

金属表面のエッチングに関する基礎研究

著者	楠元 芳文, 工藤 圭司, 中尾 彰夫, 上田 享
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要=Reports of the Faculty of Science, Kagoshima University
巻	35
ページ	1-10
別言語のタイトル	Basic Studies on the Wet Chemical Etching of Metal Surface
URL	http://hdl.handle.net/10232/00003311

金属表面のエッチングに関する基礎研究

楠元 芳文¹⁾・工藤 圭司¹⁾・中尾 彰夫²⁾・上田 享³⁾
(2002年9月10日受理)

Basic Studies on the Wet Chemical Etching of Metal Surface

Yoshihumi KUSUMOTO¹⁾, Keiji KUDOU¹⁾, Akio NAKAO²⁾, and Susumu UEDA³⁾

Summary

Wet chemical etching is used for making microscopical products like lead frames, printed wiring boards, shadow masks and so on. We have investigated the temporal behavior of etching processes of stainless steel (SUS304TA) pre-treated with ultraviolet-light illumination or one not pre-treated. We have also studied the stirring effects of the etching fluid on the stainless steel samples. All the etching experiments were carried out under the ultrasonication. A synergy effect in the stirring and ultrasonication was observed presumably with an increase of the diffusion rate.

Keywords : wet chemical etching, iron(III) chloride, stainless steel

1. 緒言

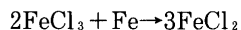
IT時代といわれる中、ますますパソコンやデジタル家電が普及していくと予想されることで、文字や画像などの情報のやり取りが増加すると思われる。パソコンのハードディスクにおいては小型化、高速化、大容量化が求められていることで、各部品を作る際に、より微細に、かつより高精度な金属加工技術が必要となっている。

数ある金属加工技術の中で、特にエッチング¹⁻³⁾といわれる化学技術に着目した。エッチングは金属を化学浸食により加工する技術で、16世紀にヨーロッパで版画技法として出発し、その後写真技術等と併せて現在では印刷製版や電子部品の製造に应用されている。

エッチングは加工された金属の表面が均一できれいで

あることが望ましい。そのため今回の研究ではエッチングされた金属表面の粗さを改善することを目的とし、金属と腐食液にそれぞれステンレスと塩化第二鉄溶液を使用して基礎的な研究を行った。この時の反応は酸化還元反応であり、ステンレスは塩化第二鉄溶液によって化学的な浸食を受ける。

エッチング反応では、主として



のような化学反応が起こる。一方、次のような再生反応



も起こる。エッチング反応で生成される Fe^{2+} イオンはエッチングの溶解反応には寄与しない。そのため、効率よくエッチングを行うためには Fe^{2+} イオンを速やかに除去し、溶解反応で必要とされる Fe^{3+} イオン（これが

¹⁾ 鹿児島大学理学部生命化学科 〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-35

Department of Chemistry and BioScience, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan.

²⁾ (株) 湖上ミクロ 喜入事業所技術部生産技術課 〒891-0204 鹿児島県揖宿郡喜入町一倉 11620-45

Production Engineering Section, Technology Department, Kiire Plant, Fuchigami Micro Co., Ltd., 11620-45 Hitokura, Kiire-cho, Ibusukigun, Kagoshima 891-0204, Japan.

³⁾ (株) 湖上ミクロ 本社・工場 〒891-0122 鹿児島市南栄 3-1

Head Office, Fuchigami Micro Co., Ltd., 3-1 Nanei, Kagoshima 891-0122, Japan.

このエッチングにおけるエッチング種である)を供給する必要がある。エッチング液の攪拌と超音波処理がこのことに有効な手段であると考え、実験を行った。また、ステンレスの質量や厚みの変化、さらには原子間力顕微鏡 (AFM) による観察結果からエッチングの進行状況の経時変化を調べた。AFMによる観察結果からは、エッチング後のステンレスの表面状態についての詳細な知見も得られた。

本研究は2000年度(平成12年度)に(株) 測上ミクロとの共同研究として実施したものであり、詳細は文献⁴⁾に記載されている。

2. 実験

2.1 試薬と方法

今回の実験ではステンレスとしてSUS304TAを、エッチング液(腐食液)として40~45 wt%の濃度の塩化第二鉄溶液を使用した。

今回エッチングは全てdipping法(浸漬法)で行った。濃度が40~45 wt%の塩化第二鉄溶液を入れたビーカーを超音波発振器付恒温槽(Branson B1200)に入れ、温度を53~56℃に設定した。これに厚みが50~53μmのステンレス板を入れ一定時間でエッチングを行い、その後脱イオン蒸留水で洗浄を行った。エッチング時間を変えるたびに、新たに以上の操作を行った。

2.2 実験の条件

溶液の拡散性を大きくするためにエッチングの際に超音波を利用したが、これと攪拌を組み合わせたエッチングも行った。ステンレス板はそのままのものと、エッチングの均一性を向上させる事を目的として低圧水銀灯(10 W)で紫外線(UV)照射して前処理を行ったものを使用した。UVは金属の表面の有機物の化学結合を切断すると共に、UVで空気中に発生したオゾンから分離した活性酸素を切断された分子と結合させ、親水性の高い官能基に変換させることができる。図1にUV照射の有無での濡れ性、いわゆる水はじきの状態の違いを示す。UV照射を行うと濡れ性が高くなるのがわかる。このことから前処理(UV照射)を行うと腐食液とステンレス板の密着性が高くなる可能性がある。

今回は前処理(UV照射)の有無と攪拌の有無に着目し、以下のような実験条件下(a, b, c, dで表す)で調べた。

a : 前処理無し, 攪拌無し。

b : 前処理無し, 攪拌有り。

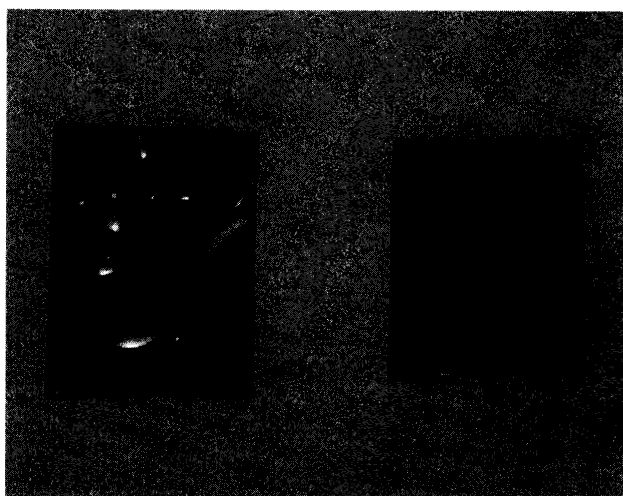


図1. ステンレス表面の濡れ性に及ぼすUV照射の効果(左: UV照射無し, 右: UV照射有り)。

c : 前処理有り, 攪拌無し。

d : 前処理有り, 攪拌有り。

また、1~7の数字を用いてエッチング経過時間(1, 2, 3, 5, 7, 9, 11 min)を表すことにより、エッチングサンプルをa1~a7などのように呼ぶことにする。

なお、本研究ではエッチングの実験の際に全てのサンプルを超音波にかけながら、上記の条件下で実験を行った。

2.3 測定

エッチング前後の質量の変化から一定時間でエッチングされたステンレス板の質量の割合を求めると共に、マイクロメーター(Mitutoyo BMD-250M)で浸食面の各ポイントの厚みを測定した。また、AFM(Digital Instruments NanoScope III, SPM 走査型プローブ顕微鏡システム)により表面の粗さを観察・測定した。

3. 結果と考察

3.1 エッチングの進行状況

エッチング前後のステンレス板の質量の変化とエッチングされている面とされていない面の面積比からエッチングされた部分の元の質量に対し、エッチングされて失ったステンレスの質量の割合を算出した。その割合とエッチングに要した時間の関係を図2に示してある。エッチング開始後約5分間はほぼ同じ速度で反応が進み、a, b, c, dの間での差異は小さいことがわかる。しかし、それを超えると反応の速度にかなりの差異が認められた。このことから、不均一なエッチングが発生するのは反応の中間以降に原因があると推測できる。その原因としては、超音波の拡散効果の局所的な集中や、逆に一部拡散

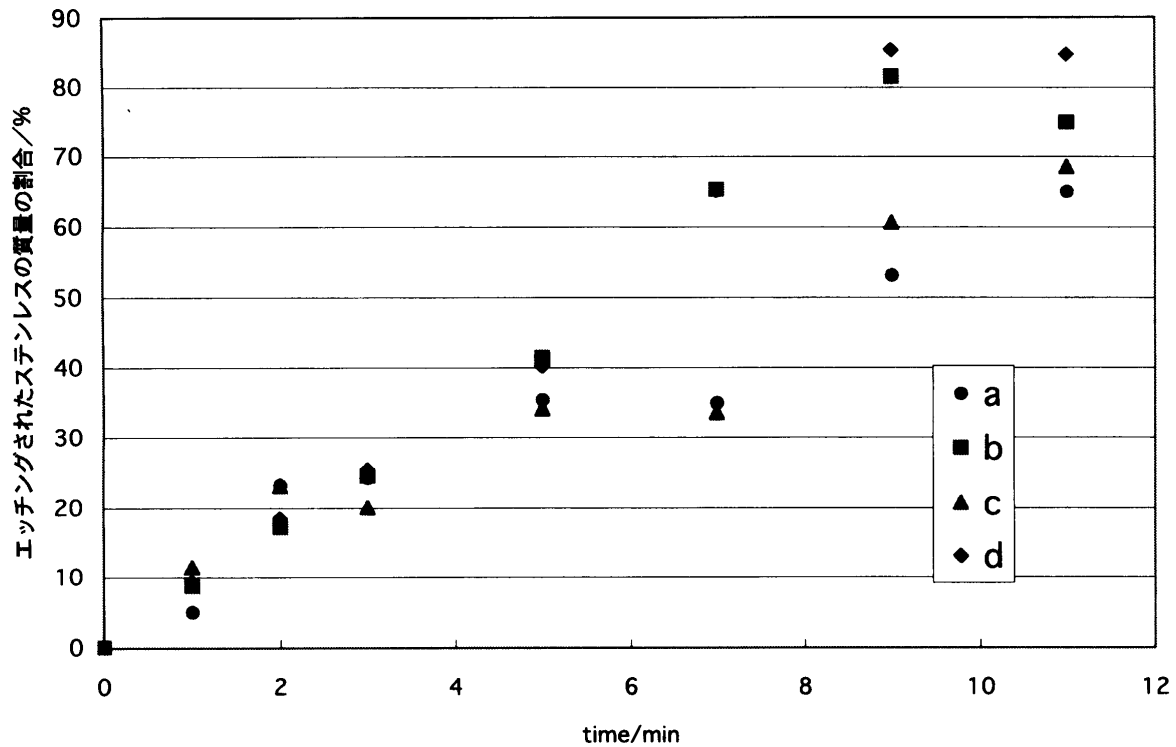


図2. エッチング過程の経時変化.

効果が得られず腐食液が浸食作用を失ってしまった事等が挙げられる。また、条件 a, c よりも条件 b, d においての方が反応速度が大きくなることがわかる。これは超音波と攪拌による拡散性が相乗効果となって現れたものと考えられる。しかし、図2の結果から判断すると、UV 照射による前処理の効果はほとんど無いと言える。

3.2 厚み測定

未加工のステンレス板とエッチング後のステンレス板の平均の厚さを任意の点（約60カ所）でマイクロメーターによって測定した。その結果を表1にまとめた。

図3には各条件下でのエッチング面の平均の厚さとエッチング時間の関係が示してある。3.1節で述べたように、ここでも a, b, c, d の全ての条件において始めの5分程はほぼ同じ速度で反応が進むが、それ以降ではやはり差異が見られた。更に、条件 a, c よりも条件 b, d においての方が反応速度が大きいことも確認できた。したがって3.1節で述べた考察と同様のことがここでも当てはまる。しかしここでも UV

表1. エッチング進行に伴うステンレス板の厚さの測定結果(単位: μm). サンプルの中の「未加工」はエッチング前のステンレス板のことである。

サンプル	最大値	最小値	平均値	中央値	分散	標準偏差
未加工	53	50	51.7	52	0.768	0.877
a 1	49	46	47.9	48	1.254	1.120
a 2	48	30	42.0	43	23.98	4.897
a 3	47	0	40.3	42	55.8	7.470
a 4	42	31	36.4	36	10.14	3.185
a 5	40	23	35.2	36	10.59	3.255
a 6	36	0	28.7	31	42.32	6.506
a 7	33	0	23.9	26	81.00	9.000
b 1	49	45	47.3	47	0.585	0.765
b 2	45	41	43.2	43	0.681	0.825
b 3	42	34	39.4	40	2.365	1.583
b 4	36	27	32.1	33	5.328	2.308
b 5	29	13	23.1	24	18.92	4.350
b 6	22	0	14.4	15	18.56	4.308
b 7	20	8	14.2	14	11.54	3.400
c 1	49	37	45.7	47	8.565	2.930
c 2	47	29	39.9	42	35.41	5.951
c 3	46	28	41.4	43	16.55	4.068
c 4	41	26	35.9	36	15.40	3.924
c 5	41	13	35.7	38	24.33	4.932
c 6	35	0	20.2	27	181.1	13.46
c 7	33	0	20.4	24	87.07	9.331
d 1	48	45	46.3	46	0.558	0.747
d 2	44	39	41.6	42	1.322	1.150
d 3	41	33	38.0	38	2.982	1.727
d 4	37	25	31.8	32	6.819	2.611
d 5	29	13	21.3	21	17.19	4.146
d 6	19	0	10.7	10	15.21	3.900
d 7	20	6	13.7	14	15.04	3.878

照射による前処理の効果の有無は確認できなかった。

図4に各条件下でのエッチング面の平均の厚さの標準偏差とエッチング時間の関係を示す。この標準偏差の値

が小さいほどより平面に近いといえる。この図から、条件aとcでの標準偏差の値は条件bとdでの標準偏差の値よりも、相対的に大きいことがわかる。このことから

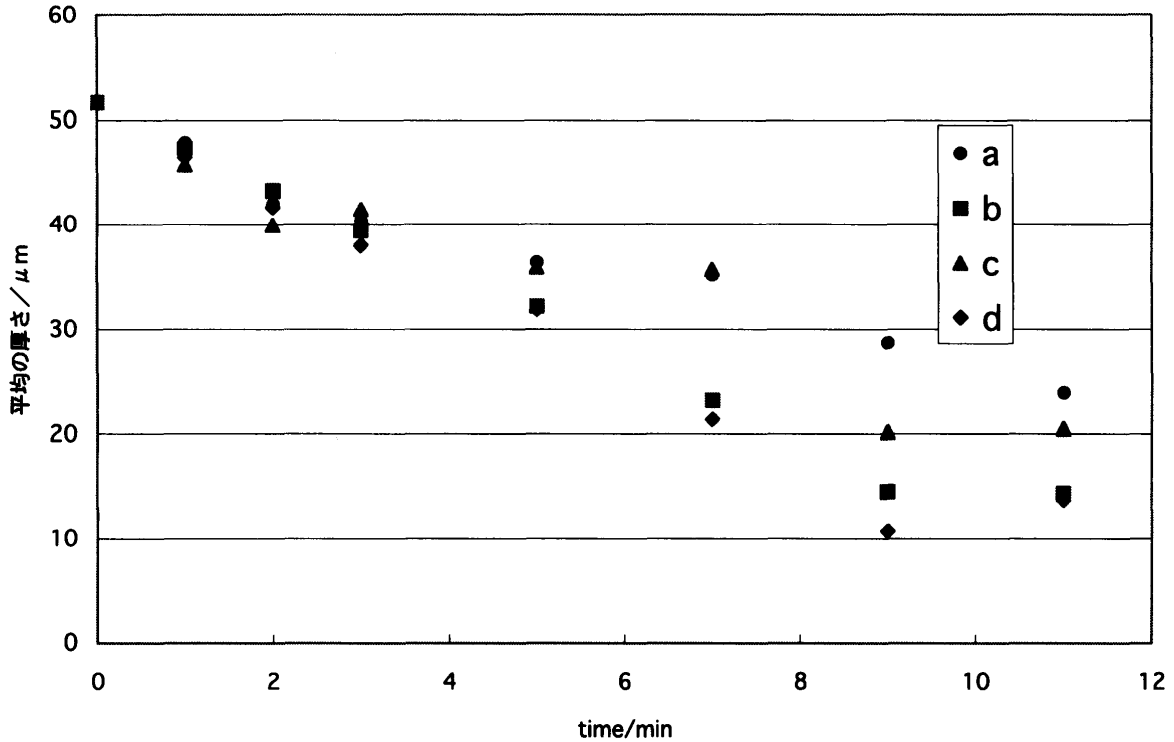


図3. エッチング面の平均の厚さとエッチング時間の関係.

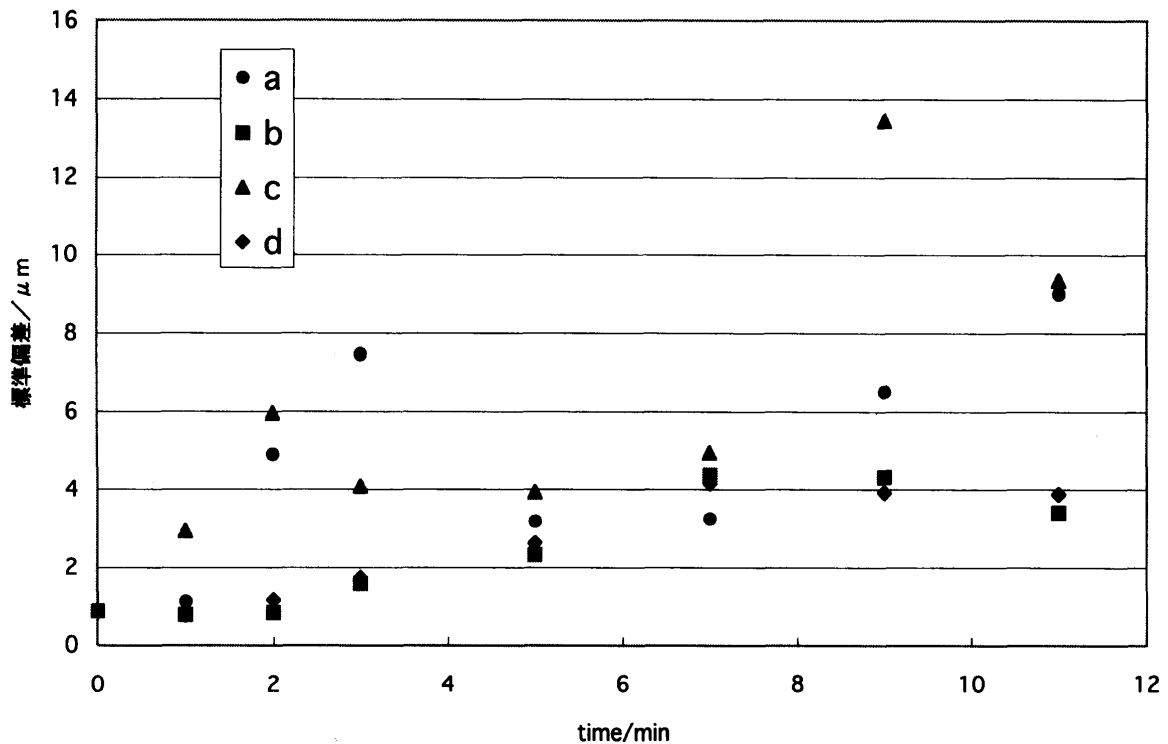


図4. エッチング面の平均の厚さの標準偏差とエッチング時間の関係.

超音波と攪拌を組み合わせたエッチングを行うことにより、反応速度を大きくできるだけでなく、より均一な金属表面に仕上げることができると思われる。また条件b, dにおいては、エッチング開始後約7分程で標準偏差の値は最大となり、その後はほぼ同じであるかあるいはわずかではあるが減少傾向にある。このことについては、後に述べる AFM による測定結果と併せてミクロ的な観点から考察する。

これまでの結果からわかるように、条件 a, c (超音波のみでの拡散) では、データにかなりのばらつきがみられた。このことから次の様なことが考察される。超音波は確かに腐食液を拡散させる上で良い手段である。なぜなら、超音波を使わずにエッチングを行うと倍の時間(約20分)が必要となるからである。しかし、超音波がエッチング面のある部分にだけ拡散作用をもたらしているとすると、その周辺だけ反応が進み、不均一なエッチング面が現れると考えられる。その様子は試験片(サンプル)の a3, a6, a7, c6, c7 によく現れている。超音波は反応速度を大きくするには好都合ではあるが、均一な金属表面を得るにはあまり適していないといえるであろう。しかし超音波に攪拌を組み合わせることによって、超音波の拡散作用の集中を緩和でき、更に反応速度も大きくできるという効果が得られたと言える。

図2に示したエッチングされたステンレスの質量の割

合と図3に示したエッチング面の平均の厚さの関係を図5に示す。実験条件の差異にもかかわらず両者間の全プロットは直線関係を示した。このことから、ばらつきのあったデータも信頼性のあるデータであると考えられる。

3.2 AFM (原子間力顕微鏡) による測定

AFM での測定は $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の範囲で行い、その任意の場所の断面形状や高さ、線粗さ等を算出する Section Analysis と三次元面粗さを算出する Roughness Analysis の二つの方法で表面粗さの分析を行った。

a) Section Analysis

$100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の範囲の対角線の断面で測定を行った。そして算出された RMS (標準偏差), Ra (平均粗さ), Rmax (断面形状の中心線に対する最高値と最低値の間の差), Rz (10点平均法による値) と各条件下でのエッチング経過時間との関係を図 6-1, 6-2, 6-3 および 6-4 にそれぞれ示す。

RMS, Ra, Rmax, Rz に関する図全体を見ると、エッチング反応の中間付近である 5~7 分付近での縦軸の値が比較的大きく、山なりとなっているように思われる。このことから、エッチング時の表面は反応の中間で最も粗くなり徐々に平滑を取り戻していき最終的に消失を迎えるというエッチング進行過程が示唆される。

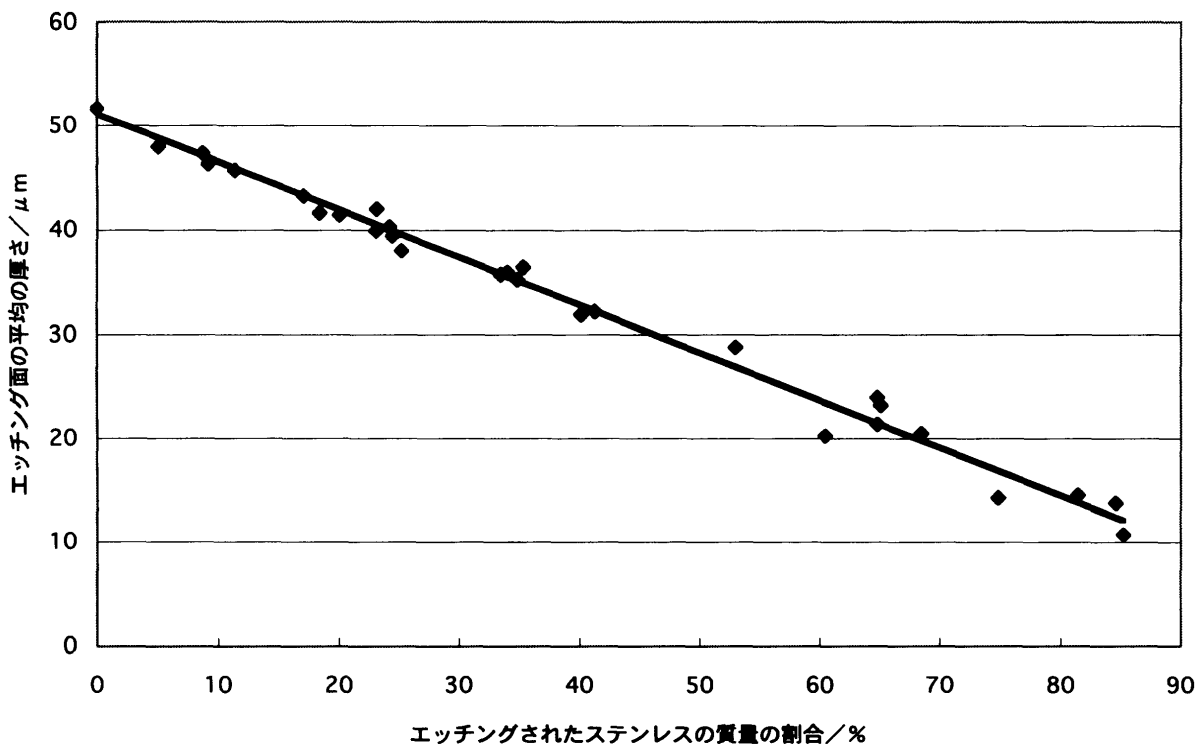


図5. エッチングされたステンレスの質量の割合とエッチング面の平均の厚さの関係。

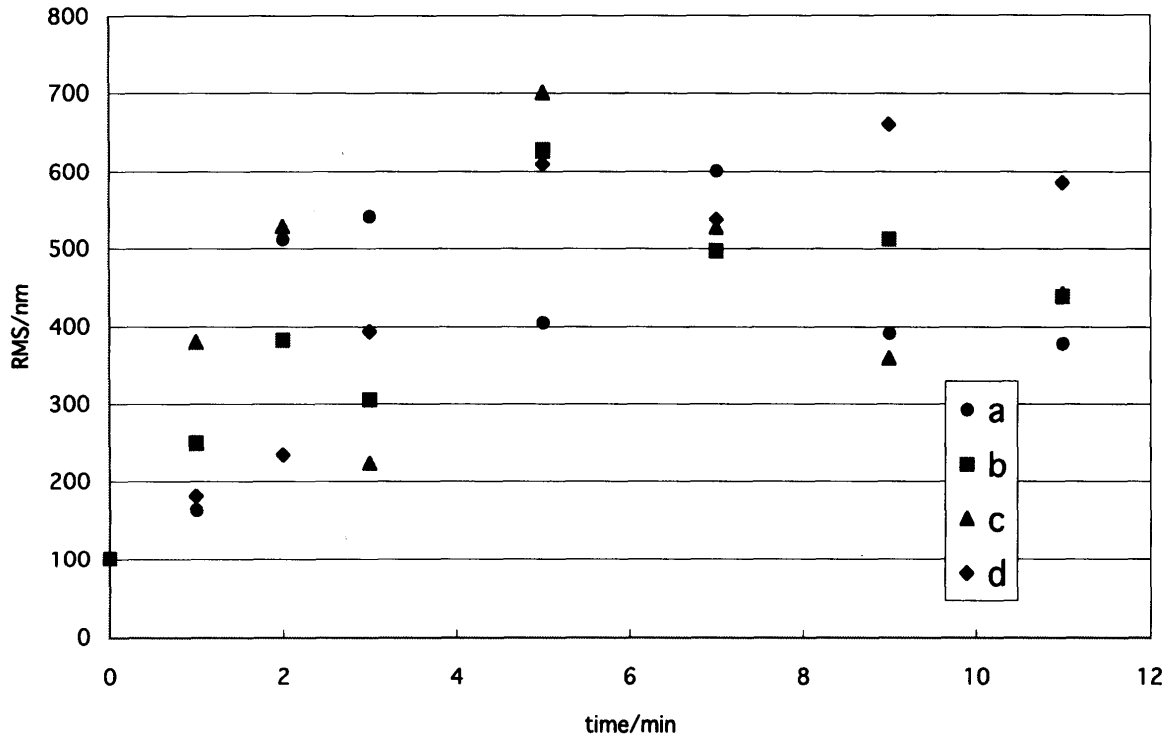


図6-1. RMS (標準偏差) とエッチング時間の関係.

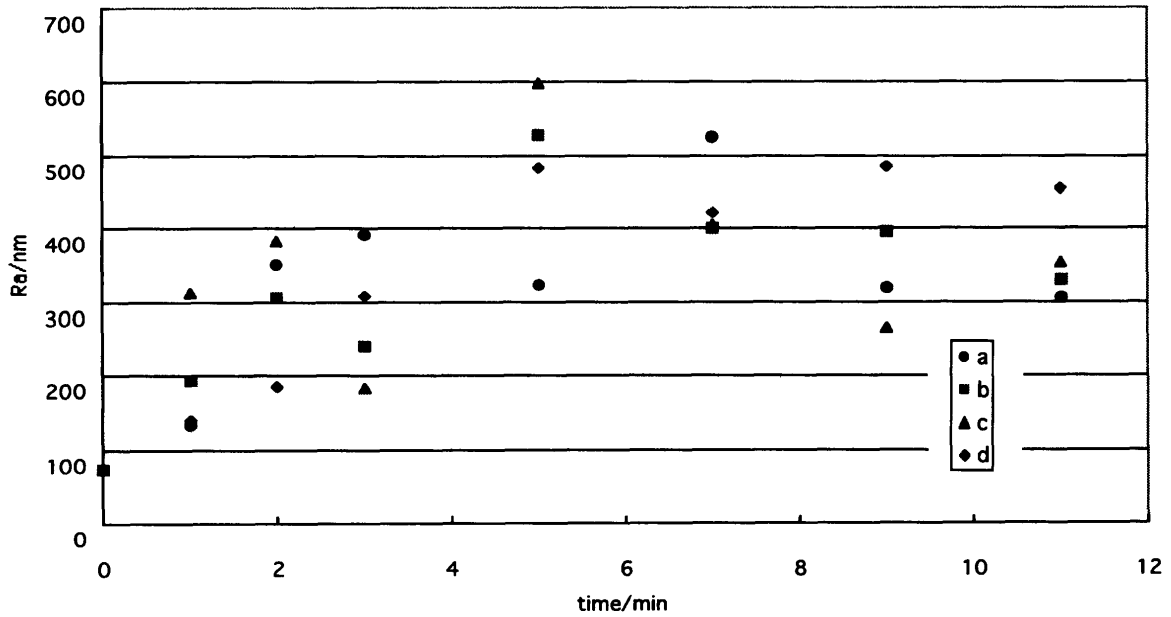


図6-2. Ra (平均粗さ) とエッチング時間の関係.

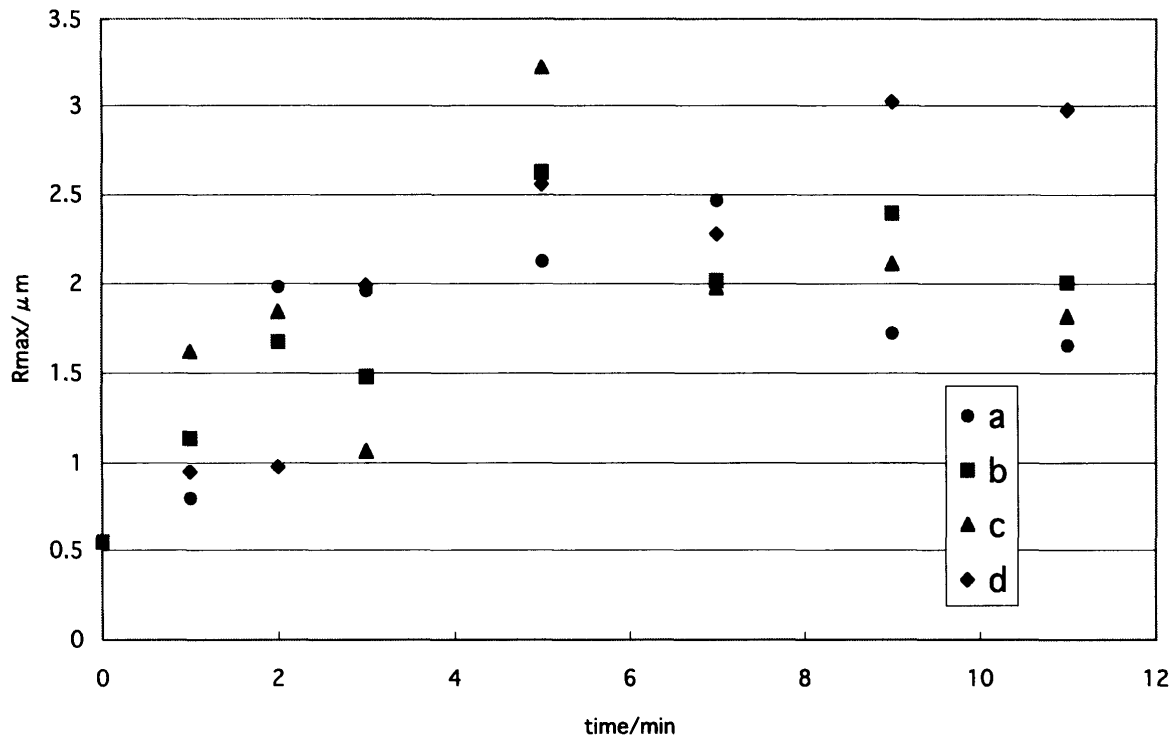


図6-3. Rmax（断面形状の中心線に対する最高値と最低値の間の差）とエッチング時間の関係。

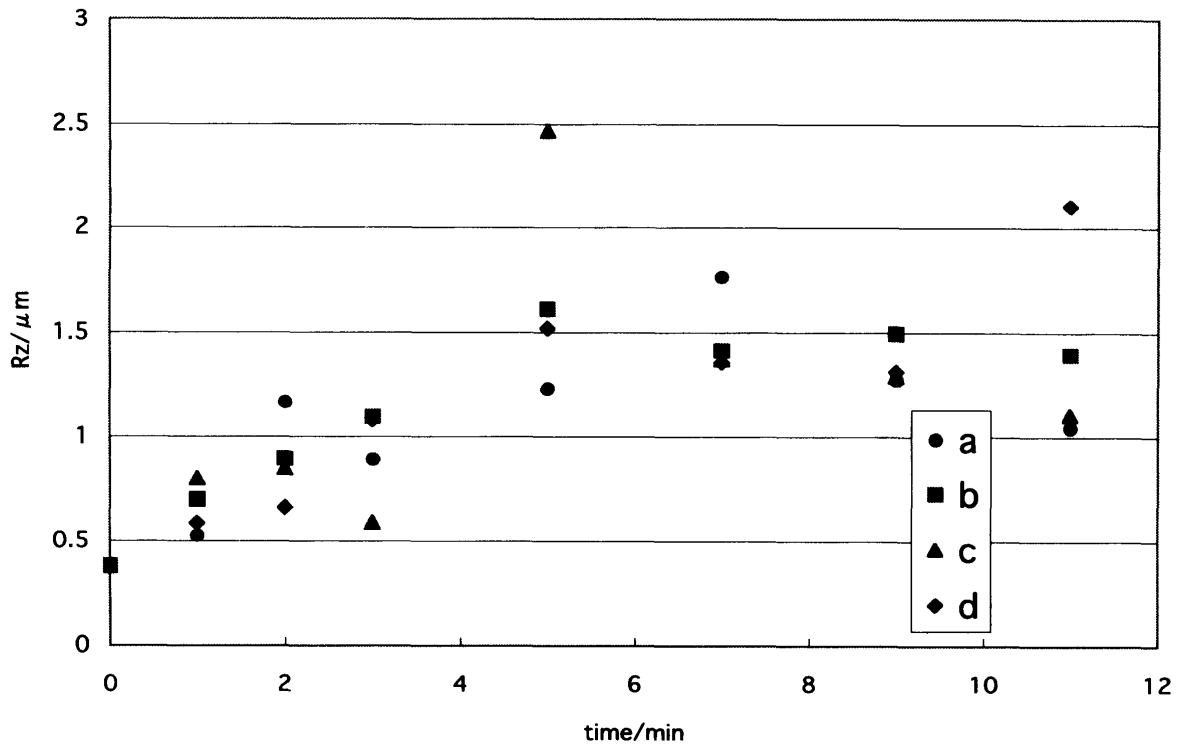


図6-4. Rz(10点平均法による値)とエッチング時間の関係。

b) Roughness Analysis

100 μm × 100 μm の範囲の面積で測定を行った。そして算出された Rms (Rq) (標準偏差), Ra (三次元表面

粗さ), Rmax (平均面に対する最高値と最低値の間の差), Surface Area (三次元表面積) と各条件下でのエッチング経過時間との関係を図7-1, 7-2, 7-3 および 7-4 に

それぞれ示す。

Rms (Rq), Ra, Rmax に関する3つの図については、

縦軸の値が大きくなるほど表面の粗さが大きくなるが、
始めの5分間程は各プロットは急な右上がりとなり、そ

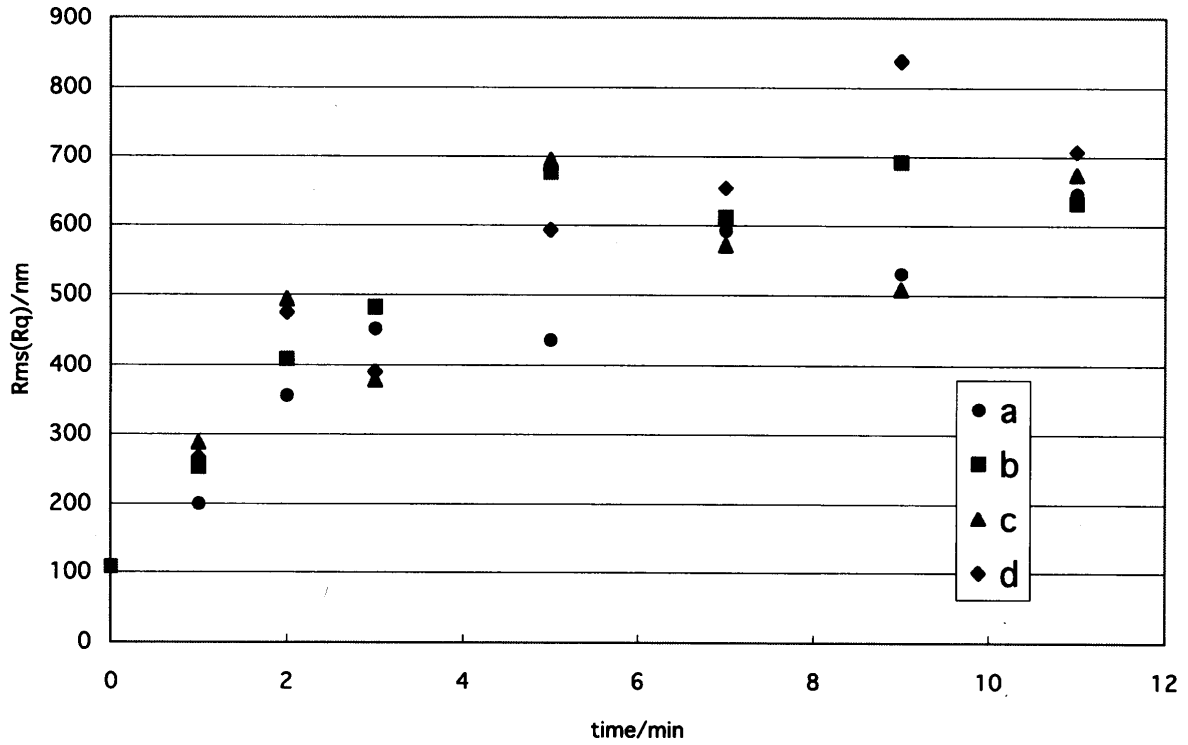


図7-1. Rms(Rq)(標準偏差)とエッチング時間の関係。

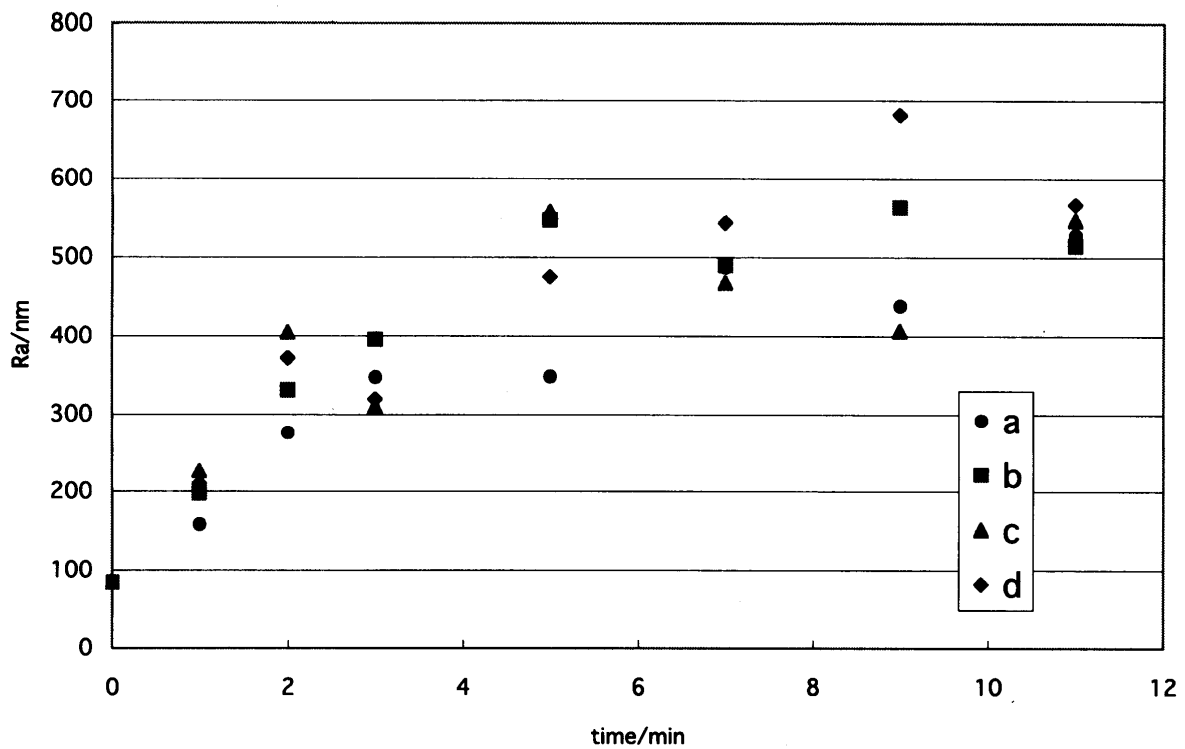


図7-2. Ra(三次元表面粗さ)とエッチング時間の関係。

の後は横這いの状態であった。このことから、エッチング開始直後に不均一なエッチングがなされているのでは

ないかと推測される。また、Surface Areaに関する図7-4では、9分後と11分後のデータを無視して考えると、

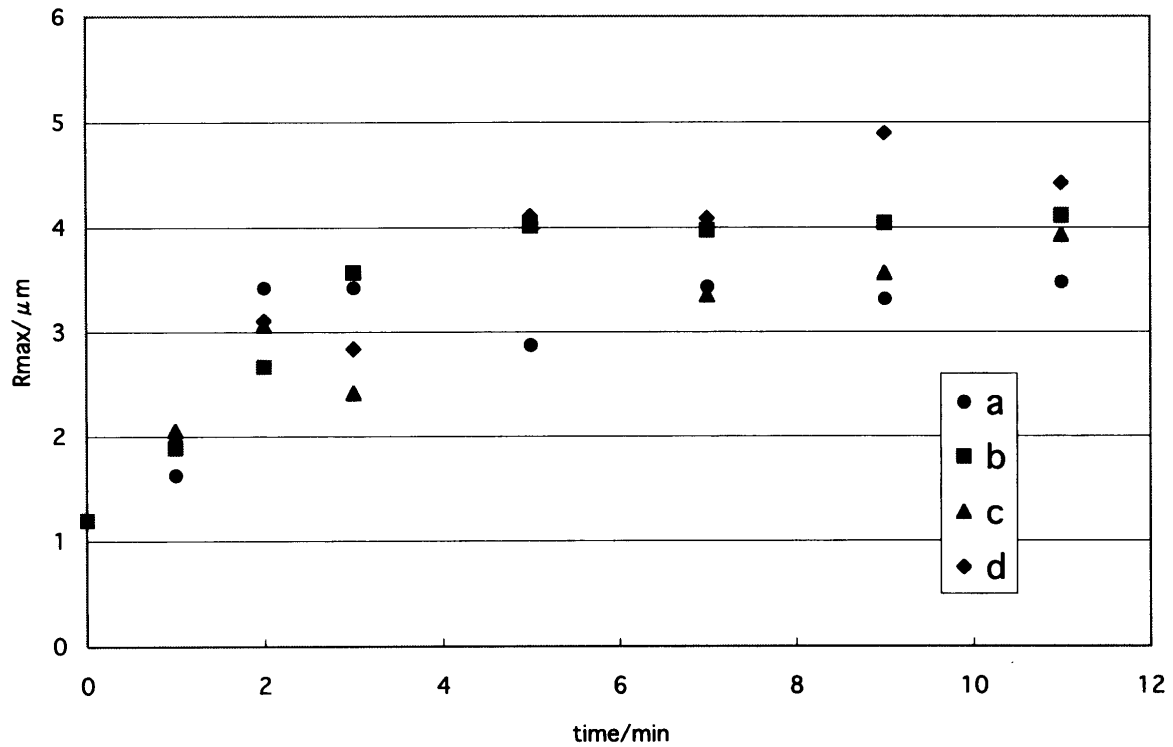


図7-3. Rmax (平均面に対する最高値と最低値の間の差) とエッチング時間の関係.

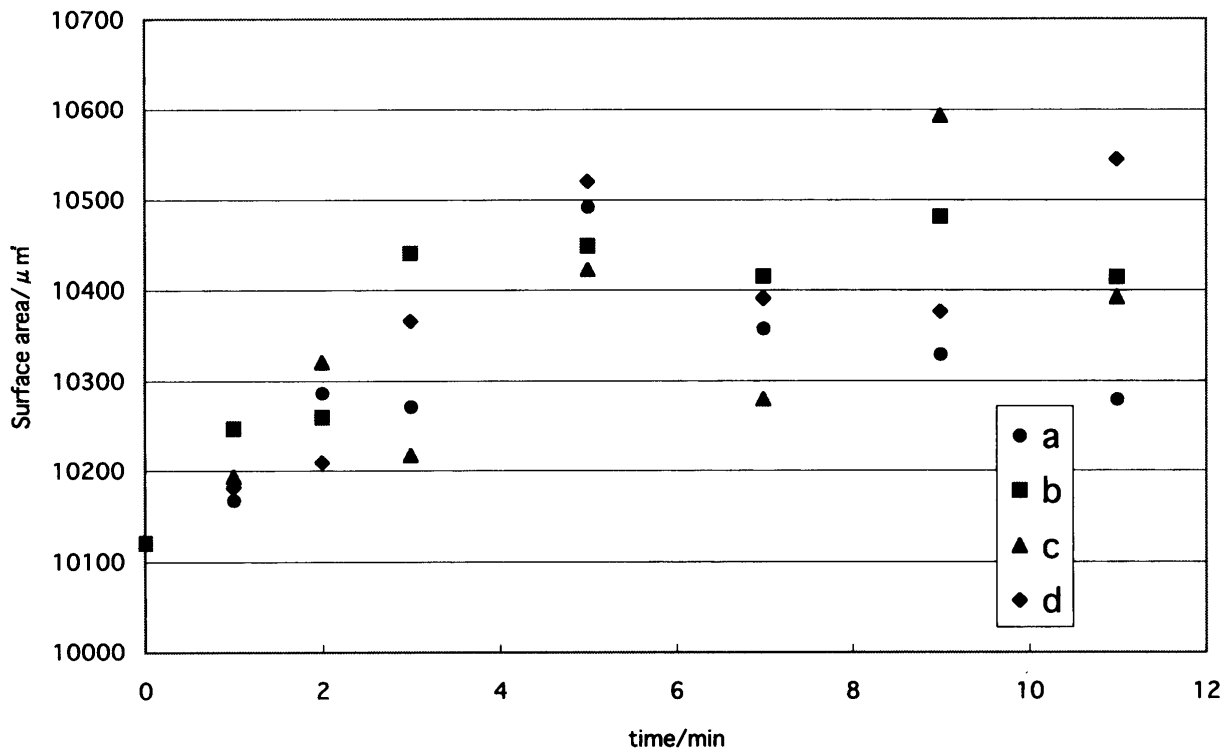


図7-4. Surface Area (三次元表面積) とエッチング時間の関係.

エッチング開始後5分程で最も表面積が大きくなり、その後表面積は小さくなる傾向にあるように見える。この結果は、先に述べた始めの5分程で不均一なエッチングがなされ、その後次第に平滑を取り戻す傾向にあるという事を裏付けているようにも思われる。

しかし、ここでもUV照射による効果の有無は明確に確認できなかった。

5. まとめ

超音波処理により腐食液の拡散性は十分に向上したといえる。しかし、超音波のみの拡散条件でエッチングした場合、ステンレス板の貫通箇所がみられることや、盛り上がっている箇所がみられることから、超音波だけでは均一なエッチングを達成することは難しいと思われる。その原因として超音波の拡散効果の局所的な集中や、逆に一部拡散効果が得られず、腐食液の浸食作用が失われたことが考えられる。しかしながら超音波と攪拌を組み合わせることによって比較的均一なエッチング面を得ることができた。また、全体的な反応速度が上昇したことは超音波と攪拌の組み合わせによる拡散性の相乗効果と考えられる。

UV照射による前処理を行えばステンレス板の表面の濡れ性を高くできるので、腐食液との密着性を高めることが出来る可能性がある。このことによるエッチングの改善を期待して実験を行ったが、今回の実験ではその効果を明確に裏付けるデータを得ることができなかった。データのばらつき具合から推測すると、UV照射による前処理の効果はなかったといってもよい。

エッチング開始後5分ほどはa, b, c, dの全ての条件下においてほぼ一定の速度で反応が進む。一方では表面の粗さを表す値は大きくなる。その後、反応速度は

条件a, cよりも条件b, dでの場合の方が大きくなるが、速度自体にはばらつきが出てくる。しかし、表面の粗さを表す値はそのままかあるいは小さくなり、平滑に近づく傾向にある、ということが実験データからわかった。この原因としては次のようなことが考えられる。エッチング開始後5分ほどでかなり凹凸の激しくなった金属の表面のくぼみで腐食液が溜まり込む。そして反応が終了するけれども表面張力等の物理学的な作用により、液溜まりの状態となり拡散作用が行き届かなくなる。同時に表面の突出した部分では拡散作用が十分に行き届いているため円滑に反応は進む。このように考えれば、エッチング過程の後半で反応速度が減少すること、表面が比較的平滑に近づくという現象を説明できるように思われる。反応速度が増加した原因は超音波による局所的な拡散効果の集中によるものと考えられる。

エッチング開始後5分間程までの反応の詳細なメカニズムやエッチング液の流動状態³⁾とエッチング面の平滑さとの詳細な関係等について今後調べる必要がある。

5. 謝 辞

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた測定に際しまして、工学部技官の坂元渉氏に大変お世話になりました。心から感謝の意を表します。

6. 参考文献

- 1) 佐藤敏一編, 「金属エッチング技術」, 槇書店 (1979).
- 2) 榎岡清威, 二瓶公志, 「フォトエッチングと微細加工」, 総合電子出版社 (1983).
- 3) 西中川 遼, 杉野文弘, 宮寄武, ながれ, **20**, 116 (2001).
- 4) 楠元芳文, 工藤圭司, (株) 測上マイクロとの共同研究成果報告書, pp.1-169 (2001).