

平成 20～22 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「微細形状を有するプラスチック成形用金型へ  
高離型性を付与する薄膜形成技術の開発」

## 成果報告書

平成 23 年 3 月

委託者 東北経済産業局  
委託先 財団法人いわて産業振興センター

## 目次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名)	2
1-3 成果概要	4
1-4 当該プロジェクト連絡窓口	6
第2章 本論	7
①電鍍ニッケル (Ni) 製金型への離型膜形成技術の開発	7
①-1 MLAF 金型への TT 薄膜形成技術の開発	
①-2 MLAF 金型への離型薄膜形成技術の開発	
①-3 MLAF 金型における高離型薄膜の耐久性評価および製品評価	
②無電解ニッケル (P/Ni) 製金型への離型膜形成技術の開発	10
②-1 P/Ni 板および微小レンズ用金型への TT 薄膜形成技術の開発	
②-2 微小レンズ用金型への離型膜形成技術開発	
②-3 微小レンズ用金型における離型膜の耐久性評価および製品評価	
③離型被膜の薄膜化及びその耐久性向上技術の開発	12
③-1 フッ素薄膜の原料選定及び原料の改質技術開発	
③-2 離型薄膜の薄膜化技術の開発	
③-3 離型薄膜の耐久性向上技術の開発	
最終章 全体総括	19

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### 背景

光ディスク用レンズ等の透明樹脂を用いた光学製品は、数 $\mu\text{m}$ ～サブ $\mu\text{m}$ の極微細かつ高精度な形状の成形が求められている。この製品は光透過性が重要で不純物を排除するため、樹脂に離型剤の入っていないエポキシ樹脂が用いられる。接着剤として知られるこの材料は、離型剤を塗布しながら成形するため、生産の自動化が出来ない、操業経費がかかる、あるいは作業環境が悪いなどの課題がある。この製造現場の課題を解決するために、金型に離型膜を形成し、金型への高付加価値化、プラスチック成形加工における生産性向上および環境対応等の課題を解決する技術が求められている。

離型膜開発については、これまで、数mm寸法程度の形状のLED（Light Emitting Diodeの略）素子を封止する金型へ離型膜を形成する技術を確立した。このLED封止金型の材質はクロムであったが、今後需要増加が見込まれる光ディスク用レンズ等の金型は、電気ニッケル製（以下Ni製とする）あるいは無電解ニッケル製（以下P/Ni製とする）である。しかしながら、この材質に適用する被膜形成技術は構築されていない。またこれらの金型形状寸法は微細化が進み、近年、数十から数 $\mu\text{m}$ さらにはサブ $\mu\text{m}$ 程度の極微細形状金型が用いられるようになった。このような背景から、Ni製、P/Ni製の金型形状の極微細化に対応した離型膜の薄膜化技術の開発が求められている。

#### 研究目的

本開発では、微細形状の1) Ni製あるいは2) P/Ni製金型での実成形に耐える離型膜を形成する技術を開発するとともに、3) 微細化に対応する離型膜の薄膜化技術の確立を目指すものである。

以上の技術開発の成果をもとに、本事業では、MLAF (Micro Lens Array Filmの略) 用金型 (Ni製金型) 及び、微小レンズ (直径数十mm以下の非球面形状や、表面に数 $\mu\text{m}$ サイズの微細形状を有するレンズ) 用金型 (P/Ni製金型) への薄膜形成処理の事業化へ繋げることを目的とするものである。

#### 研究開発目標

本研究開発の目標は、以下に示すとおりである。また、表 1-1 に、実施計画表を示す。

- 1) Ni製金型に対しては、基材洗浄処理およびその条件（処理液の濃度、温度、時間等）の最適化を行ないながら、350×300mmのMLAF金型に離型膜を形成し、透明エポキシ樹脂の実成形試験で2,000回以上の耐久性がある離型膜の形成技術を開発する。
- 2) P/Ni表面及びフッ素薄膜に対して良好な密着強度を発現するTT薄膜を形成する方法を確立し、金型への離型膜形成技術を開発する。また実用化レベルの耐久性（川下企業の要求レベルを調査し目標を明確化する）が得られる離型膜形成条件を開発する。
- 3) 微細化に対応する薄膜化開発では、膜厚が30nm以下とする離型膜形成技術と、その薄膜の耐久性が簡易成形試験で100回以上の離型回数となる離型膜を開発する。

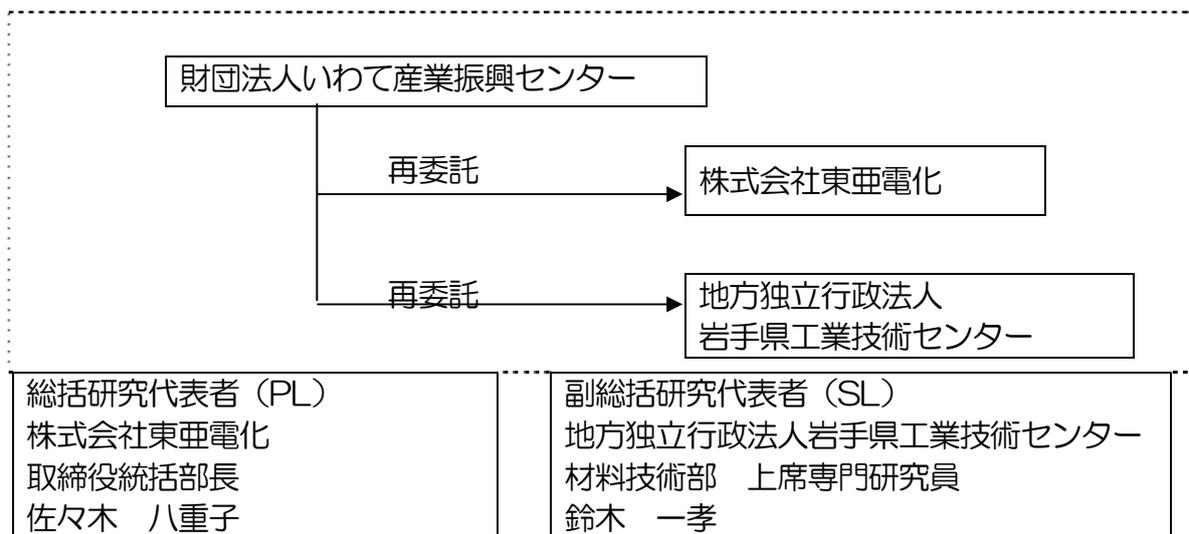
表 1-1 実施計画表

実施内容	H20 年度				H21 年度				H22 年度				
①Ni 製金型への離型膜形成技術の確立													
① -1. MLAF 金型への TT 薄膜形成技術の開発	●	→											
① -2. MLAF 金型への離型膜形成技術の開発		●	→										
① -3. MLAF 金型における離型膜の耐久性評価および製品評価	●	→											
②P/Ni 製金型への離型膜形成技術の確立													
② -1. P/Ni 板および微小レンズ用金型への TT 薄膜形成技術の開発	●	→											
② -2. 微小レンズ用金型への離型膜形成技術の開発		●	→										
②-3. 微小レンズ用金型における離型膜の耐久性評価および製品評価	●	→											
③離型膜の薄膜化及びその耐久性向上技術の開発													
③ -1. フッ素薄膜の原料の選定及び原料改質技術の開発	●	→											
③ -2. 離型膜の薄膜化技術の開発		●	→										
③ -3. 離型膜の耐久性向上技術の開発	●	→											
④プロジェクトの管理・運営													
・全体計画の企画	●	→											
・進捗管理	●	→											
・研究推進会議の開催		●	●	●		●	●	●		●	●		
・報告書作成			●	●			●	●			●	●	●

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

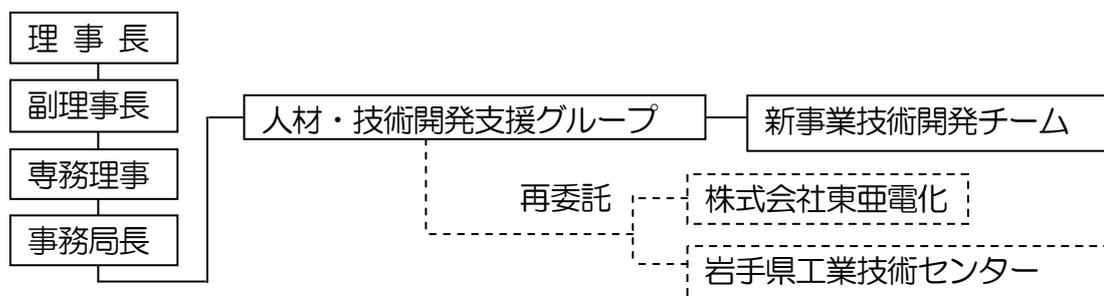
1) 研究組織 (全体)



## 2) 管理体制

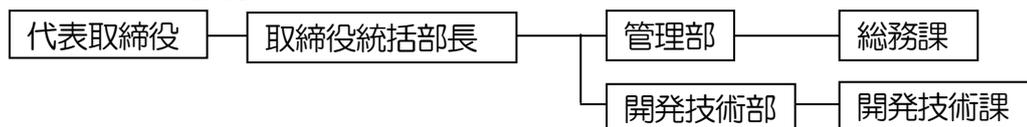
### ①事業管理者

[財団法人いわて産業振興センター]

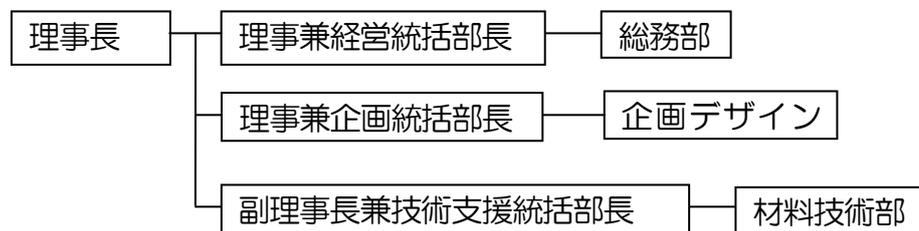


### ②再委託先

[株式会社東亜電化]



[地方独立行政法人岩手県工業技術センター]



## (2) 管理員及び研究員

### ① 事業管理者

[財団法人いわて産業振興センター]

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
岸 敦	人材・技術開発支援グループ 主査	④
菊池 修二	人材・技術開発支援グループ 主査	④
高舘 睦	人材・技術開発支援グループ 主事	④
山本 忠	人材・技術開発支援グループ コーディネーター	④
熊谷 和彦	人材・技術開発支援グループ アシスタントコーディネーター	④

② 再委託先

[株式会社東亜電化]

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
佐々木 八重子	取締役統括部長	①、②、③ PL
千葉 裕	開発技術部 開発技術課 課長	①、②、③
佐藤 節子	開発技術部 開発技術課 研究員	①、②、③
菊池 重顕	開発技術部 開発技術課 研究員	①、②、③
粕谷 昌弘	開発技術部 開発技術課 研究員	①、②、③
小野 豪哲	開発技術部 開発技術課 研究員	①、②、③
谷藤 由希	開発技術部 開発技術課 研究員	①、②、③

[地方独立行政法人岩手県工業技術センター]

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
佐々木 英幸	材料技術部 部長	③
鈴木 一孝	材料技術部 上席専門研究員	①、②、③ SL
藤原 真希	材料技術部 専門研究員	①、②、③
三浦 由美子	材料技術部 期限付臨時職員	①、②、③
藤根 陽介	材料技術部 期限付臨時職員	①、②、③

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人いわて産業振興センター

(経理担当者) 人材・技術開発支援グループ 主査 岸 敦

(業務管理者) 人材・技術開発支援グループリーダー 長谷川 英治

(再委託先)

株式会社東亜電化

(経理担当者) 管理部 総務課 係長 田村 節子

(業務管理者) 取締役統括部長 佐々木 八重子

地方独立行政法人岩手県工業技術センター

(経理担当者) 理事兼経営統括部長 小沢 幸雄

(業務管理者) 副理事長兼技術支援統括部長 齊藤 博之

### 1-3 成果概要

#### 1) Ni 製金型への離型膜形成技術の確立

350×350mmのMLAF金型へ、面内の膜厚のばらつきが小さな離型膜を形成する技術を確認し、透明エポキシ樹脂の実成形試験で2,000回以上の耐久性があることを確認した。図1は離型膜を形成したMLAF金型内の一つの微細形状の断面TEM像を示す。当初約80nmだった離型膜が約20nmで、形状面に均一に形成されていることが確認できた。

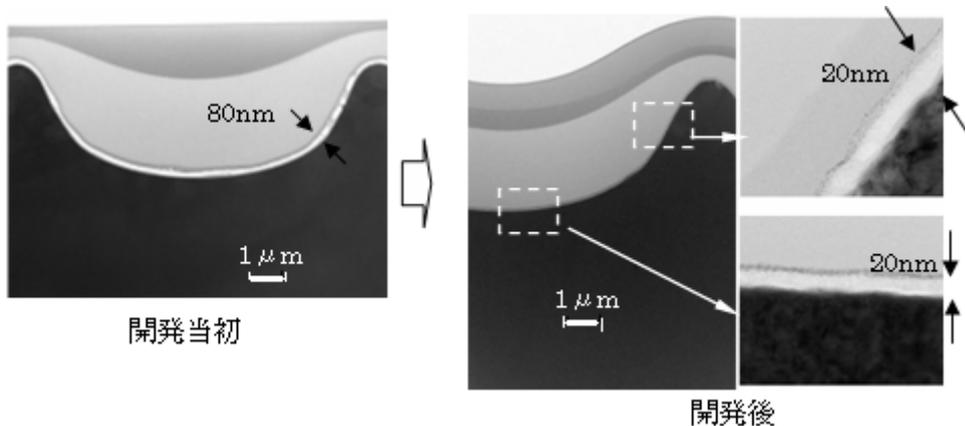


図1 MLAF金型の断面TEM像

#### 2) P/Ni 製金型への離型膜形成技術の確立

プラズマ処理による金型洗浄とTT(トリアジシンチオール化合物の略)処理により耐久性のある離型膜を形成することができた。また、各種金型に対して耐久性を確保するための金型の加熱処理についても、新たな技術を構築した。この成果をもとに多くの光学用金型へ離型膜を形成し、その離型性を確認するとともに成形品の形状評価を行ない、実使用において問題ないことを確認した。

#### 3) 離型膜の薄膜化及びその耐久性向上技術の開発

H21年度末に導入した蒸発源レート制御装置は、膜厚制御がしやすく、薄膜化に有効な機器であることを確認できた。この装置を用い、膜成長過程を調べたところ、金属表面では、島を形成しながら成長し、20nm程度で金属表面を被覆することがわかった。この20nmが本離型膜としての最低膜厚と考えられる。薄膜形成には、TT薄膜を形成した後、低分子量体とした原料を用いて、蒸着速度を遅くし、基板温度が高い条件で形成するのが有効であることを明らかとした。

また、耐久性試験は、H22年度導入した自動簡易成形試験機で、熱硬化型透明エポキシ樹脂に対して、離反荷重の閾値が0.1N以下となる試験回数を調査した。その結果、

本研究で得られた最適条件で形成した膜厚が 20nm の離型膜は356回離型し、比較として準備した開発当初の条件の離型膜では65回であった。

以上本研究開発では、膜厚が 30nm 以下で、エポキシ樹脂での離型耐久性が 100 回以上となる目標達成はもとより、その目標の 3.5 倍以上となる離型膜形成に成功した。

#### 1-4 当該プロジェクト連絡窓口

財団法人 いわて産業振興センター

所属	役職	氏名
人材・技術開発支援グループ	主事	高舘 睦

〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田3地割35番2号

TEL : 019-631-3827 FAX : 019-631-3830

E-mail : [a\\_takadate@joho-iwate.or.jp](mailto:a_takadate@joho-iwate.or.jp)

## 第2章 本論

### ①電鍍ニッケル（Ni）製金型への離型膜形成技術の開発

Ni 製金型（電気 Ni 表面）に対して耐久性が良好な離型膜形成方法である、電解重合法により TT（トリアジンチオール化合物）薄膜を形成した後に真空蒸着法によりフッ素薄膜を積層する方法を、川下企業が MLAF を量産する際のサイズとして想定している 1,100mm×1,100mm の面積に適用するための基礎技術を構築することが本事業の目的のひとつである。その量産サイズへ適用するために、本事業ではサイズダウンされた 350×300mmの金型への TT 薄膜形成と、フッ素薄膜の形成に関する要素技術の構築を行った。

#### ①-1 MLAF 金型への TT 薄膜形成技術の開発

##### はじめに

本項では、Ni 製金型（MLAF 金型）に対して、TT 薄膜を形成する方法を検討する。

H20 年度は、川下企業から提示の評価サイズである 350mm×300mm の面積の Ni 平板に対して電解重合法により膜厚が均一な TT 薄膜を形成する技術を検討した。H21 年度にはその技術を 350mm×300mm サイズの MLAF 金型に対して適用する検討を実施した。

Ni 製金型において、電解重合法で TT 薄膜を形成した後、蒸着法でフッ素樹脂を積層する離型膜の形成法は、プロセスの時間短縮と均一な膜形成技術として有効である。しかしながら電解重合法では、金属表面に TT が約 20nm の微粒子状に析出し膜形成することから、20nm 以下の膜厚制御が難しい。近年の金型の微細化に伴う離型膜の薄膜化には、電解重合膜法では限界があると思われる。数 nm 程度の膜を形成する技術を確認することは、今後の事業化にとって重要な課題である。本事業では、浸せき法で TT 薄膜形成に取り組むこととし、350×300mmの金型へ浸せき法で TT 薄膜形成技術を開発することとした。

H20 年度、50mm×30mm の Ni 平板試験片を用いて基礎技術の構築を行ない、その結果を基に H21 年度には 350×300mm サイズの平板に対して浸せき法により TT 薄膜を形成する方法の検討を実施した。

##### ①-1-1 電解重合法での MLAF 金型への TT 薄膜形成技術の開発

##### 結果のまとめ

H20 年度には、350mm×320mm サイズに切断した Ni 平板を用いて、図 3 に示す方法でラックに固定し電解重合を行なうことで、膜厚のバラツキが平均値±10%以下（目標は平均値±15%以下）と均一な TT 薄膜を形成する技術を構築した。また、その



図 2. 電解重合槽

上にフッ素薄膜を形成し、簡易成形試験による評価を行なった結果、100 回の繰り返し試験において問題なく離型性を維持することが確認された。

H21 年度には H20 年度に構築した技術を基に、川下企業から提供頂いた MLAF 金型を 350mm×320mm に切断した実金型への電解重合法による TT 薄膜の形成を行なった結果、フッ素薄膜を積層し離型膜を形成した後に、簡易成形試験において目標である 100 回の繰り返し試験において離型性を維持し得るだけの機能を有する TT 薄膜を形成することができることを確認できた。

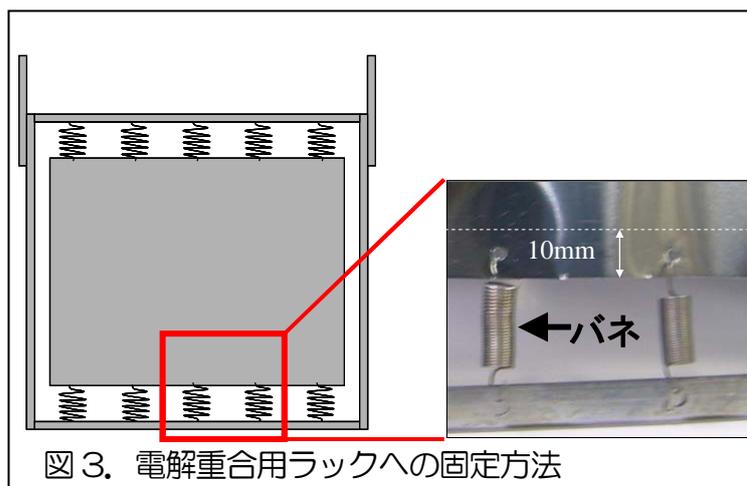


図 3. 電解重合用ラックへの固定方法

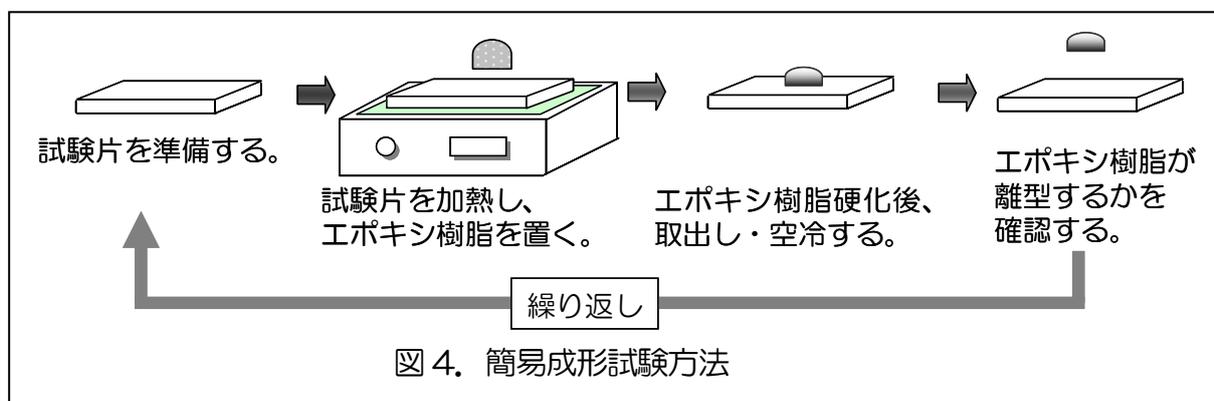


図 4. 簡易成形試験方法

### ①-1-2 浸漬法での Ni 板への TT 薄膜形成技術の開発

#### 結果のまとめ

H20年度は Ni 平板を 50mm×30mm に切断したサンプルを用い、浸せき法による TT 薄膜形成のための前処理方法ならびに浸せき処理条件の検討を行なった。その結果、適切な前処理方法を構築することができ、且つ処理条件と TT 薄膜の膜厚の関係を見出すことができた。また、フッ素薄膜を積層した後の、簡易成形試験で 100 回の繰り返し試験で離型性を維持していることから、Ni 表面に対して浸せき法により離型膜の耐久性に効果がある TT 薄膜を形成することが可能であることを確認した。

H21 年度には、350mm×320mm サイズの Ni 平板を用い、浸漬法により均一な TT 薄膜を形成する技術の検討を行なった。所定のサイズの Ni 平板に、電解重合の際に用いたラックを使用して浸せき処理を行なった。処理後の Ni 平板を、図 5 に示すように

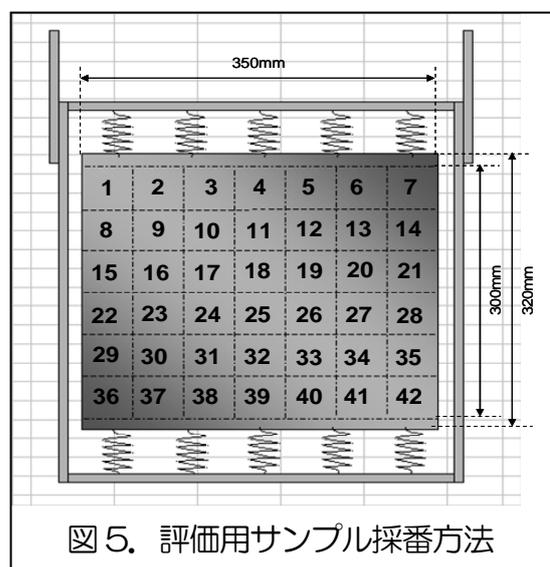


図 5. 評価用サンプル採番方法

評価用サンプルとして、50mm×50mm サイズに切断、採番を行なった。それぞれのサンプルを更に上側、下側に分け、FT-IR (Nicolet 6700) による測定を実施した結果、均一な膜質で TT 薄膜が形成されていることを確認した。さらに、浸せき法により TT 薄膜を形成した後にフッ素薄膜を積層し、簡易成形試験による評価を行なった結果、100 回の繰り返し試験で離型性を維持することを確認でき、離型膜の薄膜化を進める上での大きな成果が得られた。

### ①-2 MLAF 金型への離型薄膜形成技術の開発

### ①-3 MLAF 金型における高離型薄膜の耐久性評価および製品評価

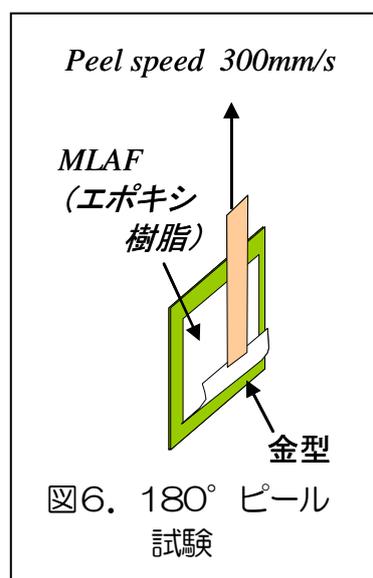
#### はじめに

本項では、フッ素薄膜を積層する際の技術について検討し、離型膜としての耐久性および成形品の製品としての評価を実施する。

H20 年度は、300mm×300mm の平面での膜厚分布を確認しながら蒸発源の位置調整を主とした蒸着条件の検討を行なった。更に検討結果を基に 350mm×320mm の平板で MLAF 金型取付け装置を用いて膜厚が均一になるフッ素薄膜の形成条件の検討を実施した。

H21 年度は、川下企業から提示された評価サイズである 350mm×300mm の面積の MLAF 金型に対して、電解重合法により TT 薄膜を形成し、次いで真空蒸着法によりフッ素薄膜を積層して形成することで離型膜を形成する方法の適用化を検討した。また、離型膜を形成した 350mm×320mm サイズ（有効範囲 350mm×300mm）の MLAF 金型を用いて成形した MLAF 形状の川下企業による評価を実施した。

H22 年度は、350mm×300mm サイズの MLAF 金型に対して浸せき法により TT 薄膜を形成した後、真空蒸着法でフッ素薄膜を積層する離型膜の形成方法の適用化を検討し、川下企業による耐久性評価（180°ピール試験）を実施した。



#### 結果のまとめ

H20 年度は、300mm×300mm の平面における Ni 平板での膜厚分布が平均値±10%以下となる蒸発源の配置を見い出した。この配置を基に 350mm×320mm サイズの Ni 平板で MLAF 金型取付け装置を用いた検討により、目標としていた平均値±15%以下の膜厚分布となるフッ素薄膜形成条件を構築することができた。また、FT-IT による分析ならびに簡易成形試験による評価を実施した結果、有効範囲である 350mm×300mm の範囲において、均質な離型膜が形成されていることを確認した。

H21 年度には 350mm×320mm に切断した MLAF 金型に対して、MLAF 金型取付け装置を用いてフッ素薄膜を形成する際の蒸発源の配置を適正化することができた。また、大型装置を導入する際の蒸発源の配置に関するシミュレーション方法を構築することができ、本開発事業の目的のひとつを達成した。更に、H21 年度に構築した技術に基づき、350mm×320mm サイズの MLAF 金型に対して離型膜を形成し、川下企業で成

形品の形状評価を実施して頂いたところ、金型形状の転写性に問題がないという評価結果が得られた。

H22年度は、350mm×320mmサイズのMLAF金型に対して浸せき法によるTT薄膜と、真空蒸着法によるフッ素薄膜の組み合わせによる離型膜を形成し、その評価を実施した。FE-SEMによる表面状態の観察、および簡易成形試験による評価により、350mm×300mmの有効範囲において離型膜の形成状態が均質であることが確認された。同条件で離型膜を形成したMLAF金型（350mm×320mmサイズ）で川下企業による離型膜の耐久性評価を実施し、本開発事業目標である2,000回以上離型することを確認した。

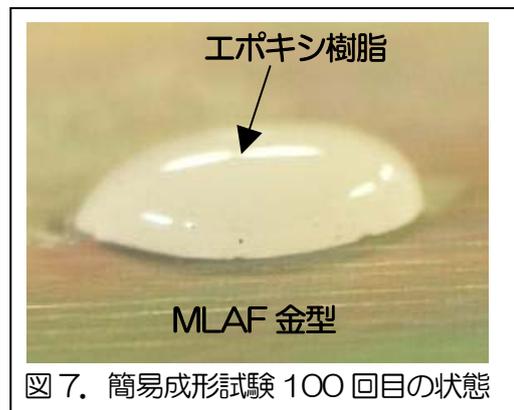


図7. 簡易成形試験100回目の状態

以上、サブテーマ①において、本開発事業の目標を達成した。

## ②無電解ニッケル（P/Ni）製金型への離型薄膜形成技術の開発

近年、金型の微細化に伴って、金型材質は電鍍ニッケル（Ni）製や無電解ニッケル製（P/Ni）が増えている。電鍍ニッケル製金型に対しては、電解重合法でTT薄膜を形成することで、離型膜の耐久性を向上させることができたが、無電解ニッケル製金型に対しては電解重合法によるTT薄膜形成では、十分な耐久性を得ることができない。従って、無電解ニッケル表面に対して川下企業が量産で使用可能な耐久性を有する離型膜を形成する方法を開発する必要がある。

### ②-1 P/Ni板および微小レンズ用金型へのTT薄膜形成技術の開発

#### はじめに

本項では無電解ニッケル製（P/Ni）金型へTT薄膜を形成する技術を検討する。

H20年度は、P/Ni表面に対して良好な密着強度を発現するTT薄膜を形成するため、乾式処理と湿式処理などの前処理方法の検討を行なうと共に、P/Ni表面に浸せき法あるいは蒸着法などで薄膜を形成する最適な方法について検討した。

H21年度は、H20年度に引き続き、平板のテストピースに対してTT薄膜を形成し、エリプソメータ、分光エリプソメータ、FT-IR、高分解能走査電子顕微鏡、スガ式摩耗試験機等を用いて膜厚等の評価を行なった。また、P/Ni表面に形成したTT薄膜がクロム表面に形成した場合と同等以上の密着性が得られる前処理方法の検討を行なった。また、得られた知見から、TT膜形成および離型膜を形成し、簡易成形試験により離型膜の評価を行なった。

#### 結果のまとめ

H20年度に検討した結果より、乾式法による前処理をした後に蒸着法で形成したTT薄膜が、P/Ni表面に対して摩擦耐久性を発現することを明らかとした。また、酸処理などの水を使う前処理プロセス、および浸せき法で水を使う膜形成プロセスでは、P/Ni表面のPがP酸化物を形成し、このP酸化物形成がTT薄膜の耐久性に悪影響を与えるこ

とを、XPS の分析で明らかとした。

H21 年度には、P/Ni 基板の前処理として、各種形状金型に簡単に処理可能な大気圧プラズマ処理について検討した。大気圧下でプラズマを発生するキャリアガスの検討を行なった結果、キャリアガスによって形成した TT 薄膜の膜厚に違いがあることがわかった。これらの TT 薄膜は FT-IR 等による分析において H20 年度に検討した乾式法前処理により形成した TT 薄膜とくらべて差がなく、今後の金型への適用化するための手法として有益であると思われた。

しかしながら、大気圧プラズマ処理して得られた TT 薄膜は摩擦摩耗試験で耐久性が得られないことが判明した。

ところが、大気圧プラズマ処理した後に TT 薄膜を形成し、フッ素薄膜形成とする離型膜の簡易成形試験を行なったところ、開発目標の「簡易成形試験で 100 回以上」を達成することを確認した。

TT 薄膜単独では耐久性がないが、TT 薄膜を形成後にフッ素薄膜を形成すると、離型膜としての耐久性が得られる原因について調査し、そのメカニズムを明らかとした。

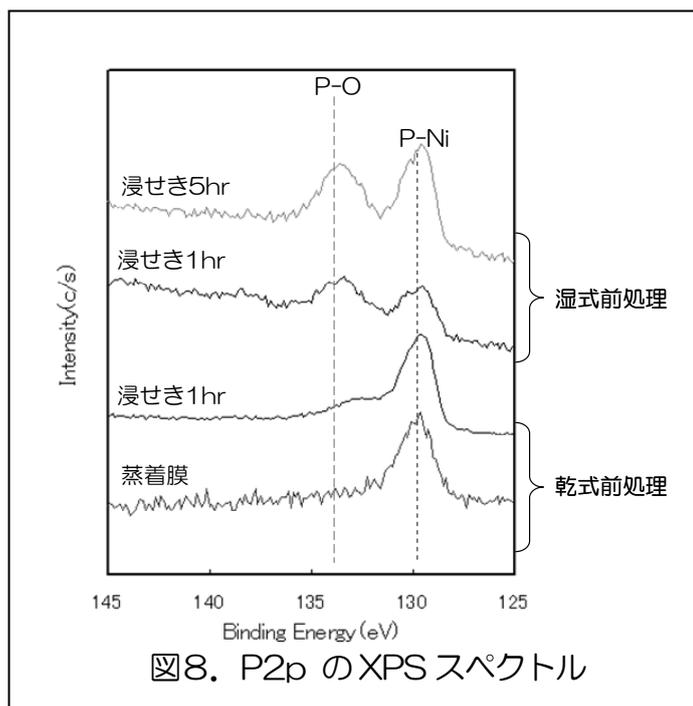


図8. P2p のXPS スペクトル

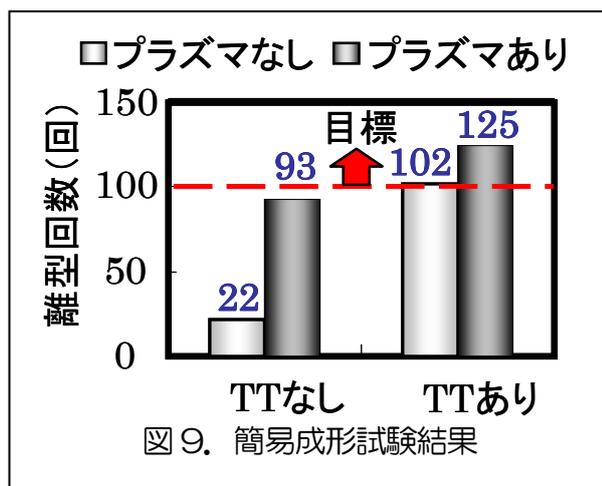


図9. 簡易成形試験結果

## ②-2. 微小レンズ用金型への離型膜形成技術開発

## ②-3. 微小レンズ用金型への離型膜形成および成形評価

### はじめに

本項では、②-1 項で得られた結果を基に、実際の金型に対して離型膜を形成する方法について検討する。

H20 年度に得られた結果に基づき、H21 年度より実際の金型に対しての離型膜形成方法について川下企業から金型をお借りして処理検討し、離型膜の評価は川下企業で行なった。

H22 年度には、H21 年度に行なった評価において課題となったフッ素薄膜形成方法に関して検討を行なった。

## 結果のまとめ

②-1 項の H20 年度の結果で P/Ni 表面に TT 薄膜を形成するにはドライプロセスが適切であるという知見が得られたが、H21 年度に実金型に対して離型膜を形成する検討を進める中で、全ての金型が乾式法による前処理の後、蒸着法で TT 薄膜を形成できるとは限らないことが判明した。そこで再度検証を行なった結果、浸せき法による TT 薄膜形成方法を構築した。また、実金型の形状により離型膜の形成が必要な部分に対してフッ素薄膜を形成する際に適切な条件で行なうことが困難となる場合があることが判明した。

H22 年度にはこの課題に対する検討を行ない、その対処方法についても技術構築することができた。

上記のような検討を行ないながら、実金型（試作評価用金型を含む）に形成した離型膜を数十社の川下企業に評価をして頂いた。その結果、離型性に関しては殆どの企業から問題がないという評価結果が得られた。逆に離型性が良すぎるため、成形樹脂が金型から浮いてしまい製品形状が転写されないため、離型性を低下させて欲しいという要望もあった。また、試作型での評価は申し分が無いが、実際の金型サイズが大きいため、処理装置に入らず量産型での評価を断念したケースもいくつかあった。これは、事業化を進める上での検討課題のひとつである。

成形品の形状評価においては、離型膜の膜厚が数十 nm と薄いこともあり、製品として問題が無いという評価が得られている。

ある川下企業からは、離型性が悪いことで製品形状にゆがみが発生するが、本離型膜を形成した金型で成形することで形状のゆがみを防止することができるという評価を頂いた。本離型膜を付与することで、成形品（製品）の品質向上に寄与するひとつの例である。

耐久性については、殆どの企業が評価途中の状況であるため、事業化を進める上で引き続きフォローアップをしていく。

途中経過において、数ヶ月の量産に匹敵する成形回数で離型効果が維持されているという評価が得られており、量産で使用可能な耐久性を十分に発揮するものと考えられる。

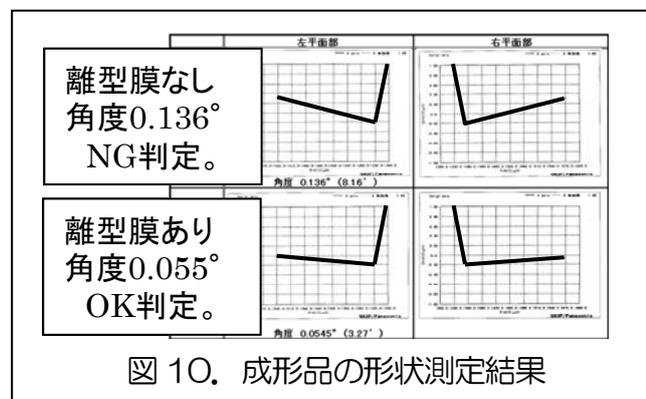


図 10. 成形品の形状測定結果

以上の結果より、サブテーマ②において、本開発事業の目標を達成した。

## ③離型膜の薄膜化及びその耐久性向上技術の開発

近年、金型形状寸法は微細化が進み、数十から数  $\mu\text{m}$  さらにはサブ  $\mu\text{m}$  程度の極微細形状金型の開発が進められている。微細形状金型では、成形した転写性等の製品不良率を支配する大きな要因は、金型と製品の離型性であることが知られている。市場ニーズに対応する数 nm～数十 nm の薄膜化技術と金型への膜形成技術が求められている。

### ③-1 フッ素薄膜原料の選定及び原料改質技術の開発はじめに

本離型膜は TT 薄膜の上にフッ素薄膜を積層した構造であり、TT 薄膜が金型表面とフッ素薄膜を化学結合により結びつけることで離型膜の密着性を実現している。本研究開発では、フッ素薄膜自体の耐久性を向上させることを目的とし、フッ素薄膜原料に反応性分子（ここではトリアジンチオール化合物(TT と略)）を付与する改質技術の開発に取り組むこととした。この改質技術によって原料表面に付与した TT が、分子間反応あるいは金属表面と反応し、耐久性が向上することを期待するものである。

H20 年度は、フッ素薄膜原料の選定を目的とした実験を行なった。数種類の原料を用いてフッ素薄膜を形成し、離型機能発現の表面特性評価として、表面エネルギー（目標は 18mN/m 以下）の計測と、簡易成形試験を行った。

また、フッ素薄膜用原料にトリアジンチオール化合物を付与する改質技術を確立するために、フッ素薄膜用原料のフィルムを使用して、その表面を種々の活性化処理を行った後に、TT を各種溶媒に溶解した溶液に浸せきする方法について検討した。

H21 年度は、H20 年度に開発した処理方法をフッ素薄膜原料に適用し、処理方法による耐久性確認と処理条件の最適化を実施した。フッ素薄膜原料は、粒径 200~300 μm 程度の粉末と、粒の大きさが 2mm 程度のペレットを用いてその表面積による影響を確認した。

#### 結果のまとめ

H20 年度にフッ素薄膜原料の選定について検討を行った結果、現原料で形成したフッ素薄膜に比較して、薄膜化が期待される新たなフッ素薄膜原料を選定することが出来た。またこの原料によるフッ素薄膜は、離型機能評価の指針である表面エネルギーが 16.2mN/m であり、目標の 18mN/m 以下を達成することができた。

また、フッ素薄膜原料フィルムを用いた検討において、フィルム表面に S が検出されたのは、乾式法により表面を活性化処理したもので、またフィルムを浸せきして S が検出された溶媒は、水といくつかの有機溶剤であった。溶液としての取り扱いの安全性を考慮し水を選択した。

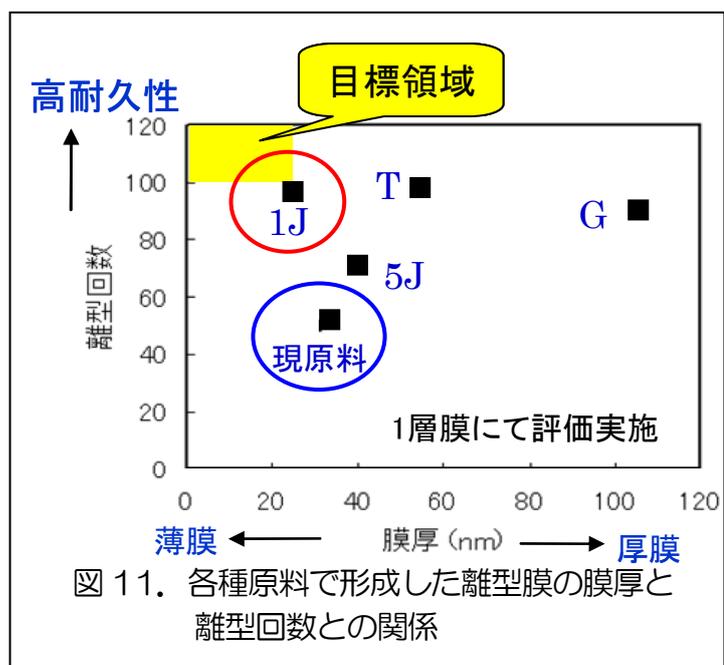


図 11. 各種原料で形成した離型膜の膜厚と離型回数との関係

さらに、S が検出されたフィルムと Cr 表面との接着試験を実施したところ、EB 照射、若しくは大気圧プラズマ処理した後に TT 浸せき処理を行ったフィルムと金属との接着が確認できた。これらの活性化処理が、フッ素薄膜原料の改質処理として可能性があることを明らかとした。

H21 年度は、TT を導入するための活性化方法として、大気圧プラズマ処理の効果について検討した。大気圧プラズマ処理のキャリアガスとして、数種類の気体を用いて検討

した結果、何れの気体を用いた活性化処理においても、TT を導入できることがわかった。また、キャリアガスの種類により TT の導入量に違いが見られ、キャリアガスによる影響があることを見出した。しかしながら、大気圧プラズマ処理で活性化し TT を導入した原料を用いて離型膜を形成し、簡易成形試験により耐久性を評価したところ、現原料（未改質原料）より耐久性が悪くなっていた。フッ素薄膜原料に導入された TT の構造

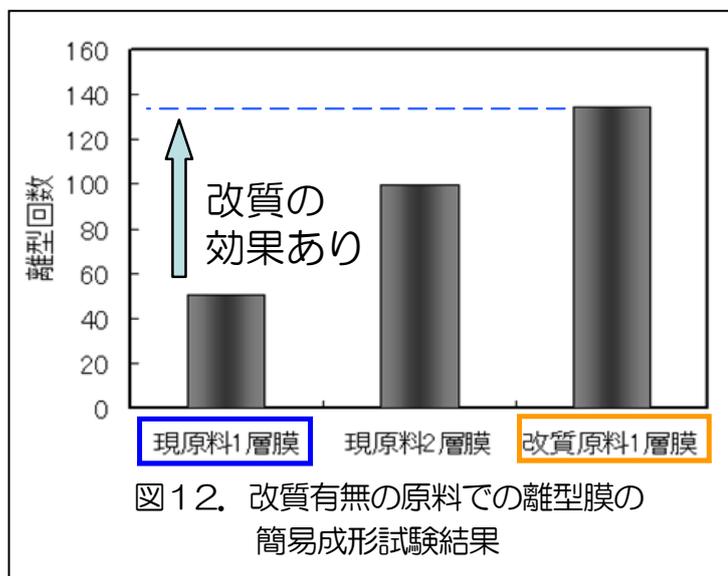


図 12. 改質有無の原料での離型膜の簡易成形試験結果

を XPS で分析したところ、電子線照射 (EB) で活性化して TT を導入したフッ素薄膜原料の表面とは異なる構造であることがわかった。すなわち、TT のチオール基が多く検出された EB 処理を用いた改質原料に比べ、大気圧プラズマ処理による改質原料はチオール基が少なかった。以上のように、フッ素薄膜原料に導入された TT の化学構造が離型膜の耐久性向上に影響することを明らかとした。

EB 照射で活性化し原料表面に TT を導入する改質処理が有効であることから、原料の表面積の効果を確認する為に、原料サイズを変えて実験を行なった。粒径 200~300  $\mu\text{m}$  程度の粉末と、粒の大きさが 2mm 程度のペレットを用いて、TT を導入した改質原料を準備し、その原料で離型膜を形成し、簡易成形試験による離型性評価を行った。

併せて EB 照射のみのフッ素薄膜原料についても同様の試験を行い、表面に導入された TT の効果を確認した。

その結果、EB 照射のみのフッ素薄膜原料では、ペレットより粉末で形成した離型膜の耐久性が良かった。EB 照射のみのフッ素薄膜原料で形成した離型膜と比較すると TT 改質原料で形成した離型膜は原料のサイズ (ペレット、粉末) に関わらず耐久性が良くなっていると考え

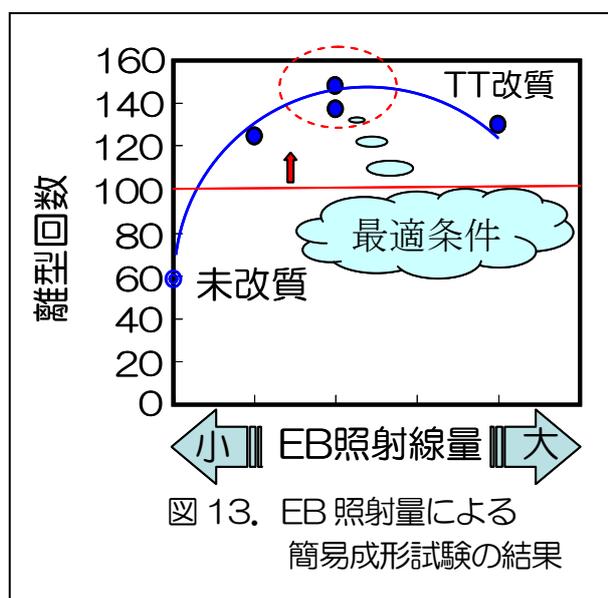


図 13. EB 照射量による簡易成形試験の結果

られる。TT 改質原料でのサイズの違いによる影響は、ペレット、すなわち表面積が小さい方が耐久性に優れており、表面積が大きい方が必ずしも TT 改質による効果が大いとは言えないことが分かった。

また、TT 改質処理に際しての EB 照射条件は、ペレット原料と粉末とでは適正な照射量が異なることが分かった。H20 年度実施の結果の再現性が得られ、本改質技術は、離型膜の耐久性向上に有効な方法であることも確認できた。

### ③-2 離型膜の薄膜化技術の開発

#### はじめに

近年、金型形状寸法は微細化が進み、数十から数  $\mu\text{m}$  さらにはサブ  $\mu\text{m}$  程度の極微細形状金型の開発が進められている。極微細形状金型が求められるようになることと平行し、成形現場では転写不良の課題が取り上げられるようになった。これは、金型からの製品の離型不良に起因すると考えられている。このような背景から、極微細形状金型の形状を損なわず、膜厚数  $\text{nm}$  から数十  $\text{nm}$  で離型性を発現する金型表面処理技術の開発が求められている。

この課題に対し開発者らは、蒸着法による TT 薄膜とフッ素薄膜との2層構造で総膜厚 50~100 $\text{nm}$  の離型膜を開発した。この離型膜は、数  $\text{mm}$  程度の形状の LED 素子を透明エポキシ樹脂で封止するトランスファー成形において、離型剤を使用せずにエポキシ樹脂成形品を 5,000 回以上成形可能な（離型する）技術である。この技術をもとに本研究開発では、膜厚を薄くしても同等の耐久性を有する離型膜形成の要素技術として、離型機能を発現するフッ素薄膜の原料開発、数  $\text{nm}$ ~数十  $\text{nm}$  の薄膜を形成するプロセスの開発を目指した。

H20 年度は、フッ素薄膜原料の選定を目的とした実験を行なった。数種類の原料を用いてフッ素薄膜を形成し、離型機能発現の表面特性評価として、表面エネルギー（目標は 18 $\text{mN/m}$  以下）の計測と、簡易成形試験を行った。

H21 年度は、開発当初より使用している原料（以下現原料という）によるフッ素薄膜と新たに選定した原料（以下新原料という）で形成した薄膜について、耐久性向上を狙いとした原料の改質方法について検討し、その改質条件を変化させて改質した原料を用いて、薄膜化についての検討を行なった。また、現原料によるフッ素薄膜にも適用可能な薄膜化の方法としては、蒸着速度を現状よりもさらに遅く制御することが必要である。これまでの蒸着機では、遅い蒸着速度で膜形成することが困難であった。そこで、H21 年度末にその制御が可能な蒸発源レート制御装置を導入した。

H22 年度は、その装置を用いて現原料によるフッ素薄膜、および新原料によるフッ素薄膜を形成する蒸着速度や基板加熱温度等の条件、TT 薄膜形成する 2 層膜の薄膜形成への影響、あるいは原料表面の改質や形状による薄膜形成効果について検討した。

#### 結果のまとめ

H20 年度にフッ素薄膜原料の選定について検討を行った結果、現原料で形成したフッ素薄膜と比較して、薄膜化が期待される新たなフッ素薄膜原料を選定することが出来た。

H21 年度には、現状の離型被膜よりも膜厚が薄い離型膜の開発のため、膜厚の薄い離型膜を形成したが、現原料によるフッ素薄膜では、25  $\text{nm}$  狙いで形成した薄膜の膜厚が、13~26  $\text{nm}$  とばらつきが大きかった。このことは、現原料では、薄膜化を狙った際の膜厚制御が難しいことを示唆する。一方、新原料によるフッ素薄膜は、23~28  $\text{nm}$  と

ばらつきが小さく、薄膜化を想定した膜厚制御に適していることを改めて確認できた。しかしながら、この新原料については、まだまだ蒸着速度や基板温度条件等の膜形成条件と離型膜の性能（離型性・耐久性、等）に関する基礎データが少なく、今後のデータ収集が重要である。

H22 年度は、薄膜形成するために、H21 年度末に導入した蒸発源レート制御装置を用いて蒸着速度や基板加熱温度等の条件のフッ素薄膜形成に対する影響、TT 薄膜の効果、あるいは原料への EB 照射や機械粉碎した原料の効果について検討した。

その結果、蒸発源レート制御装置は、膜厚の制御がし易く、薄膜化には有効な機器であることが確認できた。この装置を用い、膜成長過程を調べたところ、金属表面では、島を形成しながら成長し、20nm 程度で金属表面を被覆することが分かった。エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を対象とした場合、この 20nm が本離型膜としての最低膜厚と考えられる。そこから原料の蒸発を続けると 1 層面の上に、さらに島を形成しながら 2 層目のフッ素薄膜が形成することも明らかとした。

また、薄膜化に有効なフッ素薄膜の形成条件は、蒸着速度を遅くし、基板温度を高くして膜形成を行うことと共に、下地として TT 薄膜を形成すること、および原料を低分子量体とすることがわかった。また、AFM 像の観察から、上記条件で離型膜を形成すると、膜を構成する島が大きく、基板表面を覆いやすくなることも明らかとした。

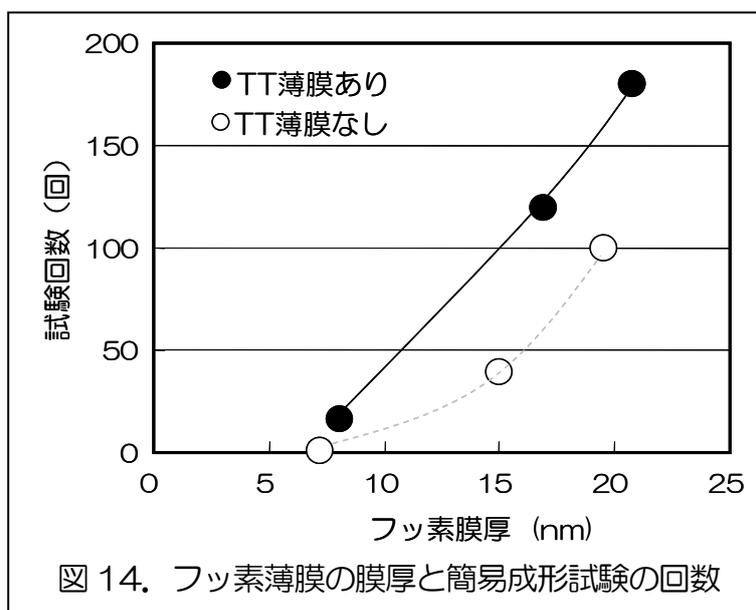


図 14. フッ素薄膜の膜厚と簡易成形試験の回数

### ③-3 離型膜の耐久性向上技術の開発

#### はじめに

近年、金型形状寸法は微細化が進み、数十から数 $\mu\text{m}$  さらにはサブ $\mu\text{m}$ 程度の極微細形状金型の開発が進められている。市場ニーズである極微細化に対応するには、離型膜薄膜化技術と共にその耐久性技術開発が求められている。

本項では、現状の離型膜の膜厚(50~100nm)よりも薄い膜厚(30nm程度)で離型性を発現し、且つ実用化レベルの耐久性(川下企業の要求レベル)が得られる薄膜形成条件を開発することを目指している。

H20 年度は、フッ素薄膜原料表面にトリアジンチオール化合物を付与する改質技術について検討し、EB 照射がフッ素薄膜原料表面の改質活性化処理として有効であることを明らかとした。また、薄膜化に適した新たなフッ素薄膜用の原料を見出した。

H21 年度は、表面に TT を付与したフッ素薄膜原料でフッ素薄膜を形成し、簡易成形試験において、離型耐久性に効果があるか調査した。

H22 年度は、新規フッ素薄膜原料やこれまで用いた原料およびそれらの改質原料を用

いて、H21 年度に導入した蒸発源レート制御装置を用いて 30nm 以下の薄膜を形成し、簡易成形試験により薄膜の耐久性評価を実施した。またその結果から耐久性が発現する各種要因を考察した。

### 結果のまとめ

H21 年度の検討結果により、EB 照射して活性化する最適条件で改質したフッ素原料を用いてフッ素薄膜を形成した離型膜は、現原料によりフッ素薄膜を形成した離型膜の 2.8 倍と耐久性が向上することを確認した。

H22 年度は、開発当初のフッ素薄膜原料以外に、新たに選定したフッ素薄膜原料、および EB 照射して TT を表面に加飾した改質原料を用いて、フッ素薄膜形成条件について検討した。また、得られた最適な条件で 30 nm 以下の薄膜を形成し、熱硬化型透明エポキシ樹脂にて簡易成形試験を実施した。

その結果、本開発事業の開発目標である「30nm 以下の膜厚の離型膜が簡易成形試験で 100 回以上離型すること」を達成する離型膜の開発に成功した。

耐久性が得られる離型膜を形成するためには、蒸着速度、膜形成時の基板温度を適切に設定すること、および金型表面には予め TT 薄膜を形成しておくことが有効であることを明らかとした。また、新たに選定したフッ素薄膜原料は表面を TT で加飾する必要がなく、その離型膜は十分な耐久性が得られることが分かった。

上記条件で、膜厚を 20nm として形成した離型膜を H22 年度に導入した自動簡易成形試験機で、熱硬化型透明エポキシ樹脂で耐久性の試験を行った結果、離型力（荷重）の判定基準とする閾値が 1.0N 以上となる試験回数は、356 回であった。比較として現原料を使用して開発当初の条件で膜厚を 20nm として形成した離型膜での自動簡易成形

試験機による試験回数は 65 回であった。開発目標に対しては 3.5 倍、開発当初からの耐久性は 5 倍以上と離型膜の耐久性が向上していることを確認した。

また、耐久性向上に効果がある因子としての基板温度条件と基板処理



図 15. 自動簡易成形試験機の写真

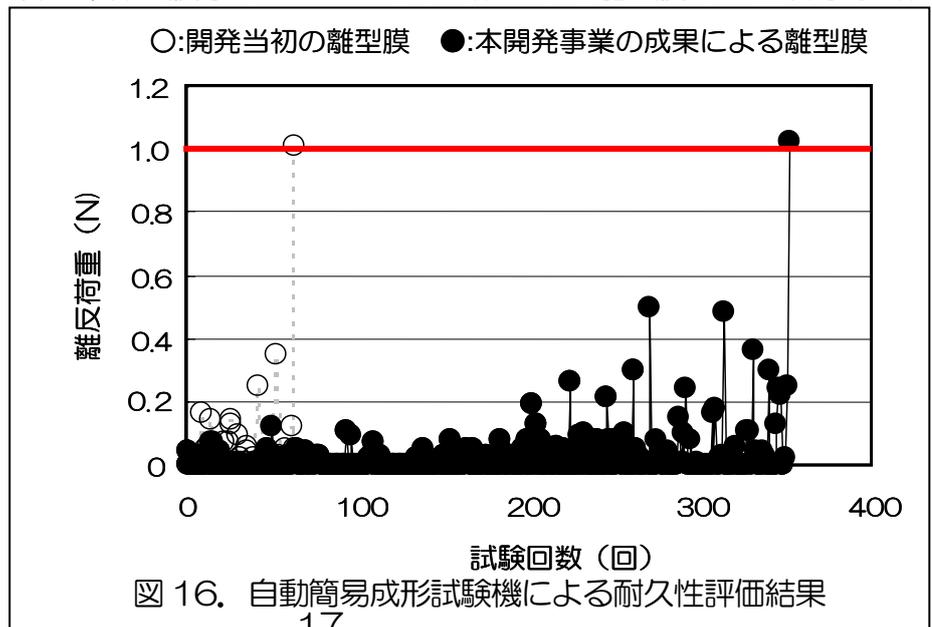


図 16. 自動簡易成形試験機による耐久性評価結果

について、その原因について調査を実施した。その結果、以下の考察を加えることができた。

- ・基板への TT 処理はフッ素膜の形成の核を増やす効果がある。
- ・TT 膜とフッ素膜間では化学結合形成があると考えられる。
- ・基板温度の増加により、フッ素膜を構成する高分子が基板に対し分子軸が垂直配向性を示し、分子間での絡み合いが生じている。

## 最終章 全体総括

「サブテーマ①Ni 製金型への離型膜形成技術の開発」に関しては平成 20～21 年度の研究開発により、350mm×320mm サイズの MLAF 金型に対して電解重合法および浸せき法の湿式法により TT 薄膜を形成する方法を構築した。またフッ素薄膜形成についても「MLAF 金型取付け装置」を用いて金型形状に対して均一な膜厚で離型膜を形成する技術を構築することができた。

平成 22 年度にはその技術を基に 350mm×320mm サイズの MLAF 金型に対して耐久性評価用の離型膜を形成し川下企業で耐久性評価を実施して頂いた結果、本事業の目標である 2,000 回以上の耐久性を有することを達成した。

川下企業が MLAF 金型量産時に想定している 1100mm×1100mm サイズの金型に離型膜を形成するための装置を設計する上で重要なポイントである蒸発源（ボート）の配置のシミュレーション方法を開発できたこと、金型形状転写性が良好であり、耐久性に於いても目標である 2,000 回を達成したことから、大型装置への応用が充分可能であることが証明され、事業化を進める上で大きな成果が得られた。

「サブテーマ②P/Ni 製金型への離型膜形成技術の開発」に関しては平成 20～22 年度の研究開発により P/Ni 表面に TT 薄膜を形成する際の前処理としてプラズマ処理が有効であり、TT 薄膜形成には短時間での浸せき処理が適切であることが確認された。また、レンズ用金型のように細長い形状で離型膜形成時に必要な条件を満足できない場合でもフッ素薄膜形成後に手を加えることで、標準条件で形成した離型膜と同程度の耐久性を発揮させることが可能であることが確認された。これらの成果に基づき実際の金型に離型膜を形成し川下企業による評価を依頼した結果、何れの企業においても初期離型性は充分であり、離型膜を形成した金型を使用して成形した成形品は金型形状転写性に優れており、製品品質として問題がないという評価が得られている。耐久性についても評価途中の企業が多いが、量産で使用するのに十分な耐久性を有しているという評価を頂いている。本離型膜が P/Ni 製金型に於いても量産に使用可能なレベルの離型性、および耐久性を有していることが確認できたことから、本サブテーマにおいても本事業の目標を達成したと言える。

成形部品の形状が微細かつ複雑になるほど離型技術が求められており、離型被膜の需要は大きいことを実感した。事業化を進める上で大きな市場があることは大きなメリットである。

「サブテーマ③離型膜の薄膜化およびその耐久性向上技術の開発」に関しては平成 20～21 年度の研究開発では、フッ素薄膜原料を EB 照射後 TT 溶液に浸せきする方法で改質することで従来より膜厚が薄くても耐久性が得られる膜を形成することが可能であることが確認された。

平成 22 年度の研究開発に於いて、蒸着速度と膜形成時の基板温度を適正化すること、

および TT 薄膜を形成することで耐久性の良好な離型膜を形成することが可能であることを明らかとした。

さらに TT による改質を行なわなくても十分な耐久性を得られる原料を見出した。これらにより、本事業の目標である 膜厚 30nm 以下で簡易成形試験で 100 回以上の耐久性を有する離型膜の開発に成功した。

本研究開発事業の結果により、更なる薄膜化の可能性が見出された。今後、より微細な形状の金型に本離型膜を適用させることが可能であることを示唆しており、大きな成果が得られたと言える。

3つのサブテーマともに本開発事業の目標を達成し、十分な成果が得られた。今後、本技術の事業化を進めるため、川下企業とコミュニケーションをとりながら、現在進行中の川下企業による離型膜評価のフォローアップを実施するとともに、新しいニーズの開拓を進めていく。