

## 超微細加工に関する研究

### －安全性に配慮したジルコニウムの電解エッチング加工－

出口貴久\* 外館公生\*\*

## Study on Microfabrication

### － Electrolytic Etching of Zirconium with Consideration to Safety －

DEGUCHI Takahisa \*, TODATE Kousei\*\*

#### 抄録

従来、ジルコニウムの化学的、電気化学的な加工（エッチング、電解研磨等）にはフッ酸等の毒劇物を含む溶液を使用し、作業に危険を伴う方法が用いられてきた。そこでジルコニウムを安全にエッチング加工する方法について検討した。その結果、エチレンジクロールと塩化ナトリウム、塩化亜鉛からなる電解液を用いた電解エッチング加工により、ジルコニウム板に高品位な加工面を有する微細貫通孔を加工することに成功した。

キーワード：ジルコニウム，フォトエッチング，電解，エッチング，貫通孔

#### 1 はじめに

ジルコニウム (Zr) は天然金属の中で最も中性子を吸収しにくいので、主に原子炉用途に使用される<sup>1)</sup>が、その優れた耐食性、耐熱性から近年は幅広い分野で活用されてきている。特に酸やアルカリに対する耐食性は極めて優れている<sup>1),2)</sup>ため、マイクロ加工技術の一つであるフォトレジストを用いた化学エッチング加工(化学的に金属を溶解)または電解エッチング加工(被加工金属を陽極として電気化学的に金属を溶解)<sup>3)</sup>においては加工困難な材料として知られている。

エッチング加工工程の概要を図1に示す。フォトレジストと呼ばれる感光性樹脂を Zr 板の表面に塗布し、目的の形状のパターンが描かれたフォトマスクを介して露光、現像して加工部分だけのフォトレジストを除去する。次に露出した部分を

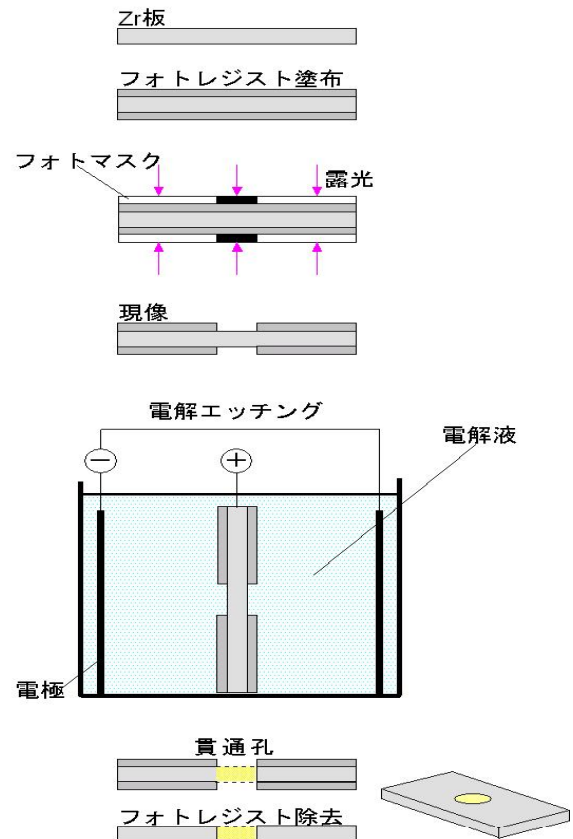


図1 電解エッチング加工の工程

\* 電子情報技術部

\*\* 株式会社健正堂 研究室

エッチング（図1は電解エッチング）することにより溝形状や貫通孔を得る。

従来、Zrの化学エッチング加工や電解研磨（電解エッチング加工と同様の電気化学的な加工法の一つ）では爆発の危険性のある過塩素酸や毒劇物である硝酸とフッ酸を含む溶液<sup>4)~6)</sup>が使用され、作業の安全性及び廃液処理の点において問題があった。一方、著者らは毒劇物を含まない安全な電解液でTiを電解研磨や電解エッチング加工できる技術の開発に成功している<sup>7),8)</sup>。

そこで、このTiの電解研磨・電解エッチング技術を基にチタンと同族元素であるZrについて電解液、電解プロセスの検討を行い、Zr板に微細貫通孔を形成した。

## 2 実験方法

### 2.1 実験手順

本研究の目的はZr板への微細貫通孔加工である。その際、高品質な加工面を得るには鏡面仕上げを目的とする電解研磨に有効な電解液、電解条件で電解エッチング加工を行う必要がある<sup>8)</sup>。そこでまずはZr板を鏡面研磨できる電解液、電解プロセスの検討を行った。そしてその結果を適用して電解エッチング加工により微細貫通孔を形成した。

### 2.2 電解研磨実験

#### 2.2.1 研磨試料

研磨試料は純Zr（ニラコ, 0.50mm厚×100mm×20mm, 99.2%）の板からシャーリング加工機で帯状（幅5mm）に加工したものをを用いた。そして研磨面積（20mm×5mm）の調整は図2のようにフッ素樹脂熱収縮チューブで被覆することにより行った。

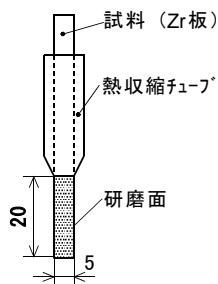


図2 電解研磨試料

#### 2.2.2 実験装置

電解研磨装置の構成を図3に示す。電源は直流電源（Metronix, Model MSV120A-5）を用いた。電解槽には300mLガラス製ビーカーを用い、電極

（陰極）は純チタン板（厚さ0.2mm）を円筒状に曲げ、ビーカー壁面に沿わせるように配置した。なお、電解中に研磨面を観察できるように電極はビーカーの内側全面にはなく、その一部に1cm程度の隙間（観察窓）を空けた。

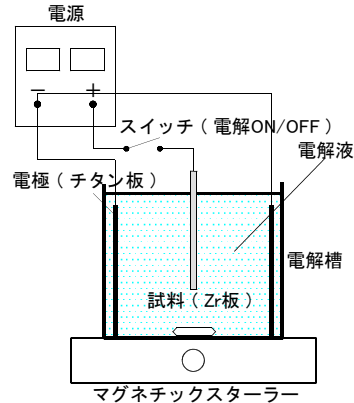


図3 電解研磨装置

### 2.2.3 実験方法

Ti電解研磨における電解液としては表1に示すエチレングリコール-塩化ナトリウム溶液<sup>7)</sup>（以下「EG-NaCl溶液」という。）または表2に示すエタノール-イソプロパノール-塩化アルミニウム-塩化亜鉛溶液<sup>9),10)</sup>（以下「Et-ZnCl<sub>2</sub>溶液」という。）で効果が得られている。そして図4に示す「高電圧電解→低電圧電解→電解を休止して液攪拌や振動付与等により電解生成物（皮膜）除去」を繰り返す電解プロセス（以下「Ti電解研磨プロセス」という。）により鏡面仕上げが達成されている<sup>7),10)</sup>。

表1 EG-NaCl溶液

エチレングリコール	300ml
塩化ナトリウム	20g

表2 Et-ZnCl<sub>2</sub>溶液

エタノール	210ml
iso-プロパノール	90ml
塩化アルミニウム	18g
塩化亜鉛	75g

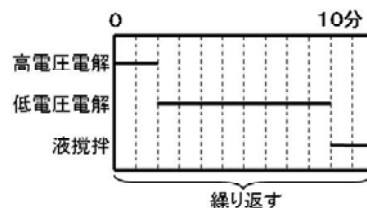


図4 Ti電解研磨プロセス

そこでこれら EG-NaCl 溶液と Et-ZnCl<sub>2</sub> 溶液として Ti 電解研磨プロセスを Zr に適用し、効果を探った。液温度は 20℃とし、電解中の電流密度の時間変化をみると電解中の研磨面を目視により観察することにより効果を判断した。

そしてその結果から Zr の鏡面電解研磨ができる電解液、電解プロセスを見出した。

## 2.3 電解エッチングによる貫通孔加工

### 2.3.1 エッチング試料

エッチング試料は、純Zr板（ニラコ, 0.05mm厚×100mm×100mm 99.2%）にフォトリソ（富士ハットエレクトロニクステクノロジー, SC450, 膜厚 3 μm）を用いて両面に図5のようにφ0.5、φ0.2、φ0.1、φ0.08、φ0.05mmの孔パターンを10列形成し、1列に切断したものを用いた。

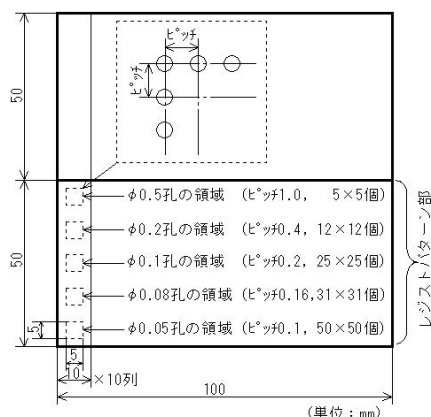


図5 エッチング試料

### 2.3.2 実験装置

電解エッチング装置の構成は、図3の電解研磨装置と同様である。但し、電解槽はガラス製の角型容器（100mm×100mm×100mm）を用い、電極（陰極）は純チタン板（厚さ 0.2mm）2枚を対向する位置に、容器側面に沿わせて配置した。

### 2.3.3 実験方法

エッチング試料を「2.2 電解研磨実験」の結果を基に電解エッチング加工し、その効果を確認した。なお、処理についての評価は、次に示す項目について行った。

#### (イ) 貫通確認

倒立型金属顕微鏡（オリンパス光学工業, GX51）で観察し、貫通の成否を確認した。

#### (ロ) 表面品質

走査電子顕微鏡（（株）日立製作所, SE-2150）で電解エッチング加工面の品質の観察を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 電解研磨実験

#### 3.1.1 EG-NaCl溶液による電解研磨

Zr の EG-NaCl 溶液における電流密度—通電時間曲線を図6に示す。また、比較のために Ti の EG-NaCl 溶液における電流密度—通電時間曲線を図7に示す。Zr の 20V ~ 30V での電解では、通電開始直後に一度電流密度の上昇がみられるが、直ぐに急速に下がり、約1分後からは漸減傾向からほぼ一定値に収束する。5V ~ 15V では通電開始直後はやや収束値より高い電流が流れるが直ぐに一定値になる。

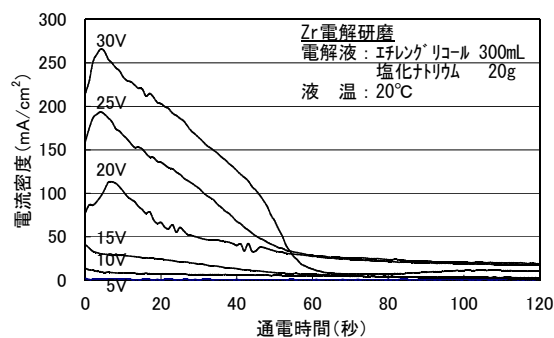


図6 Zrの電流密度—通電時間曲線 (EG-NaCl)

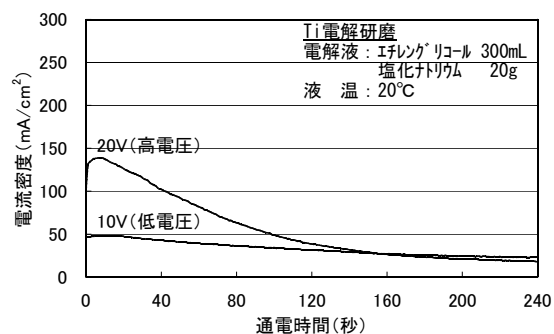


図7 Tiの電流密度—通電時間曲線 (EG-NaCl)

Ti の電解研磨においては 20V を高電圧、10V を低電圧として、図4の Ti 電解研磨プロセスを行えば鏡面が得られる。図7からおおよそ高電圧、低電圧について次のように言える。

高電圧：通電開始直後に高電流が流れる電圧

低電圧：通電開始から一定電流になる電圧

そこで、Zr と Ti では初期電流値や収束電流値、電流低下の速度等が異なるが、Zr と Ti の電流密度一通電時間曲線の傾向の類似性に着目し、高電圧は 20V ~ 30V、低電圧は 10V ~ 15V として、Ti 電解研磨プロセスと同様に電解研磨を試みた。しかし、Zr では顕著な効果は得られなかった。

### 3.1.2 Et-ZnCl<sub>2</sub>溶液による電解研磨

Zr の Et-ZnCl<sub>2</sub> 溶液における 20V での電流密度一通電時間曲線を図 8 に示す。通電開始直後から電流密度が下がり、約 1 分後からは漸減傾向からほぼ一定値になる。収束する電流密度は EG-NaCl 溶液の約 2.5 倍と高い。

この電流密度一通電時間曲線を作成するための 2 分間の電解終了後、観察窓から鏡面化の進行が確認できたので、液攪拌後、再度 20V で 8 分間電解した結果、研磨面全面に鏡面が得られた。つまり Zr の場合、Et-ZnCl<sub>2</sub> 溶液では Ti 電解研磨プロセスを用いなくても鏡面研磨が可能であることが分かった。

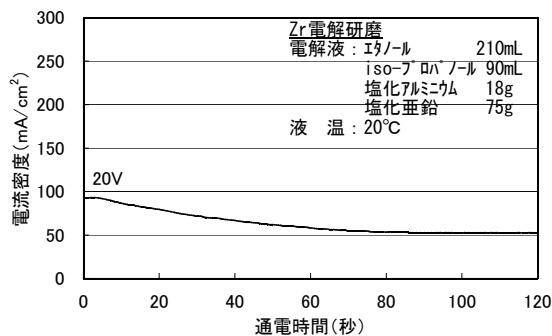


図 8 Zr の電流密度一通電時間曲線 (Et-ZnCl<sub>2</sub>)

### 3.1.3 電解液組成の検討

Et-ZnCl<sub>2</sub> 溶液で鏡面が得られたが、エタノール、イソプロパノールは引火性があり、塩化亜鉛は劇物でしかも多量に含んでいて安全性に問題がある。

ここで安全性に問題がある Et-ZnCl<sub>2</sub> 溶液で容易に鏡面が得られ、安全な EG-NaCl 溶液で顕著な効果が得られなかった原因を図 6 と図 8 の比較から収束電流密度の高低によるものと仮定した。そこで EG-NaCl 溶液への塩化亜鉛、塩化アルミニウムを添加して収束電流密度を上げる効果がないか調べた。

EG-NaCl 溶液に塩化亜鉛、塩化アルミニウムを添加したときの電圧 20V での電流密度一通電時間曲線を図 9 に示す。なお、塩化アルミニウムはエチレングリコールにやや難溶なため、5g 添加のみとした。図 9 から塩化アルミニウム、塩化亜鉛の添加は収束電流密度を上げる効果がないことが分かる。

しかし、塩化亜鉛の添加によって図 6 にみられる 20V 以上の電圧印加時にみられる収束前の電流値の脈動は無くなった。この電流の脈動は Et-ZnCl<sub>2</sub> 溶液による Zr、EG-NaCl 溶液による Ti の電解研磨時にはみられなかったことから研磨を阻害している原因の一つとして考えられる。

そこで、EG-NaCl 溶液に塩化亜鉛を添加することにした。但し添加量を増すと電流値が下がることと劇物であるので少量 10g とした。(以下「EG-NaCl-ZnCl<sub>2</sub> 溶液」という。)

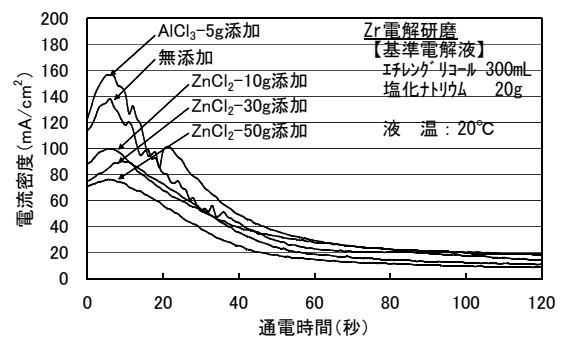


図 9 Zr の電流密度一通電時間曲線 (EG-NaCl への AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> 添加効果)

### 3.1.4 電解プロセスの検討

EG-NaCl 溶液、EG-NaCl-ZnCl<sub>2</sub> 溶液を用いて高電圧で電解した際、初期高電流時には鏡面化の進行が観察される。しかし低電流に収束すると悪化していく。そして EG-NaCl、EG-NaCl-ZnCl<sub>2</sub> 溶液よりも高い電流値で収束する Et-ZnCl<sub>2</sub> 溶液で鏡面研磨ができることから、低電流密度での電解が研磨を阻害していると考えられる。

そこで図 10 に示すように下限電流を設定し、下限電流まで電流が下がったら通電を停止、液攪拌を行い、再度電解することとした。

EG-NaCl-ZnCl<sub>2</sub> 溶液で電圧を 20V、25V、30V、35V、下限電流を 0.5A (電流密度: 約 25mA/cm<sup>2</sup>)、

0.1A (電流密度: 約 50mA/cm<sup>2</sup>) に設定し、「電解開始→下限電流値になったら電解停止→液攪拌」のプロセスを5回繰り返したところ、25V-0.05A、30V-0.05A、30V-0.1A で研磨面全面に鏡面が得られた。30V-0.05A の時の研磨面を図11に示す。

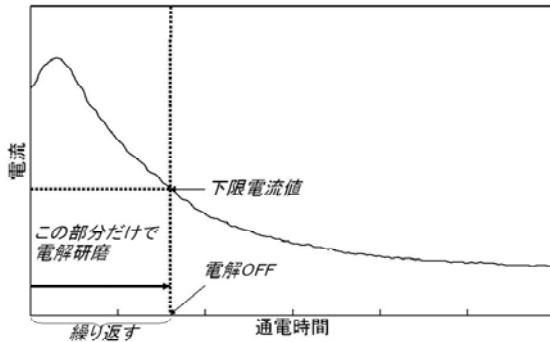


図10 下限電流値設定のプロセス



図11 電解研磨結果 (Zr)

### 3.2 電解エッチングによる貫通孔加工

前項の鏡面研磨が達成された電解液 EG-NaCl-ZnCl<sub>2</sub> 溶液 (容量: 600mL) で下限電流値設定の電解プロセスにより Zr 板への貫通孔加工を行った。電圧は 30V、下限電流は 0.012A (電流密度: 約 25mA/cm<sup>2</sup>) として「電解開始→下限電流値になったら電解停止→液攪拌」のプロセスを 60 回行った。下限値に達するまでの時間は平均 30 秒であった。その結果、φ 0.5mm、φ 0.2mm、φ 0.1mm の孔は全て貫通、φ 0.08mm 孔は 70 % が貫通、φ 0.05mm は貫通しなかった。貫通孔を電子顕微鏡で観察した結果、図12に示すように高品質な加工面を持つ孔加工が可能であることが確認できた。

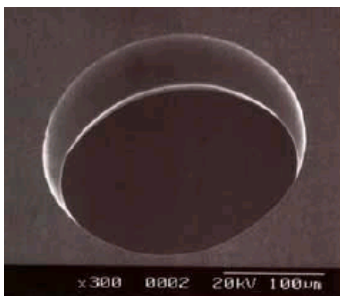


図12 貫通孔加工結果 (φ 0.2mm)

## 4 まとめ

エチレングリコール-塩化ナトリウム-塩化亜鉛溶液を電解液として使用する電解エッチング加工により、Zr 板に微細貫通孔を加工することができた。劇物である塩化亜鉛を含むが従来より少量であり、安全性の向上が図れた。今後は Zr の電解における塩化亜鉛の作用について検討し、塩化亜鉛に代わる成分を探索していく。

### 謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました近森邦夫氏に感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) 日本金属学会: 改訂6版金属便覧, 丸善, (2000) 581
- 2) 大木, 大沢, 田中, 千原: 化学大辞典, 東京化学同人, (1989) 1145
- 3) 表面技術協会: 表面技術便覧, 日刊工業新聞社, (1998) 1157
- 4) J.Hernaez, A.Pardo, E.Otero, M.V.Biezma: New Method for Simultaneous Electrolytic Polishing and Etching of Zirconium, *Praktische Metallographie*, 24, 4 (1987) 157
- 5) Gunter Petzow: 組織学とエッチングマニュアル, 日刊工業新聞社, (1997) 141
- 6) 材料技術教育研究会: 組織検査用試料の作り方, 槇書店, (2000) 90
- 7) 出口, 森田: 医療用インプラント等のためのチタン系材料の表面処理技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 3, (2005) 161
- 8) 出口, 外館: 超微細加工に関する研究 (2) マイクロ電解研磨及び加工-安全な電解液によるチタンの電解エッチング加工-, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 4, (2006) 84
- 9) 森田: 純チタンの電解研磨に関する実験的研究, 歯科材料・器械, 9, 2, (1990) 218
- 10) 出口, 森田, 許, 小川: 医療用インプラント等のためのチタン系材料の表面処理技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 2, (2004) 141