

圧延ロール面への表面色調均一化パターンの フォトリソグラフィ微細加工

豊田工業大学 大学院工学研究科
教授 佐々木 実

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017024)

キーワード：圧延ロール，テクスチャリング用レリーフ，三次元フォトリソグラフィ

1. 背景と目的

圧延鋼板に表面形状を付けるため、圧延ロール円筒面に、特定形状のレリーフを刻む場合がある。このために機械加工やレーザ加工が利用される。塗装前の梨地加工など、鋼板にダル用ディンプルを形成する場合は、ショットピーニングで実現するランダムな突起形成で問題は無い。しかし、アルミニウム板や、アルミニウムめっき鋼板に対しては、尖った形状がアルミ材のむしれを生じることがあり、別の方法が模索されている。アルミは塗装されることなく、そのまま利用されることが多いため、地肌の美しさが要求される。例えば、どの向きから見ても（どの向きから照明光が当たっても）、つや消しされて見える仕上がりである。表面色調を均一にする技術が求められる。このためにはランダムな形を重ねるのではなく、表面形状を制御して可視光が均一・広角で反射・散乱することが望ましい。前原らはレーザ加工によって、圧延ロールに制御された凹凸形状を鋼板に転写した。直径 170 μm 、高さ 10 μm のリング状突起を、ピッチ 340 μm (75 dpi 相当) で配列した。図 1(a) に示すように、リングは中心対称で、方向依存性の無い形状である。但し、加工したリングサイズは可視光で目視確認できるレベル(サイズ約 50 μm 以上で目視可能とされる)であり、依然として粗い。パターンをより微細化することが期待される。しかし、パターンを微細にするため、レーザをより集光して点を小さくすると、1 点あたりの加工面積が狭くなり、生産性が下がる問題がある。加えて、焦点深度が浅くなり、位置決め精度も要求される。掛川らは表面テクスチャリング技術として、フレキシブルな厚さ 10 μm のステンレス箔をマスクにするために丸穴をレーザ加工して、ダイヤモンドライクカーボンでピッチ約 65 μm で並ぶ直径約 45 μm の丸形アイランドアレイ状に成膜した。

一方で、フォトリソグラフィ加工は、LSI などの微細な製品の量産に利用されている。フォトリソグラフィは、加工対象の材料制限は少ないが、レジスト成膜とマスク露光の 2 工程において、平面サンプルでないと良好なパターンが得られない。もしも、この制限を越えて、レジスト微細パターンが立体サンプル上にも得られるならば、後のエッチングなどのプロセスは、多点で同時に進む原子・分子レベルの反応を利用できる。微細化が進んでもスループットは下らず、高い生産性が得られる。従来から、リソグラ

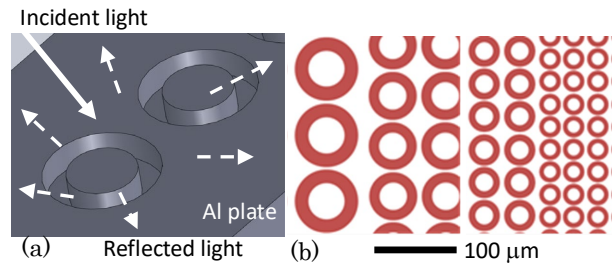


図 1 (a)リング状窪みによる光散乱の模式図。(b)リングパターン 4 種の相対的な大きさ。

表 1 4 種のリングパターンの設計値

Fineness of array [dpi]	Pitch of array [μm]	Outer diameter [μm]	Inner diameter [μm]	Area ratio of ring
300	84	76	36	0.50
400	64	58	28	0.49
600	42	38	18	0.50
900	28	26	12	0.53

フィ技術を、機械部品の加工に適用する試みはあったが、理想的な組み合わせとは言えなかった。例えば、マイクロコンタクトプリンティングは、まず平面基板に、従来法の光や電子線リソグラフィによって微細凹凸パターンを形成した基板を型とし、柔らかなポリマー材にてスタンプを製作する。スタンプ凸部に分子を塗布し、これを基板にコンタクトすることで、パターン化した分子膜を得る方法である。鋼部品で求められる大面積に応用するには、利用している材料の耐久性が不足する。

我々は上記の制限を受けない新しい手法を見出した。従来は、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ったが、しなやかなシートとしてレジスト膜と、更にパターンの潜像までを用意して、最後に立体サンプルに貼り付ける方法である。潜像形成までは、平面サンプルと同様に扱えるため、フォトリソグラフィ用の標準装置群を利用できる。必要な設備は、標準のスピンコータとマスクアライナで良い。ポリビニルアルコール (PVA) はレジスト溶媒には溶けず、水には溶けるポリマーであることを見つけたことが背景にある。PVA 層はプロセス中ではレジスト膜に対してクッション材として働き、フォトレジスト膜を薄くしても膜を傷めにくい。貼

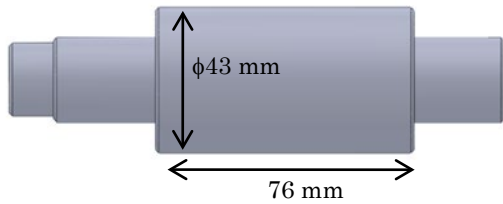


図2 ロール形状とパターンニングした円筒面.

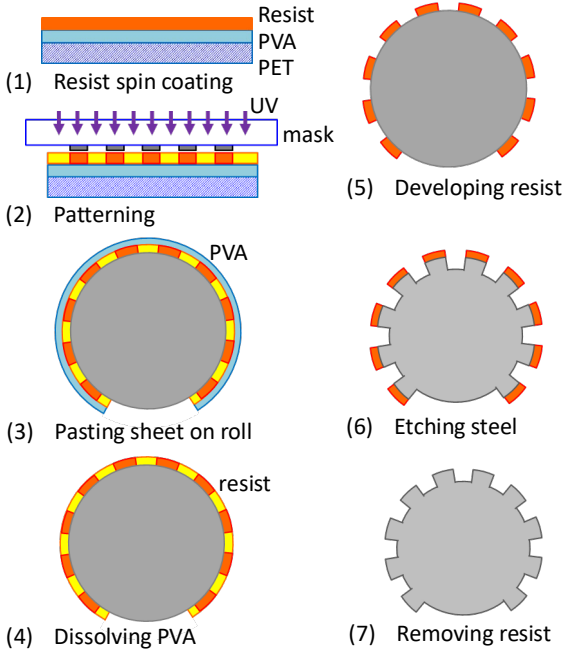


図3 ロール面の加工工程.

り付け後は、PVA層だけを水で取り除くことができる。なお、貼り付ける点で類似している従来からのドライフィルムレジストは、露光が貼り付け後であり、比較的厚い膜を熱ラミネートしてレジスト成膜を済ます仕様であり、微細化や立体化には合わない。

本研究では、市販の小型圧延ロールの円筒面に、可視光を様々な方向に反射するリング状の微細パターンを転写することを試みた。

2. 実験方法

2・1 微細パターンの設計

設計した4種のリング状パターンを図1(b)に示す。大きさを変えたリングを縦横正方格子状に配列した。繰り返しピッチは300から900 dpi相当とした。表1に設計値を示す。600 dpi以上になると、ピッチは目視確認できない50 μm以下となる。リング外径と内径は、リング内部の面積が、配列ピッチで決まる単位面積に対して、比率0.5程度となるようにμm単位で数値を決めた。

2・2 圧延ロールと加工面

図2に本研究で利用した圧延ロールの形状を示す。簡易なマニュアル駆動の2段式圧延機である小型彫金ロール

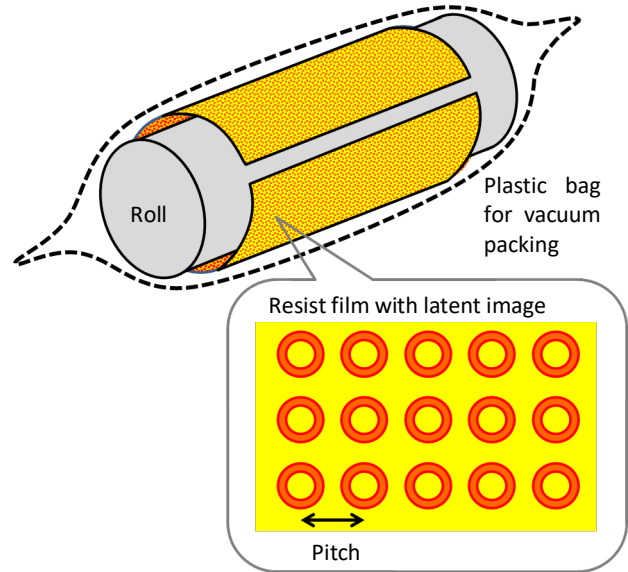


図4 潜像付きレジスト膜の貼付け方法.

機A-52(BISO社の取り扱い)に取り付けて利用した。加工した円筒面は、直径43 mm、長さ76 mmである。圧延ロールはメーカー標準のクロムモリブデン鋼ではなく、材質をSUS304に替えて製作した。これは後にエッチングや電界研磨を行う薬品や条件がよく知られているためである。圧延ロールをそのまま使うと、円筒面を旋盤加工した切削痕があるために表面粗さが0.17-0.24 μm Raあった。パターン付きレジスト膜はこの程度の表面粗さがあっても貼り付くが、ロールとの密着が弱まる上に、エッチング液が隙間から入ることでパターンが崩れ易いことが分かった。このため、研磨剤による手作業にて0.074 ± 0.014 μm Ra (40点で最小最大が0.051-0.107 μm)まで平滑にした。

2・3 圧延ロールのフォトリソグラフィ微細加工

図3に圧延ロールへの微細加工プロセスを示す。(1)PET基材に水溶性のPVA膜が塗られたSOシート(アイセロ社)上に、一般的なi/g線用のポジ型レジスト(AZ1500, 38cp)をスピン成膜し、70 °Cで10分間プリバークした。(2)平面ガラスから作られたフォトマスクを用いてマスクアライナで露光し潜像を形成した。パターンニングの条件は、平面フォトリソグラフィにて得られている値を活用できる。レジスト膜とフォトマスクとを密着できるため、光学的に最良の条件となる。これにより、微細で任意の形状を転写できる。使用したマスクは4インチ角であり、パターンごとにロール円周方向に沿った縞状にして配列した。現在の構成ではシート長さはロール一周には満たないが、複数枚のシートを貼り付けることは可能と考えられる。(3)SOシートのPET基材を手で剥がした後、レジスト膜を圧延ロールの円筒面に固定する。これを図4に示すように真空パックして大気圧を加えた状態にし、ロールとレジスト膜との密着を促し、95 °Cで60分間加熱した。(4)貼

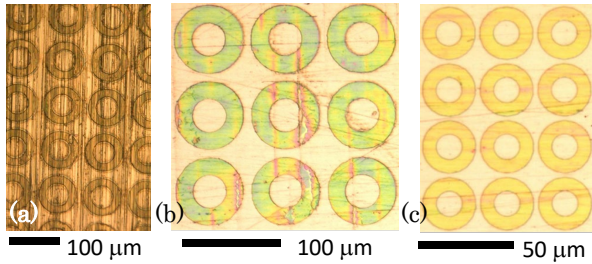


図5 リング形レジストパターン(左から研磨無しロール面への 300dpi パターン, 研磨したロール面への 300 と 900 dpi パターン).

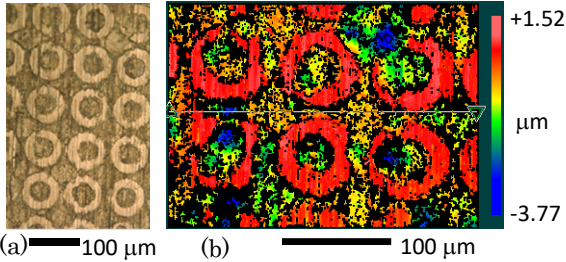


図6 研磨無しロール面をエッチングして得た 300 dpi リング形状の (a) 光学顕微鏡像と (b) 白色干渉計で得た高低マップ.

り付け後, 水で PVA を溶解し, 60 °C で 10 分間の追加ベークを行った. (5) 立体サンプル上にパターニングが済んだレジスト膜が得られ, これを現像した. レジストパターンが円筒面上に得られる. (6) 50 °C に温めた塩化第二鉄液 (東亜合成社) に SUS304 圧延ロールを 2 分間浸し, ウェットエッチングを行った. (7) 残ったレジストパターンはアセトン溶剤を使って除去した. 図 4 の模式図は図 3 のステップ(3)の状態を示す.

図 5 に, 圧延ロール面に転写したフォトレジストのパターンを示す. デザインした 4 種のパターンを全て得ることができた. 以後は最小と最大の細かさである 300 と 900 dpi パターンに注目する. いずれもリング形状の輪郭が明瞭である. 解像度は, まだ余裕があることが伺えた. 図 5(a) は切削痕 (細かな縦縞) が残った圧延ローラに 300 dpi パターンを転写したときの結果である. 図 5(b) と 5(c) は面を研磨した場合の結果である. 切削痕は無くなっている. 基材表面は肉眼では鏡面であるが, 直線状の研磨痕が若干ある. 研磨によってレジストパターンが, 初期位置から流れてずれの不具合が減った.

図 6 は, ウェットエッチングを深さ 2 μm を狙って行ったローラ面である. 図 5(a) の切削痕が残った圧延ローラでの結果である. フォトレジストの無い領域でエッチングが進み, 凸リング形状が得られた. 図 6(a) の光学顕微鏡写真ではエッチング面が茶色に観察されているが, 表面粗さの増加を示す. エッチング量は, 液と基材の化学反応の頻度に依存することに加え, SUS304 基材が完全に均一ではなく組織構造を持つことが影響している. 図 6(b) に示すように, 高倍率の白色干渉計で測定すると, エッチング面から

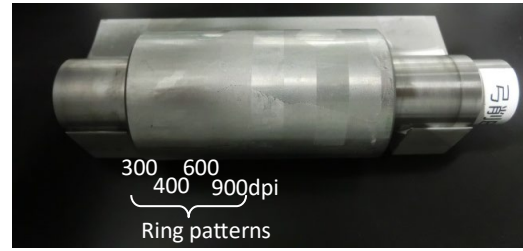


図7 電界研磨をかけたロールの様子.

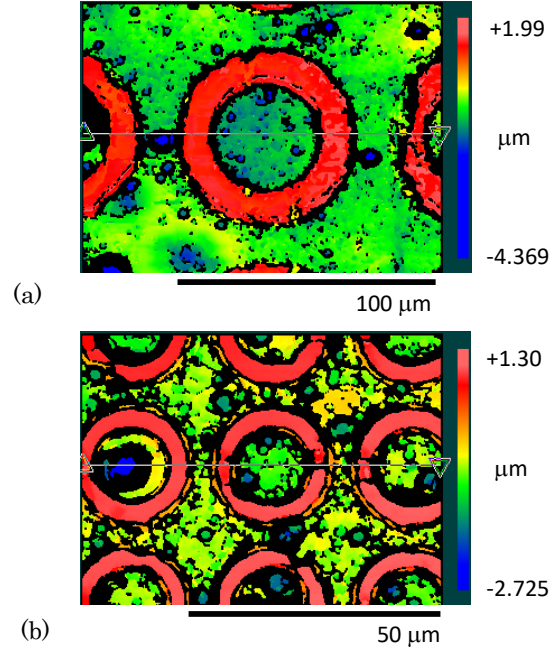


図8 電界研磨したロール面のリング. (a) 300 と (b) 900 dpi パターン.

の良質な反射光が得られないため, 黒表示 (データ無しの意味) されている領域が多い. これは最初に手作業で研磨したロールでも同様である. そこで, ロールを電界研磨し, エッチング面の表面粗さを低減した. 電解研磨液はリン酸 80%, 硫酸 15%, 添加剤 5% で, ロール全体に対して 20 A で 20 秒の処理を 3 セット行った. 電界研磨を心持ち程度で留めたのは, 微細パターンの消失を避けたためである.

3. 結果

3・1 微細パターン付き圧延ローラ

図 7 は, 電界研磨までを施して得た圧延ローラの写真である. ロール面にある縦縞は, パターンのデザインが異なる領域に対応する. 左側から 300, 400, 600, 900 dpi のリングアレイが並ぶ. この圧延ローラを用いて, 室温にてアルミ板の冷間圧延を行った.

3・2 アルミ板と圧延条件

アルミ板に微細パターンを転写した. 板は鏡面仕上げのもの (アルミライ社, アルミ素地板 FS003, 表面: 最高光沢 XL, 板厚 0.5 mm) を利用した. 板材表面は顕微鏡レベルで筋が見られるが, 表面粗さは筋に平行方向で 0.007

±0.006 μm Ra (12箇所)の測定値 0.003-0.025 μm), 筋に垂直方向で 0.013±0.006 μm Ra (12箇所)の測定値 0.008-0.031 μm)である。2つのローラ間ギャップはネジを回して調節する機構であるが、何通りかの条件を試して、リングパターン4種が全て転写され、かつローラを回転させるトルクが少なくなる条件とした。ギャップを狭くすると、圧延したアルミ板は、沿りやキャンバーを生じ易くなるためである。定めた条件のローラ間ギャップを透過型の照明を利用して、明るいスリットとして実体顕微鏡観察したところ、幅は約 408 μm であった。板の送り速度は 10 mm/s 程度であった。

3・3 ロール円筒面上のリング凸形状

図8は、微細加工したロール円筒面の白色干渉計(Zygo社 NewView 7300)による測定結果である。リング凸形状が明瞭に見られる。リング上面は平滑であるのに対し、下面は表面粗さが見られる。元々、エッチングした下地は図6のように、電界研磨をかけなければ面が分からないくらいの表面粗さがあった。局所的なクレータ状のエッチング痕が見られるが、リング形状と関係無くランダムに存在する。SUS304母材にあった組織に関係していると考えられる。エッチング下地領域にて表面粗さを求めると、300 dpi パターン領域で 0.20±0.13 μm Ra、900 dpi パターン領域で 0.16±0.05 μm Ra であった。クレータ状のエッチング痕の有無と、その大きさで表面粗さの値が大きく変わるため、上記の dpi での値の違いは、ばらつきの範囲内と考えられる。下地からのリング高さは 300 dpi パターン領域で 1.86±0.24 μm (14箇所)で 1.25-2.25 μm)、900 dpi パターン領域で 1.74±0.15 μm (13箇所)で 1.5-2.15 μm)である。標準偏差に入る値の違いであり、SUS304 ロール面のウェットエッチングはパターンに依存せず一様に進んだと考えられる。

3・4 アルミ板に転写されたリング凹形状

図9は圧延加工したアルミ板の電子顕微鏡写真である。図9(a)、(b)はそれぞれ 300 と 900 dpi パターンである。リング形状が明瞭に転写されている。300 dpi パターンの窪み以外の領域には、小さな凸形状をした多数の斑点が見られる。図8で観られたロール下地のクレータ形状との対応が考えられ、表面粗さが転写されたとも言える。対して 900 dpi パターンはエッジが丸く、斑点は見られない。

リング形状の周辺、特にリング間ギャップの狭い領域は、アルミ材料の膨らみを感じられる。これは、ロールの凸リング形状によってアルミ材が押し込まれ、周辺に移動したさいに、隣接する両側のリングからのアルミ原子の移動が重なったと考えられる。むしろと思われる形状は見られなかった。圧延ローラ側に付着物が無いことは光学顕微鏡でも確認している。なお、ロールは電子顕微鏡に入らない大きさのために観察していない。矢印は、ロール回転によってアルミ材が移動した方向を示す。図9(b)で見られる右上

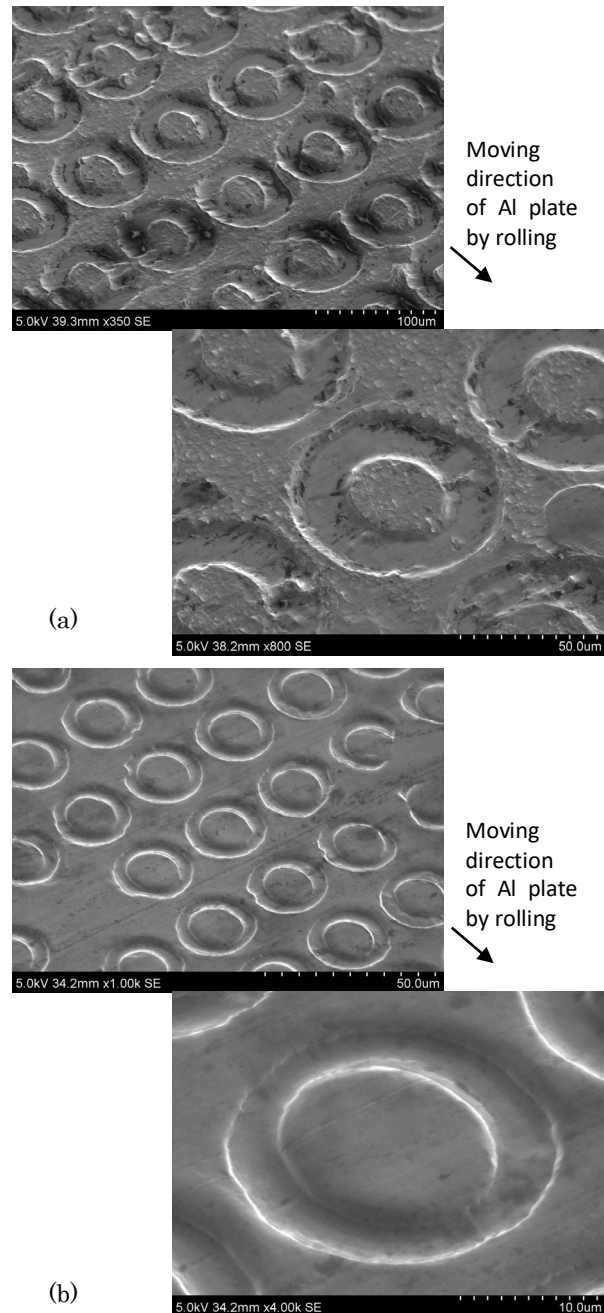


図9 アルミ板に転写されたリングパターンの電子顕微鏡像。(a) 300 と (b) 900 dpi パターン。

がりの僅かな平行線からなる筋は、アルミ材に元々あったものである。

図10はアルミ板に転写されたリングパターンの白色干渉計の測定結果である。リング形状が凹みとして明瞭に転写されている。300 dpi パターンではリング周辺に小さな黒い斑点(黒領域は、良質な反射光が得られなかったことを示す)が見られる。対して、900 dpi パターンは上記斑点が無く平滑である。これは図9の電子顕微鏡写真で観られた特徴と符合する。

圧延加工したアルミ材の、リング以外の直線部分(元々板面であった領域)で表面粗さを測定すると、300 dpi パ

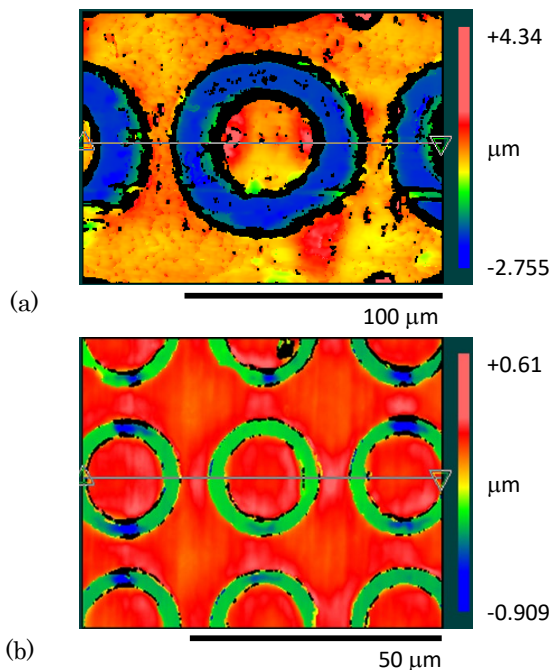
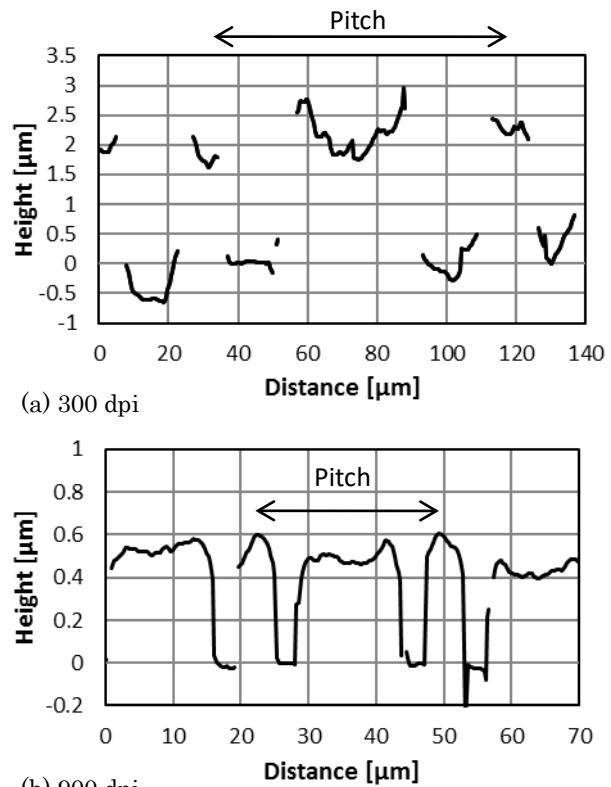


図 10 白色干渉計で測定したアルミ板の高低図. (a) 300 (b) 900 dpi パターン.

ターン領域で $0.21 \pm 0.10 \mu\text{m Ra}$, 900 dpi パターン領域で $0.043 \pm 0.011 \mu\text{m Ra}$ であった. 300 dpi パターンは, ロール面の表面粗さ $0.20 \pm 0.13 \mu\text{m Ra}$ とほぼ同じ値であり, 表面粗さが転写されていることを表している. 900 dpi パターンは, アルミ素地板 (粗い方向で $0.013 \pm 0.006 \mu\text{m Ra}$) よりも有意に表面粗さが増加している. これはリング形状でない領域であっても, リングによって押し込まれたアルミ材料がリング外周部に移動して膨らみ, 平坦でなくなったことを考え合わせれば理解できる.

図 11 に典型的な断面図を示す. 横軸の測定範囲中心はリング中心である. 図 11(a) は 300 dpi パターンの断面図である. 曲線が接続されていない部分は, 白色干渉計の対物レンズにて有効な反射光が得られなかったことを示し, 急峻な傾きをもった部分である. リング中心である円形の凸領域は平坦ではなく, 左右に盛り上がっている. この盛り上がり量は場所によって異なるが $0.5 \mu\text{m}$ 程度であった. 図 11(b) は 900 dpi の断面図である. 形状は滑らかで, 連続した曲線を示し易い. 全体的に高低差が少なくなっているが, リング中心部にある円形の凸領域には, 左右の盛り上がりの特徴がやはり見られる. リング外になるリング間の隙間は, 上に盛り上がった形状である.

リング凹みの高低差を求めた. 図 11 のような断面図にて, リング中心円の凸部分の中央凹み位置と, 両側に隣接するリング形状の凹み位置を結んだベースラインを比較して, その高低差から判断した. 300 dpi パターンでは $2.05 \pm 0.41 \mu\text{m}$ (12 箇所で $1.2\text{-}2.7 \mu\text{m}$), 900 dpi パターンでは $0.56 \pm 0.11 \mu\text{m}$ (12 箇所で $0.45\text{-}0.7 \mu\text{m}$) である. 両者には有意な差がある. ロール円筒面のリング高さと比較すると, 300 dpi パターンではロールの下地までがアル



(a) 300 dpi

(b) 900 dpi

図 11 アルミに転写されたリングパターンの断面形状. (a) 300 (b) 900 dpi パターン.

ミ面まで接触していると考えられるのに対して, 900 dpi パターンではロールの凸部分だけがアルミ板にくい込み, 凹部分の下地はアルミ面と接していないと考えられる. このことは, 図 9(b) の 900 dpi パターンが平滑であることと対応する.

改めて図 10(b) を観察すると, 基材であった平滑なアルミ面には, リング凹みの周辺で相対的な盛り上がりが見取れる. これはリング外形側にも, 内径側にも共通する. リング間ギャップが縦横の狭い領域では, 隣接リングからの盛り上がり重なっていると見られる. 図 10(a) の 300 dpi パターンでも表面粗さに混じって類似の傾向が見えるが, 分かり難い. これはロールの下地にまでアルミ面が接触しているため, アルミ材の変形と移動が拘束されて, より複雑であることが理由に考えられる.

なお, 上記の高低差が生じた理由については, 図 7 から分かるように 900 dpi パターンがロールの真ん中であつたのに対して, 300 dpi パターンは端部にあつたことから, 圧延時のロール変形が関係すると考えられる.

3・5 微細化の追求

図 12(a) は, リング形状よりも細かな加工を目指したパターンである. ロール面に幅とスペースがいずれもデザイン値で $2 \mu\text{m}$ のパターンを得た. ウェットエッチング後のロール面が図 12(b) である. 深さ $2 \mu\text{m}$ を狙った等方性エ

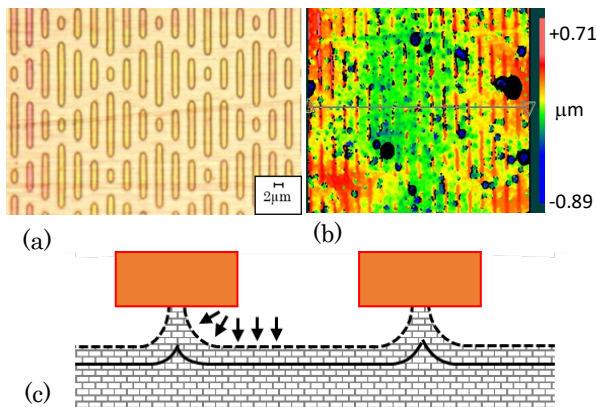


図 12 幅 2 μm の(a)レジストパターンと(b)ウェットエッチング加工したロール面. (c)パターン幅よりも深い加工で生じるアンダーエッチング模式図.

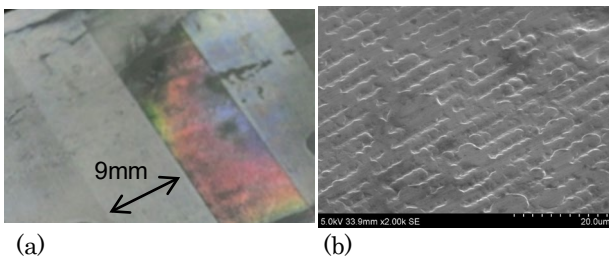


図 13 アルミ板に転写された幅 2 μm のパターンの(a)低倍像と(b)電子顕微鏡像.

エッチングでは、凹凸の高低差は平均 0.277 μm となった。図 8 と比べて有意に形状が低い理由は、等方的に進むエッチングにおいて、パターン幅とエッチング量が同程度になると、レジスト下地に食い込むアンダーエッチングが顕著となり、途中でレジストのマスクが取り除かれたためと考えられる。

図 13(a)は圧延ロールをかけたアルミ板の様子で、虹色を呈した。図 13(b)はアルミ板の電子顕微鏡写真である。線はとぎれとぎれであるが、規則的なピッチで跡が転写されている。白色干渉計で測定すると、凹凸高低差は平均 0.091 μm であった。転写は、圧延条件にも関係するが、高低差はロール面からアルミ板に写すと約 3 割に減ったことになる。本実験は、ウェットエッチングでどこまでできるかを見定める趣旨で行った。レジストの微細パターンは得られているので、ドライエッチングやプラズマ窒化処理などを組み合わせれば、幅 2 μm の形状をより忠実にロールに転写できると考えられる。

4. 結言

微細パターンの潜像までを用意したレジスト膜を貼り

付ける新しいフォトリソグラフィ技術により、圧延ローラ円筒面にリング状パターンのアレイを微細加工した。機械加工により製作した部品への、フォトリソグラフィ微細加工の融合となっている。パターン形状は比較的複雑なリングである。得られた圧延ロールによってアルミ板にリング形状を転写できた。圧延に関しては簡易な 2 段式圧延機を利用したに留まるが、目視認識できない微細な 900 dpi のピッチで用意されたリング形状アレイを転写できた。パターンの微細化と形状自由度のどちらにも、フォトリソグラフィ側は余裕がある。幅 2 μm までのパターン転写を確認した。この値はマスクを近接させて行う露光では、実際的に限界に近い値である。

ロール面までの微細パターン転写は狙い通り十分に得ることができた。今後は更に、エッチング加工技術が伴えば、更なる微細化や深い形状を実現できると考えられる。

参考文献は期間中に発表した成果である。塑性と加工の雑誌論文に発表すると共に、国内学会 3 つに発表した。

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ついて、豊田工業大学 近藤一義 教授のアドバイスを受けた。水溶性ポリマーPVA を PET フィルムに成膜した SO シートは、アイセロ（株）から提供を受けた。ロールのウェットエッチングと電界研磨は中山理研（株）に対応頂いた。

参考文献

- 1) 佐々木実・弓削英翔・鈴木大瑛：「フォトリソグラフィ加工による圧延ロール面への微細パターン形成 — テクスチャリング用レリーフの一括形成 —」塑性と加工, 60-702 (2019-7) pp. 195-202.
- 2) 佐々木実・弓削英翔・鈴木大瑛：微細加工した圧延ロールによるアルミ材の艶消しパターン転写, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 19a-E304-9, 2019 年 09 月 19 日.
- 3) 佐々木実・弓削英翔・鈴木大瑛：フォトリソグラフィ加工を用いたアルミ表面加工のための圧延ロール面への微細パターン転写, 第 70 回塑性加工連合講演会, pp. 213-214, 2019 年 10 月 12 日.
- 4) 佐々木実・弓削英翔・鈴木大瑛：フォトリソグラフィ加工した微細パターン付き圧延ロールによるアルミ板の表面処理, 令和 2 年電気学会全国大会 3-140, 2020 年 03 月 11 日.