研究論文

LiCl-エタノール電解液を用いた NiTi 形状記憶合金の 電解エッチングにおけるパルス化の効果

峯 田 貴*

*山形県工業技術センター (〒990-2473 山形県山形市松栄 2-2-1)

Pulse Electrochemical Etching of NiTi Shape Memory Alloy in LiCl-Ethanol Electrolyte

Takashi MINETA*

*Yamagata Research Institute of Technology (2-2-1, Matsuei, Yamagata-shi, Yamagata 990-2473)

This paper describes the effects of pulse voltage application on the basic characteristics of electrochemical etching of NiTi shape memory alloy in LiCl-ethanol solution. The influence of dissolved products on etching characteristics has been also considered. The etched surface tended to be rough in the case of pulse etching under a low pulse duty ratio, under low applied voltage and with a wide etching pattern. The etch rate was about $4\mu\text{m}/\text{min}$ in the case of DC etching; on the other hand, the etch rate could be suppressed below $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ in the case of pulse etching with linear dependence on the duty ratio. Etch factor (etched depth/side etching width) increased above 2.0 with a wide pattern in the case of pulse etching because the dissolved products can be diffused out from the etched groove in the OFF-time of the pulse. However, there was little drastic effect of pulse etching on the etch factor when the pattern was narrower than $60\mu\text{m}$ because of the difficulty of the diffusion. It has become apparent that the dissolved products are necessary to obtain a uniform etched surface; however, the dissolved products inhibit the high etch factor. Suitable etching conditions should be selected according to the application.

Key Words: NiTi, Shape Memory Alloy, Electrochemical Etching, Pulse Voltage, LiCl-Ethanol Electrolyte

1. 緒 言

電解エッチングは、難エッチング材である NiTi 系の形状記憶合金(SMA: Shape Memory Alloy)の有力な微細加工法のひとつであり^{1)~3)}、筆者らも、厚さ $40\mu\text{m}$ 程度の SMA シートを電解エッチングによって微細加工し、能動カテーテルの屈曲駆動用のマイクロアクチュエータなどに応用してきた^{4),5)}。従来、 H_2SO_4 -メタノール溶液を用いた連続(DC)電解エッチングが行われてきたが^{1)~5)}、エッチング速度が $10\mu\text{m}/\text{min}$ を越えるため、浅い加工における制御性に難点があった。この対策として、印加電圧をパルス化して間欠的にエッチングを行うことにより、見かけ上のエッチレートを抑制することが可能になり、また、パルス化にともない、微細なエッチング溝の中から溶出物が拡散されて、エッチファクタ(エッチング深さ/サイドエッチング幅)が向上することが見出された⁶⁾。

一方、 H_2SO_4 とメタノールは相互の反応性が極めて高く、調製時の安全性や調製後の溶液の安定性に欠け、また、腐食性および毒性などの問題があった。筆者らは、取り扱いが容易な種々の電解液について DC 電解エッチングの特性を調べ、LiCl-エタノール電解液を用いることによって、エッチレートが $4\mu\text{m}/\text{min}$ 以下に抑制され、高エッチファクタで平滑なエッチングが可能であることを見出した⁷⁾。

そこで本研究では、LiCl-エタノール電解液と印加電圧の

パルス化を組み合わせた際の、エッチレート抑制およびエッチファクタ向上の可能性について検討し、NiTi 系の形状記憶合金の電解エッチングにおける、基本的な加工特性に対するパルス化の効果を調べ、溶出物の挙動についての考察を行った。

2. 実験方法

試料には、Ni-49at%Ti の SMA 冷間圧延シート(約 $100\mu\text{m}$ 厚)を用いた。圧延加工後の焼鈍時に酸化皮膜が形成されているので、超音波洗浄機中でフッ酸-硝酸の混酸に浸漬してこれを除去した。約 $15\times 20\text{mm}^2$ に切り出した後に、片面にネガ型レジストパターン(OMR 83, 東京応化工業、厚さ約 $1.5\mu\text{m}$)を形成した。用いたパターンは、 $10\sim 300\mu\text{m}$ の範囲で開口幅を変えたジグザグ形状のものであり、開口幅の違いによるエッチレートやエッチファクタの変化より、エッチング溝内の溶解挙動を推測することができる⁶⁾。

SMA 試験片を陽極、ステンレス鋼板($50\times 50\text{mm}^2$, SUS 304)を陰極とし、角形ビーカー中で両極を 40mm の距離で対向させた。SMA 試験片はシリコンシートでシールして開口窓部のみ電解液に接するようにし、陰極は裏面を絶縁被覆して対向面側のみが電解液に接するようにした。電解液には濃度 1mol/L の LiCl-エタノール溶液を用い(約 300mL , 25°C)、スターラーでかく拌しながら、両極間に DC あるいは種々のパルス幅の矩形パルス電圧を印加して電解エッ

チングを行った。各条件とも、最も深い箇所の深さが20~30 μm になるようにエッチング時間を調整した。

電解エッチング後に、エッチング深さおよびサイドエッチング幅を測定し、エッチレートおよびエッチファクタを算出した。また、有機系のはく離液によってレジストを除去した後にSEM観察し、エッチング面の形状や面荒れについて評価した。

3. 結果および考察

3.1 エッチング面の状態とパルス幅の関係

DCおよび種々のパルス条件における電解エッチング後のSEM写真を図1に示す。各条件とも印加電圧(矩形パルスのON電圧)は8V、OFF電圧は0Vで電解エッチングを行った。パターン幅が狭い場合と広い場合ではエッチング面の性状に大きな差が生じたので、代表して20 μm および100 μm 幅のそれぞれのパターンについてSEM写真を示す。

いずれの電解条件においても、幅の狭いパターンではエッチング溝はU字型の断面形状になったが、幅の広いパターンでは中央部が浅いW型になった^{1),6)}。この傾向はエッチング溝内での電流分布のシミュレーションによっても示されており⁸⁾、電解エッチングの本質的な現象であると考えられる。

DC電解エッチングでは非常に平滑なエッチング面が得られたのに対し、パルス電解エッチングでは荒れたエッチング面になった。この傾向は、パターン幅が広くDuty比が低いほど顕著であり、ON/OFF timeが5/50msあるいは50/500ms(いずれもDuty比9%)の場合、広いパターンでは虫食い状態にエッチング残りが生じた。エッチング残りの発生

頻度は溝の中央部の方が高く、またエッチングされた箇所はエッジ部の方が深くなりやすかったので、全体的にW型の断面形状になる傾向は同様である。エッチング面の近傍に溶出物が滞留することによって、表面の凸部に電流が集中してエッチングが速まる「電解研磨」のようなメカニズムで平滑化されるものと考えられ⁹⁾、幅の広いパターンや低Duty比の条件では、溶出物の拡散が進むために、平滑化の効果が低下しやすいものと思われる。

酸化皮膜を形成しやすい H_2SO_4 を電解質に用いた場合と比べ、LiCl-エタノール溶液では面荒れの要因となる皮膜形成などの電解反応が生じにくく、本質的にエッチング面が平滑になりやすいと考えられるが⁷⁾、パルス化によって溶出物が拡散して電解研磨効果が低下した条件では、平滑なエッチング面を得るのは困難であることがわかった。

なお、エネルギー分散型特性X線分析(EDS)によりエッチング面近傍の組成分布を調べたが、極端な偏析なども見られずNiTi合金素材の組成は均一であり、面荒れ発生の要因は、少なくとも素材表面の組成分布に起因するものでないことが確認された。

3.2 エッチレートおよびエッチファクタとパルス幅の関係

パルスのOFF-timeを50msで一定にしてON-timeを種々変えてエッチングした際の、各パターン幅(マスク開口幅)におけるエッチレート変化を図2に示す。また、DC電解エッチングの結果も併せて図中に示す。各条件とも印加電圧は8Vとした。なお本論文では、OFF-timeを含む合計のエッチング時間でエッチング深さを除した見かけ上の値をエッチレートと定義した。断面形状がW型になった場合や極端に疎らになった場合については、エッチング溝内の最深部(エッジ部)および最も浅い箇所の両方のエッチレートをプロットした。

DC電解エッチングの場合およびON/OFFが50/50msの

Fig. 1 SEM photographs of SMA sheet etched under DC and various pulse voltage conditions.
(Applied voltage : 8 V)

Fig. 2 Relation between etch rate and pattern width for various pulse ON-times.

The solid lines and dotted lines mean maximum and minimum etch rates at each etched groove, respectively. (Applied voltage : 8 V, OFF-time : 50 ms)

パルス電解エッチングの場合には、パターン幅 $40\mu\text{m}$ 付近にエッチレートのピークが生じた。これは H_2SO_4 -メタノール電解液を用いたエッチングでも見られた現象であり⁶⁾、幅の狭いパターンに電流が集中しやすい反面、狭いエッチング溝では溶出物の滞留によって電流が阻害され、結果としてエッチレートにピークが生じたものと考えられる。ON-time が 25ms 以下の場合にはピークは見られず、今回実験を行ったパターン幅の範囲内では、幅が狭いほどエッチレートが上昇した。短い ON-time では 1 パルスあたりの溶出量が減少し、電解電流が阻害されないために、狭いパターンでもエッチレートが上昇したのと考えられる。

ON-time が 10ms 以下まで短くなると、広いパターンにおいて最も浅い箇所のエッチレートが $0\mu\text{m}/\text{min}$ になり、これは、虫食い状態にエッチング残りが生じたことを示している。断面形状が U 字型にエッチングされるパターン幅の領域は、DC 電解では $100\mu\text{m}$ 以下であるが、ON-time が短いほどこの領域は狭くなり、 5ms では $30\mu\text{m}$ 以下である。ON-time が短いほど、疎らにエッチングされやすく、また、狭いパターンでも W 型になりやすい傾向であることから、U 字型の形状で均一なエッチング面を得るためには、ある程度連続して通電する必要があることがわかる。パルス電圧が印加された直後のエッチング初期には、パターンのエッジ部に疎らに電流が集中するが、エッチングが連続することによって表面付近の溶出物が増加する影響で、エッチング面が均一化していき、また、溝の中での電流分布も中央部へ移行していくものと考えられる。ON-time が短い場合には常に溶出物の少ない状態でパルス電圧印加が繰り返され、広いパターンでは溶出物が溝の外へ排出されやすいために、疎らにエッチングが進むものと考えられる。

エッチレートをパルスの Duty 比に対して整理すると図 3 のようになる。貫通エッチングによる切り抜き加工を想定した場合には、パターンのエッジ部における最大深さが重要であるため、断面形状が W 字型になった場合は、最深部(エッジ部)のエッチレートのみをプロットした。また、極端に疎らにエッチングされた条件についてはプロットの対象外とした。いずれのパターン幅においても、エッチレートは Duty 比に対してほぼ直線的に変化している。ここで、エッチレートは OFF-time を含む合計時間で深さを除した値であ

るので、パルスの ON-time 中にエッチングされる速度は、Duty 比によらず概ね一定であることがわかる。パターン最深部のエッチレートは、DC 電解における約 $4\mu\text{m}/\text{min}$ から Duty 比 9% における $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以下まで抑制され、Duty 比によって、この範囲内の任意の値に制御することも可能である。薄いシート材や薄膜などを浅く精密に加工する場合には、目的の加工深さに応じたエッチレートを選択し、加工深さやサイドエッチング幅の制御性を向上させることができる。

$10\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ 幅の狭いパターンにおいては、Duty 比が高い領域でエッチレートが若干頭打ちになる傾向であるが、これは前述のように溶出物の滞留によって電流が阻害されるためと考えられる。 H_2SO_4 -メタノール溶液を用いた場合には、高 Duty 比では、溶出物の影響でエッチレートが逆に低下する傾向も見られたが⁶⁾、LiCl-エタノール溶液では、高 Duty 比の条件においても H_2SO_4 -メタノール溶液に比べて十分に低いエッチレートであり、幅の狭いパターンで溶出物の影響が僅かに見られた程度であったと考えられる。

パターン幅によるエッチファクタの変化を図 4 に示す。断面が W 型の形状になった場合には、エッチファクタは最深部であるパターンエッジ部の深さより算出した。また、疎らにエッチングされてエッジ部が極端にギザギザになったパターンについては、定量的な評価の対象外とした。

DC 電解エッチングの場合、エッチファクタは $60\mu\text{m}$ 以上のパターン幅では 1.7 前後で一定であるが、幅の狭い領域では低下していき、 $10\mu\text{m}$ 幅では 1.3 程度であった。パターン幅が狭く溶出物の滞留の影響が大きくなると、電解電流が深さ方向へ流れにくくなり、断面形状は U 字型になる反面、エッチファクタは低下したのと考えられる。

一方、ON-time を 50ms あるいは 25ms のパルスにした場合には、 $80\mu\text{m}$ 以上のパターン幅ではエッチファクタは 2.0 を超える値にまで上昇した。これは W 型の断面形状になるパターン幅の領域にほぼ相当し、パルス化によって OFF-time 中に溶出物が拡散され、エッジ部に電流が集中する条件でパルス毎にエッチングが繰り返された結果、高いエッチファクタになったのと考えられる。

パターン幅が狭い領域では、パルス電解の場合も DC 電解

Fig. 3 Effect of pulse duty ratio on etch rate.
(Applied voltage : 8 V, OFF-time : 50 ms)

Fig. 4 Relation between etch factor and pattern width for various pulse ON-times.
(Applied voltage : 8 V, OFF-time : 50 ms)

の場合と同程度までエッチファクタが低下していき、この領域では ON-time を 5 ms まで短くしても、顕著なエッチファクタの向上は見られなかった。H₂SO₄-メタノール電解液を用いた場合は、狭いパターン幅でのエッチファクタがパルス化によって 1.5 程度まで向上する効果が見られたが⁹⁾、LiCl-エタノールでは DC 電解でも比較的高いエッチファクタであるため、パルス化の効果が小さかったものと考えられる。

次に、パルスの ON-time を 50 ms で一定にし、OFF-time を 250 ms および 500 ms に長くすることによって Duty 比を低下させて電解エッチングを行った。各パターン幅におけるエッチレートを図 5 に示す。エッチング溝内の最深部(エッジ部)および最も浅い箇所の両方のエッチレートをプロットし、また、比較のために、前述の図 2 に示した 10/50 ms および 5/50 ms の結果も併せてプロットした。ON/OFF time が 50/250 ms の場合は、同じ Duty 比(約 17%)である 10/50 ms の場合と比較すると、60 μm 幅において突出した以外は、ほぼ同様の結果であった。50/500 ms の場合は、同じ Duty 比(約 9%)である 5/50 ms の場合よりも狭いパターンでのエッチレートが僅かに増大し、溶出物の拡散効果が若干大きいことが示唆されるが、幅の広い領域では同様のエッチレートであった。

OFF-time が長い場合においても、パターンが広く Duty 比が低いほどエッチング残りが生じた。長い OFF-time の間に溶出物の拡散が進み、常に溶出物の少ない状態でパルス電圧印加が繰り返されて疎らにエッチングされるものと考えられる。

図 6 にエッチファクタの評価結果を示す。比較のために 50/50 ms の結果も同時に示した。疎らにならず良好にエッチングされた狭いパターンのみ評価を行ったが、このパターン幅の範囲内では、幅が狭いほどエッチファクタが低下し、ON-time を短くした図 2 とほぼ同様の結果であった。Duty 比を低くして溶出物の拡散を促進した場合も、エッチファクタを向上させる効果は見られなかった。

Fig. 5 Relation between etch rate and pattern width for various pulse ON-times.
(Applied voltage : 8 V, ON-time : 50 ms)

電解液のかく拌によって溶出物の拡散を促進させることも図ったが、スターラーの回転数を変化させる程度では、エッチレートなどへの影響はほとんど見られず、微細なエッチング溝の中へはかく拌効果が及んでいないものと思われる。

以上の結果より、いずれのパルス条件においても、エッチレートに対するパターン幅の影響は大きく、幅の異なる複数のパターンを同じ深さにエッチングすることは困難であった。実用上は、ダミーパターンを設けるなどして単一幅のパターンで構成することが推奨される。W 型の断面形状が問題にならないような貫通エッチングによる切り抜き加工の場合であれば、広いパターン幅を選択した方がサイドエッチングの影響を低減できるが、U 字型の断面形状が必要な場合や、平滑なエッチング面が必要となる場合には、狭いパターン幅を選択する必要がある、用途に応じたパターン設計が重要になる。

3. 3 エッチレートおよびエッチファクタとパルス電圧の関係

印加電圧を種々変えて電解エッチングした際の各パターン幅におけるエッチレートを図 7 に示す。なお、いずれの条件も、パルスの ON/OFF time は 50/50 ms とした。

全体的には、エッチレートは印加電圧が高いほど上昇する傾向であるが、80 μm 以下の狭いパターンにおいては、10 V と 8 V でのエッチレートの差は小さく、印加電圧に対して頭打ちの傾向であった。40 μm 幅にエッチレートのピークが生じるのも同様であり、この領域の狭いパターンでは溶出物の滞留によって電解電流が制約されたものと思われる。

印加電圧が 4 V および 6 V では、それぞれ、40 μm 幅および 60 μm 幅以上のパターンで疎らになりエッチング残りが生じた。溶出物が少ないためにエッチングの均一化が進まなかったものと考えられるが、20 μm から 30 μm のパターン幅に若干のエッチレートのピークが見られ、狭いパターンにおいては溶出物の滞留の影響が多少存在していることが伺える。

各パターン幅におけるエッチファクタを図 8 に示す。10 V 印加では、幅の広い領域ではエッチファクタが 1.8 程度であり、8 V 印加の場合よりも低下した。また、幅の狭い領域で

Fig. 6 Relation between etch factor and pattern width for various pulse OFF-times.
(Applied voltage : 8 V, ON-time : 50 ms)

Fig. 7 Relation between etch rate and pattern width for various applied voltages.
(ON/OFF-time : 50/50 ms)

のエッチファクタの低下も著しく、 $10\mu\text{m}$ 幅では 1.2 程度であった。6 V 印加では、評価対象とした $40\mu\text{m}$ 以下のパターン幅の領域では、8 V 印加の場合と同様のエッチファクタであったが、4 V 印加の場合は、 $10\mu\text{m}$ 幅でのエッチファクタが 1.1 程度であるのに対し、 $40\mu\text{m}$ 幅では 2.2 まで上昇し、僅かなパターン幅の範囲内で著しい変動が見られた。低い印加電圧では溶出物が少ないのでエッチファクタは上昇しやすい反面、僅かな溶出物でも大きく影響を受けやすく、狭いパターンでのエッチファクタが急激に低下したものと推察される。

以上の結果より、疎らなエッチングを避けて均一なエッチング面を得るためには、ある程度の溶出物の存在が必要となり、一方、エッチファクタを向上させるには溶出物の排出を促進する必要があることが明らかになった。両者は相反する要求であるので、エッチング面の均一性と高エッチファクタのバランスを考えた適切なエッチング条件を、用途に応じて設定することが必要になる。

4. 結 言

LiCl-エタノールを電解液に用いた際の NiTi 形状記憶合金のパルス電解エッチングを行い、エッチレート、エッチファクタおよびエッチング面などの基本的なエッチング特性へ及ぼすパルス化の効果について調べ、以下の知見を得た。

- (1) パルスの Duty 比が低いほど、表面近傍への溶出物の滞留が少ないために表面が荒れやすい。エッチング初期にはパターンのエッジ部に疎らに電流が集中するが、溶出物の増加にともなう溝の中央部へ電流の分布が移行し、エッチング面も均一化されていく。
- (2) エッチング溝内の最深部における見かけ上のエッチレートは、DC 電解では約 $4\mu\text{m}/\text{min}$ であるが、パルスの Duty 比によって $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以下までほぼ直線的に抑制することができ、任意の値に制御することができる。
- (3) 幅の広いパターンではエッチファクタはほぼ一定であり、パルス化することによって 2.0 以上まで向上する。一方、約

Fig. 8 Relation between etch factor and pattern width for various applied voltages.
(ON/OFF-time : 50/50 ms)

$60\mu\text{m}$ 幅よりも狭いパターンでは、溶出物が十分に拡散されないために深さ方向へのエッチングが阻害され、エッチファクタは低下し、パルス化による効果も顕著ではない。

(4) 低い印加電圧では溶出物の発生量が少ないために、広いパターンでエッチング残りが生じる。印加電圧を増大させると、溶出物が増大してエッチレートは頭打ちになり、エッチファクタは低下する。

以上のように、パルス化の効果を調べることによって、エッチング特性に及ぼす溶出物の影響が明らかになった。エッチング面の均一化のためには溶出物の存在が必要であるが、エッチファクタの低下をもたらすため、用途やパターン幅などに応じて適切な条件を選択する必要がある。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、山形県工業技術センターの丹野裕司氏、三井俊明氏、小林誠也氏、渡部善幸氏に御討論いただいた。また、本研究の一部は山形県マイクロマシンプロジェクトのもとに行われた。ここに記して謝意を表する。

(Received May 14, 2003 ; Accepted August 1, 2003)

文 献

- 1) 牧野英司, 柴田隆行, D. M. Allen ; 表面技術, 49, 887 (1998)
- 2) M. Kohl, E., Quandt, A. Schbler, R. Trapp, D. M. Allen ; 4th New Actuators (Actuator'94), 317 (1994)
- 3) D. M. Allen, T. T. Chen ; *Electrochem. Society Proc.*, 97-5, 72 (1997)
- 4) T. Mineta, T. Mitsui, Y. Watanabe, S. Kobayashi, Y. Haga, M. Esashi ; *Sensors and Actuators A*, 88, 112 (2000)
- 5) T. Mineta, T. Mitsui, Y. Watanabe, S. Kobayashi, Y. Haga and M. Esashi ; *Sensors and Actuators A*, 97-98 C, 632 (2002)
- 6) 峯田 貴, 三井俊明, 渡部善幸, 小林誠也 ; 表面技術, 53, 208 (2002)
- 7) 峯田 貴 ; 表面技術, 54, 145 (2003)
- 8) A. C. West, C. Madore, M. Matlos, D. Landolt ; *J. Electrochemical Soc.*, 139, 499 (1992)
- 9) 間宮富士雄, 山口 裕, 渡辺興七 ; 化学研磨と電解研磨, p. 14 (槇書店, 1997)