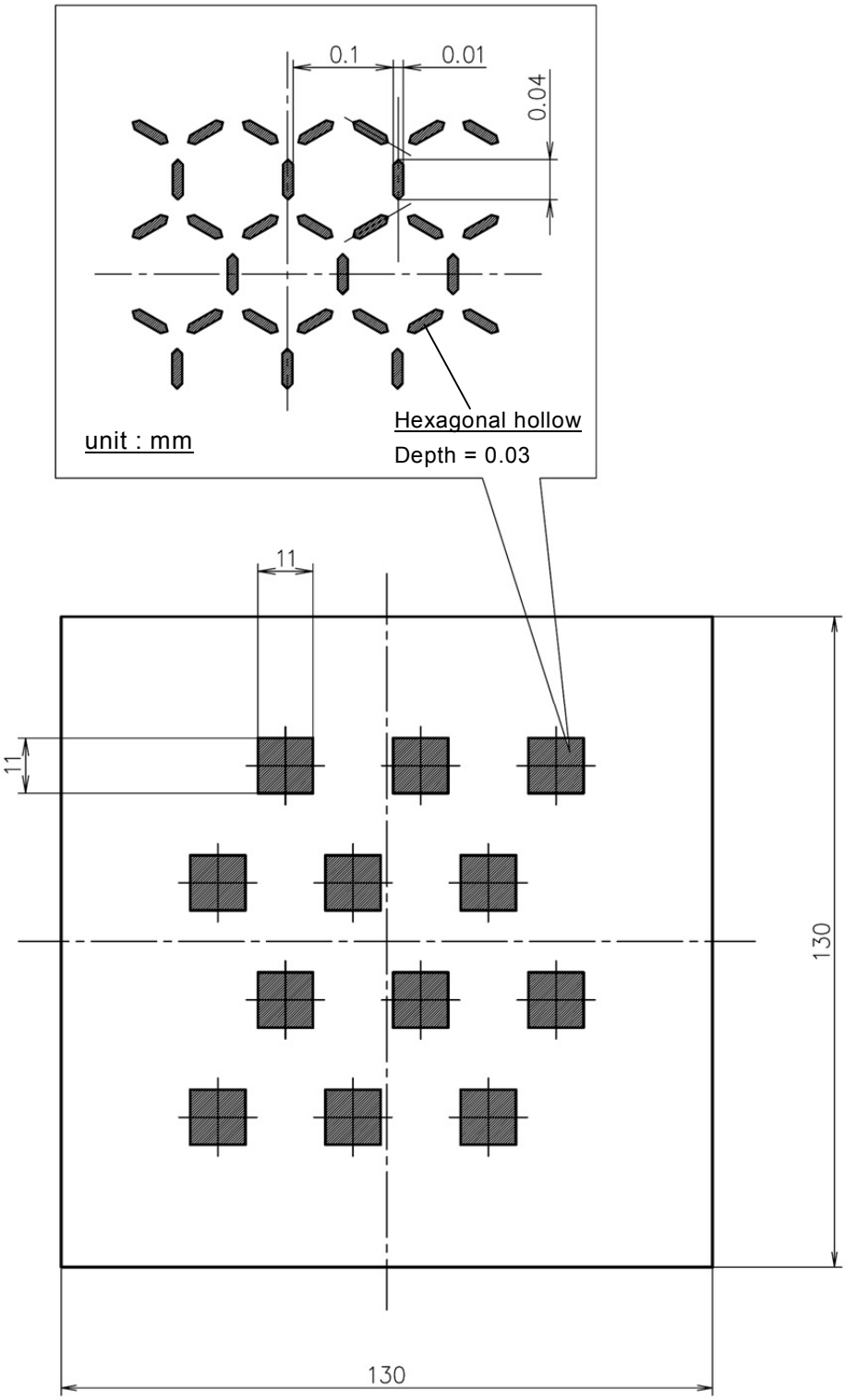


Fig. 6.12 Configuration of the patterned areas (11×11 mm) of fine hexagonal hollows engraved on the surface of the metal stamp.

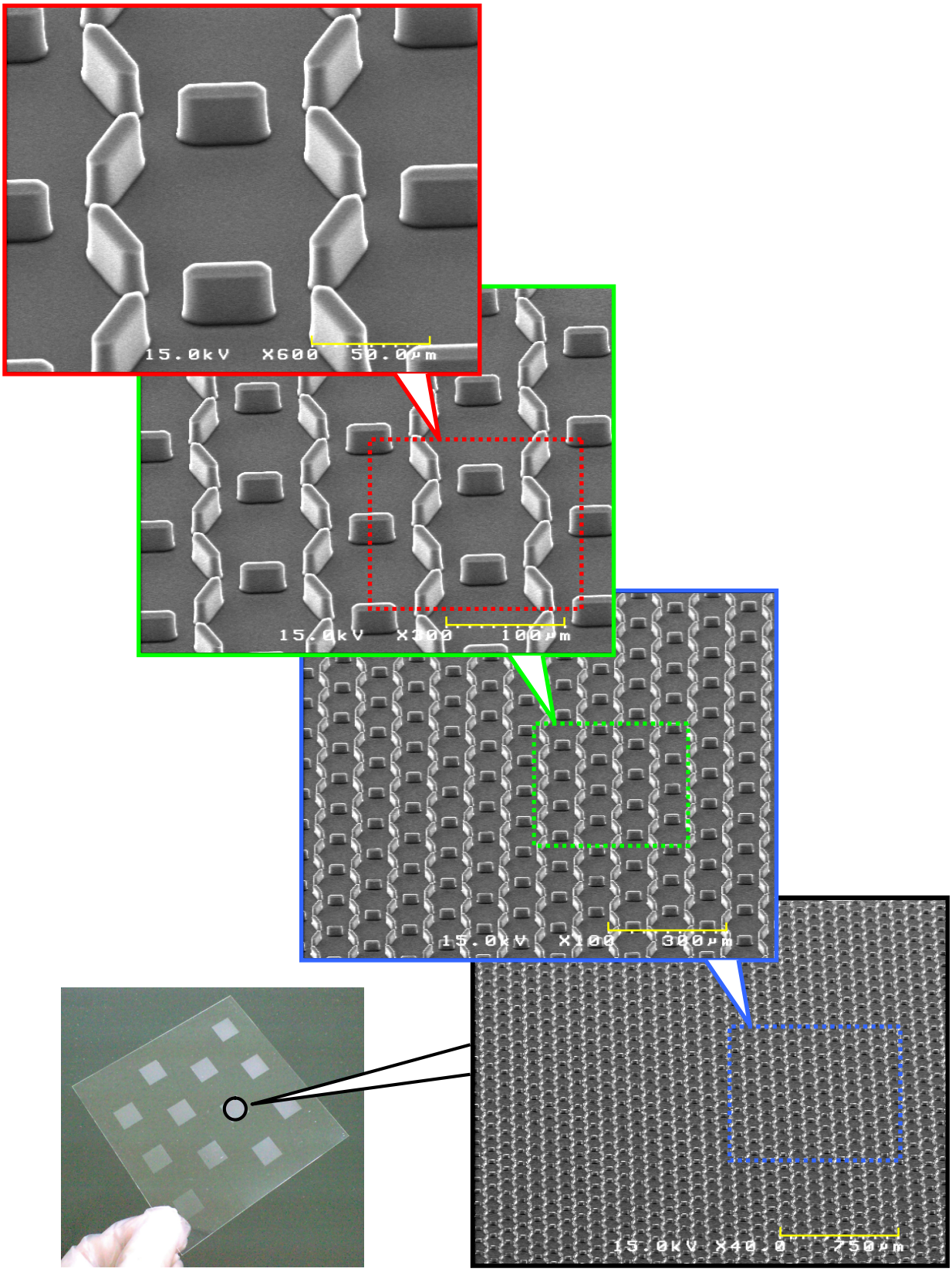


Fig. 6.13 SEM images of the transcribed hexagonal projections on the surface of an patterned area.
Polymer = PMMA (PARAPET GH-1000S, T_g=100 ℃, MFR=10 g/10min)
Polymer temp. = 260 ℃ / Mold temp. = 160 ℃
Compression pressure = 4 MPa
Size of microstructure = 10 μm in width × 30 μm in height

ている．本結果から，広い範囲にわたって均一な転写が行われ，パターンの変形や欠損がないことが確認された．次に，成形品全体への一括・均一転写性を評価するために，外周側と中央側との 6 箇所のパターン部に転写された形状を観察した．結果を**図 6.14** に示す．成形品全域において，良好な転写が実現されているのが確認された．

上記より，本成形法が大面積への一括・均一転写性能を有することが実証された．

6.2.3 薄肉成形性能

本成形法は，閉じた金型内に溶融樹脂を注入する射出成形法とは異なり，微細形状を有する金型表面に溶融樹脂を塗布する方式を採用している．このため，射出成形法では成形が困難な，流動性の低い樹脂であっても薄肉成形品の成形が可能になると考えられる．

そこで，フィルム成形などに用いられる高粘度のアクリル樹脂を用いて 102 mm×102 mm，厚み 125 μm の成形品を成形し，薄肉成形性能を検証した．

用いた樹脂は，シート成形などに用いられる粘度の高いアクリル(PARAPET EH1000，T_g=100 ℃，MFR=1.3 g/10min (ISO1133，230 ℃，37.3N)，クラレ(株))である．成形条件は，樹脂温度 240 ℃，金型温度 140 ℃，プレス圧力は 5.2 MPa とした．

図 6.15 に成形品の外観写真と表面に転写された微細形状のレーザ顕微鏡画像を示す．薄肉にしたことで成形品は十分な可撓性を有するレベルとなり，微細形状(直径約 10 μm，高さ約 5 μm の半球状の凸)の転写も良好であることがわかる．これらから，本成形法は流動性の低い高粘度の樹脂を用いた場合でも，薄肉成形が可能であることが実証された．

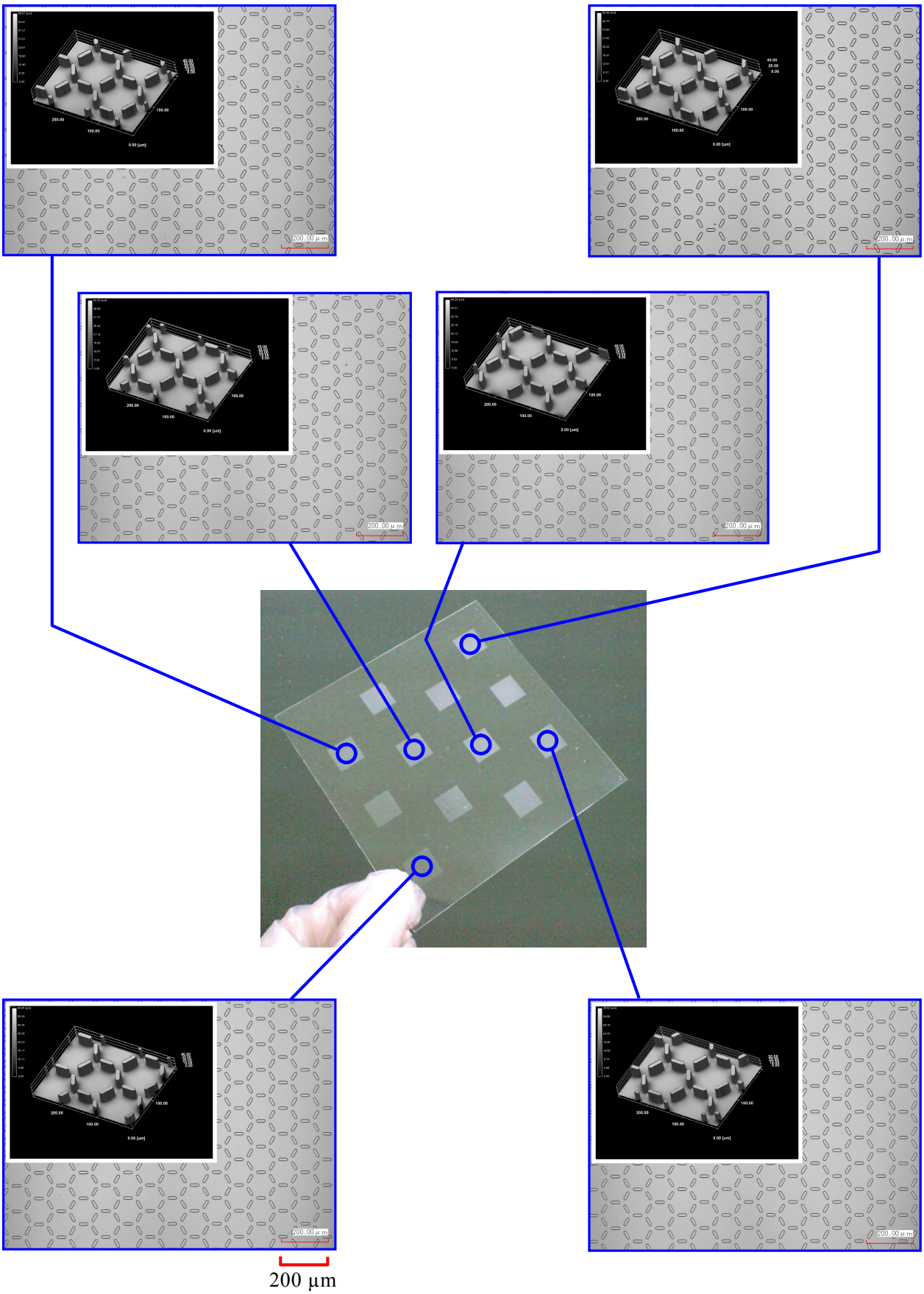


Fig. 6.14 The laser microscope images of the transcribed hexagonal projections at the different regions of the PMMA molded product with the size of 90 mm×90 mm.

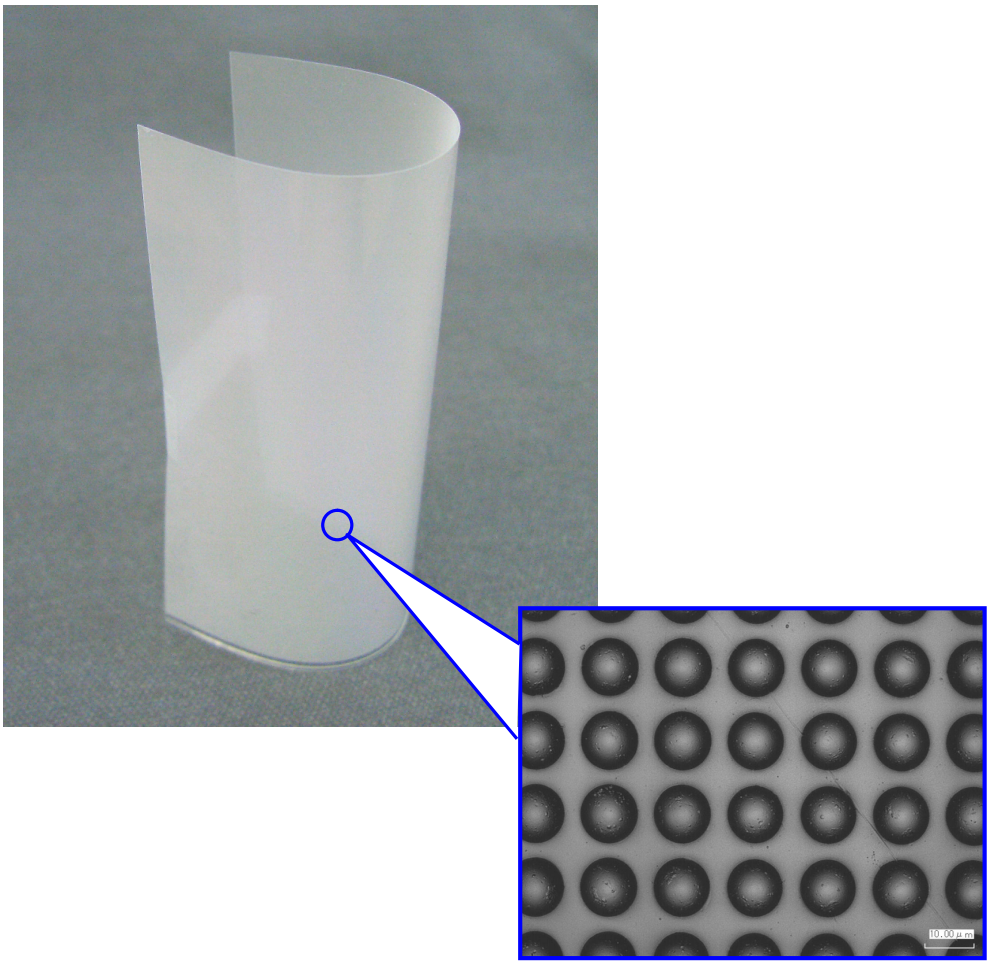


Fig. 6.15 The micro-lens array product with the size of 125 μm in thickness.
Polymer = PMMA(PARAPET EH1000, T_g=100 ℃, MFR=1.3 g/10min)
Polymer temp. = 240 ℃ / Mold temp. = 140 ℃
Compression pressure = 5.2 MPa
Size of microstructure = 10 μm in diameter × 5 μm in height

6.3 成形品品質の検証

6.3.1 低残留応力

本成形法では，精密塗布の実現により，塗布された樹脂の形状は，プレス工程を経て得られる成形品とほぼ同じ形状および厚みを有している．よって，塗布工程およびプレス加圧工程中の金型内での樹脂の流動はほとんど発生しない．加えて，塗布中およびプレス加圧の初期段階では，金型の温度を樹脂が変形できる程度に維持しているため，ある程度の樹脂の内部応力は緩和すると期待できる．よって本成形法では，残留応力が小さい成形品を得られる可能性が示唆される.そこで本項では,COC を用いて成形した 102 mm×102 mm, 厚み 250 μm の成形品の残留応力を評価した．成形条件は，樹脂温度 280 ℃，金型温度 180 ℃，プレス圧力 5.5 MPa とした.

(1) 試験方法

残留応力の評価には熱機械分析(Thermo Mechanical Analysis：TMA)を用いた．成形品の各方向における変形を TMA で測定することで異方性の有無を判断した.

試験条件を以下に示す.

試験片種類	①成形品：本成形法で得た成形品.
	②延伸品：上記成形品を 140℃雰囲気で塗布方向に 2 倍延伸.
成形品材質	シクロオレフィンコポリマー
	TOPAS 6013S-04，T_g=138 ℃,
	MVR=14 cm^3/10min(ISO1133　260 ℃，2.16kg)
	ポリプラスチックス(株)
測定機種	TMA/SS120(セイコーインスツル(株))
測定モード	フィルム延伸モード
試験片サイズ	幅 4 mm×長さ 10 mm×厚み 250 μm
昇温速度	0.83 ℃/s
測定温度範囲	0 ℃ → 230 ℃
測定荷重	49 mN
雰囲気	窒素(流量 0.83×10^{-6} m^3/s)

各々の試験片の中央近傍から，塗布方向に平行(MD)，直交(TD)および 45 度斜め(45 °)方向の 3 方向で TMA 用の試験片を切り出した．

(2) 評価結果

図 6.16 に成形品の TMA 測定結果を示す．上から順に MD 方向，TD 方向，45 °方向の結果である．横軸は測定温度，縦軸左側は試験片の変形量(正方向が伸び，負方向が縮み)および縦軸右側には測定荷重(49 mN 一定)を示す．なお，各グラフの上下灰色の範囲は変形がデータ収集可能な範囲から外れたため無視した．結果は，室温からガラス転移温度あたりまでは徐々に伸び，これを超えると剛性が低下して急激に伸びる挙動を示した．いずれの方向も酷似した変形挙動を示したことから異方性はないと判断される．

図 6.17 は延伸品の測定結果を示す．方向によって挙動が異なり，明らかな異方性が確認された．延伸した MD 方向では，ガラス転移温度近傍で延伸による配向が開放されることによる収縮が確認された．延伸していない TD 方向では収縮は確認されなかったが，斜め方向では両者の中間的な挙動を示した．

上記より,応力が残留していたとすれば変形挙動に異方性が生じるのは明らかであるが，成形品ではこれが確認されなかった．さらに，**表 6.3** は，20 ℃から 100 ℃の範囲で，各試験片の線膨張係数を求めた値である．延伸品では方向によって値に差があるが，成形品では方向による差はほとんどなく，0.75×10^{-4} ℃$^{-1}$程度の値を示した．COC の線膨張係数は 0.6×10^{-4} ℃$^{-1}$(ISO11359)[6-1]であることから，残留応力自体も低いことが確認された．

これらより，本成形法では薄肉成形品においても低残留応力で，かつ異方性のない成形品を得られることが実証された．

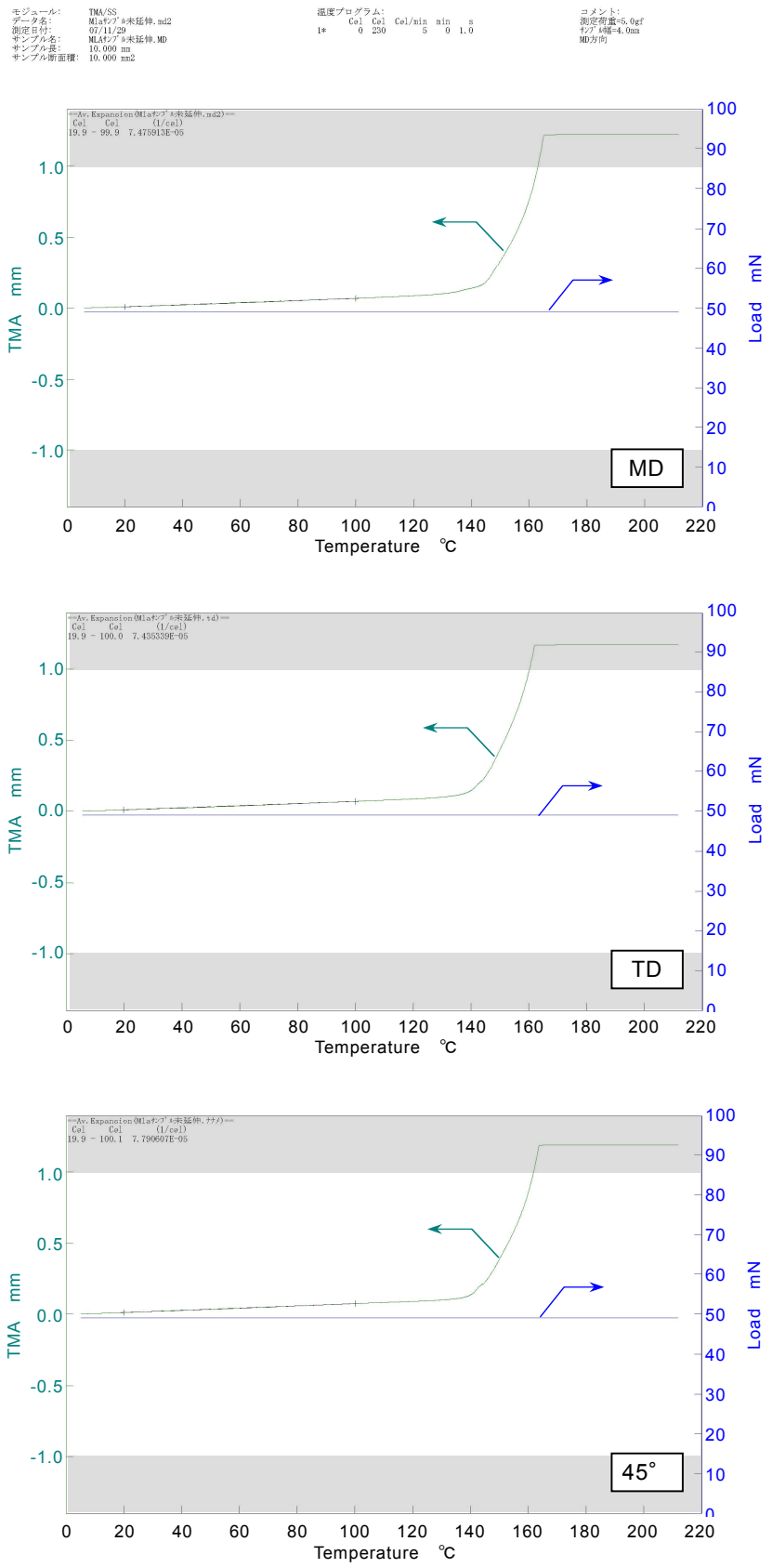


Fig. 6.16 Experimental results of thermal expansion of the molded product by TMA.

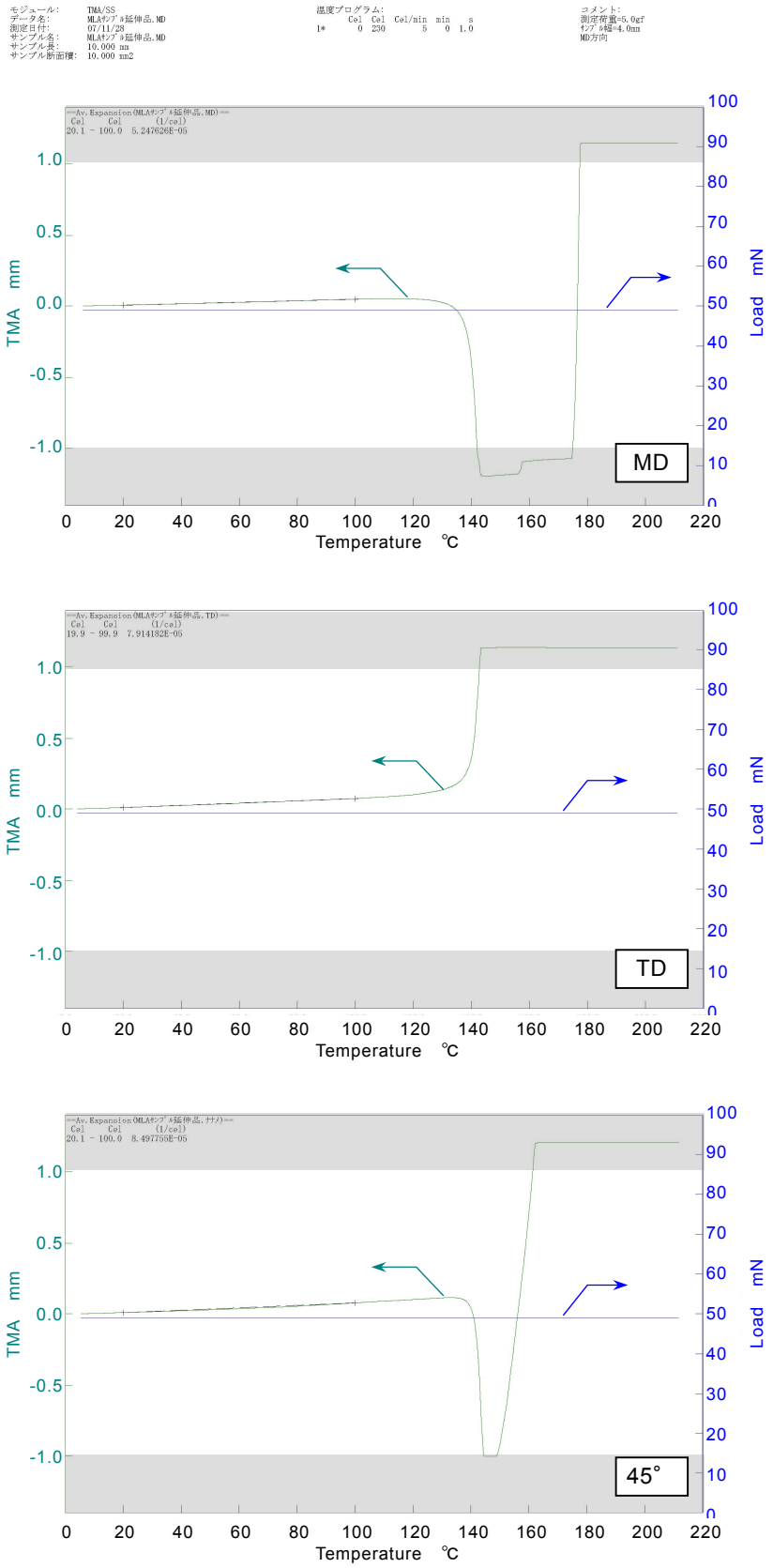


Fig. 6.17 Experimental results of thermal expansion of the stretched sheet by TMA.

Table 6.3 Experimental results of coefficients of thermal expansion of the molded product and the stretched sheet by TMA.

Sample	Direction	Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-4}$ ℃$^{-1}$) 20 ℃～100 ℃
Molded product	MD	0.75
	TD	0.74
	45 °	0.78
Stretched sheet	MD	0.52
	TD	0.79
	45 °	0.85

6.3.2 低光学歪：COC での評価

前節で述べた本成形法の特長により，低残留応力だけではなく，光学特性にも優れた成形品の成形が可能と考えられる．そこで本項では，前項で示した COC 製成形品の光学特性を評価した．

(1) 試験方法

成形品の光学特性の評価として，①偏光板による歪観察，②アッベ法による 3 軸方向(塗布平行方向，塗布直交方向および厚み方向)の屈折率測定を行った．

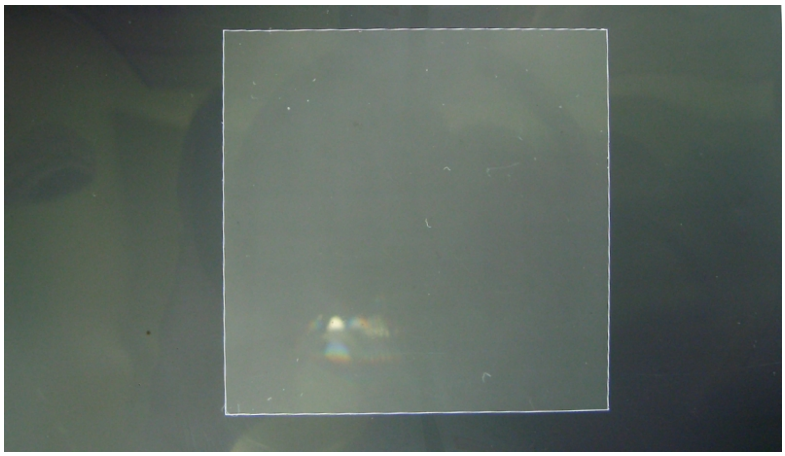
アッベ法による試験条件を以下に示す．試験片は，前項と同様に，成形品と延伸品の各々から 9 mm×18 mm(厚み 250 μm)の試験片を切り出して評価を行った．

試験片種類	①成形品：本成形法で得た成形品．
	②延伸品：上記成形品を 140 ℃雰囲気で塗布方向に 2 倍延伸．
成形品材質	シクロオレフィンコポリマー
	TOPAS 6013S-04，T_g=138 ℃，
	MVR=14 cm^3/10min(ISO1133　260 ℃，2.16kg)
	ポリプラスチックス(株)
試験片サイズ	幅 9 mm×長さ 18 mm×厚み 250 μm
試験方法	アッベ法(JIS K7142 準拠)
試験装置	アッベ屈折計 DR-M2((株)アタゴ)
試験波長	589 nm (D 線)
試験温度	23 ℃
試 験 数	各成形品につき 3 つの試験片を採取・試験．

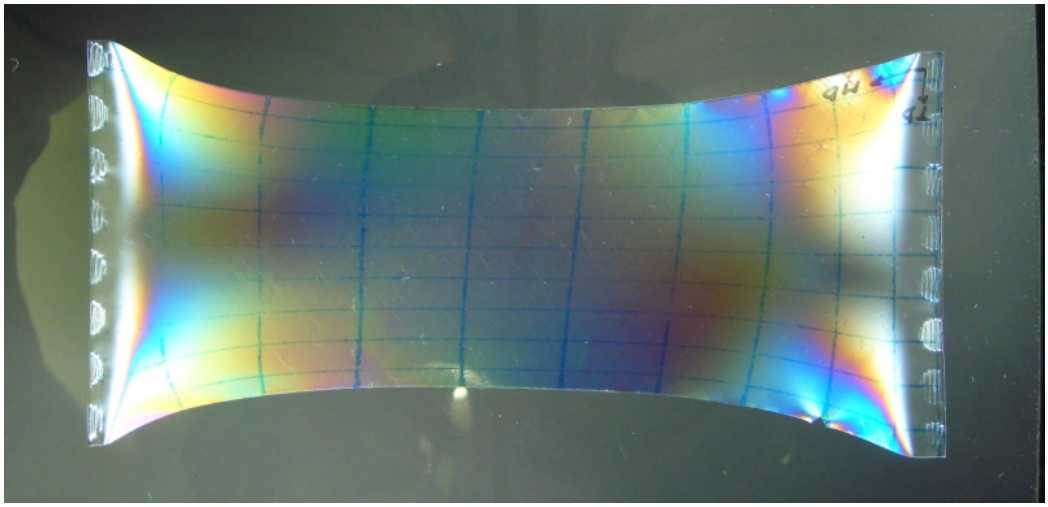
(2) 評価結果

図 6.18 は，成形品および延伸品の偏光板での観察結果を示す．成形品では干渉色が確認されなかったが，延伸品では明らかな干渉色が確認された．

表 6.4 および**表 6.5** は，成形品および延伸品から切り出した試験片の塗布平行方向(x)，塗布直交方向(y)および厚み方向(z)の屈折率の測定値 Nx，Ny および Nz と，下式から算出した面配向度 ΔNp などを示す．面配向度 ΔNp は厚み方向に対する面方向の配向度を表現した



(a)Molded product



(b)Stretched sheet

Fig. 6.18 Polarized optical photographs of COC molded product and COC stretched sheet.

Table 6.4 Evaluation results of optical properties of the molded product.

Molded product							
No.	*Nx*	*Ny*	*Nz*	*ΔNxz*	*ΔNyz*	*ΔNxy*	*ΔNp*
1	1.533	1.533	1.533	0.000	0.000	0.000	0.000
2	1.533	1.533	1.533	0.000	0.000	0.000	0.000
3	1.533	1.533	1.533	0.000	0.000	0.000	0.000
Average	1.533	1.533	1.533	0.000	0.000	0.000	0.000

Table 6.5 Evaluation results of optical properties of the stretched sheet.

Stretched film							
No.	*Nx*	*Ny*	*Nz*	*ΔNxz*	*ΔNyz*	*ΔNxy*	*ΔNp*
1	1.536	1.531	1.531	0.006	0.001	0.005	0.003
2	1.537	1.532	1.531	0.006	0.001	0.005	0.003
3	1.537	1.531	1.531	0.006	0.001	0.005	0.003
Average	1.537	1.531	1.531	0.006	0.001	0.005	0.003

ものになる.

$$\Delta Np = \frac{\Delta Nxz + \Delta Nyz}{2} \tag{6.1}$$

$$\Delta Nxz = Nx - Nz \tag{6.2}$$

$$\Delta Nyz = Ny - Nz \tag{6.3}$$

$$\Delta Nxy = Nx - Ny \tag{6.4}$$

成形品では方向による屈折率の差は確認されなかった．一方，延伸品では塗布直交法よりも塗布平行方向の屈折率が大きくなり，延伸により光学的な異方性が生じていることが確認された．これより，成形品には光学的な異方性がないと判断できる．よって，本成形法では薄肉成形品においても方向による光学歪の差異がなく，優れた光学特性を有する成形品が得られると判断した.

6.3.3 低光学歪：PC での射出成形品との比較

本成形法で得た 90 mm×90 mm×厚 1.6 mm の PC 製成形品のレタデーションを，標準的な射出成形で得たほぼ同形状の成形品 2 種類と比較した．以下に成形品の概要を示す.

成形品①	成形法	溶融樹脂塗布成形法
	サイズ	90 mm×90 mm×厚 1.6 mm
	成形時の樹脂温度	280 ℃
成形品②	成形法	射出成形法 1
	サイズ	80 mm×80 mm×厚 1.6 mm
	成形時の樹脂温度	340 ℃
成形品③	成形法	射出成形法 2
	サイズ	80 mm×100 mm×厚 1.6 mm (250mm×250mm の成形品の中央から切出し)
	成形時の樹脂温度	340 ℃

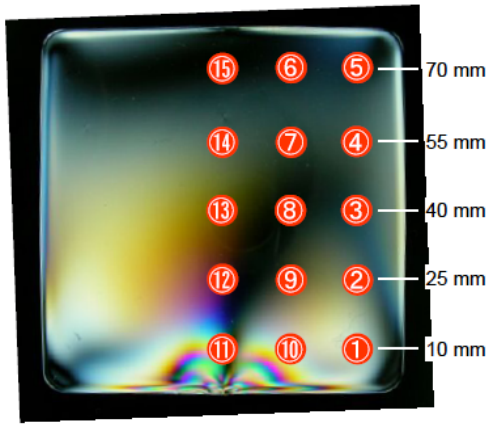
樹脂は全てポリカーボネート(PC) (TARFLON IV1900R，T_g=145 ℃，MVR=19 cm^3/10min (ISO1133，300 ℃，11.77N)，出光興産(株))を用いた.

図 6.19 に各成形品の偏光板での観察結果を示す．また図中の①から⑮は，**図 6.20** に示



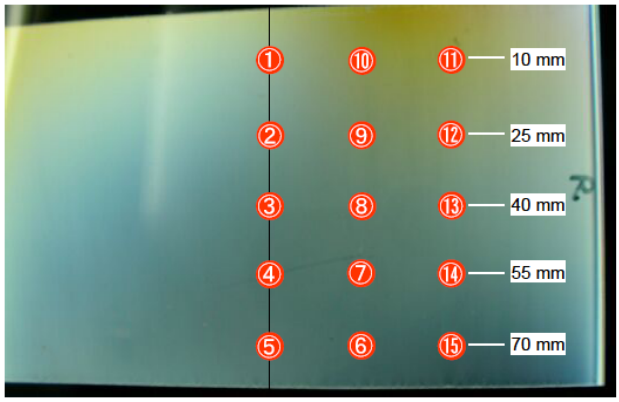
(a)Melt Transcription Molding

Size : 90 mm×90 mm×1.6 mm^t / Polymer Temp.=280 ℃



(b)Conventional Injection Molding 1

Size : 80 mm×80 mm×1.6 mm^t / Polymer Temp.=340 ℃



(c)Conventional Injection Molding 2

Size : 100 mm×80 mm×1.6 mm^t / Polymer Temp.=340 ℃

Fig. 6.19 Polarized optical photographs of PC molded product.

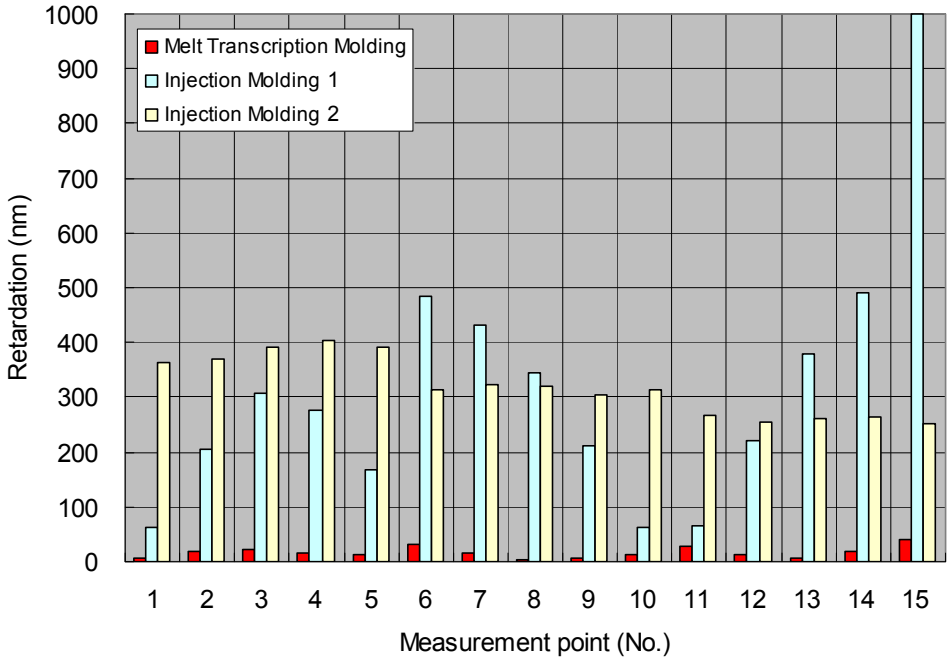


Fig. 6.20 Evaluation results of optical retardation of PC molded products.

すレタデーションの測定箇所を示す．これらから，本成形法は射出成形法で得られる成形品に比べて，低光学歪で，成形品の位置によるレタデーションのばらつきも極めて小さいことが実証された.また,同様な形状を得るために成形時の樹脂温度を下げられることは，熱安定性の低い樹脂での成形を想定した場合には，メリットになると考えられる．

6.4 本成形法が有効な製品分野と成形実績

図 6.21 は，これまでに述べてきた成形品を含む成形実績を製品分野と共にまとめたものである[1-8]．横軸に成形品の辺長，縦軸には微細凹凸のアスペクト比を示す．表面に 150 nm の凹凸を形成した無反射構造体から，数十から数百 μm の凹凸を有するディスプレイ基材，電子基材および医療・バイオチップに至るまでの広範囲の成形品が作製できた．特に，医療バイオチップでは，微細形状の大きさは数十 μm と比較的大きいが，角部までシャープエッジに転写すること，および比較的広い範囲への均一・一括転写が必要となり，本成形法の特長が最も上手く合致する代表的事例となっている．また，さらに精細な数百 nm オーダの微細転写が求められることが多くなってきており，今後も要求が増えていくものと予測される．

6.5 結言

本章では，様々な要求仕様の下で成形を行い，期待された成形性能および成形品品質を享受できるのかの実証を行った．この結果，主要な結論として下記を得た．

1)アスペクト比 3.11 のライン&スペース(COP 製)，2.2～2.4 のピラー(COP 製)および流路チップ内のアスペクト比 5.1 の六角柱(PMMA 製)などを，微細形状の変形や折損なく，隅部までシャープエッジに転写することができた．これより，本成形法が高アスペクト比微細構造に対しても優れた転写性能を有することが実証された．

2)150 mm×150 mm の範囲に転写された格子(COP 製)，90 mm×90 mm の範囲に転写された細胞培養チップ上の六角柱(PMMA 製)などが成形品の場所によらず均一かつ一括で転写され，本成形法が大面積への一括・均一転写性能を有することが実証された．

3)シート成形などに用いられる MFR が 1.3 g/min のアクリルを使用して，102 mm×102 mm で厚み 125 μm の成形品を成形した．薄肉化により成形品は十分な可撓性を有し，かつ微細形状も良好に転写された.これより,本成形法の優れた薄肉成形性能が実証された.

4)熱機械分析(TMA)を用いて 102 mm×102 mm×250 μm 厚の成形品(COC 製)の残留応力を評

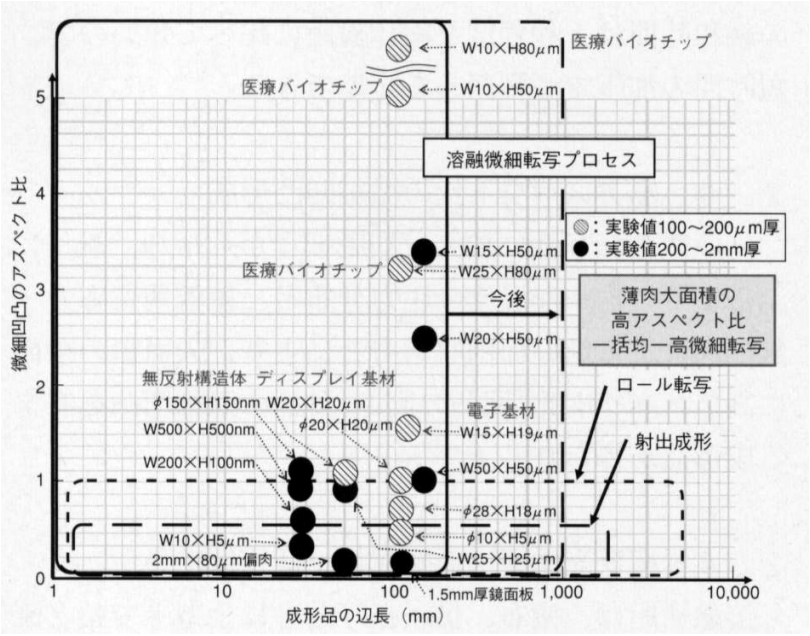


Fig. 6.21 Size of the molded products and aspect ratio of microstructures fabricated by Melt Transcription molding process.

価した．塗布平行方向，直交方向および厚み方向の熱変形挙動の評価の結果，本成形法は低残留応力かつ異方性が小さい成形品を得られることが実証された．

5)偏光板観察およびアッベ法による屈折率測定によって成形品(COC 製)の光学特性を評価した．偏光板では干渉色が確認されず，アッベ法による塗布平行方向，直交方向および厚み方向の屈折率測定でも全方向で同じ屈折率を示した．また，本成形法で得た成形品(PC 製)と射出成形法で得たほぼ同形状の成形品(PC 製)とで，偏光板観察とレタデーションの比較を行った．本成形法で得た成形品は，レタデーションが極めて小さく，かつ，成形品の場所による差異がほとんどないことが確認された．これより，本成形法は，低光学歪の成形品を成形可能であることが実証された．

6)上記成形品を，樹脂ペレットからの一括成形で得られることが実証された．

7)上記より，本成形法は 2 章で述べた期待される成形性能および成形品品質を享受できることが実証された．

第 7 章

結論

7. 結論

7.1 本研究の結論

本研究では，ペレット状の熱可塑性樹脂から微細転写成形品の成形までを一貫して行う新たな成形法として溶融樹脂塗布成形法を提案し，その成形原理の本質の理解を試みた．さらに，種々の微細転写成形品の成形を行い，成形法としての実用性評価を行った．この結果，主要な結論として下記を得た．

第 1 章では，プラスチック成形加工分野において微細形状転写が強く求められるようになってきた背景や従来の研究について述べ，本研究に至った動機および目的を示した．

第 2 章では，本成形法で提案した溶融樹脂塗布成形法のプロセスの特長，装置構成および期待される成形性能および成形品品質について述べた．

第 3 章では，種々の塗布条件の下で，塗布時に作用する加圧力のみで転写された微細形状の観察と形状測定を行った．スタンパ温度が使用樹脂のガラス転移温度よりも高い領域では，0.65 s という短い時間の塗布圧力の印加によって，「縁部が高く中央が凹」の微細形状，さらに高温域では「完全転写の半球の凸形状」が確認された．これより，「溶融樹脂がスタンパ表面に接触すると粘着による拘束力が発現し，微細パターンに充填された樹脂の形状を固定して微細形状の転写に寄与する」という微細転写モデルを提案した．

第 4 章では，第 3 章で行った転写実験と同じ条件で，樹脂とスタンパ壁面との粘着現象を考慮した非定常伝熱・粘弾性シミュレーションを行い，解析で得られた転写形状と実験で得られた形状との比較を行った．シミュレーションで得た転写形状が実験結果と酷似したことなどから，前記の微細転写モデルは妥当と判断された．また，圧力印加中に微細凹部に充填された樹脂は，主に弾性回復によって圧力除荷後に後退し，これよりも強い粘着力でスタンパの壁面に樹脂が拘束されることが，転写形状の形成に強く影響すると判断した．さらに，粘着力の発現は，溶融樹脂と微細パターン壁面との間だけではなく，溶融樹脂がスタンパ表面または金型表面と接触する塗布工程，塗布工程からプレス工程に移行するまでの間および離型工程でも発現すると予測した．これらより，粘着は溶融樹脂塗布成形法の成立に本質的な役割を果たしている可能性が示唆された．

第 5 章では，試験装置を用いて樹脂とスタンパ表面との間に発現する粘着力を実測し，前章での粘着の発現による微細形状の転写，スタンパ表面への樹脂の塗布，塗布後の樹脂の熱収縮拘束による精密加圧および上金型への成形品付着による精密離型の成立について

考察を加え，下記の結論を得た．

1)実験および解析を行ったスタンパ温度が 170 から 180 ℃の領域では，解析で確認された弾性回復時に樹脂内部に生じる 0.2 MPa の引張応力よりも大きな 0.24 MPa～0.43 MPa の粘着力が実測された．これより，粘着力が樹脂の弾性回復力に打ち勝って樹脂をスタンパ壁面に拘束し，転写形状の固定に寄与すると判断された．

2)塗布中の樹脂と微細パターン面との間に生じるせん断方向の粘着力は，ダイリップ先端と溶融樹脂と粘着による樹脂を引き剥がそうとする力およびリップ下の樹脂を変形させる力に打ち勝ち得ると推測した．これより，粘着力は，スタンパ表面への樹脂の精密塗布の成立に本質的な役割を果たしていると判断された．

3)塗布された樹脂と微細パターン面との間に生じるせん断方向の粘着は，樹脂温度が塗布時の温度からほぼスタンパ温度まで低下することで生じる冷却収縮を阻止できる拘束力を発現し，樹脂を微細パターンに固定・位置決めすることでの精密転写の実現に対して本質的な役割を果たしていると判断された．

4)垂直方向に発現する粘着力の温度依存性を利用して，樹脂と上金型との粘着力を樹脂とスタンパとの粘着力よりも大きくなるように調節することで，成形品を上金型に付着させての精密離型が実現されると判断された

これらより，溶融樹脂とスタンパおよび金型との間に発現する粘着力は，スタンパ表面への溶融樹脂の塗布，塗布工程での微細形状転写，塗布された樹脂をスタンパ表面に拘束・位置決めすることによる精密転写および上金型に樹脂を粘着させて樹脂とスタンパとを選択的にはく離させる精密離型の実現など，多くの役割を担っていると判断された．すなわち溶融樹脂塗布成形法の成形原理の本質は，樹脂とスタンパおよび金型との間に発現する粘着力の温度依存性を考慮して，各工程での粘着力を熱的に制御することで成立していると結論づけられる．

最後に，第 6 章では，様々な要求仕様の下で成形を行い，本成形法は高アスペクト比微細構造の高精度転写性能，大面積への均一・一括転写性能さらに優れた薄肉成形性能が実証された．同時に，得られた成形品は低残留応力かつ等方的で，光学的にも低光学歪の成形品を成形可能であることが実証された．さらに，樹脂ペレットから成形品までを一貫して行えることも実証された．これより，本成形法は実用に供することができる性能を有するものと判断された．

7.2 今後望まれる研究

これまでのプラスチック成形加工の分野で行われてきた研究と同様に，成形品の品質に密接に関係する樹脂や金型の温度や圧力などの精密測定，および流動挙動の可視化などによる実験的アプローチ，さらに，実験で得たデータからの仮説や実験的アプローチでは解明が困難な現象を解明するための数値解析的アプローチなどにより，より詳細な現象解明が望まれる．特に，樹脂の粘弾性特性や転写する微細形状が樹脂の転写挙動におよぼす影響などがより明確になれば，最適成形条件設定のための定量的な指針，成形法の更なる改善・性能向上などに繋がるもとの期待される．

参考文献

第 1 章

[1-1] HTML による化学読本 プラスチック物語：http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~sawada/plastic.html#head

[1-2] 千坂浅之助：改訂・増補　射出成形技術入門　基礎と応用，(1992)，シグマ出版

[1-3] 日本プラスチック工業連盟統計資料：http://www.jpif.gr.jp/3toukei.htm

[1-4] プラスチックス，54(6)，41(2003)，工業調査会

[1-5] 山城精機製作所　日本の射出成形の歴史：http://www.sanjo.co.jp/useful/jhistory.html

[1-6] 平成 18 年度特許出願技術動向調査報告書　ナノインプリント技術及び樹脂加工におけるサブマイクロ成形加工技術(要約版)，(2007)，特許庁

[1-7] 各種検査分野におけるバイオチップの将来展望及びその有機材料の研究開発動向に関する調査報告書，(2007)，(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構

[1-8] 焼本数利，伊東宏，白銀屋司，落岩崇，内藤章弘，折出修，岸田和人：日本製鋼所技報，59，51(2008)

[1-9] 鈴木八十二，古立学，小林繁隆，筒井長徳，新居崎信也，水野谷清：よくわかる液晶ディスプレイのできるまで(鈴木八十二)，201(2005)，日刊工業新聞社

[1-10] 関口博：第 1 回フォトニクスポリマー研究会講座　講演予稿集，31(2007)

[1-11] 三菱レイヨン研究開発活動：http://www.mrc.co.jp/rd/research/result.html

[1-12] 工業材料，55(1)，1(2007)，日刊工業新聞社

[1-13] EPSON Technology Newsline，(27)，(2008)

[1-14] 2007 ナノインプリント技術大全，130(2007)，電子ジャーナル

[1-15] T.Ohishi, S.Maekawa, T.Ishikawa and D.Kamoto : Journal of Sol-Gel Science & Technology, 8, 511(1997)

[1-16] バイオニクス，2(5)，20(2005)，オーム社

[1-17] Holger Becker, Claudia Gartner：Anal Bioanal Chem，390(1)，89(2008)

[1-18] 小原健嗣，齊藤満：成形加工シンポジア'06，35(2006)

[1-19] 齊藤拓，高橋亮介，桑原孝介，根本雅文，小林豊茂：日立評論，88(9)，82(2006)

[1-20] クラレニュースリリース 2005 年：http://www.kuraray.co.jp/release/2005/050629.html

[1-21] 片岡紘，佐藤功：図解　射出成形最前線，39(2004)，工業調査会

[1-22] W.Michaeli, R.Gärtner：ANTEC2004 Conference Proceedings, 1, 752(2004)

[1-23] D.Yao, T.E.Kimerling, B.Kim：Polymer Engineering & Science, 46(7), 938(2006)

[1-24] Y.Kim, S.Kang：Proceedings of The Japan-Korea Plastics Processing Joint Seminar 2004, 53(2004)

[1-25] M.Abe, Y.Sato, I.Miyata, R.Tokunou, T.Hirata, T.Katoh：Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, S16-916.pdf(2008)

[1-26] 安原鋭幸，石原利彦，加藤和典，大竹尚登：日本機械学会機会材料・材料加工技術講演会講演会論文集，305(1999)

[1-27] 片岡鉱，梅井勇雄，加藤厳生：成形加工，9(11)，889(1997)

[1-28] 田原久志，兼石彰雅：成形加工'00，197(2000)

[1-29] 高橋辰夫，韓雪，横井秀俊：成形加工'03，191(2003)

[1-30] 原田知広，横井秀俊：成形加工'05，379(2005)

[1-31] 横井秀俊：成形加工，18(10)，705(2006)

[1-32] 斉藤卓志，佐藤勲，黒崎晏夫：成形加工，11(5)，425(1999)

[1-33] 安田和治，山木宏：成形加工，14(1)，8(2002)

[1-34] 佐藤淳：成形加工，16(4)，206(2004)

[1-35] S.Y.Chou, P.R.Krauss, P.J.Renstrom：Appl. Phys. Lett., 67(21), 3114(1995)

[1-36] ナノインプリント技術徹底解説，11(2004)，電子ジャーナル

[1-37] 2007 ナノインプリント技術大全，100(2007)，電子ジャーナル

[1-38] Y.Hirai, T.Konishi, T.Yoshikawa, S.Yoshida：J. Vac. Sci. Technol., B22(6), 3288(2004)

[1-39] 平井義彦：日本印刷学会誌，41(4)，2(2004)

[1-40] Y.Hirai，S.Harada, H.Kikuta, Y.Tanaka, M.Okano, S.Isaka, M.Kobayashi：J. Vac. Sci. Technol., B20(6), 2867(2002)

[1-41] H.Tan, A.Gilberson, S.Y.Chou：J. Vac. Sci. Technol., B20(6), 2867(2002)

[1-42] 2007 ナノインプリント技術大全，138(2007)，電子ジャーナル

第 3 章

[3-1] 安原鋭幸，加藤和典，今村博史，大竹尚登：成形加工シンポジア'01，143(2001)

[3-2] 安原鋭幸，加藤和典，今村博史，大竹尚登：成形加工'01，239(2001)

[3-3] 安原鋭幸，今村博史，加藤和典，大竹尚登：成形加工'02，183(2002)

[3-4] X.Han, H.Yokoi：Polymer Engineering & Science, 46(11), 1590(2006)

[3-5] Y.K.Shen：Plastics, Rubber and Composites, 36(2), 77(2007)

[3-6] 井上章，桝井幹生，東啓二：型技術ワークショップ公演論文集，36(2004)

[3-7] Y.Hirai, M.Fujiwara, T.Okuno, Y.Tanaka, M.Endo, S.Irie, K.Nakagawa, M.Sasago：J. Vac. Sci. Technol., B19(6), 2811(2001)

[3-8] Y.Hirai, T.Yoshikawa, N.Takagi, S.Yoshida：J.PHOTOPOLYM. SCI. TECHNOL, 16(4), 615(2003)

[3-9] 安河内寛哉：http://www.ymdlab.mce.uec.ac.jp/research /B28yasukochihiroya.pdf

[3-10] 伝熱ハンドブック，368(1993)，日本機械学会

[3-11] 斉藤卓志, 佐藤勲, 岩田正孝：成形加工シンポジア'00，321(2000)

[3-12] 斉藤彬夫, 岡田昌志, 一宮浩市：例題演習伝熱工学，36(1996)，産業図書

[3-13] 村上健吉：押出成形，52(1989)，プラスチックス・エージ

[3-14] T.Saito, I.Satoh：Polymer Engineering and Science, 45(10), 1419(2005)

第 4 章

[4-1] Y.Hirai, Y.Onishi, T.Tanabe, M.Nishihata, T.Iwasaki, H.Kawata, Y.Iriye：J. Vac. Sci. Technol., B25(6), 2341(2007)

[4-2] H.D.Rowland, W.P.King：J. Micromech. Microeng., 14, 1625(2004)

[4-3] Y.J.Juang, L.J.Lee, K.W.Loelling：Polymer Engineering and Science, 42(3), 539(2002)

[4-4] Y.J.Juang, L.J.Lee, K.W.Loelling：Polymer Engineering and Science, 42(3), 551(2002)

[4-5] 梶原稔尚：日本レオロジー学会誌，27(4)，219(1999)

[4-6] カシオ計算機(株)　高精度計算サイト：http://keisan.casio.jp/has10/ Memu.cgi?path=

第 5 章

[5-1] 北崎寧昭，斎藤次雄：初歩から学ぶ粘着剤，(2001)，工業調査会

[5-2] Y.Hatano, B.Tomita, H.Mizumachi：Holzforschung, 40(4), 225(1986)

[5-3] 秦野泰典：三菱石油技術資料，(74)，25(1990)

[5-4] 井本立也：概説レオロジー(上)，(1963)，東京化学同人

第 6 章

[6-1] TOPAS カタログ：http://www.polyplastics.com/jp/product/lines/topas/optical_pdf

記号表

第 2 章

T_p	樹脂の温度	℃
T_s	スタンパの温度	℃

第 3 章

添字 $_0$	初期値	−
添字 $_i$	樹脂とスタンパとの界面	−
添字 $_r$	樹脂	−
添字 $_w$	スタンパ	−
α	温度伝導率	m^2/s
c	比熱	J/kg/K
G'	貯蔵弾性率	Pa
G''	損失弾性率	Pa
$\left\|G^*\right\|$	複素弾性率	Pa
h	円柱孔の深さ	m
L	リップのトレーリングエッジの長さ	m
p	圧力	Pa
Q	樹脂の体積流量	m^3/s
r	円柱孔の半径	m
t	時間	s
t_p	圧力の印加時間	s
T	温度	℃
T_g	樹脂のガラス転移温度	℃
T_m	樹脂の融点	℃
v	塗布速度	m/s
x	界面からの距離	m
$\dot{\gamma}$	代表せん断速度	s^{-1}

δ_{l-s}	リップ先端とスタンパとの距離	m
δ_r	塗布された樹脂の厚み	m
κ	熱伝導率	W/m/K
ρ	密度	kg/m^3

第 4 章

添字 $_w$	スタンパ	―
添字 $^{\nabla}$	滞留時間微分	―
C_1	WLF 則の定数	―
C_2	WLF 則の定数	―
c	比熱	J/kg/K
D	変形速度テンソル	s^{-1}
G'	貯蔵弾性率	Pa
G''	損失弾性率	Pa
h	半球台の高さ	m
I_{sim}	単位テンソル	―
L_{170}	スタンパ温度 170 ℃での対称軸上での弾性回復距離	m
L_{175}	スタンパ温度 170 ℃での対称軸上での弾性回復距離	m
p_{sim}	圧力(スカラ)	Pa
r	半球台の底面の半径	m
T	温度	℃
T_0	WLF 則の基準温度	℃
T_g	樹脂のガラス転移温度	℃
V	半球台の体積	m^3
α	Giesekus モデルの非線形パラーメータ	―
α_T	WLF 則のシフトファクター	―
$\lvert\eta\rvert$	せん断粘度	Pa･s
κ	熱伝導率	W/m/K
λ	緩和時間	s
ρ	密度	kg/m^3

σ_{sim}	全応力(テンソル)	Pa
τ	応力テンソル	Pa
τ_{r-s}	塗布された樹脂とスタンパとの粘着力	Pa
τ_{r-l}	樹脂とリップ先端との粘着力	Pa
τ_r	リップ下で樹脂を変形させる力	Pa
τ_{sim}	全応力の非等方成分(テンソル)	Pa

第 5 章

E	縦弾性係数	Pa
G	横弾性係数	Pa
l	等方性物体の一辺の長さ	m
T	温度	℃
T_g	樹脂のガラス転移温度	℃
u	樹脂の流速	m/s
u_{wall}	スタンパ表面での樹脂の流速	m/s
V	体積	m^3
y	リップ下の樹脂の厚み方向位置	m
α	線膨張係数	$℃^{-1}$
β	体積膨張係数	$℃^{-1}$
δ	リップ下の樹脂の厚み(塗布厚み)	m
η	溶融樹脂の粘度	Pa･s
ν	ポアソン比	－
σ	熱応力	Pa
τ	せん断応力	Pa
τ_a	リップ下の樹脂の変形に要するせん断応力	Pa

第 6 章

H_r	樹脂表面に転写された微細形状の高さ	m
H_w	スタンパ表面に加工された微細形状の深さ	m
N_x	塗布平行方向(x)の屈折率	－

N_y	塗布直交方向(y)の屈折率	－
N_z	塗布厚み方向(z)の屈折率	－
ΔN_{xz}	屈折率の x 方向と z 方向の差分(複屈折度)	－
ΔN_{yz}	屈折率の y 方向と z 方向の差分(複屈折度)	－
ΔN_{xy}	屈折率の x 方向と y 方向の差分(複屈折度)	－
ΔN_p	面配向度	－
T_g	樹脂のガラス転移温度	℃

謝　辞

本研究を遂行するにあたり，終始御懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科佐藤勲教授に深甚の謝意を表します．また，貴重な御指導と御支援を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科齊藤卓志准教授，川口達也助教に謹んで謝意を表します．

本研究に対して，有益な御指導と御助言を頂きました東京大学生産技術研究所横井秀俊教授，東京工業大学大学院理工学研究科鞠谷雄士教授，東京工業大学精密工学研究所初澤毅教授，東京工業大学大学院理工学研究科吉野雅彦教授に深く感謝の意を表します．

本研究を進めていくに際して，多大な御協力を頂きました東京工業大学大学院理工学研究科機械制御システム専攻エネルギー工学講座エネルギー利用分野の皆様に厚く御礼申し上げます．

本研究は多くの方々の御支援と御理解により遂行できたものであります．特に，本研究の遂行を御許可下さり，深い御理解と御鞭撻を賜りました株式会社日本製鋼所永田昌久代表取締役社長，代表取締役副社長岩舘忠雄博士，常務取締役研究開発本部長吉野勇一博士，研究開発副本部長徳重裕之博士，田中義友取締役成形機器システム事業部長，石堂隆雄取締役広島製作所長，楠橋幹雄技監，渡邊健二広島製作所総務部長に深甚なる謝意を表します．また，本研究に取り組む機会を与えてくださり，多大の御支援と御助言を賜りました研究開発本部機械研究所長藤村浩博士，副所長焼本数利博士，力健二郎技師長に心から厚く感謝の意を表します．さらに，成形加工研究に関わる深い造詣から御懇切なる御指導と御助言を賜りました日本製鋼所社友酒井忠基博士に深く感謝の意を表します．

本研究の遂行にあたり，日々の研究遂行に絶大な御協力を頂きました機械研究所微細成形加工グループ白銀屋司氏，大谷孝氏，落岩崇氏，内藤章弘氏，越智昭太氏，古木賢一氏に心から厚く感謝の意を表します．