

圧延ロール面への高アスペクト比機能構造の微細加工

豊田工業大学 大学院工学研究科
教授 佐々木 実

(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021013-B2)

キーワード：立体フォトリソグラフィ、マクロテクスチャ、圧延ロール

1. 背景

切削加工やビーム加工は、製作形状を微細にするために加工寸法を小さくすると、加工体積が寸法の3乗で小さくなり、加工点を走査して曲面を得るのに膨大な時間がかかることになる。機械加工からのアプローチは生産性を合わせると、溝幅など約100 μm が工業的な閾となる。図1に概念図を示す。レーザー加工、放電加工を微細化した報告例では加工サイズが数10 μm である¹⁾。例えば、ピッチ50 μm の2次元ドットアレイを50mm角の面積に敷き詰めるだけでも、100万回の穴加工を繰り返す必要に迫られる。工具製作コストがかかり、細い工具ほど摩耗が速い。対して、フォトリソグラフィは、微細パターンを多点で同時に加工できる特徴があり、微細な複雑構造を持つLSIを工業的に生産可能にしている。加工の素反応は、原子・分子レベルの究極的に細かなサイズで進むため、パターンが微細に得られるほど加工サイズも小さくできる。微細化が進んでもスループットが維持されるため、微細になるほど強力な生産技術である。但し、平面基板にのみ有効で、立体形状が必要な機械部品類とは別分野でしかなかった。

機械部品表面にマイクロテクスチャなど微細構造を創る研究は、穴開き薄板のステンスルマスクを使うなど、試行されてはいたが、サイズと形状、共に限定的で発展性は乏しかった。もしも、機能性表面構造を加工することが可能になるならば、流体抵抗の低減や省エネ効果が得られるなど、魅力的な分野が広がる。金型に原形を用意するには、曲面に硬質な微細構造を広域で製作する技術の開発が必要になる。

1.1 光回折の理論

フォトリソグラフィが立体サンプルには適用できない理由は大きく二つある。一つは、スピン成膜で均一なレジスト膜を得る工程で平坦面が前提となることである。もう一つは、パターンニング工程でサンプルと平面マスク（またはその像面）が密着することを原理とすることである。

細いスリットを通った光ほど回折広がりが大きくなる原則の通り、転写したいパターンが微細になるほど光は回折して、良質なパターンが得られる範囲が狭く、プロセスが難しくなる。パターンが規則的なライン-アンド-スペースの場合、フーリエイメージ面にて議論できる²⁾。図2に模式図を示す。一定ピッチ p の明暗格子に対して波長 λ の光を照射すると、その後流にはある間隔（Talbot 長と呼ばれる）ごとに、格子の透過率分布と同じ強度分布が現

れる。 $z = n p^2 / \lambda$ ($n=1,2,\dots$)で表される²⁾。自然数 n が奇数の位置では白黒が反転し、偶数は白黒が同じとなる。

一般的に利用する g/i 線レジストの感光波長は400nm程度である。格子ピッチ p を4 μm で $n=1$ とすると、 $z=40\mu\text{m}$ の距離で透過光の強度分布は格子の強度分布から反転する。この中間の位置で像が完全にぼけることから、サンプルに20 μm 以上の高低差があると、パターンの質が劣化し、格子パターンが途切れることになる。

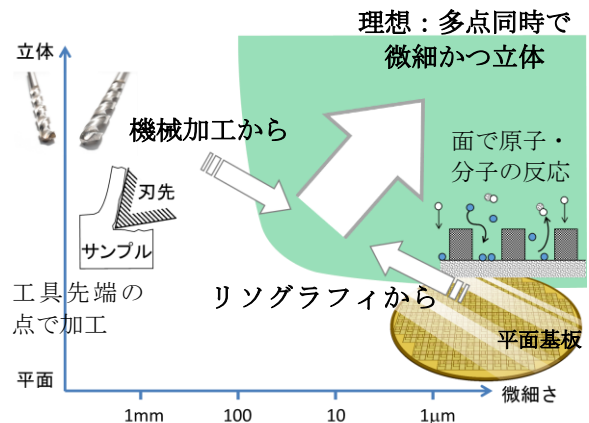


図1 リソグラフィ（多点同時）と機械加工（立体）の領域と、長所同士を組み合わせる理想。

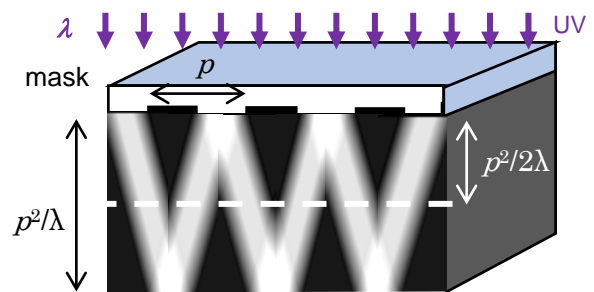


図2 フォトマスクとレジスト間のギャップで生じる光回折の模式図。

1.2 パターン転写プロセス

図3に曲面にパターン転写する(a)従来および(b)新プロセスを示す。図3(a)の従来プロセスは、立体サンプルに直接フォトレジストを成膜してからパターン転写を行う考え方である。ステップ1)のスピン成膜では、レジストに働く遠心力が基板面と平行でなくなるため、平面基板の

ような均一膜を得ることは難しくなる。また、立体サンプル、特に鋼材の場合は、Si ウェハより重くなり、平面ウェハと同様にスピコータで回転させることが難しくなる。2)露光では、実際に入手可能なマスクは平面形状に限られるため、マスクと立体サンプルには必ずギャップが生じてしまう。ギャップは、像が完全にぼける $20\mu\text{m}$ 以上あると、パターンが曲面上で途切れたり、白黒パターンが逆転する領域が生じたりする。

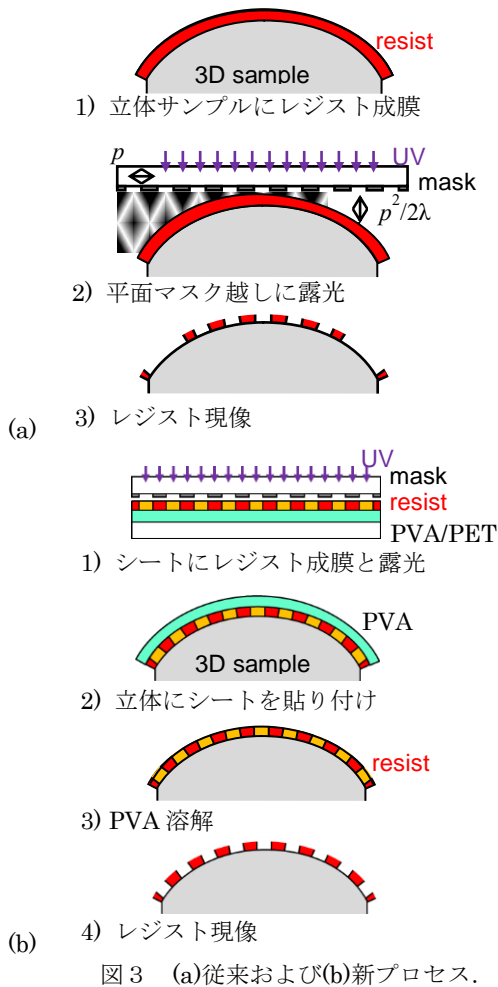


図3 (a)従来および(b)新プロセス。

図3 (b)の新プロセスでは、シートを平面状態で扱う。スピコータにより均一なレジスト膜が得られる。シートをサンプル面積よりも広く用意しておき、端部は使わず、均一な中心部のみを使えば良い。水溶性ポリマーpolyvinyl alcohol (PVA)は水には溶けるが、レジストが溶けるアセトン等の有機溶媒には溶けないため、1)成膜が成立する。パターン転写でもシートを平面にし、フォトマスクとレジスト膜を密着する。光回折を最小にできる。ここまで、設備はスピコータとマスクアライナで良い。平面基板用のフォトリソグラフィ標準装置を最良の条件で活用できる。2)得られた潜像付きレジスト膜を、しなやかに変形させて立体に貼る。PVA層はレジスト膜に対してクッション材として働き、薄膜レジストを傷め難い。3)PVA層は

水で溶解して取り除くことができる。リソグラフィとしては異物に当たるPVAを無くすることができる。4)最後にレジスト膜を現像し、微細パターンが立体上に得られる。

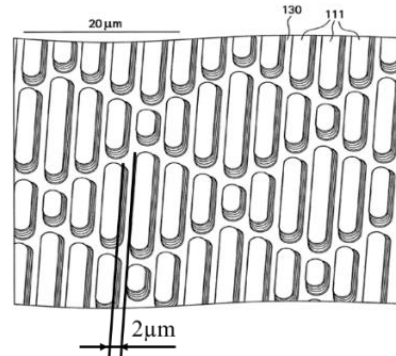


図4 平面基板上的微細抗菌パターン³⁾。

1.3 微細凹凸構造による物理的抗菌パターン

図4に米国 Sharklet Technologies 社によって開発された微細抗菌パターンを示す³⁾。これは、サメの皮膚の模様より着想を得たもので、幅 $2\mu\text{m}$ 深さ $3\mu\text{m}$ で配置された凹凸により微生物が表面に定着し、増大するのを防ぐ。細菌は飢餓ストレスにさらされたとき、バイオフィームと呼ばれる細菌の集合体を形成し、生存率を上昇させる。その中で、バイオミメティクス(生体模倣)により化学的殺菌を用いない物理的抗菌への取り組みが盛んになっている。平滑表面と比較して、対数減少率 $87-99\%$ で細菌汚染を抑制する、コロナウィルスにも有効と報告されている。このような物理的抗菌技術を広く普及させるには、該当の微細構造を有する部材を、工業的に、短時間で安価に量産できる技術が必要不可欠である。

本研究では、生産性が高い圧延加工により抗菌パターンを転写する方法に着目した。圧延はサンプル長さに制限がないため、連続加工ができる。リソグラフィとは異なり、薬品類の消耗品はほとんどない。円筒面である圧延ロール表面に微細な抗菌パターンを用意する必要が生じる。図4のパターンは $60\times 60\text{mm}^2$ に凸構造が1億4000万個ある。多点同時加工ができるフォトリソグラフィの長所が生かされる。過去、フォトリソグラフィとウェットエッチングによってロール円筒面上に微細構造を得たが、ウェットエッチングは等方性であったため、アスペクト比は最大で 0.3 にとどまった⁴⁾。抗菌機能を発現するには、アスペクト比 1 程度の金型形状が必要になる。このため、新しいパターン転写法と⁵⁾、めっき堆積を利用した硬質材料への変換を導入した。本研究助成に申請した時は、硬度 $\text{HV}750$ と金型利用の実績がある硬質クロムめっきを想定したが、めっき液が pH 約 1 の強酸であるため、マスク材であるレジスト膜の耐性が不足して浸食された。光沢ニッケルめっきは、めっき液の pH が $3-4$ であり、レジスト膜の耐性が十分得られる。硬度 $\text{HV}400-500$ が得られ、ステンレス $\text{SUS}304$ の $\text{HV}200-370$ よりも硬い。

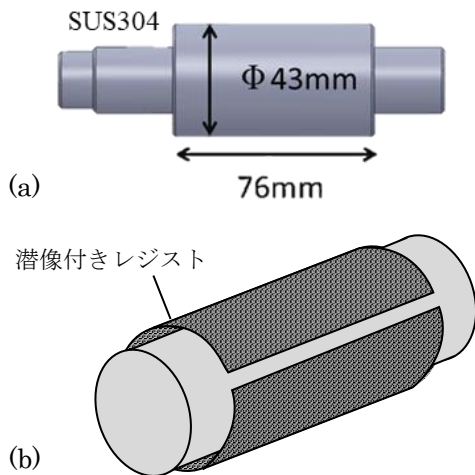


図5 (a)圧延ロールと(b)潜像付きレジスト/PVA膜をロール円筒面に貼り付ける工程.

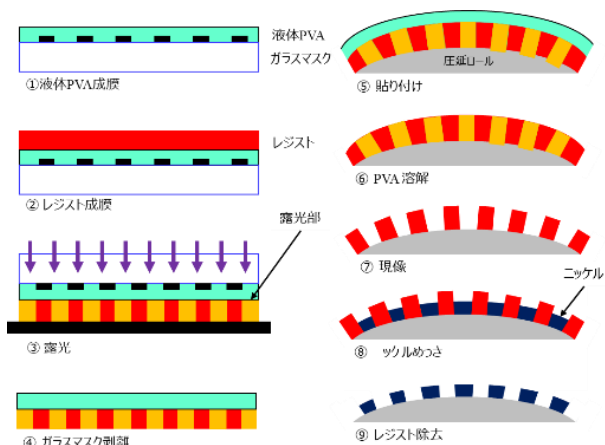


図6 微細凹凸付きローの製作プロセス.

2. 微細凹凸パターン付きロールの製作

図5(a)に示す圧延ロールに、図4に示す微細抗菌パターンを形成した。直径が43mmのロール円筒表面を研磨し、表面粗さを14nm Raまで減少させた。幅2μm、深さ3μmの溝が、Sin波状に長さが3~16μmに変化するダイヤモンドパターンとなる。図6に微細凹凸パターンの製作プロセスを示す。

- ① ガラスマスク表面に液体PVAをスピン成膜した。
- ② 得られたPVA膜上にレジスト(THMR-iP5700HP 100 cP)をスピン成膜した。
- ③ ガラスマスク裏面より露光し、レジストにパターンを転写し、潜像を形成した。レジスト膜は薄い(約1μm)PVA層を介しつつも、ガラスマスクに密着しているため、良質なパターンが転写できる³⁾。
- ④ 潜像付きレジスト/PVA膜をマスクから剥離する。
- ⑤ 圧延ロール表面にレジスト/PVA膜を貼り付け、真空パックすることで、包装プラスチック袋内を脱気し、

レジスト膜をロール円筒面に密着させて熱圧着した。図5(b)に示すように、PVAとレジストの2層からなる膜をロールに巻き付けて熱圧着し、レジストパターンをロール円筒面に転写した。

- ⑥ 取り出したロール最表面のPVAを水で溶解した。
- ⑦ ロール円筒面に残った潜像付きレジストを現像した。
- ⑧ 電解メッキにより、レジストパターンが抜けた部分に光沢ニッケルめっきを堆積した。
- ⑨ 残留レジストを有機溶剤により除去した。

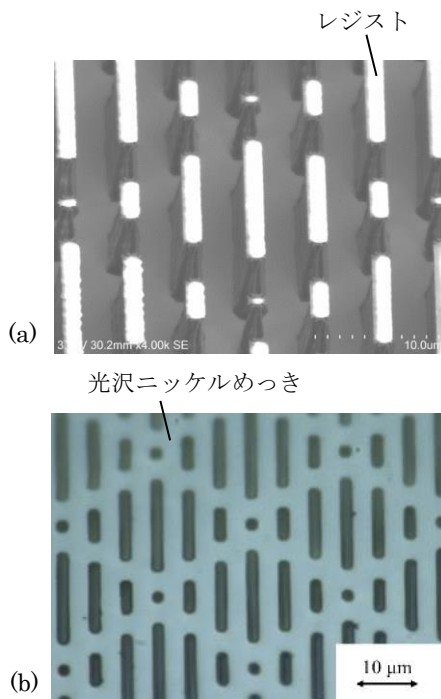


図7 (a)幅2μmレジスト膜抗菌パターン、(b)ロール円筒面上に光沢ニッケルめっき硬質材料で得た微細パターン。

図7(a)は得られたレジスト抗菌パターンである。コーナが鋭く、アスペクト比の高い構造が得られた。アスペクト比(高さ/幅の比)2.2である。図7(b)は光沢ニッケルを堆積しレジスト膜を除去した後の表面である。上下中心領域はピントが合っているが、上領域は曲面のために像がぼけている。めっき堆積によって、圧延ロール円筒面上に、幅1.97μm、深さ4.19μm、溝のアスペクト比2.1の微細穴パターンが得られた。

3. 形状転写

得られた圧延ロール上の元形状から、厚さ500μmのPETシートに形状転写したものが図8(a)である。平均で幅1.66μm、高さ1.36μmであり、アスペクト比0.82が得られた。壁面は丸みを帯びた形状である。PETのガラス転移温度は71℃であり、予めPETを80℃に加熱後に室温にて圧延した(所有する圧延ロールが簡易的なもののため、圧延処理については改善点が多いと判断している)。

ロール間距離を素材厚さの 1/2 倍程度になるよう設定し、5 秒程度の時間をかけて圧延した。圧延後の板材表面には、光回折による虹模様が広域で観察された。ロール両端部において、虹が強い傾向があった。

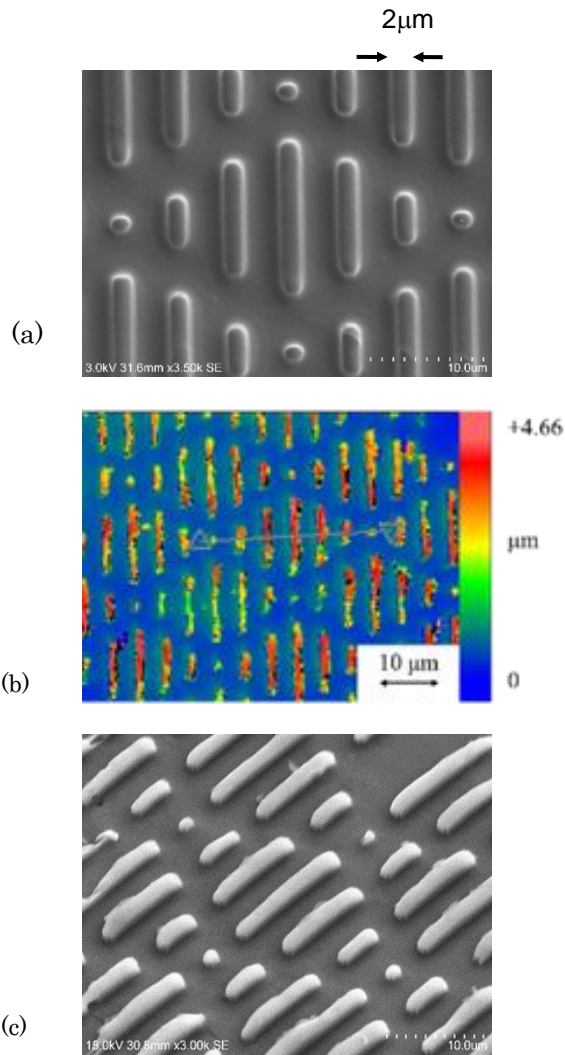


図8 (a)圧延処理により PET シートに転写された抗菌構造。アルミニウム材に転写された構造。(b)白色干渉計観察による高低マップと(c)斜め観察した電子顕微鏡像。

厚さ 200µm のアルミニウムろう材(A4043BY)に対して、微細パターンを圧延転写した。室温での冷間圧延を行った。図8(b)は、圧延したアルミニウムろう材を白色干渉計で観察した高低マップで、パターンの平均高さは 2.35µm、平均幅は 1.64µm、凸形状のアスペクト比は 1.43 が得られた。アルミニウム凸部の高さは均一ではなく、最大部と最小部で 0.5-1 µm 程度の違いがある。パターン長さが長い部分でアルミニウム凸部が高い。パターン長さが短いほど、アルミニウム材料が凹部に入り込むのが難しくなる影響と考えられる。図8(c)は、形状転写したアルミニウム表面の電子顕微鏡像である。壁面は急峻である。

4. 加工時間の評価

微細な凹凸を作る方法は様々あるが、一点加工を繰り返す機械加工やレーザー加工では形状が微細になるほど加工時間が長くなり生産性が低下する。ここで述べた金型製作には全工程で 2.5h (デスカム処理も含めてレジストプロセス 2.1h, めっき堆積は 0.4h) がかった。これを 1 億 4000 万個で割ると微細構造 1 個当たり約 64µs となる。表 1 は既存の機械 (穴あけ) 加工に要する時間である⁶⁾。堆積加工では情報収集と比較が難しかったため、より単純な穴あけ加工と比較した。これら従来加工と比べて加工速度が 3 桁以上速い。電子ビームドリル (EBD) 加工は 125ms/穴と比較的速いが、穴径は 0.1~1mm とされる⁷⁾。立体フォトリソグラフィは約 100 倍微細な形状に対応できる。

表 1: 従来の穴あけ加工法と穴一つ当たりの加工時間⁶⁾

加工法	加工時間 [s/穴]	備考
切削加工	60	
パンチング	0.2-1	φ>3mm
電界加工	180	
放電加工	58	
電子ビームドリル	0.125	但し真空中
レーザー	4	

5. 抗菌パターンの作用

マイクロテクスチャの効果を確認するために、大きさ 1µm 程度の乳酸菌を使用した。図8(a)のように抗菌パターンが転写された PET シートに乳酸菌入りの水滴を乗せた。図9は時間 (約 5 秒) に対する一連の画像である。輪の中心にある乳酸菌は溝に閉じ込められて動いていない。対照的に、矢印で示す乳酸菌は、ダイヤモンドパターンに相当する通路を移動している。これらは抗菌機能の原理である、菌を分散して溝に閉じ込める働きを示す。

6. 結言

圧延ロール円筒面に、立体フォトリソグラフィ加工を適用し、幅 2µm の微細パターンを一括転写できた。パターン転写では、ガラスマスク上にフォトレジストを成膜することで、マスク・レジスト間ギャップを最小にし、パターンの質を高めた。潜像を予め形成したレジスト膜を変形させつつ貼り付ける潜像法によって、光学的に投影できない高低差を超えて微細パターンを、様々な立体形状に転写できる。このパターンを基に、硬質材料である光沢ニッケルめっきに形状を転写した。直径 43mm の圧延ロール円筒面に、幅 2µm のダイヤモンドパターン (60x60mm²) に凹構造が約 1 億 4000 万個を一括転写した。約 5 秒の圧延加工により凹凸逆となる微細凸形状を転写した。圧延ロール上の形状で溝のアスペクト比 2.1、アルミニウム材への転写形状でアスペクト比 1 以上が得られ、抗菌機能に必要な

な値を達成した。圧延処理したアスペクト比 0.82 の PET 材にサイズ $1\mu\text{m}$ 程度の乳酸菌入りの液を滴下したところ、菌の移動がマイクロテクスチャにより制限を受けることを確認した。本加工技術は、様々な表面機能を実現するポテンシャルを持つ。

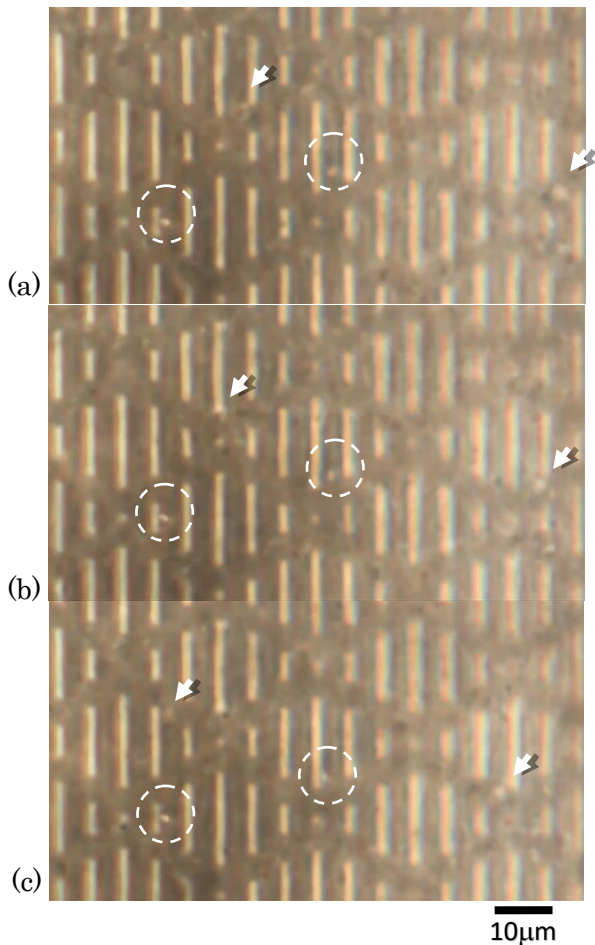


図9 乳酸菌の一連の画像。マイクロテクスチャ付き PET シート上に液を乗せると、乾燥が多い左方向に水流が発生した。矢印は乳酸菌の位置を示す。輪の中心に溝に閉じ込められた菌がある。

謝辞

機械加工とフォトリソグラフィ加工の技術融合の着想は、精密工学会 ナノ精度機械加工専門委員会（委員長：東北大学 厨川常元 教授）の活動を通して得た。圧延ロールの加工に取り組んだのは、豊田工業大学 近藤一義 教授のアドバイスを受けたのがきっかけである。水溶性ポリマー PVA を PET フィルムに成膜した SO シート™ は、(株)アイセロから提供を受けた。豊田工業大学 スマート光・物質研究センターの協力を受けた。

参考文献

- 1) M. R. H. Knowles et al.: Int. J. Adv. Manuf. Technol. 33 (2007) 95-102.
- 2) 鶴田匡夫:「応用光学 I」, 培風館 (1990) 178-181.
- 3) Brennan Anthony B et al.: “Surface topography for non-toxic bioadhesion control” US 9,016,221 B2.
- 4) 佐々木実ら: 塑性と加工, 60-702 (2019-7), 195-202.
- 5) 佐々木実, 斉藤誠法:「パターン転写用積層体及び転写方法」特願 2022-018568.
- 6) 池田剛司:「レーザ孔(穴)あけの特徴 ~材料に応じた最適なレーザ発振器の選定~」月刊ツールエンジニア, 2011年11月号.
- 7) 国宗正春:「電子ビームによる微細穴あけ加工」精密工学会誌, Vol.78, No.6 (2012) pp.461-464.

なお、本研究の成果を以下で発表した。

佐々木実:「レジスト膜接合による曲面 3 次元リソグラフィの研究現況」電子実装工学研究所 接合界面創成技術研究会 第 39 回研究会 (2022.6.12).

佐々木実:「立体サンプルの三次元フォトリソグラフィ加工」第 33 回マイクロシステム融合研究会(2023.3.24).

佐々木実:「焦点深度の限界を超える立体への三次元フォトリソグラフィ」光技術コンタクト, 特集「リソグラフィ技術とその応用」Vol.61, No.5 (2023) pp.10-16.

恩田拓・熊谷慎也・斉藤誠法・佐々木実:「三次元フォトリソグラフィによる円筒面への微細抗菌パターン形成と圧延転写」2023 年度塑性加工春季講演会テーマセッション 1-Ⅱ【307】(2023.6.10).

井坂太閤・斉藤誠法・佐々木実:「撥水機能のためのマイクロテクスチャ付き圧延ロール」電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会 MSS-23-024 (2023.6.30).

佐々木実:「フォトリソグラフィと組み合わせるマイクロテクスチャ付き金型の創成技術」第 352 回塑性加工シンポジウム「トライボロジー技術と型表面微細テクスチャリング技術の最新動向」日本塑性加工学会(実行:東海支部)(2023.10.3).

佐々木実:「焦点深度の限界を超える潜像法による立体のフォトリソグラフィ加工」光アライアンス, Vol. 35, No. 1 (2024) pp.42-46.

T. Onda・S. Kumagai・S. Saito・M. Sasaki:”Antibacterial micro-texture on roll surface for mass production”, 16th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 17th International Conference on Plasma-Nano Technology and Science, (2024.3.5) 05pE090.

倉持陽樹・斉藤誠法・佐々木実:「抗菌パターン付き金型創成と転写の高アスペクト比化」電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会 (2024.7.4-5 予定).