

<研究課題名>

## 表面機能を持つ微細構造付き曲面金型の創成

豊田工業大学 / 佐々木 実

### 1. はじめに

金型に $\mu\text{m}$ レベルの微細なドット形状を組み込むことで、被プレス材に形状転写と共に表面機能を付与できる。ナノインプリント技術が、半導体加工分野では知られる。これを鋼材料からなる金型で実現しようとする、微細な構造を持つ型の創成が問題となる。切削加工によって製作することを考えると、先端の尖った工具を使って加工点を小さくする方法になるが、目標加工サイズ $L$ の3乗で加工ボリューム $L^3$ が減少するため、加工点を走査して実用に足る広域を得るには、何100万個の加工が必要となり、膨大な時間がかかることになる。また、工具先端が磨耗するため、精度がでない。穴など、鋭い形状を作り続けることは困難である。そこで、微細でも多点同時加工により生産性に優れる、代表者らが見出した立体フォトリソグラフィ技術を金型曲面に適用する。表面機能を生み出す微細構造付き曲面金型の創成を掲げる本テーマにて加工技術の更なる高度化と機能検証を目指した。

本研究に至る前までは、軟質材料であるレジストパターンから、硬質材料である金型材への微細形状転写には、エッチング加工を施していた。しかし原理的に深い加工には適していない。金型に利用できるような鋼や金属材料をドライエッチングする場合、反応生成物が昇華性を持たないため、有効な化学エッチングが無い。どうしても、物理エッチングを利用することになり、運動エネルギーの高いArガスを照射する加工になる。鋼と比べてポリマー膜であるレジスト膜は柔らかく、耐性が出せない。深い微細構造が金型表面に製作できると、様々な表面機能の応用が広がる。

魅力的な表面機能の例がロータス効果による撥水機能である。撥水性は化学的因子と、凹凸の形状因子の2つにより発現する。化学的因子は基本特性を定め、凹凸因子はこの特性を強調する。超撥水特性は、凹凸因子を組み合わせることで発現する。空気が入り易い構造にする意味でも、アスペクト比を高めることが有効である。超撥水は、一般的に接触角が $150^\circ$ 以上の場合を指す。ハスの葉の接触角は $160^\circ$ 程度である。超撥水では、表面に付いた異物を取り除く自浄効果が得られる。図1はハスの葉を観察したものである。約20万個/ $\text{cm}^2$ の密度で幅 $6\sim 10\mu\text{m}$ 、アスペクト比1程度の凸形状が並ぶ。従って、金型面に穴形状を用意すれば、プレス転写した形状は図1に見られる凸形状となる。微細構造によって超撥水機能を得るには、凸構造の縦横比であるアスペクト比は1以上が目標となる。

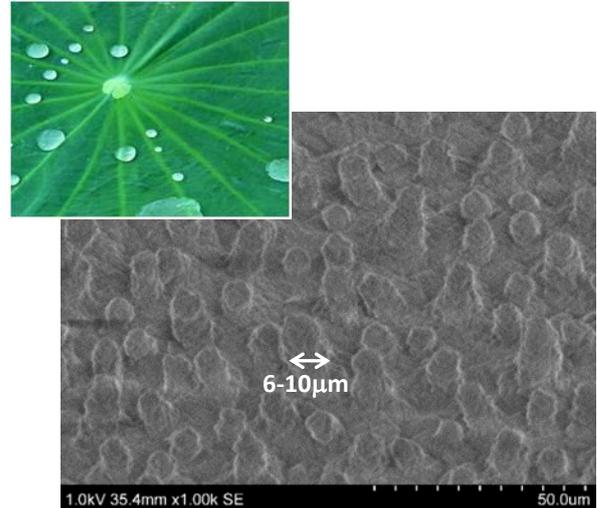


図1 ハスの葉表面の微細凸構造

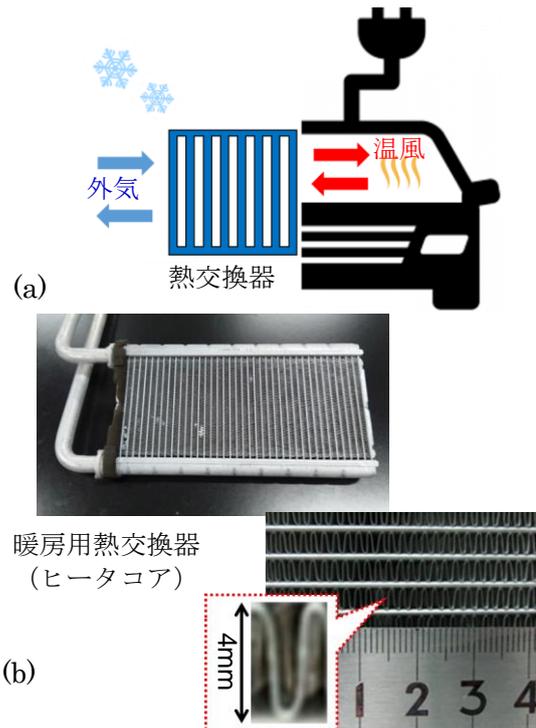


図2 (a)電気自動車の暖房モードにおける熱交換器の動作。(b)暖房用熱交換器の既製品とフィンの構造。

代表者らはこれまで、SKD11 金型をドライエッチングして、図3に示す微細穴アレイを持つ金型を創った。この壁面は斜めで、逆ピラミッド形状に近い。図4は純アルミ板にプレス転写した微細構造の電子顕微鏡写真である。四角い底面を持つ凸部の丘状の盛り上がりを確認できる。

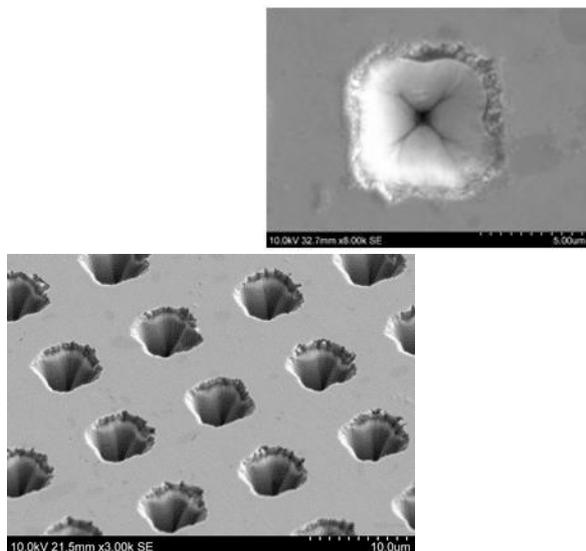


図 3 物理エッチングで得た金型の微細穴構造。この加工に使ったものと同じレジストを利用して、後述のめっき堆積を行った。

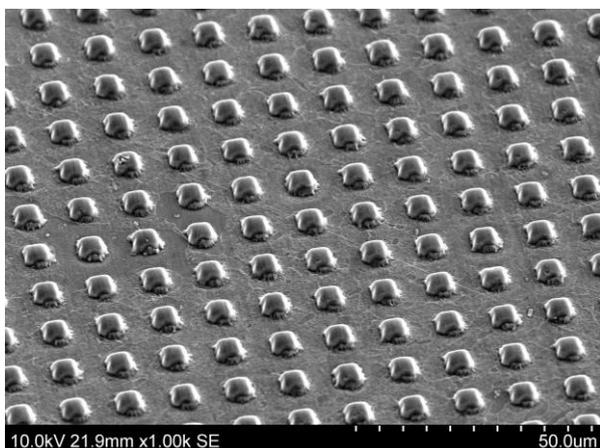


図 4 転写された微細凸形状アレイ。幅 5.7μm、高さ 3.7μm の凸形状はアスペクト比 0.64 である。

## 2. 目的

熱交換器フィン材の表面にハスの葉と同様の凸構造を創り、ロータス効果による超撥水・防霜機能を付加する。図 2(b)に示すように、熱交換器はフィン材を約 4mm 長さで繰り返し折り曲げて生産される。この折り曲げに加えて、表面に μm サイズの数微細構造を転写することで、超撥水・防霜機能を付与する。これまで有効活用されていなかったスケールを従来のものづくり技術と組み合わせることになる。このために、ハスの葉に似せた微細凹凸を金型に用意し、フィンに μm サイズの形状を転写し、得られる表面機能を検証する。

## 3. 実用的な価値、実用化の見込など

超撥水・防霜機能は放熱・吸熱フィンを清浄に保ち、使用時の機能低下を防いで省エネ効果を生む。図 2(a)模式図の冬季暖房モードでは、室外の熱交換器温度が外気よりも下がるため、フィン表面に霜

が付いて、実効表面積が減ってしまう問題がある。霜を除去するエネルギー負荷が、カーエアコンでは大きな課題となる。(i)フィンを加熱した際に霜が速く除かれる、(ii)そもそも霜が付きにくい、表面機能が求められる。特に、電気自動車は熱エネルギー源に限られるため、暖房用エネルギーは、全体の電費に対して大きな比率となる。今後の厳しい国際競争が予想される電気自動車関係の部品に、これまで無かった表面機能を導入することで、優れた省エネ効果と産業競争力を生み出す。

上記の熱交換器の放熱フィン応用の他、トップダウンで設計した微細構造によって表面積を増やせることは、例えば、冷却パイプ内壁に構造を製作すれば、熱流束を高める応用につながる。今まで表面粗さとして扱われていたサイズを、設計して意中の形状を作ることになる。水冷パイプの場合、壁面近くの水の流速分布、境界層厚さと比較した微細構造の高さが設計に関係すると考えられる。熱伝導を高めて各種デバイスの冷却に応用する技術は、パワー密度が高くなっている LSI やパワーエレクトロニクス分野で共通する。

以上の応用は共に、今後の技術開発が求められる実用的内容である。従来無かった表面機能を金型技術で提供するものであり、価値が高い。

## 4. 研究内容の詳細

これまでの試作と比べて、フォトレジスト微細パターンを得た後に、めっき堆積加工を組み合わせる方法が良いことに気づいた。光沢ニッケルを採用すると、めっき液の pH が 3-4 となりレジスト材料は十分に耐えて、溶けて浸食されることは無い。レジスト膜厚まで厚い硬質材料を堆積できるため、アスペクト比を高くできる。表面硬さは HV 400-500 で、純アルミの HV23-44、ステンレス SUS304 の HV 200-370 と比べて、十分硬い。立体フォトリソグラフィとめっき堆積はいずれも曲面でも有効で、多点同時で加工が進む。サンプルの大型化にも対応し易いことから、金型应用到に適する。なお、より硬質な膜として、硬質 Cr めっきが知られるが、pH1 以下めっき液となり、レジスト膜が溶けてしまう。

当初の「研究開発助成」申請書では、圧延ロール面に微細形状からなる金型構造の製作を計画し実施したが、プレスを利用する平板金型に切り替えた。理由は、研究室が持つ圧延ロールは小型で簡易なものであり、材料送りやプレス圧力を十分制御できないこと、このためアスペクト比の高い凸構造が最初転写されても、その後でロール回転によって凸構造を潰してしまっている様子が観察されたことである。現状では、圧延結果の考察が、本質的な議論から遠ざかると判断した。平面形状の金型に超撥水・防霜構造の元形状を用意し、熱交換器フィン材料であるブレージングシートに転写した。

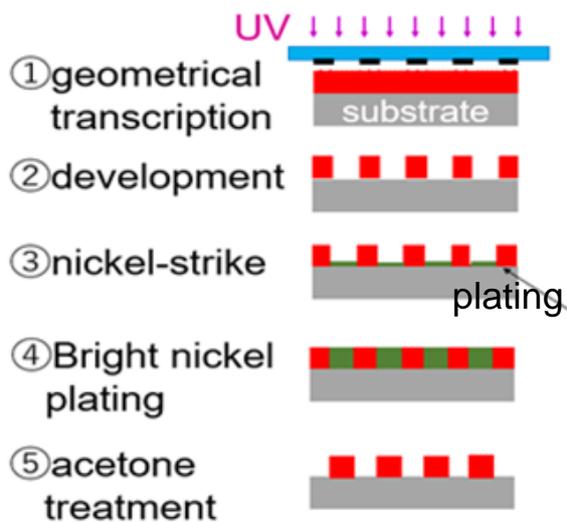


図 5 めっき堆積を利用する金型創成プロセス

フォトマスク設計は図 1 のハスの葉の表面構造を参考にした。一辺  $6\mu\text{m}$  の正方形が、ピッチ  $12\mu\text{m}$  の正方格子状に密に並んだ  $70$  万個/ $\text{cm}^2$  のアレイとした。なお、予備実験にて、このレジストパターン上に撥水剤を付けて、超撥水性を安定して示すことを確認している。型の凹凸構造は 1 よりも深く用意し、ブレイジングシートに転写した形状でアスペクト比 1 以上を目指した。形状評価と加工精度向上に、合わせて取り組んだ。

このパターン転写では、レジスト膜をこれまでより厚くする必要があるが、東京応化工業社 THMR-iP5700 HP,100cP レジスト成膜の回転数を  $750\text{rpm}$  まで下げれば膜厚  $11\mu\text{m}$  以上が得られる。また、i 線レジストのため、 $6\mu\text{m}$  程度の解像度は十分得られる。

図 5 にめっき堆積加工を利用する金型創成プロセスを示す。焼入れ焼き鈍し処理を済ませた SKD11 金型を用意し表面を研磨する。①金型表面に均一なレジスト膜を成膜する。このとき、直接スピン成膜するのではなく、立体リソグラフィと同じく水溶性ポリマー膜を介して、レジスト膜の均一な領域を金型に貼り付けることで安定なパターン転写に有利にする。パターンニングした後に、②現像してレジストパターンを得る。金型にめっき堆積を行う際には、③Ni ストライクにて界面の密着を強くし、④光沢 Ni めっきを堆積する。⑤レジスト膜を除去する。めっき堆積は、レジストパターンの膜厚まで厚くすることができる。レジスト材の多くは、アスペクト比 1 以上のパターンを得ることができる。このため、パターンニングは一度で良く、レジストパターン通りの矩形に近いシャープな形状が得られることが期待できる。

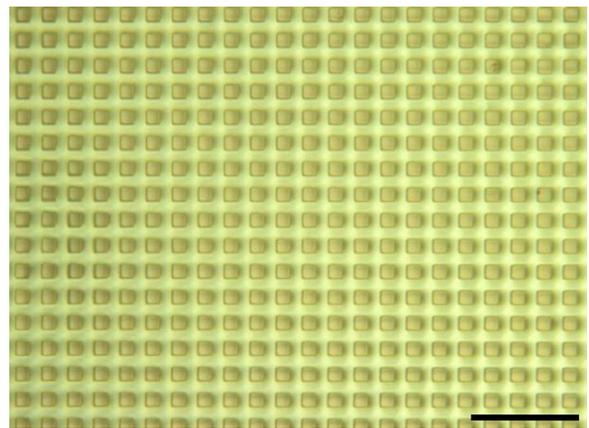


図 6 SKD11 金型材に転写したレジストパターン (図 5 ステップ②)。  $50\mu\text{m}$

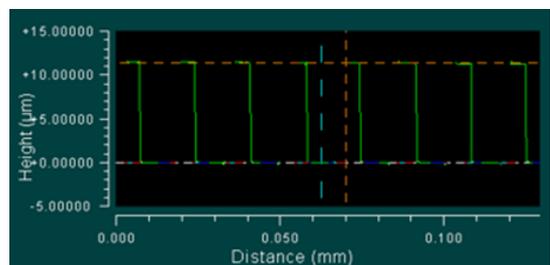
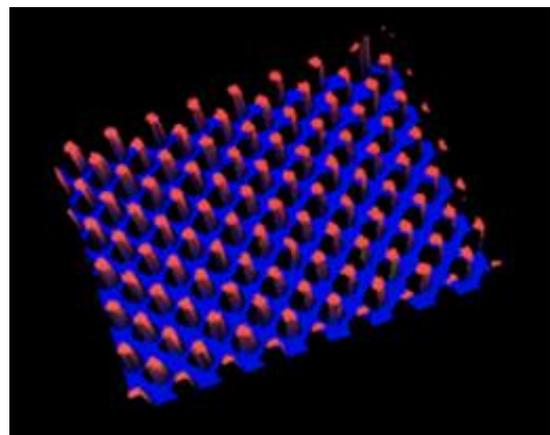


図 7 デスカム後のレジストパターン。

図 6 は SKD11 金型材に転写したレジストパターンである(図 5 のステップ②)。正方格子状に並ぶ四角柱を上から観察した。ピッチ  $12\mu\text{m}$  に対して、ほぼ半分の一辺  $6\mu\text{m}$  の四角形柱が得られている。これにめっき堆積をする訳であるが、下地に僅かでもレジスト膜が残っていると、通電不良や、金型材とめっき膜間の密着不良が生じる。念のため、酸素プラズマ処理で、下地のデスカム処理を行った。膜厚にして  $0.1\mu\text{m}$  狙いの処理とした。デスカム後のレジスト膜厚は  $11.4\mu\text{m}$  ある。その後、めっき堆積を  $11\mu\text{m}$  狙いでめっき業者に依頼した。なお、SKD11 との界面を強くするため、Ni ストライクを最初に加えた。

図 8 は白色干渉計で測定した微細構造付きめっき膜である。堆積しためっき膜厚は  $11\mu\text{m}$  よりも少なく、 $2\mu\text{m}$  程度の不足を確認した。レジスト除去は、アセトン浸漬と酸素プラズマクリーニングにて行った。

アセトンで完全に除去できないレジスト膜は、酸素プラズマを当てることになるが、Ni 材料は酸素プラズマの影響をほとんど受けない点でもプロセス安定性に優れる。比較として、硬質 Cr 膜の場合は、膜減りが観察される。

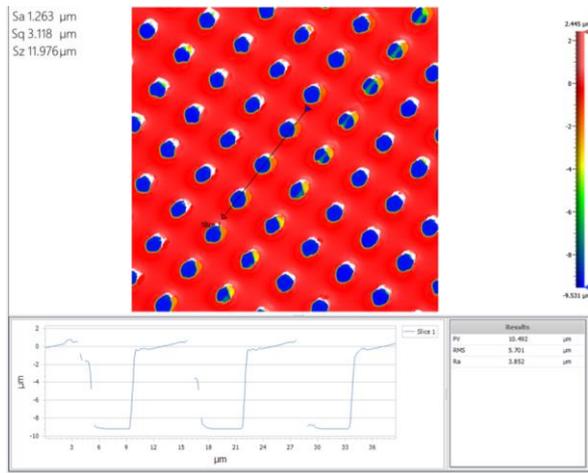


図 8 めっき堆積による金型創成。

図 8 から、幅  $5.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 、深さ  $9.4 \mu\text{m}$  の穴を確認した。穴の幅がマスクデザイン  $8 \mu\text{m}$  より小さくなったのは、めっき堆積が上だけでなく面内方向にも進む性質があるため、レジストパターンを圧迫するしながら進むからである。表 1 に、金型上の微細凹穴形状を示す。結果として図 8 の穴のアスペクト比は  $1.7 \sim 2.0$  に達した。

表 2 にアルミ合金であるブレイジングシートに転写された、微細凸形状の底面からの高さを示す。断面測定して  $3.7 \mu\text{m}$ 、凸形状の幅は  $5.7 \mu\text{m}$  であった。アスペクト比は  $0.64$  となる。

表 1 金型上の微細凹穴形状

	形状	凹穴の高低差	アスペクト比
エッチング型	図 3	$9.0 \mu\text{m}$	最大 1.1
めっき堆積型	図 8	$9.4 \mu\text{m}$	$1.7 \sim 2.0$

表 2 アルミに転写された微細凸形状

	形状	凸柱の高低差	アスペクト比
エッチング型	図 4	$3.7 \mu\text{m}$	0.65
めっき堆積型	図 9	$5.0 \mu\text{m}$	0.96

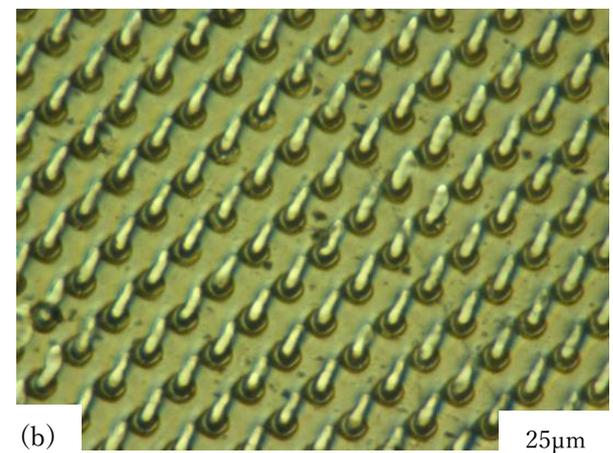
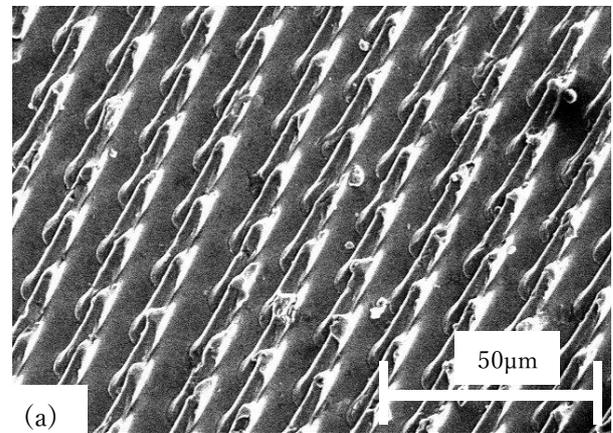


図 9 転写された微細凸形状。めっき加工で用意した金型。

図 9(a)は、図 8 の金型から転写した凸構造である。垂直壁に近い凸形状が転写された。凸形状の高さは約  $5.0 \mu\text{m}$ 、幅が  $5.2 \mu\text{m}$  となった。アスペクト比は  $0.96$  となる。目標の 1 には達しなかった。また形状が整っていない。プレス技術と合わせて離型条件の改善で達成できると考えられる。図 9(a)は学内の油圧マニュアル機でプレスしたが、工夫できる範囲に限られるため、表面機能デザイン研究所の相澤所長(塑性加工学会 金型分科会 主査)に、3 月 19 日に訪問し、サーボプレス機を利用して形状転写した。圧力  $6.5 \text{MPa}$  で、図 9(b)に示す高さ  $4.0 \mu\text{m}$  の構造を得た。形がより整っている。

図 9(a)のブレイジングシートに水滴を付けて接触角を測定した。水滴の体積は  $2.0 \mu\text{L}$  とした。表面に撥水剤は付けなかった。平滑な母材では  $99^\circ$  であった。エッチングで得た金型から転写した微細凸構造付きアルミ板は  $106^\circ$ 、めっき加工で得た金

型から転写したブレージングシートは 125°を示し、撥水性が向上した。

2023 年度中には、防霜機能の評価までは実施できなかった。実験装置の用意と、それらを使いこなす方法の調査が間に合わなかったためである。代わりに、共同研究者を探す活動をした。防霜機能の評価に長けた、台湾 中興大学(本学の協定校)研究者と、共同研究を進めることを計画中である。

#### 5. まとめ(結言)

熱交換器フィン材の表面に、ハスの葉を模した微細凸構造を形成した。この元となる金型形状を、立体フォトリソグラフィの多点同時加工にて製作した。平面デザインはピッチ 12 $\mu\text{m}$  の格子で、ハスの葉よりも密なアレイ(70 万個/cm<sup>2</sup>)である。硬質材料に微細構造を換える加工は、以前から進めていたエッチングに代わり、めっき堆積を導入した。めっき堆積の方が工程が短く深い矩形断面構造を製作できる。加えて、基材に左右されず平滑で、急峻な壁面を持つ。金型形状にてアスペクト比は最大 2 を実現した。この金型を利用して、フィン材であるアルミ合金ブレージングシートに形状転写したところ、微細凸

形状は、アスペクト比 0.96 を得た。僅かに目標の 1 を下回った。得られたブレージングシートに撥水剤を塗らないで、水の接触角 125°を得た。

#### 6. 参考文献等

本研究に関連して、以下の学会発表や、商業誌に寄稿した。

- 1) 井坂太閤, 斉藤誠法, 佐々木実「撥水機能を持つマイクロテクスチャ付き金型の創成」2024年度塑性加工春季講演会, 一般講演, 表面改質・積層造形【516】(2024.5.16 予定).
- 2) 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.
- 3) 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 東海支部(2023.10.3).
- 4) 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).