

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760086

研究課題名(和文) 溶解性モールドを用いた複合材料のインプリント表面機能化プロセスの確立

研究課題名(英文) Surface functionalization of composite materials using soluble mold and imprinting lithography

研究代表者

松崎 亮介 (Matsuzaki, Ryosuke)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号：20452013

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維複合材料(CFRP)表面に3次元微細凹凸構造をインモールドで作製することを目的とし、フォトレジストによる溶解性モールドと傾斜露光法による作製プロセスを提案した。実際に溶解性モールド作製プロセスを構築し、高精度な3次元凹凸構造を有するモールドを作製可能となった。また、3次元表面構造モールドを作製し、2.5次元表面構造、サンディング表面においてDCB試験を実施し、モードI接着界面破壊靱性値を求めた。その結果、2.5次元表面と3次元表面で従来のサンディング表面よりも高い靱性値が得られることを示した。

研究成果の概要(英文)：To improve the adhesive strength, we performed surface modification of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using Nano-imprint lithography (NIL). Because a metal mold was used in the conventional process, the manufactured surface was limited to the 2.5 dimension. We propose an imprint process of three-dimensional shape with interlock structure using a soluble mold. We fabricated the soluble mold using negative photoresist by inclined exposure method, and investigated the fracture toughness of three-dimensional structures using DCB tests. As a result, it was found that the higher fracture toughness can be obtained by using imprint lithography compared with the conventional surface treatment using abrasive paper.

研究分野：複合材料

キーワード：複合材料 CFRP 表面処理 ナノインプリント 破壊靱性 DCB試験 溶解性モールド

1. 研究開始当初の背景

複合材料の接着では高い結合強度を得るために、被着材表面にサンドブラストによる粗面化やプラズマ処理が行われている。しかし、従来表面処理は材料の成形後に行うため加工工程が増加し、さらにサンディングによる粉塵の発生や化学薬品による作業環境の悪化の問題があり、大量生産が必須な自動車産業への適用に際し大きな技術的課題となっている。

近年、ナノメートルスケールの微細構造転写技術であるナノインプリントリソグラフィ (NIL) が開発され(Chou *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995), 急速に半導体製造プロセスに適用されている。本微細加工技術を複合材料成形のモールドに組み込むことで、複合材料表面形状を制御することが可能となれば、成形後の2次加工が削減され、大幅な生産性向上が期待できる。

申請者ら (Matsuzaki *et al.*, *J. Sol. Mach. Mater. Eng.*, 2010) はこれまでに、インプリント技術のナノスケール化を利用して、加圧成形モールド表面にシリコンウェハを内蔵することで、複合材料の成形と同時に材料表面機能化を行う方法を提案した。これにより、超撥水性表面や高アスペクト比微細構造による超高靱性接着表面が得られることを実証した。

2. 研究の目的

複合材料の新しい表面処理方法として、成形中にインプリントリソグラフィを利用することで、ナノ・マイクロスケール微細構造を複合材料表面に転写する技術を確立する。特に溶解性フォトレジストをモールドとして用いることで3次元構造の転写成形を実現し、接着界面破壊靱性値の異方性といった従来表面処理では成し得なかった高機能化を達成する。特に以下の2点を具体的な目的として設定する。

①溶解性フォトレジストを用いた3次元構造の転写プロセス確立

②適用例として微細凹凸構造の斜角化による靱性値への影響評価

3. 研究の方法

溶解性材料を用いたモールドを使用し、離型時に溶解させることで、離型剤を使用せず、3次元表面構造の転写を可能にする表面処理手法の構築を目的とする。また、実際に複雑な3次元インターロック構造を有する溶解性モールドを用いて、CFRP表面にインプリント転写し、インプリント表面構造形状の評価を実施した。

4. 研究成果

インプリント転写による機械的インターロック構造を含む3次元表面複合材料を実現するためにモールド材料に必要な条件は、3次元形状が作製可能であること、溶解可能な

ことの2点である。本研究では、上記の条件を満たし、形状作製自由度の高さから、高膜厚用フォトレジストをモールド材料として使用し、フォトリソグラフィ技術により、溶解性モールドの作製を行う。3次元構造表面の作製には傾斜露光法により行う。作製プロセスを以下に示す。

① レジスト塗布

アクリル系厚膜ネガ型フォトレジスト (JSR THB-151N) をアクリル基板 (50 mm×50 mm×厚さ 2 mm) に表 1 の条件でスピコートする。また、レジスト 1 層目のプリバーク後、一時露光しレジスト基板を作製する。これよりインプリント時に CFRP が直接アクリル基板に接触するのを防ぐ。

② 傾斜露光(図 1)

フォトマスクを基板に貼り付け、パターンを作製する。紫外線反射による影響を防ぐため、試験片裏側に黒い紙を設置した。マスクはクロムガラスマスク (ミタニエレクトロニクス製 L/S = 120 μm) を用い、露光には (紫外線露光機 Ushio HB-25103BY-C, 光源 Ushio UV ランプ 250BY) を使用した。傾斜角度 θ は 50° とし、露光は 7.78 mW/cm² で 180 s 行う。

③ 現像

現像液 (東京応化工業 NMD-3 TMAH2.38%) を使用し 40 °C に保温しながら 2 min 現像する。その後、超音波洗浄機 (AS-ONE OS-2K) により細部のレジスト除去を 1 min 行う。

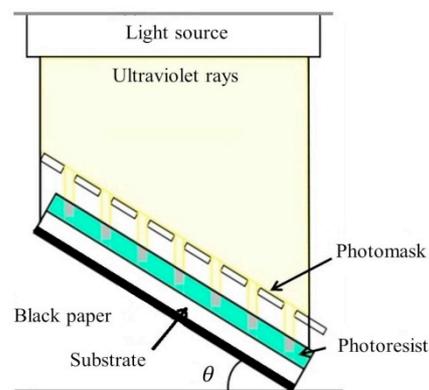


Fig. 1 Schematic of inclined exposure for the fabrication process of soluble mold.

Table1 Process parameter for spin coating and prebaking.

	1st	2nd	3rd
Spin speed (rpm)	1000	1000	1200
Spin coat time (s)	20	20	20
110 °C Prebaking time (min)	10	10	40

CFRP へのインプリント転写プロセスを図 2 に示す。被転写材は、CFRP プリプレグ (三菱レイヨン PYROFIL #380) を用い、積層構成は[0]₆とした。ここで、成型時のパターン

への樹脂及び繊維の含浸を考慮し、モールドの溝方向と繊維方向を一致させた。加熱はドライオーブン（いすゞ コスモス VTN-114）を用いて 80 °C（プリプレグ軟化）と 130 °C（プリプレグ硬化）の二段昇温にて行う。加熱履歴を図 3 に示す。また、成形圧は 40 kPa の真空引きのみで行い、加熱開始から 2 hrs が経過した時点で加圧を開始する。

CFRP 硬化後、図 2 (4) に示すようにアセトンに含浸させレジストモールドを溶解させる。レジスト溶解により CFRP がモールド基板から分離され、3 次元表面構造を持つ CFRP を、離型剤を用いずに離形することができる。

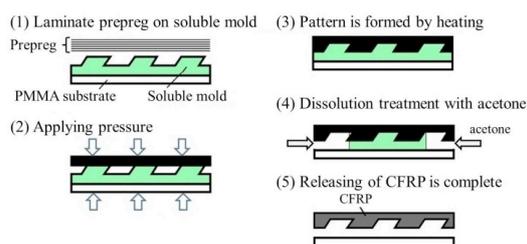


Fig. 2 Using solubility mold, imprint process to CFRP.

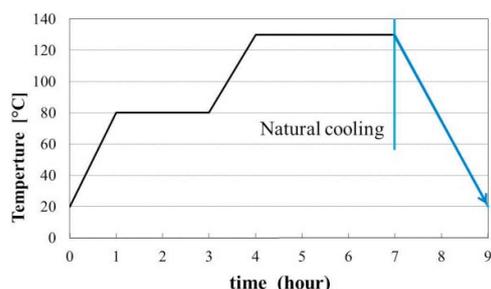


Fig. 3 Time schedule of CFRP curing.

作製した溶解性モールド断面図を図 4 に示す。撮影及び凹凸形状測定は SEM (Keyence VE-7800) を用いた。傾斜を持った 3 次元凹凸構造が、一定の間隔で並んでいるのが確認できる。紫外線の屈折や回折により、露光角度 50 °より傾斜が大きくなり、また凸部幅もフォトマスク幅 120 μm より大きくなっている。今後、回折や屈折を考慮した転写後形状予測モデルを構築することで、任意の角度と形状の設計が可能になると考える。

図 2(3) に示す工程後、アセトンに浸してモールドから離形させた CFRP 断面図を図 5 に示す。観察および撮影は (Keyence VHX-100) を使用した。図 5 より、CFRP に図 4 に示すモールドと同様の傾斜を持った 3 次元凹凸構造が転写されているのが確認できる。しかし、図 5 に示すように、アセトンによる離型処理後、フォトレジストがアセトンに完全には溶解せず CFRP 凹凸構造に絡まるように残留した。これは、インプリント時にフォトレジストが高温で粘度が低下することで、CFRP 樹脂と混合し変形したためと考えられる。この

混合を防ぐには、常温硬化 CFRP プリプレグを用い、フォトレジスト粘度低下を減少させる。または、レジストモールド表面に金属スパッタによる金属薄膜を設け、CFRP 樹脂とフォトレジストの接触を避ける等により改善できると考える。

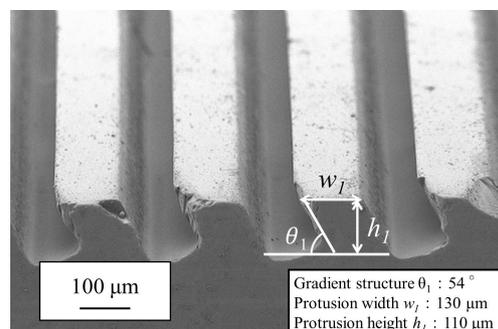


Fig. 4 SEM image of the concavo-convex photoresist mold with angle of skew.

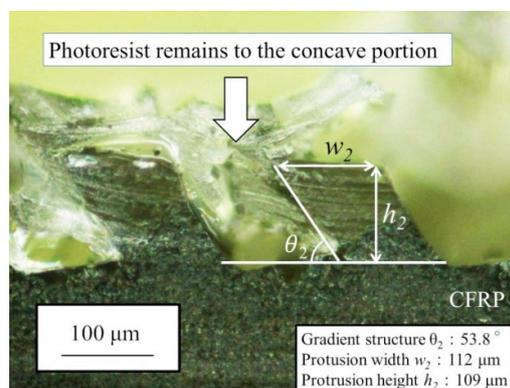


Fig. 5 Enlarge view of the imprinted CFRP surface. Photoresist remains to the concave portion.

接着界面破壊試験は JIS K7086 を参考に DCB 試験片を作製し行った。試験片概要は、図 6 に示す。靱性試験は傾斜角 20 ° で露光した 3 次元表面モールド同士接着した試験片、傾斜角 0 ° で露光した 2.5 次元表面モールド同士を接着した試験片、#1000 でサンディングしたモールド同士を接着した試験片の 3 種類を、各 2 本ずつに対して実施した。試験片の接着には 3M-DP100 Clear を使用した。

荷重負荷には引張試験機（島津製作所 AGS-5kN）を用いて、負荷速度を 0.5 mm/min で実施し、荷重の取得にはロードセル (NTS LRK-100N) を用いた。試験片にはき裂進展を安定に与えるため、試験片に予き裂を作製した。

き裂進展過程のモード I 接着界面破壊靱性値は次式より算出した。靱性値とき裂進展のグラフを図 7 に示す。それぞれの試験片の靱性値の平均値は、2.5 次元が 10.76 J/mm²、3 次元が 8.70 J/mm²、サンディングが 9.62 J/mm²であった。一番高い靱性値を示した 2.5

次元表面は、き裂が屈折して進展しており、凹凸構造の破壊と接着剤と凹部の剥離を繰り返しているが、3次元は凹凸構造の凹部をなだらかにき裂が進展していた。このき裂の屈折によりき裂の長さが増加し、2.5次元の一番靱性値が高くなったと考える。それぞれに共通する事は、凹凸構造自体の破壊が見られたので、レジストよりも強度の高い材料でDCB試験を行った時に、より高い靱性値が取得できると予想できる。凹凸構造の破壊より先に2.5次元構造の凹部の剥離の方が先に起きる場合には、3次元構造のインターロックは有用といえる。

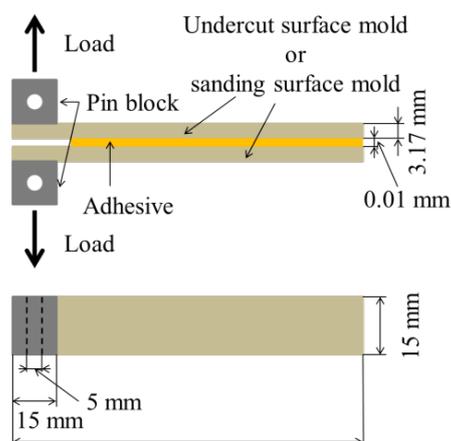


Fig.6.DCB specimen for evaluation of undercut surface and sanding surface.

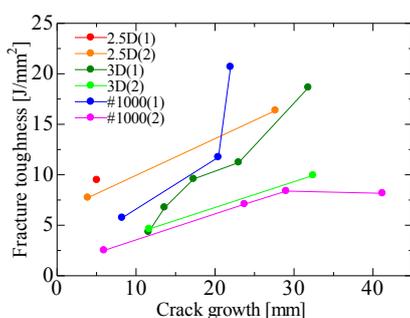


Fig.7 Fracture toughness-crack growth of undercut surface specimen.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① Takuya Suzuki, Ryosuke Matsuzaki, Akira Todoroki and Yoshihiro Mizutani, Crack growth analysis of a composite/adhesive interface toughened by in-mold surface preparation, *International Journal of Adhesives and Adhesion*, 査読有, 42 (2013), pp.36-43.
DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2013.01.008
- ② Yoshikazu Yukimoto, Ryosuke Matsuzaki and Akira Todoroki, Mode II interfacial

fracture toughness of composite/adhesive interfaces obtained by in-mold surface modification, *International Journal of Adhesives and Adhesion*, 査読有, 50 (2014), pp.191-198.

DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2014.01.034

- ③ Yoshikazu Yukimoto, Ryosuke Matsuzaki, Akira Todoroki, Effects of mixed-mode ratio and step-shaped micro pattern surface on crack-propagation resistance of carbon-fiber-reinforced plastic/adhesive interface, *Composites Part A*, 査読有, 69 (2015), pp.139-149.
DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.11.014
- ④ Takuya Suzuki, Ryosuke Matsuzaki, Akira Todoroki and Yoshihiro Mizutani, Prediction of the macroscopic fracture toughness of a composite/adhesive interface with periodic surface microstructures, *International Journal of Adhesives and Adhesion*, 査読有, 60 (2015), pp.16-22.
DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2015.03.003

〔学会発表〕(計5件)

- ① 雪本善和, 松崎亮介, 轟 章, インモールド表面処理を用いた複合材料接着界面の高靱性化, 日本複合材料学会第37回複合材料シンポジウム講演要旨集, pp.155-156, (2012.10.18-19), 名古屋市中小企業振興会館(愛知).
- ② 雪本善和, 松崎亮介, 轟 章, インモールド表面処理を施した複合材のモードII接着界面破壊靱性の評価, 日本複合材料合同会議, 2B-06 (2013.3.7-9) 東京大学(東京).
- ③ 橘和尚史, 松崎亮介, 溶解性モールドを用いたインプリントによる3次元表面複合材料の創製, 日本機械学会関東支部講演会講演論文集, pp.27-28 (2013.3.15-16), 首都大学東京(東京).
- ④ 雪本善和, 松崎亮介, 轟 章, インモールド表面処理を施した複合材接着界面モードII破壊靱性の実験的評価, 日本材料学会学術講演会予稿集, pp. 339-340, (2013.5.17-19), 東京工業大学(東京).
- ⑤ 加藤秀昌, 松崎亮介, インプリントによる溶解性モールドを用いた3次元表面複合材料の創製, 日本機械学会関東学生会第53回学生員卒業研究発表講演会予稿集, 1708 (2014.3.14), 東京農工大学(東京).

6. 研究組織

(1)研究代表者

松崎 亮介 (MATSUZAKI, Ryosuke)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号: 20452013