

# 論文審査報告書

氏名	すぎの なおと 杉野直人
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博機第43号
学位授与日	令和2年3月20日
論文題目	Study on gas permeability and transferability of molds for injection molding (射出成形用金型のガス透過性と転写性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 富山県立大学 教授 竹井 敏 教授 真田 和昭 教授 坂村 芳孝 大阪大学 教授 宮坂 博

## 内容の要旨

微細加工技術を利用した製品群は我々の生活の隅々にまで浸透しており、生活の利便性を向上させてきた。マイクロ・ナノスケールの微細加工技術は数多くの産業発展に寄与し、今後も更に社会へ貢献しなければならない技術である事は言うまでもない。従って、これらの微細加工技術を利用した製品群を安定的・経済的に大量生産する事は非常に重要であり、それらの製造プロセスの開発が急務である事は明らかである。しかしながら、半導体集積回路を例に取れば、高速化、軽量化、大容量のニーズは日を増す毎に増え続け、装置自身の初期コストが指数関数的に増大している課題や、使用光波長と同程度の解像度を得るためのマスクの価格が急騰している課題もある。

また、微細形状を利用した表面機能性付与技術においても、特殊な加工方法や加工機が必要であるため、高価で大量生産が困難である課題がある。それらの課題の解決策として、射出成形金型を用いた微細転写技術にて機能性を付与する成形方法が提案されているが、充填時に樹脂から発生する揮発性ガスや金型内部の空気が微細形状の隙間に入り込み、微細転写が実現できない事例が報告されている。更に、微細転写が可能となった場合においても、成形条件が制限されており、自由度の高い射出成形ができていないのが現状である。

以上より、本研究では微細転写可能な射出成形金型の設計指針を確立する事を目的として、有機合成で得られたガス透過性のある表層材(ガス透過テンプレート)と金属光造形機にて作製したガス透過性のある基本構造体(ガス透過金型)を組み合わせた新規性のある射出成形金型を提案する。有機合成で得られる材料では、合成する植物由来材料の分子量と物理特性(機械的強度、光透過性、ガス透過性)の依存性および微細転写性評価、更に、金属光造形機にて作製したガス透過性のある基本構造体では、

ガスの透過気孔を変化させてガス透過量測定ならびに表面性状や内部性状を検討している。また、本論文は全5章で構成されており、各章の要旨は以下の通りである。

第一章では、我々の生活に微細加工技術を利用した製品群が浸透しており、更なる微細加工技術の発展が期待されている事やその微細加工を可能にしている具体的な加工方法を記した。更に日本の金型生産額の推移より国内における金型産業の現状とその背景、次世代自動車や Iot 産業の普及による金型産業の再興にむけた期待感の高まり、本研究の目的、概要について述べている。

第二章では、微細転写可能なガス透過性のある表層材（ガス透過テンプレート）の主原料であるヒドロキシプロピルセルロース（HPC）の特性を評価している。具体的には、分子量の異なる3種類のHPCに対して化学修飾を行い、得られたセルロース誘導体よりテンプレート（ガス透過テンプレート）を作製した。そのガス透過テンプレートの押し込み弾性率、光透過性、酸素ガス透過性の測定を行った。更に、5 $\mu\text{m}$ のライン&スペース（L&S）のあるマスターモールドをガス透過テンプレートに対してインプリントを行い、ガス透過テンプレートへの微細構造転写性も合わせて評価した。

その結果、押し込み弾性率の測定においては、平均分子量が高くなるにつれて、押し込み弾性率は低下した。これは、平均分子量の高いHPCより平均分子量の低いHPCの方が凝集しやすく、架橋反応により高密度なネットワークを形成した結果、押し込み弾性率が高くなったものと推察できる。また、酸素ガス透過性の測定においては、平均分子量が高くなるにつれて、酸素ガス透過率は増加した。これは、分子量の小さいHPCの方が主鎖と架橋点が密集しているために、ガスが透過する隙間が減少したためと推察される。光透過性測定においては、平均分子量が高くなるにつれて、光透過率はほとんど変化しなかった。これは、HPCの分子量に関係なく、架橋した分子がある一定の間隔を保ちながらHPCと架橋反応を生じたためと考えられる。また、高密度なネットワークを形成するHPCにおいても光透過性が高いのは、HPC自体にも光透過性があるためと推察された。

また、石英製のガラステンプレートによるガス透過テンプレートへの微細構造の転写に関しては、5 $\mu\text{m}$ のL&Sがガス透過テンプレートへ転写される事が明らかとなり、金型としてガス透過テンプレートが使用できる事が明らかとなった。

更に、ガス透過テンプレート自体のガス透過性を確認するために、5 $\mu\text{m}$ のライン&スペースの微細構造を付与したガス透過テンプレートを用いて、アセトンを含む50wt%含有した転写材に対してインプリントした。その結果、転写材にはアセトン由来のガス気泡が確認されず5 $\mu\text{m}$ のL&Sが転写された事を確認している。これは、HPCを主成分とするテンプレートにガス透過性とガス吸着性がある事が示唆される結果となった。

今回の結果では、ガス透過テンプレートの基本的な特性が明らかになり、金型としての利用の可能性も見出せた。更に、当該テンプレートを用いて、5 $\mu\text{m}$ のL&Sがガス気泡なく転写する事ができた。

第三章では、射出成形金型で用いる事が可能なガス透過性のある基本構造体（ガス透過金型）の特性を評価する。本章では大きさは20mm $\times$ 20mm $\times$ 1.5mmとなるガス透過試験片を作製し、その特性を評価した。ガス透過試験片は金属光造形複合加工機により作製し、マツウラマルエージングIIと呼ばれる金属粉末をレーザーにて焼結させて積層させて試験片を作製した。

ガス透過試験片より空隙率・ガス透過流量・熱伝導率の3つの物性値を明らかにした。空隙率においては、約10%である事が明らかとなった。また、ガス流量測定においては、肉厚が1-2mmであればガス透過性はあるもののそれ以上の厚みではガス透過性が消失してしまう事が明らかとなった。これは、ガス透過金属試験片のガス透過気孔は造形条件のみを制御しており、ガス透過気孔を設計しているわけ

ではないためと推察する。ガス透過性を要する場合は、3mm以上の肉厚は適さない指針を得た。また、熱伝導率を測定した結果では、同材質の市販されている鋼材と比較して約25%低下した。これは試験片内部に存在する空隙が熱の移動を妨げたものと推察する。射出成形金型の急速冷却による樹脂の固化が微細形状への入り込みを妨げる要因となっているため、熱伝導率の低下は微細形状への入り込みを促進する可能性があると思われる。

ガス透過試験片のガス透過性を調べるため、今回はアセトンを含む50wt%含有する転写材に対して転写した。その結果、その転写材にはガス気泡痕がある部分とない部分が混在している事が明らかとなった。その原因を調査するため、ナノフォーカスX線CTスキャン装置を用い、表面および内部の観察を実施した。その結果、試験片の表面にはガス透過気孔がランダムに存在していた。一方、その内部においては試験片の表裏を貫通する貫通穴や内部に完全に閉塞された穴、そして試験片の表面には一部が開放されているものの他方が閉塞されている穴の存在が明らかとなった。ガス気泡痕が見られた部分は、ガスが透過する貫通穴がその位置に存在しておらず、ガスが透過できなかったものと推察できる。反対に、ガス気泡痕が見られなかった部分はガスが透過する貫通穴がその位置に存在したためと推察できる。

ガス透過性を効果的に行うには、ガス透過金属試験片の表面に均一にガス透過気孔を作成し、できるだけ試験片の表裏を貫通するガス透過気孔を作製する指針を得た。

第四章では、第三章で得られた指針を元に新規にガス透過性を向上させたガス透過金属試験片の構造を提案した。具体的には、ガス透過試験片の表裏を貫通する気孔を規則的に配列したラティス構造をもつガス透過試験片である。この構造と第三章で用いた構造（ポーラス構造）とを組み合わせた二層構造をもつ試験片の肉厚を変えて、それぞれのガス透過流量を測定した。また、その結果よりガス透過損失係数を求めた。

その結果、まずガス透過流量については、試験片のトータルの肉厚が大きくなるにつれて、ガス透過流量は低下する事、ポーラス構造の厚み $L_1$ が0.5mm以下の場合では試験片のガス流量は差圧に依存しない事が明らかとなった。つまり、ポーラス構造1mm以下である二層構造をもつガス透過金属試験片を用いる事で、ガス透過性と機械的強度を保有する事が示唆された。また、それぞれのガス透過損失係数を求めると、二層構造における試験片のガス透過損失係数 $K_{double} = 0.006 \text{ MPa} \cdot \text{min/L}$ となり、第三章で記載したポーラス構造のみの試験片のガス透過損失係数は $K_{porous} = 0.04 \text{ MPa} \cdot \text{min/L}$ となった。二層構造における試験片の損失係数 $K_{double}$ の値が小さくなった理由としては、ラティス構造はガスが透過できる明確な通路があったためと考える。

二層構造におけるガス透過試験片のガス透過性の改善度合いを確認するために第三章と同様にアセトンを50wt%含有する転写材に対して転写した。その結果、アセトン由来のガス気泡痕は確認されなかった。また転写材のいずれの場所を観察してもガス気泡痕は確認できなかった。つまり、規則的なガス透過気孔を設計する事でより効果的にガスを透過できたものと考えられる。ガス透過金属試験片で転写した転写材には鮮明にガス透過気孔痕が転写されるため、転写材への要求により、ガス透過気孔の大きさを小さくする必要がある。

第五章では、微細転写可能な射出成形金型の設計指針を確立しようとする本研究の目的に対して、得られた主な成果について述べている。

## 審査の結果の要旨

本論文は、微細転写可能な射出成形金型の設計指針の確立を目的とし、有機合成で得られたガス透過性のある表層材（ガス透過テンプレート）と金属光造形機にて作製したガス透過性のある基本構造体（ガス透過金型）を組み合わせた新規性のある射出成形用の微細ナノ加工用ハイブリッド金型を提案し、表層材については合成する植物由来材料の分子量と物理特性（機械的強度、光透過性、ガス透過性）の依存性および微細転写性評価、基本構造体についてはガス透過気孔を変化させてガス透過量測定ならびに表面性状や内部性状より、ガス透過性のメカニズムの解明について明らかにした内容である。本論文は全5章で構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第一章では、微細加工技術の現状と課題、さらにプラスチック成形加工や微細加工技術の種類や成形法について述べるとともに、本研究の背景や安価で大量生産可能な転写技術を検討する意義および研究目的を述べている。

第二章では、微細ナノ加工用ハイブリッド金型の表層材となるガス透過テンプレートについての検討を行っている。ガス透過テンプレートの主原料となるヒドロキシプロピルセルロース（HPC）は、 $\beta$ -グルコースが直鎖状に多数結合した長い構造を持ち、水素結合によってシート状になっている。平均分子量の異なる HPC に架橋剤、熱ラジカル開始剤をそれぞれ加えて、ガス透過テンプレートを作製し、それぞれのガス透過性、光透過性、機械的強度を測定した結果より、ガス透過性と機械的強度との間にはトレードオフの関係がある事を明らかにし、その要因として化学合成時の架橋密度の影響がある事を筆者は指摘している。更に、本テンプレートに対して転写技術により微細形状を付与させた場合、マイクロオーダーのライン&スペースが形成されている事が確認されている事を明らかにしている。また、揮発性溶剤 50wt%含有した転写材に対して転写した結果、転写材に気泡痕が認められず、ガス透過性が実際の高分子に対しても有効である事が明らかにしている。

第三章では、微細ナノ加工用ハイブリッド金型の基本構造体となるガス透過金型について検討を行っている。大きさが  $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1.5\text{mm}$  となるガス透過試験片を金属光造形複合加工機により作製し、その特性を評価している。その結果、その造形条件における空隙率は、約 10%である事が明らかにしている。また、ガス流量測定においては、試験片の肉厚が  $1\text{-}2\text{mm}$  であればガス透過性はあるもののそれ以上の厚みではガス透過性が消失してしまう事が明らかにしている。ガス透過性を要する場合は、 $3\text{mm}$  以上の肉厚は適さない事を指針として示している。更に、熱伝導率を測定した結果では、同材質の市販されている鋼材と比較して約 25%低下した。これは試験片内部に存在する空隙が熱の移動を妨げたものと筆者は指摘している。射出成形金型の急速冷却による樹脂の固化が微細形状への入り込みを妨げる要因となっているため、熱伝導率の低下は微細形状の転写性向上の可能性も示している。

ガス透過試験片の転写材でのガス透過性を調べるため、揮発性溶剤 50wt%含有する転写材に対して転写した。その結果、その転写材にはガス気泡痕がある部分とない部分が混在している事が明らかとなり、ナノフォーカス X 線 CT スキャン装置による表面および内部観察の結果、試験片の表面にランダムに存在するガス透過気孔の影響としている。また、内部には試験片表裏を貫通する貫通穴や内部に完全に閉塞された穴、そして試験片の表面には一部が開放されているものの他方が閉塞されている穴の存在を明らかにし、ガス透過性を十分発揮するには、ガス透過金属試験片の表面に均一にガス透過気孔を作成し、できるだけ試験片の表裏を貫通するガス透過気孔を作製する指針を得ている。

第四章では、第三章で得られた指針を元に新規にガス透過性を向上させたガス透過試験片の表裏を貫

通する気孔を規則的に配列したラティス構造をもつ試験片を提案している。この構造と第三章で用いた構造（ポーラス構造）とを組み合わせた二層構造をもつ試験片の肉厚を変えて、それぞれのガス透過流量を測定し、ガス透過損失係数を求めた結果、二層構造における試験片のガス透過損失係数  $K_{\text{double}} = 0.006 \text{ MPa} \cdot \text{min/L}$  となり、第三章で記載したポーラス構造のみの試験片のガス透過損失係数は  $K_{\text{porous}} = 0.04 \text{ MPa} \cdot \text{min/L}$  となる事を明らかにしている。更に、二層構造におけるガス透過試験片の転写材でのガス透過性を調べるため、第三章と同様の方法で評価したところ、転写材のいずれの場所を観察しても揮発性溶剤由来のガス気泡痕は確認できなかった事を明らかにしている。ガスを効果的に透過させるためには、ガス透過気孔を設計する事の重要性を指摘している。

第五章では、前章までの内容を総括し結論を述べている。

研究成果の一部は、筆頭著者の3件の査読有の英語学術論文誌に掲載されている。審査委員会は、令和2年1月8日に博士論文の審査及び最終試験を実施し、令和2年2月10日に博士論文公聴会を開催した。方法論・研究手法、得られた結果とその解釈が適切であり、的確な文章表現が与えられている。また、研究内容に独創性と新規性があり、工学的な価値が認められる。申請者は当該分野および周辺分野に関して博士としての十分な全般的知識を持ち、学術研究にふさわしい討論ができ、独立して研究を遂行する能力を有するものと判定し、博士（工学）の学位論文として合格であると認められた。