

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-

出口貴久\* 外館公生\*\*

Study on Microfabrication (2)Microelectropolishing and Micromachining  
 - Electrolytic Etching of Titanium by Safety Electlyte -

DEGUCHI Takahisa \*, TODATE Kousei\*\*

抄録

従来、チタンのエッチング加工においてはフッ酸等の劇毒物を含む溶液を使用する危険を伴う手法が用いられてきた。そこで、チタンの安全なフォトエッチング加工方法について検討した。エチレングリコールと塩化ナトリウムからなる電解液を用いた電解エッチング加工により、チタン板に微細貫通孔を加工することに成功した。この電解液は劇毒物を含まず安全性に優れるものである。

キーワード：チタン，フォトエッチング，電解，エッチング，貫通孔

1 はじめに

チタン系材料は、耐食性や比強度（強さ／比重）等に優れるため、電子機器や光学機器、化学機器など広い分野で使用されている。さらに生体適合性にも優れることから、治療や生体情報計測のためのインプラント（埋込）用デバイス材料としても注目を集めている。

一般に、チタン系材料は加工性が悪く、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>1)</sup>においても、加工困難な材料として知られている。

電解エッチング加工の工程の概要を図1に示す。フォトレジストと呼ばれる感光性樹脂をチタン板の表面に塗布し、目的の形状のパターンが描

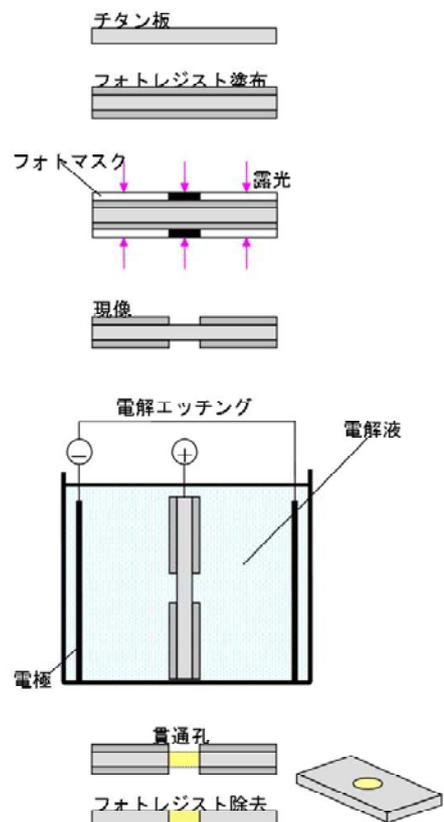


図1 電解エッチング加工の工程

\* 電子情報技術部

\*\* 株式会社健正堂 研究室

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リソを除去する。次に露出した部分を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、チタンの場合、化学エッチング加工ではフッ酸や硝酸を含む溶液<sup>2)</sup>、電解エッチング加工では硫酸を含む溶液が使用され<sup>3)</sup>、いずれも劇物を含み、安全性や廃液処理の点において問題があった。

一方、著者らは劇物を含まない安全な電解液でチタン系材料を電解研磨できる技術の開発に成功した<sup>4)</sup>。

そこで、本研究ではこの電解研磨技術を電解エッチング加工へ応用し、チタン板に微細貫通孔を形成した。

## 2 実験方法

### 2.1 実験手順

実験は次の手順で進めた。

#### (1) 電解研磨による研磨減量についての実験

(エッチング速度の速い電解プロセスの探索)

#### (2) 電解エッチングによる貫通孔加工実験

これまでの電解研磨においては、チタン表面を鏡面にすることを目指して電解プロセスの検討を行ってきた<sup>4) 5)</sup>。しかし、本研究の目的である電解エッチングによる微細貫通孔加工では、表面品質と同時にチタンを効率良く除去することも求められる。

そこで、まずはチタン電解研磨の電解プロセスを材料除去の観点で見直し、除去速度つまりエッチング速度の速い電解プロセスを探った。そして次にチタン板の微細貫通孔の加工に、「鏡面仕上げの電解プロセス」と「エッチング速度の速い電解プロセス」を適用し、その効果を確認した。

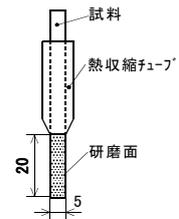
## 2.2 電解研磨による研磨減量について

(エッチング速度の速い電解プロセスの探索)

### 2.2.1 研磨試料

研磨試料は、純チタン(TP340)の板(厚さ 1mm)からワイヤ放電加工機で帯状(幅 5mm)に加工したものを用いた。そして電解研磨面積

(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。



### 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(㈱エー・アンド・ティ, AD-8723, 0～30V)を用いた。電解槽には 300mL ガラス製ビーカを用い、電極(陰極)は純チタン板(厚さ 0.2mm)を円筒状に曲げ、ビーカ壁面に沿わせるように配置した。

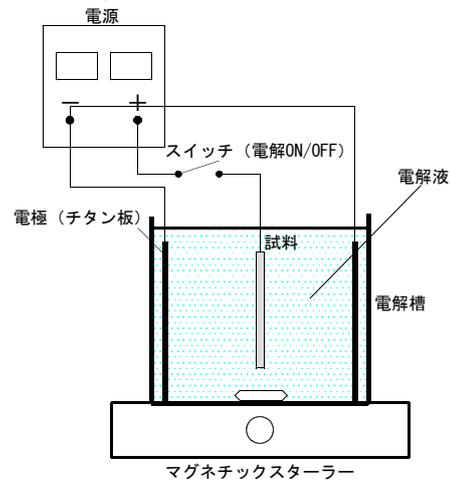


図3 電解研磨装置

### 2.2.3 電解液

電解液の組成を表1に示す。なお、液温は 20℃に調整した。

表1 電解液(電解研磨用)

エチレングリコール	300ml
塩化ナトリウム	20g

### 2.2.4 実験方法

電解研磨においては、「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により鏡面仕上げの効果が得られた<sup>5)</sup>。

本実験では、この「鏡面仕上げの電解プロセス」の他、4種類の電解プロセスにより研磨試料を電解研磨して除去量(板厚の減量)をマイクロメータで測定した。

電解プロセスは次の①～⑤で、極間電圧は高電圧を 20V、低電圧を 7.5V とした。

また、電解プロセス中の液攪拌とは約 1 分間マ

グネチックスターラーで攪拌すると同時にゴム付きガラス棒で電解研磨（エッチング）面に生じた生成物を除去する操作とする。（本報告の他項でも同様の操作を指す）

①（鏡面仕上げの電解プロセス）

「高電圧電解 1分→低電圧電解 9分→液攪拌（電解休止）」を 3回

②「低電圧電解」 30分

③「高電圧電解」 30分

④「高電圧電解 1分→液攪拌（電解休止）」

を 15回

⑤「高電圧電解 1分→液攪拌（電解休止）」を 15回の後「高電圧電解 1分→低電圧電解 14分」

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、純チタン板（株ニテコ, 0.05mm厚×100mm×100mm 99.5%）にフォトレジスト（富士ハットエレクトロニクステクノロジー(株), SC450, 膜厚 3 μm）を用いて両面に図4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列ずつ切断したものを用いた。

2.3.2 実験装置

電解エッチング装置の構成は、図1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 電解液

電解液の組成（表1の電解液と同濃度）を表2に示す。なお、液温は 20℃に調整した。

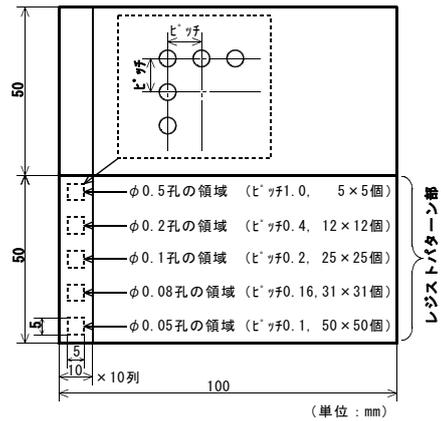


図4 エッチング試料

表2 電解液（電解エッチング用）

エッチングリコール	600ml
塩化ナトリウム	40g

2.3.4 実験方法

エッチング試料を「2.2 電解研磨による研磨減量について」の実験結果を基に「鏡面仕上げの電解プロセス」と「エッチング速度の速い電解プロセス」で電解エッチングし、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（オパックス光学工業(株), GX71）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 電解研磨による研磨減量について

各電解プロセスによるチタン板の板厚の減量と処理後の研磨面の状態を表3に示す。

表3 電解研磨によるチタン板の減量

	電解プロセス	電解時間 (分)	板厚減量 (μm)	エッチング速度※ (μm/分)	研磨面
①	[20V・1分→7.5V・9分→液攪拌] × 3回	30	37	1.23	鏡面
②	[7.5V・30分] × 1回	30	13	0.43	くもり面
③	[20V・30分] × 1回	30	32	1.07	くもり面
④	[20V・1分→液攪拌] × 15回	15	79	5.27	くもり面
⑤	[20V・1分→液攪拌] × 15回 + [20V・1分→7.5V・14分]	30	98	3.27	鏡面

※表中のエッチング速度は各電解プロセスにおける時間あたりの平均除去量（板厚減量／電解時間）とする。

鏡面仕上げの方法である「高電圧電解→低電圧電解→液撈拌（電解休止）」を繰り返す電解プロセス (①) を基準にすると、液撈拌（電解休止）工程を入れずに低電圧電解を続けても (②)、高電圧電解を続けても (③)、除去量や加工面品質の向上効果は得られなかった。

「短時間の高電圧電解と液撈拌（電解休止）」を繰り返せば (④)、エッチング速度は大幅に向上したが、研磨面はくもり面であった。しかしこの処理の後に「高電圧電解→低電圧電解」処理を加えれば (⑤) 鏡面にすることができた。但し、鏡面の品質は「高電圧電解→低電圧電解→液撈拌（電解休止）」を繰り返す電解プロセス (①) よりも劣った。

図4に本実験と同条件で電解研磨したときの極間電圧 20V での電流密度の時間変化を示す。通電を開始すると電流密度が急速に下がり、数分後には漸減傾向からほぼ一定になる<sup>4)</sup>。これは電解により試料表面に粘液膜が形成され、電流が流れ難くなるためと考えられる。(粘液膜の電気抵抗が大きい。) つまり、高電圧を印加すると初期には高電流が流れ反応が進むが、すぐに低電流値で安定して反応速度は遅くなる。

そのため、「短時間（2分程度まで）の高電圧電解と液撈拌による粘液膜除去」を繰り返せば、反応速度の速い部分だけの電解処理となり、エッチング速度が得られる。但し、高電圧電解だけでは鏡面は得られない<sup>5)</sup> ので加工面の品質は劣る。

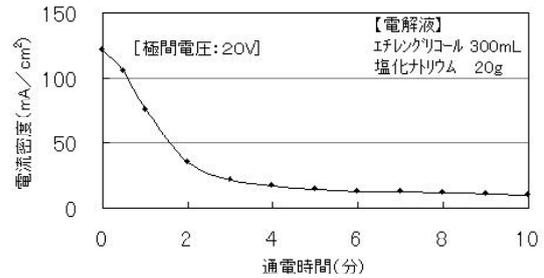


図4 電流密度-通電時間曲線

### 3.2 電解エッチングによる貫通孔加工

「鏡面仕上げの電解プロセス」、「エッチング速度の速い電解プロセス」は前項 (3.1) の実験結果からそれぞれ下記の (a)、(b) の処理を繰り返す電解プロセスとし、電解中に目視で  $\phi$  0.5mm 孔の貫通を確認後、あと1回処理して終了とした。

そしてさらに「エッチング速度の速い電解プロセス」の後「鏡面仕上げの電解プロセスを1回」行う処理(c)についても試みた。なお、極間電圧は高電圧を 20V、低電圧を 7.5V とした。

- (a) 「高電圧電解 1分→低電圧電解 9分→液撈拌（電解休止）」
- (b) 「高電圧電解 1分→液撈拌（電解休止）」
- (c) 「高電圧電解 1分→液撈拌（電解休止）」

+「高電圧電解 1分→低電圧電解 9分」  
各電解プロセスによるチタン板への貫通孔加工の結果を表4に示す。

(b)と(c)の電解プロセスで  $\phi$  0.05mm の孔が貫通しなかったが、他は全て貫通することができた。しかし、 $\phi$  0.5mm の孔の貫通を目視で確認して

表4 チタン板への貫通孔加工結果

	電解プロセス	電解時間 (分)	加工面 ( $\phi$ 0.1mm孔)
(a)	[20V・1分→7.5V・9分→液撈拌] × 7回	70	
(b)	[20V・1分→液撈拌] × 25回	25	
(c)	[20V・1分→液撈拌] × 20回 + [20V・1分→7.5V・14分]	35	

終点を決めたので、表4のφ0.1mm孔の写真からも分かるように加工としては不完全な状態で終わってしまった。(特に(b), (c))

また、(a)、(b)、(c)はそれぞれ加工の程度が異なるので、厳密には表4の電解時間を貫通孔加工時間として比較することはできない。しかし、ここではφ0.5mm孔の貫通を確認した時間を電解時間として、各電解プロセスの比較を行う。

「鏡面仕上げの電解プロセス」(a)では、貫通までに時間を要するが加工面の品質は良く、「エッチング速度の速い電解プロセス」では、時間は短縮されるが、加工面の品質は劣った。そこで「エッチング速度の速い電解プロセス」で貫通直前まで電解した後「鏡面仕上げの電解プロセスを1回」行った(c)ところ、表面品質は改善された。これらは前項(3.1)の電解研磨の実験結果と一致する。

次にエッチング速度について電解研磨と電解エッチング(微細貫通孔加工)を比較する。

表3から「鏡面仕上げの電解プロセス」で電解研磨した場合(①)、エッチング速度は1.23 μm/分であった。この速度で厚さ0.05mmの板に貫通孔を加工できるとすると約40分の電解時間で貫通することになる。しかし実際は貫通までに70分かかった。「エッチング速度の速い電解プロセス」でも同様で、電解研磨でのエッチング速度5.27 μm/分(④)から約10分で貫通するはずであるが、25分を要した。

この電解研磨と電解エッチングのエッチング速度の違いは電解中に生成する粘液の加工面上への保持状態の差異に起因するものと考えられる。

電解エッチングでは、加工面にくぼみができ、それが徐々に深くなっていくことにより凹部、さらには貫通孔が形成される。微細孔の場合、電解中、このくぼみに粘液が滞留し、粘液は高電気抵抗であるため、電解の反応速度が遅くなってしまふと考えられる。つまり、チタン板の電解研磨の際にも、粘液は電解液の粘性により研磨面に保持されるが、電解エッチングによる微細孔加工ではそれに加えて凹部(孔内部)への粘液の滞留によ

り、反応速度が鈍り電解エッチング速度が遅くなると考えられる。

よって、電解プロセスに液攪拌工程を加えることは、凹部(孔内部)へ滞留した粘液を除去し、エッチング速度を高める効果があると言える。

#### 4 まとめ

エチレングリコール-塩化ナトリウム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、チタン板に微細貫通孔を加工することができた。

この電解液は劇物等危険な薬品を含まず、従来のもものと比べて現場での取り扱いが容易で安全性に優れる。

今回、電解エッチング加工の方法として、液攪拌工程を含むいくつかの電解プロセスが考えられたが、今後、加工精度、パラツキ等も考慮して検討していく。

#### 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) (社)表面技術協会：表面技術便覧，日刊工業新聞社，(1998)1157
- 2) (社)チタニウム協会：チタンの加工技術，日刊工業新聞社，(1992)52
- 3) C.Madore,O.Piotrowski,D.Landolt:Through-Mask Electrochemical Micromachining of Titanium,Journal of The Electrochemical Society, 146(7),(1999)2526
- 4) 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
- 5) 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