

# アノード酸化による機能性表面作製技術の開発

勝又 信行・柴田 正実

## Fabrication of Microstructure by Anodization

Nobuyuki KATSUMATA and Masami SHIBATA

### 要 約

表面加工技術は、さまざまな工業製品の意匠やデザイン性を高める上で重要な技術である。この報告では、アルミニウムの表面加工技術として、フォトリソグラフィ後にアノード酸化処理と化学エッチングを行い、アルミニウム圧延板表面に微細凹凸形状を加工した結果について報告する。アルミニウム圧延板表面を洗浄後、フォトレジスト塗布、ベーキング、露光、現像、水洗、乾燥の工程によりマスクパターンを形成した。マスクパターン形成後、電解液に硫酸水溶液を用いてアノード酸化を行った。アノード酸化条件として、電解液濃度、浴電圧を変化させたときの酸化膜の形成状況を調査した。その結果、酸化膜の形成状況は、硫酸液濃度、浴電圧により変化した。この酸化膜を化学エッチングで除去したところ、酸化膜に覆われていた金属アルミニウムが露出し、アルミニウム表面に突起形状を加工できた。

### 1. 緒 言

多くの工業製品において、デザインや質感などの向上は、高性能化、高機能化などと同様に付加価値として他社製品との差別化につながる<sup>1)</sup>。材料の表面加工は、圧延やプレス、研磨、ブラスト、フォトエッチングなどによる凹凸形状の付与やめっき、化成処理、塗装などの表面処理により行われている。これらの加工において、プレスや圧延は、規則的な表面形状を大量に生産できるが、金型や圧延ローラの準備などが必要であり、ブラストでは規則的な形状加工は難しい。また、フォトエッチングでは、マスクパターンを形成後、露出している部分を腐食液で除去するが、その過程において、マスクの下側部分が円弧状に除去される、サイドエッチングが発生するため加工できる表面形状は限定される。表面加工には多くの手法が採られているが、多品種少量生産に適用可能で、かつ低コストで規則的な立体形状が加工できる加工技術が望まれている。

ところで、筆者らは、シリコン基板やガラス上に成膜したアルミニウム薄膜に対し、フォトリソグラフィにアノード酸化、化学エッチングを組み合わせることで、通常のフォトエッチング技術では加工困難な3次元立体形状を特殊な設備を用いずに作製できることを報告している<sup>2)</sup>。これまでは、数百 nm 程度の厚さのアルミニウム薄膜を加工対象にしてきたが、この技術を通常の圧延材等の表面加工に適用できれば、新たな表面加工技術とし

て利用できると考えられる。

そこで本研究では、アルミニウム圧延板に対し、フォトリソグラフィでマスクパターンを形成し、これにアノード酸化と化学エッチングを組み合わせた表面加工を行った。このときのアノード酸化条件が化学エッチング後に得られる形状におよぼす影響について調査した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 実験方法

アルミニウム圧延板への表面加工は、図1に示すフォトリソグラフィ、アノード酸化、化学エッチングの3工程で行った。

試料は、市販のアルミニウム圧延板（A1080、板厚0.3mm）を50×30mmに切断したものをを用いた。圧延加工の影響を低減する目的で、523Kで3.6ks焼なましを行った。その後、333Kに加熱した10vol% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液に180s浸漬して表面を洗浄し、水洗、乾燥した。

このアルミニウム圧延板の表面に、フォトレジスト（東京応化㈱、OFPR-800LB）を塗布し、露光、現像、水洗、乾燥工程により、マスクパターンを作製した。水洗後の乾燥は、363Kに加温したホットプレート上で300s行った。以上の工程で作製したレジストマスクの厚さは、約1.5μmであった。

マスクパターン形成後、0.2dm<sup>3</sup>のピーカーを用い、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液、直流電源を用いて定電圧法によるアノー

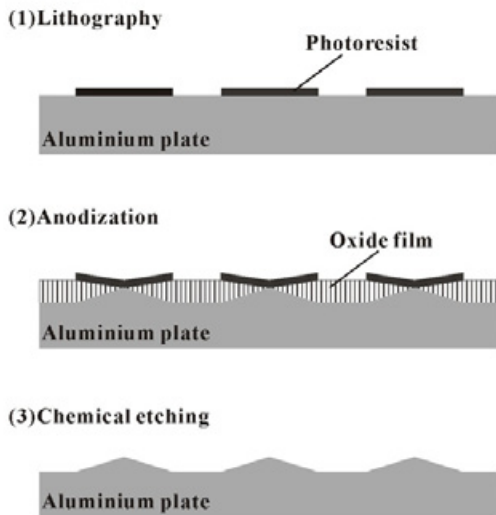


図1 表面加工の模式図

表1 アノード酸化と化学エッチング条件

アノード酸化処理		
電解液		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
濃度	(vol%)	5, 7, 8, 10
浴電圧	(V)	16, 18, 20
浴温	(K)	293
化学エッチング処理		
エッチャント		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
濃度	(vol%)	10
浴温	(K)	333±5
処理時間	(s)	90

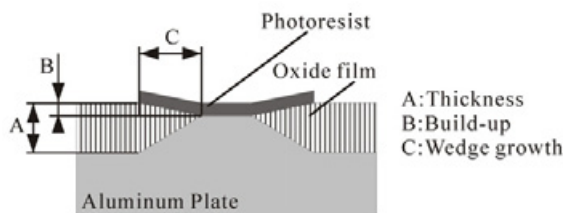


図2 計測方法の模式図

ド酸化を行った。アノード酸化後、表面に形成された酸化膜を除去するために、10%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液に90s浸漬し、化学エッチングを行った。表1にアノード酸化、化学エッチングのそれぞれの条件を示す。

図2に酸化膜厚さ(A)、隆起高さ(B)、マスク端部から中央部方向にくさび形の形成された酸化膜の長さ(以下、くさびの長さ(C))の測定模式図を示す。酸化膜厚さ(A)

は、断面研磨した後、光学顕微鏡の観察結果から計測し、酸化膜の形成に伴う表面の隆起高さ(B)は、表面粗さ計で計測した。またくさびの長さ(C)は、表面から光学顕微鏡で観察し、計測した。

また化学エッチング後の評価は、光学顕微鏡による観察と走査型プローブ顕微鏡(SII・ナノテクノロジー株、Nanopics2100)による形状測定により行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 アノード酸化処理条件の検討

図3は、各処理条件で300sアノード酸化したときの酸化膜厚さ(A)を測定し、1minあたりに形成される酸化膜厚さに換算した結果である。また図4は、くさびの長さ(C)を測定し、1minあたりに形成される長さに換算したものである。図5は、各処理条件で300sアノード酸化したときに酸化膜の形成に伴う表面の隆起高さを計測し、1minあたりに隆起した高さに換算した結果である。また図6は、隆起高さと酸化膜厚さの比を求めた結果である。

表面加工を行うためのアノード酸化条件として、電解液濃度と浴電圧の影響は、図3、4から次のことがわかる。電解液濃度を高くすることで板厚方向への酸化膜の形成速度は大きくなるが、くさびの形成速度は小さくなる。また浴電圧を低下させると、板厚方向への酸化膜の形成速度は小さくなるが、くさびの形成速度は大きくなる。以上のことから、酸化膜の形状を制御するためには、次のように条件設定を行えば良いことになる。パターン幅が広い場合、くさびの形成速度を大きくするために、電解液濃度、浴電圧を低く設定する。反対にパターン幅が狭い場合、くさびの形成速度を抑えるために、電解液濃度、浴電圧を高く設定する。また酸化膜の厚さを厚くするためには、電解液濃度、浴電圧を高く設定し、薄くしたい場合は、電解液濃度、浴電圧を低く設定すれば良いことになる。

実際に得られる形状を予測するためには、単純な酸化膜の厚さではなく、図6に示した酸化膜厚さと隆起高さの関係が重要である。図6から、いずれの処理条件でもこの比率は0.3~0.4であり、酸化膜厚さのうち、30~40%が隆起する高さに相当し、また残りが素地部分の酸化膜厚さに相当する。例えば、化学エッチング後の高さを3μmに設定したい場合、酸化膜は、5μm程度の厚さに形成する必要がある。この厚さの酸化膜を得るために最適なアノード酸化条件は図3から予測でき、これにマスクパターンの寸法を考慮することで最適な電解条件を設定できると考えられる。

3-2 化学エッチングによる突起形状の作製

図7に、浴電圧 20V とし、それぞれの電解液濃度でアノード酸化し、化学エッチングしたときの表面形状測定結果を示す。このときのマスクは、一辺約 100 $\mu\text{m}$  の格子状マスクである。また処理時間は、図4に示したマスクとアルミニウム界面での酸化膜の形成速度から算出し、電解液濃度 10%では 780s, 8%では 720s, 7%では 600s, 5%では 540s に設定した。表面形状の測定結果から、いずれの処理条件においてもマスクの寸法 100 $\mu\text{m}$  と同程の底辺長さであり、電解液濃度を变化させることで、得られる高さは变化した。この傾向は、前述したように、電解液濃度が高い場合には、より高い突起形状が得られた。

また図8に電解液濃度を 8%とし、浴電圧を变化させたときの表面形状測定結果を示す。このときのマスクパターンは、図7と同じマスクパターンであり、処理時間は、20V の場合 720s, 18V では 600s, 16V では 540s に設定した。浴電圧を变化させることで得られる高さは变化し、浴電圧を低くすると得られる高さは低くなった。ここで化学エッチング後に得られる高さは、処理時間の影響も受ける。電解液濃度と浴電圧を高くすると、マスクとアルミニウム界面方向への酸化膜の形成は抑えられるため処理時間が長くなる。その一方で板厚方向への酸化膜の形成速度は大きくなるため、酸化膜は厚く形成される。このため、化学エッチング後に得られる突起形状は高くなる。反対に電解液濃度と浴電圧を低く設定すると、マスクとアルミニウム界面に酸化膜を形成するのに必要なアノード酸化時間は短くなる。このような条件では、板厚方向の酸化膜の形成速度は小さくなり、また処理時間も短くなるため、酸化膜厚さは薄くなる。このため、化学エッチング後の突起高さは低くなる。

以上の結果から、同一のマスクパターンを用い、電解液濃度、浴電圧を变化させることで様々な高さの形状を作製できることが確認できた。

図9に格子状マスク用いて加工した時の表面観察結果と表面形状測定結果を示す。格子状マスクでは底辺長さ約 110 $\mu\text{m}$ 、高さ 5.5 $\mu\text{m}$  の四角錐に加工できた。化学エッチング後の表面粗さは、開口部、マスク部のいずれにおいて Ra20nm 以下であった。この結果は、加工前の圧延板の表面粗さと同程度であり、鏡面加工を実現できているといえる。

実際に加工形状を制御するためには、今回検討した電解液濃度、浴電圧の他に、フォトレジストの種類や厚さ、浴温などの影響についても検討する必要がある。これらの影響を把握することで、再現性に優れた加工を実現できると考えられる。

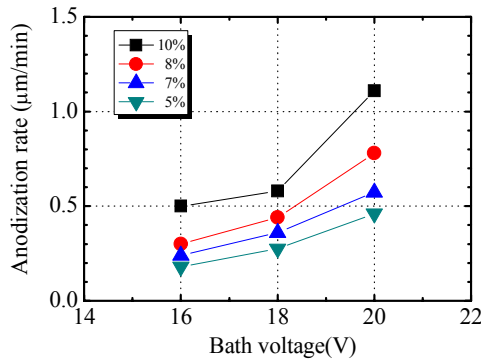


図3 浴電圧とアノード酸化速度の関係

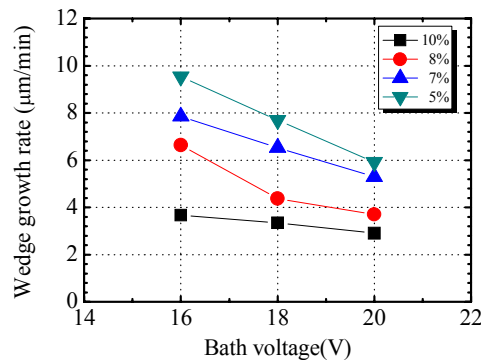


図4 浴電圧とくさびの形成速度の関係

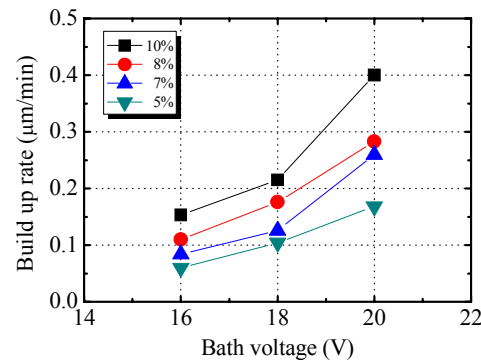


図5 浴電圧と表面隆起高さの関係

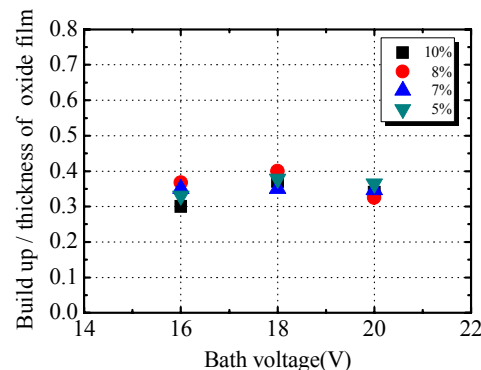


図6 表面隆起高さと酸化膜厚さの比

#### 4. 結 言

アルミニウム圧延板に対し、フォトリソグラフィによるマスクパターン形成を行い、これにアノード酸化と化学エッチングを組み合わせた表面加工を試みた。このときのアノード酸化条件として、電解液濃度と浴電圧の影響について検討した結果、次のことが明らかになった。

- (1) 電解液濃度を高くすることで形成される酸化膜厚さは厚くなるが、その一方でマスク下部方向への酸化膜の形成範囲は減少した。
- (2) 浴電圧を低下させると、形成される酸化膜厚さは薄くなるが、マスクとアルミニウム界面での酸化膜の形成範囲は増加した。
- (3) 電解液濃度、浴電圧を組み合わせることで、酸化膜の断面形状を制御できることが示された。また化学エッチング後の表面形状は、アノード酸化条件の影響を受け、変化した。

#### 参考文献

- 1) 山口 裕：軽金属, Vol.59, No4, P.204 (2009)
- 2) 勝又 信行, 石田 正文, 斉藤 修：表面技術, Vol.59, No.5, 333(2008)

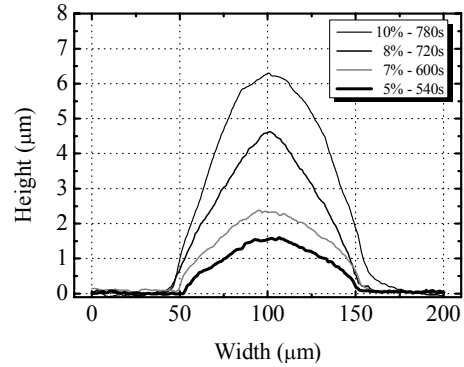


図7 化学エッチング後の表面形状測定結果  
(電解液濃度：5, 7, 8, 10%, 浴電圧：20V)

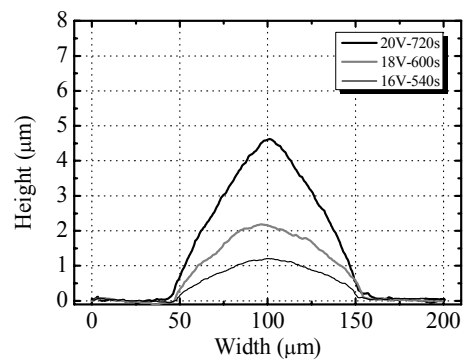


図8 化学エッチング後の表面形状測定結果  
(電解液濃度：8%, 浴電圧20, 18, 16V)

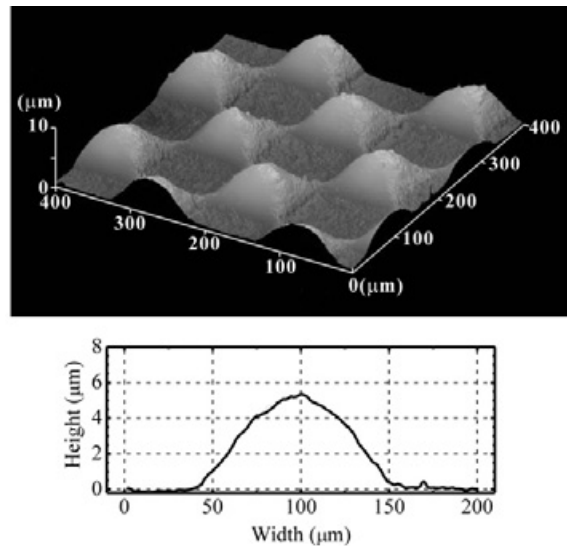


図9 格子状マスクを用いたときの加工例