展 望

湿 式 腐 食 加 工 法

佐 治 孝*

Chemical Machining

Takashi SAJI*

は じ め に¹⁾

化学薬品による金属の溶解反応を利用して銅の表面にレリーフを成型する工芸技法はすでに中世期にみられ、銅エッチングと呼ばれているが、この技法の工業的応用は印刷用の腐食版の製作に始まるといってよい。とくに写真製版法の発明に伴ってフォトエッチング法が進展したが、同様な技法はネームプレートなどの製作分野にも利用されるようになった。

一方めっきの分野では酸洗いの方法を改善して銅や真ちゅうの部品を混酸中に浸せきして光沢化する“きりんす仕上”が行われていたが、この方法はアルミニウムや亜鉛などの実用金属に対する化学研摩法として広く利用されるに至った。この技術はさらに航空機体の成型加工法として発展し、ケミカルミリング(化学切削)と呼ばれ、従来機械技術の専門とみられた金属成型の分野にまで化学手法を導入することに成功した。化学研摩の開発に先立って同じ分野に使用される電解研摩が発見されていたが、これとは別に電解加工法と呼ばれる技術が登場した。しかしこの方法は本特集で取扱われる化学的加工法とその趣を異にする点が多いので、関連技術として注目するに止めたい。

近年めざましい発展をとげつつある電子工業の分野においても、本法は積極的に取り入れられると同時に、その技術レベルも飛躍的に向上し、現在電子部品の製作に欠くことのできない技術となるに至った。

このように本法はそれぞれ異なった工業分野における固有の技術課題の解決法として発展してきたが、本稿ではその現況を展望してこれらに共通的な技術内容の特質とは何かを考える一助としたい。

1. 腐食加工法の分類²⁾

ここで“エッチング”とは、“制御された湿式腐食”を意味し、これを利用して“金属(固体)の表面の状態あるいは物性を変えたり、三次元的形状寸法に仕上げる操作”を湿式腐食加工(以下腐食加工と略す)と名づけ、物理的プロセスを主体とし気相中で行なう“乾式腐食加工”に対するものと考えたい。

この腐食加工はいろいろな観点から分類できるが、その一例を表1に示す。被加工体の全面を一律に研摩、あるいは切削する場合を除き、被加工体の一部を加工する部分加工では非加工面を腐食液(以下加工液ともいう)から保護するため耐食性物質(レジスト)で被覆(マスキング)する必要があり、腐食液中で長時間侵されないレジストの存在が本技術には不可欠である。アルミニウムの化学切削は加熱カセイアルカリに長時間耐えるゴム系樹脂レジストに負うところが大きく、このレジストがあって始めて本法の実用化へ道が開かれたといっている。したがって腐食液とレジストとは表裏一体の関係にあって腐食加工の成功の鍵を握る基本要素である。

また、このマスキングとそのはく離とは腐食加工の工程中、面倒で手のかかる工程に属し、本加工法のコスト高の原因となっている。それ故腐食加工にマスキングを含むか否かは本法の技術の難易だけでなく経済性をも支配する。

電解加工は特殊陰極(工具電極)を陽極(被加工金属)の至近距離(0.02~0.7mm)におき、高電流密度(30~200A/cm²)を陽極表面に局部的に集中して陽極の切削やせん孔を行う方法である。これは大型機械部品の成型加工に使用される点で化学切削と同じ利用分野をもつが、レジストを用いない非マスキング法に属し従来電解エッチングと呼ばれている方法とはその技術内容に大きな差違が見られる。

* 東京工業大学(〒227 横浜市緑区長津田町4259)
Tokyo Institute of Technology(4259, Nagatsuta-machi, Midori-ku, Yokohama 227)

すなわち電解エッチングは化学エッチングの補助的手段として電解を併用し加工速度や加工精度を改善しようとするものである。したがって電解加工は腐食加工とは一応区別し、その“近縁技術”とするのが妥当である。

この腐食加工で腐食できる最大深さは15mmが限度とされ、貫通加工の場合に加工可能な金属板の厚さは0.05～1.5mmとされている。これに対し電子工業の分野では半導体素子やICの製作工程でμm以下の薄膜を腐食する必要があり、微細加工と呼ばれることが多い。そこで本稿では後者をマイクロ加工と呼び、前者すなわちおよそ0.05mmを超える深さの腐食をマクロ加工と呼んで両者を区別することにした。微細な寸法精度ばかりでなく厳密な物性制御が必要なマイクロ加工のマスクングやエッチングの技術内容はマクロ加工のそれに比べ一段と高度化、精密化されている。

切削加工と貫通加工とは

同じマクロ加工に属するが、薄い金属板を取扱う後の方が前者に比較してより高いレベルの加工制御が必要である。また貫通加工では加工面としての側面形状のみが問題となるが、切削加工ではこれと同時に加工底面が形成されるので、その部分の表面粗さの制御も要求される

表 1 湿式腐食加工

表 2 マスクングとエッチング

		ミ ク ロ 加 工	マクロ加工(貫通) (セミマイクロ加工)	マ ク ロ 加 工 (切 削)
マ ス ク ン グ 工 程	レ ジ ス ト (塗布法)	液状フォトレジスト回 転塗布機 (スプンナー法) 乾燥(80～100℃)	フォトレジスト (フィルム状)* *熱ローラー接着 厚さ10～50μm	スクリーニング けがき-はく離 機械的マスク (耐食性インキ) (流しかけ) (耐食性型板) (ローラー塗付) (スプレー) 金属 オフセット印刷 (をクランプ)
	性 質	大(小)← パターニングの複雑性、精密性、精度(耐食性、耐久性、加工深さ) →大(小)		
エ ッ チ ン グ 工 程	被 加 工 材 料 と そ の 例	右の外各種金属、酸化物、窒化物などSi、Pt、 Au、Ti、Cr、Mo、W、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Si ₃ N ₄		Fe、Cu、Al、Zn、Mg、Tiなど汎用の実用金属 および合金材料
	加 工 液 (エッチャント) と そ の 例	右の外熱リン酸、熱硫酸、熱王水など加工材 に腐食性の特殊液(化学研摩液)		強酸、強アルカリ、(NH ₄) ₂ S ₂ O ₆ 、FeCl ₃ 、CuCl ₂ など汎用性ある数種が主体
	加 工 温 度	レジストの使用可能温度以下、一般にはフォ トレジストの耐久性から60℃以下		左に同じ、ただし加工速度を増すため耐熱レ ジストを用い60～130℃
	加 工 方 法	加工速度の制御容易な浸せき法が主体		スプレー法が主体、外にバドル(回転翼)法 浸せき法(テーバー加工等のとき)
	加 工 深 さ	数μm以下	最大 1.5mm	最大13～15mm
	加 工 速 度	0.1μm/分	20～50μm/分、化学(電解)研摩100(1000)μm/分	
	加 工 時 間	加工広さに無関係、加工深さに依存 普通 秒～分の単位		加工広さに無関係、加工深さに依存 普通 分～時の単位

などの点で両者は異なる。

なお貫通加工の応用にはプリント配線の銅板腐食のようにマイクロ加工への橋渡しの意義をもつものが含まれており、その意味で貫通加工はセミマイクロ加工と呼ぶこともできよう(表1参照)。

2. マスキング

マスキングに関する主な項目を表2に要約した。各種のマスキング法のうち現在フォトマスキングがもっとも進歩しており³⁾、高い精度で画像が形成できるので広く利用されている。しかし曲面をもった大型の被加工物の場合、フォトレジスト法ほどの精度を必要としない場合など、他のマスキング法が使用される。高い精度は必要ないが、広い面積を深く加工するために強力な腐食液中に長時間浸せきされる切削加工では“けがき”はく離法”が実用上適している。レジストの素地密着性など加工精度に大きく影響するが、この問題は4章で述べる。

3. 加工速度の制御

3-1 腐食液の特性

腐食加工におけるエッチングの概要を表2に示す。被加工材料は、マクロ加工では汎用の実用金属および合金が主な対象であり、これらに対する腐食液は以前から使い慣れた試薬に限られている。一方マイクロ加工では上記に加え、Si, Ge をはじめとして貴金属、高耐食性金属、高融点金属までその対象が拡大されたばかりでなく、酸化物やガラス類までも含む極めて広汎かつ多種類の被加工材料の処理が必要とされる。また同一薄膜でも金属

図1 各種腐食液の加工速度と銅溶解量との関係⁵⁾
(1mil=25.4μm) (1oz/gal≒7.5g/l)

はく、蒸着膜、CVD膜、熱酸化膜などの製法によって耐食性が大きく異なる。したがってこれらに対応する腐食液は当然ながらきわめて多彩なものとなっている。その中には熱水(H₂O)や熱濃硝酸(HNO₃)などの強力な腐食液のほか、化学研摩用の液組成が含まれている⁴⁾。このように少量高価な腐食液の使用は、多量安価な腐食液が利用されるマクロ加工と対照的である。

加工速度は加工目的に応じた適正值に制御される必要がある。そのおよその値を表2に示す。マイクロ加工、貫通加工、切削加工の順に加工速度は大きくなる。またマスキングなしの全体加工では化学研摩と同程度の大きな加工速度を用いることができる。加工時においてこのような加工速度を一定に保つことも制御の要点である。この観点から加工速度の温度変化が小さい温度範囲を選ぶ。加工速度は腐食成分の濃度に依存するほか、腐食生成物の濃度に左右される。プリント配線基板の腐食速度は図1に示すように液中の銅イオン濃度の増加とともに低下する⁵⁾。用いた3種の腐食液のうち過硫酸アンモニウム液は他の2液と異なって腐食速度の急激な減少ののち銅イオン濃度に関係なく一定の腐食速度を示すため加工速度の制御が容易である。最近米国では塩化第二鉄に代ってアンモニアベースのアルカリ腐食液が普及しており、その理由としてこの液は腐食液中の銅許容量(150~225g/l)が大きいためといわれている⁶⁾。

アルミニウムの腐食液としてよく利用されるフッ酸・硝酸混合液の2成分中のいずれかの成分濃度のみを変えたときの腐食速度の変化を図2に示す⁷⁾。これから硝酸濃度のある範囲(腐食速度が極大値を示す付近から高濃度側)に保てば液中の硝酸濃度の変化に対する腐食速度の変動を少なくすることができる。したがって、この液ではその腐食能の制御はHF含有量により、腐食能の安定化は比HF/HNO₃の値の調整によって行なうことがで

図2 Al/HF-HNO₃系の浴組成と溶解量および研摩効果との関係⁷⁾

きる。

アルミニウムの切削加工では、熱アルカリ液が広く使用される。これはアルカリ液が長時間に亘って一定の腐食速度を保つため、加工時間から加工深さを見積ることができる。

3-2 流動および電解の効果

マグネシウム印刷板を10%硝酸を用いて腐食するさい、回転翼（パドル）を用いて腐食液を飛沫して金属面上に打ちつけると0.0034インチ/分（0.086mm/min）の加工速度が得られるが、腐食液を30ポンド/平方インチ（206 kPa）の空気圧で噴霧ノズルから金属板に衝突させると加工速度は0.042インチ/分（1.07mm/min）に増したという⁹⁾。マクロ加工において普通使用される方法はスプレー方式であって、これによって浸せき法（静止液）の場合より1桁大きな加工速度が期待できよう。

ミクロ加工では浸せき法が普通で、スプレー法は余り採用されていない。しかし試片を振動させる程度の操作によって加工速度の増加が得られる例を図3に示す⁹⁾。

電解法は一般的には高速腐食法として有効で常温付近で全く腐食能のない加工液に対しても利用できる。しかし実際には余り利用されていないのが現状である。その理由は量産タイプの大型成型を行うマクロ加工では操作上の複雑さを伴うためである。一方ミクロ加工ではウェーハに対する電気接点の困難さがあり、また基体が不導体の被加工体でも斑点や島状の金属膜がのこり、エッジむらを生ずる難点が指摘されている。しかしあとの問題については、次のような解決策がある¹⁰⁾。タングステンに対する加工液として5%水酸化カリウムと5%赤血塩の混合水溶液は、それ自身でも50Å/sの腐食速度をもつが電解の併用によってさらに330Å/sの腐食速度が加わる。この液はタングステン膜が不連続になって通電が断たれても、なお数秒液中にそのまま放置しておけば、残留のタングステンの斑点は化学的に溶解され除去され

る。電解法はまた局所的な電流集中により部分的腐食の制御が可能なこと、終点判定が容易なこと、自動化しやすいことなどの利点もあり、本法の活用はなお残された課題であろう。

3-3 加工面の制御

広い面積をもつ被加工体の切削加工では平滑な加工底面が要求される。前述のアルミニウムに対する腐食液、HF-HNO₃系混合液は化学研磨液として知られ、この液の平滑化能は液中の硝酸濃度に依存し、その最適濃度は図2に示すピーク値付近にある。したがって組成をこの範囲に選べば加工速度を安定に制御し、その上加工面を平滑化できる。

このような平滑化は化学研磨現象との関連で研究され、その結果、金属表面のマクロな荒れの平滑化（平準化）と、ミクロな荒れの平滑化（光沢化）とは異なった溶解機構に基づくもので、液組成の選択によってこれらの機能を制御することが可能（被加工材の影響が比較的小さいとき）であることが知られている¹¹⁾。

金属表面のなし地化は装飾品や光学機械部品の分野で要求される外に、金属表面と無機皮膜あるいは有機皮膜との接着性を与えるため用いられることがある。このなし地面はピットの集合体であって、形状、大きさ、深さの大体等しいピットが均一に生成される必要がある。なし地面の製法はいろいろあるが、化学研磨の液組成、浸せき条件を多少変更することによってなし地化できる場合も多い。

固体粒子を分散させた腐食液を被加工面に噴射したり、この腐食液中で被加工体を回転させメカノケミカルな効果を併用する方法、あるいは電解腐食法もよく使用される。

腐食加工では腐食反応生成物や加工液成分が加工面に与える影響に注意が必要である。例えば水素ぜい性やアルカリぜい性の抑制は構造材料に対して特に重要である。また加工面上の酸化物質層など皮膜生成反応の制御は加工面の安定化や塗膜密着性の機能化などに影響を与える。

図3 加工特性に対する振動の効果⁹⁾

図4 側面腐食と腐食係数

4. 側面腐食の制御

4-1 側面腐食の形状と腐食係数

腐食加工では加工面の広さには特に制限がないが、加工深さには前述のように限界がある。これは加工深さの増加とともに表面の荒れが大きくなると同時に側面方向の腐食がおこり加工精度を著しく低下させるためである。この側面腐食をサイドエッジあるいはアンダーカットとも言う。図4に示すように側面腐食の大きさはその測り方によって異なる値 S , S' を与えるが、それらに対する加工深さ D との比、 D/S または D/S' を腐食係数と言う^{注1)}。なお腐食係数として上記の逆数 S/D , S'/D が使用される場合もある。被加工材が完全に均質とみなすことができ、腐食反応の自発的進行に対して影響を及ぼす因子が無視できるときは、いずれの方向の腐食速度も等しいから、側面の腐食形状は図5-Aのようになる。したがって腐食しろとして片面腐食のときは被加工板の厚さの2倍、両面腐食では板厚分に相当する余裕をみる必要がある。言い換えると「片面からの貫通腐食が可能な最小孔径あるいは最小溝幅は板厚の2倍に等しい」。

実際の腐食加工では完全な等方性腐食が行われない場合が多いから、同一材料を用いて予め実験的に決めておく。その一例を表3に示す²⁾。

側面腐食はまたレジストと素地表面との密着性に関係する。この密着性が弱いとき加工中にレジストのはく離が起り側面腐食が増したと同じ結果となるから、これ

を等方性腐食による側面腐食に対してレジストはく離による側面腐食と呼んで両者を区別することがある(図5-B)。

レジスト素地との密着性が強すぎると側面が深くえぐられた腐食形状となる(図5-C)。このようにレジストが張り出した状態をオーバーハングと言う。両面から腐食を行なうときの貫通孔の内壁は、貫通後にしばらくそのままの状態で腐食を継続(過腐食という)することによって側面形状を垂直に近づけることができる(図6)。

以上いくつかの側面の腐食形状をモデル的に示した。このような形状を決める重要な因子がレジストと素地との密着性であることは間違いないが、実際には被加工面、レジストおよび腐食液のもつそれぞれの特性、さらに腐食反応生成物の影響など複雑な諸因子が関係した総合的な効果の現れとして側面の腐食形状が決まると考えられる。また密着性良好な表面状態とは何かなどの問題については明らかでない点も多いが、以下少しこれらについて触れてみることにしたい。

4-2 マクロ加工と側面腐食

マクロ腐食では被加工物を比較的深く腐食するので加工時間も長く^{注2)}、側面腐食の影響は大きい。この腐食反応に伴ない水素などのガスが多量に発生して、オーバーハングしたレジストの裏側にたまり、レジストをつき上げる結果となる。レジストの剛性が小さいと外向に曲がりガスを放出させるため側面腐食が大きくなり図5-Bに示す側面形状に似るようになる。反対にレジストの剛性が大きいとガスはレジスト裏面にたまって腐食液と金属との接触を妨げ、側面腐食を減少させるので図5-Cに似た側面形状となり、レジストの剛性が適当なときガスの放出は順調で側面の腐食形状は等方性腐食の場合の図5-Aに似た形状となる。このような側面は内部応力分布が均一になるような一定曲率の曲面に加工されている

図5 側面腐食の形状

図6 貫通加工(両面腐食)の側壁形状

注1) プリント回路の腐食ではこの D/S' が使用される。

なおこれを D/S と区別して腐食テーパー(傾斜)と呼ぶことがある。

注2) アルミニウムの航空機胴板のケミカルミーリングでは数時間を要することがある。

表3 両面から貫通腐食するさいの最小の孔径またはみぞ幅²⁾

材 料	最小孔径(みぞ幅)
炭 素 鋼	1.0 d
ステンレス鋼	1.4 d
アルミニウム(合金)	1.4 d
銅 (合金)	0.7 d

注: d は板厚、片面腐食のときは2倍する。

るから材料力学的な観点から構造材料の加工面として好ましいと言える。以上はまた加工液中の界面活性物質が側面の腐食形状を改善させる可能性があることを示唆している。

アルミニウムを切削加工する場合の前処理条件と側面腐食との関係について次の事実が知られている。腐食液に熱アルカリ液を用いるときは、 $H_2SO_4-CrO_3$ 系を用いる酸洗い工程を入れることによって、また腐食液に塩酸を用いるときは、前処理の終りに加熱処理(250°C, 2h)を加えることによって、それぞれ良好な側面形状が得られるという²⁾。以上はアルミニウムの表面に形成される酸化物の性質、膜厚、その均一性などが有機レジストとの密着性に影響を与え、これと腐食液の対レジスト特性とのバランスによって側面腐食が制御されるものと考えられる。陽極酸化皮膜もこのようなレジストとの密着性を改善すると言われている。マクロ加工では金属レジストを使用することは比較的少ないが、アルミニウム上への銅レジストの密着性は陽極酸化皮膜があると強化される¹⁵⁾。

このようなレジストの密着性を増す中間層は酸化皮膜に限られず、素地がステンレスの場合には適当な化成皮膜、あるいはめっき膜が役立つという。

印刷凸版をフォトレジスト法を用いて製作する分野では側面腐食防止法として“キリン血盛り”手法が行われていた。これは金属板の腐食を0.1mmぐらいずつ数回に分け、毎回四方の側面に天然樹脂粉(キリン血)をふりかけてから焼付けしてレジスト膜をつくるという極めて手数のかかる作業である。この非能率的な腐食法に代わって登場したのがダウ式高速腐食法¹²⁾である。現在製版材として亜鉛のほかマグネシウムなどが用いられているが、これらは硝酸加工液中における側面腐食が大きい。しかしこの硝酸水溶液中に適当な水不溶性有機物(高級脂肪酸)と油性物質(芳香族炭化水素系有機溶剤)および界面活性剤(高度硫酸化油)を加えた加工液をスプレー法あるいはパドル法によって印刷板に直角に吹きつけると、液組成や吹つけ速度の強弱によって図7-A B Cに示すような異なる加工形状が得られる²⁾。

この腐食プロセスでは、金属全面に水不溶性の有機皮膜が形成されるが、そのうち底面の部分は側壁の部分より加工液が強く当るため底面の皮膜は除去され側面の皮

膜はのこされるため、側面腐食は抑制され適当な傾斜(ショルダー)を形成して加工されていく(図7-A)。もし皮膜物質の素地保護作用と腐食液の皮膜破壊作用の強弱のバランスが適当でないと不適当な加工形状を生ずる(図7 B C)。

いま10%硝酸単独液を用いマグネシウム合金を腐食するさい、スプレー法で行なうと静止法の場合より精度が上り、側面腐食が減少し腐食係数は5程度までに改善される。次にこの液にジエチレングリコールモノオレイン酸塩5%を添加した液で前と同様な条件下で腐食させたときの腐食係数は44ぐらいまで高くなる⁸⁾。

この方法は物理的手法(噴流)と化学的手法(皮膜形成)を巧みに結びつけて加工速度および加工精度の両者の顕著な改善に成功した例であろう。液組成中の界面活性剤は水不溶性添加物の分散剤として、また前述のようにガス気泡の加工面離脱を容易にして側面の加工形状の制御にも寄与すると考えられる。またアルコール類を添加して腐食液の粘度を下げる工夫もガス気泡の悪影響を抑えるに役立つと言われている。

銅の腐食液中に銅イオンと不溶性化合物をつくりやすい尿素のような添加物を加える試みも上と同じ発想によるものと考えられる。

なお加工精度は被加工材の品質に依存するところも大きく、亜鉛の高速腐食法の成果は高純度亜鉛(99.99%)の実用化に多くを負っていることを忘れてはならない¹²⁾。

4-3 ミクロ加工と側面腐食

ミクロ加工ではきわめて薄い膜の腐食であるため等方

記号	表面改質剤
n	なし
DE	ジエチレングリコール
Ph	フェノール
BZ	ベンジルアルコール
O	n-オクタノール
C	n-セチルアルコール
B	n-ブタノール
HM	ヘキサメチルジシラザン

図8 SiO_2 の疎水性と加工精度¹⁴⁾

図7 印刷用腐食版の加工形状²⁾

性腐食による側面腐食が画線幅の減少に与える影響は無視でき、レジストはく離に起用する側面腐食（図5-B）の影響が問題となる。

電子工業の分野ではAl, Si, SiO₂, Si₃N₄などが多く被加工材として腐食の対象となるが、これらはフォトレジスト（有機高分子）に比べ程度の差はあるが水との親和力が強く水を吸着しており、その吸着水の存在がフォトレジストの密着性を阻害して側面腐食を大きくする原因と一般に考えられている。この対策として被加工材料の表面を疎水性に改質することが有効とされている。

二酸化シリコンの場合を例にとると、その化学吸着水（ミラノール）で被覆されたSiO₂表面を各種の有機ラジカルで置換させて疎水性に変える。その時の表面に対する水の接触角と腐食係数との関係を図8に示すが、接触角の増加（疎水性増加）とともに側面腐食は減少することがわかる¹³⁾。

シリコンの(100)面のウエーハを腐食する場合、腐食液として加熱した水酸化カリウム水溶液を用いるとV字型の溝に腐食される（図7-C）。これは次のように説明されている¹⁴⁾。この加工液中でのシリコンの腐食速度は結晶方位によって異なり(100)>(110)>(111)の順に小さくなる。いま(100)面のウエーハを用い直角に交わる(110)方向に溝を切ると側面に(111)面が現われ、その側面の腐食速度が(100)面の速度よりもおそいため側面腐食が制御されてV字型の加工形状となる。これに対しフッ酸・硝酸混合液中では側面腐食の制御は起らず等方性腐食型の形状をとる¹⁵⁾。この結晶方位に依存しない腐食性をもつ液はマイクロ研磨（光沢化）能をもつ化学研磨液と同じである。

一般にマイクロ加工では浸せき法が多く用いられ、マクロ加工の場合のようにスプレー法によって側面腐食を制御する方法はとれないが、試片に振動を与えることによって側面腐食を制御して加工精度を向上させることも可能である（図3参照）。

5. 腐食加工の特徴

本法の特徴を列挙すれば次のようになる。

1) 被加工体の大きさはこれを収容する加工槽の容量によって制限される以外は、いかなる大形部品もまた小形部品も加工可能である。

2) 加工形状は自由に設計することができ、しかも一枚の金属板から一回の腐食で複雑な形状に成型できる。

3) 加工面にはバリを生ずることがなく一般に平滑で仕上研磨の必要がない。しかし表面の大きなキズや欠陥は除くことができず、むしろこれを明瞭にする（表面組織の検査に応用できる）。

4) 被加工材料の硬さなどの機械的性質に無関係に硬くてもろい材料、薄くて軟い薄板など機械加工が難かし

いものも容易に加工できる。

5) 被加工面から機械加工、熱処理などに原因する不安定な変質層、汚染層が除去され、無歪みの清浄面が得られる。しかし腐食液と被加工金属との化学反応物の生成や腐食液成分の吸着に注意が必要である。

6) 加工精度は機械加工に劣り、とくに深さ方向の加工面は側面腐食の影響が大きい。

7) 被加工材料は単一組成均質であることが必要で、複合的材料は加工できない場合が多い。

TV用シャドーマスクやトランジスタ蒸着用マスクなどに本法（貫通加工）を適用して成功した例は、上記の諸特性のうち、その長所がもっとも良く生かされたためである。これは本法が航空機体のケミカルミリーングにみられるようなマクロ加工だけでなく電子工業分野に代表されるミクロ加工にも応用される道を拓いたものと言えよう。

しかし近年その小型化がさらに進められているこの分野では、加工精度1μm以下の超微細加工の時代に入りその被加工体もプリント回路の多層化、重ね膜導体など複合化され不均質な構造をもつ部品の加工が必要となってきた。本加工法の特徴（短所）を考えると、以上の傾向はこの分野での本加工法の適用に対する本質的な限界性を示すもののように思われる。

ミクロ加工品の品質、精度を上げるためには腐食液よりも腐食工程の自動化、装置化への依存度が高いとされている。貫通加工の場合について腐食加工と機械加工の経済性を比較した結果からすると、腐食加工では運転費の方が装置費より高く、これは労働費が多いためである。これは装置が運転費より高い機械加工とは逆であり、腐食加工が機械加工より手工業的要素が強いことを示すものである。もちろん腐食加工でもその工程を自動化することによって生産性を高め同時に加工精度を向上させることが可能であるが、そのために総費用は機械加工より高くなり、本法の経済性は著しく低下する結果を招く。

このように考えると、電子工業の分野に代表されるミクロ加工に腐食加工法が今日以上に利用されることは恐らくないであろう。湿式腐食に代わる乾式腐食の実用化が研究されているのもこのためと思われる。

乾式腐食の一つであるスパッタエッチングを例にとると、この方法は湿式法（化学法）に比べ表面酸化の恐れがないこと、側面腐食はきわめて小さく垂直加工も可能なこと、レジストの選択も広いことなどの優れた面をもつが、一方加工面積に対する自由度が小さく、腐食速度も一般に湿式法より小さいこと、また装置が高値であることなどが指摘されている。したがってマクロ加工の分野において本法が乾式法に代わる可能性は少なく、将来を含めてエッチングの主流は湿式法によって占められる

とするのが妥当であろう。

本法は表皮加工(Skin milling)とも呼ばれるように、加工面積に制限なく自由自在に複雑なレリーフを金属板上に設計できる型彫り加工、およびプレス加工の加工端歪み帯の大きさに匹敵するまで小型化された形状を薄板上に打抜く貫通加工に本法の加工特性が遺憾なく発揮されるものであり、しかもそのいずれも高価な装置を必要としない簡単な浸せき操作によって実施できる点に本法の真面目をみることができる。今後このような条件に適合する分野に本加工法が独自の応用を開拓していくことを期待したい。

おわりに

腐食加工はその原形を中世の時代にすでに行われていた銅エッチングの技法にみることができ、その技術的発想は決して新しいものではない。しかしフォトエッチング技術の進歩によって可能となったプリント回路の精緻極まりない幾何学的模様の美しさは、これを見るものに一個の芸術作品を感じさせるに十分である。そしてここに古き時代の技法が20世紀の科学技術の体系に組み込まれて見事に甦った姿を見いだすのは私一人だけであろうか。

文 献

- 1) 向正夫, 佐治孝; 金属化学加工法, 科学, **27**, 329 (1957, 岩波書店)
- 2) 佐藤敏一; 化学加工, 金属表面技術講座5巻, p.76 (1970, 朝倉書店)

- 3) 鈴木暁二; フォトエッチング技術の動向, 本誌, **24**, 706 (1973)
- 4) 樽岡清威; 金属の腐食と食刻, 電化, **41**, 460 (1973)
- 5) S.M. Gerte; Plating, Nov. 1335 (1966)
- 6) 豊永実; 米国におけるプリント配線基板技術の現状, 実務表面技術, No. 5, 200 (1971)
- 7) K. H. Wiedemann; Glähbenandlungen von Aluminum und seinen begievangen, Metall, **18**, 226 (1964)
- 8) 日本印刷共同研究会準備会調査報告6月(1950)
- 9) W.R.Sinclair et al; Materials for use in a durable selectively semitransparent photomask, J. Electrochem. Soc., **118**, 341 (1971)
- 10) W. Kern, J. M. Shaw; Electrochemical delineation of tungsten films, ibid., **118**, 1699 (1971)
- 11) 佐治孝; 電解研磨, 金属表面技術講座5巻, p.229, (1970, 朝倉書店)
- 12) 水野文夫; 亜鉛板による写真製版食刻について, 本誌, **17**, 27 (1966)
- 13) 柳沢実, 長谷川昇雄, 堂田喜久雄; 半導体の微細加工技術, 電化, **44**, 390 (1976)
- 14) 樽岡清威; 半導体プロセスにおけるフォトエッチング電化, **39**, 902 (1971); **41**, 460 (1973)
- 15) 黒田孝一; エッチングいろいろ, 金属化学, **11**, No. 5 (1974)

合本用ファイルをご利用ください

金属表面技術

実務表面技術

合本用ファイル

このたび「金属表面技術」と「実務表面技術」が1年間分綴り込めるファイルを作成しました。紐も糊も使わずピンで簡単に綴り込める便利なものです。

御注文はメーカーで直接取扱っております。下記宛お問合せください。

体裁 紙クロス製

金文字入, 12冊綴り込み

定 価 金属表面技術 ￥350 } (送料込み)
実務表面技術 ￥250 }

申込先 ミネルバ工業㈱

〒130 東京都墨田区太平4-13-7
電話(03) 624-2895(振替・東京90117番)