

陽極酸化によるアルミニウムの装飾的表面加工におよぼす処理条件の影響

勝又 信行

Effect of Anodizing Conditions for Surface Patterning of Aluminum alloys

Nobuyuki KATSUMATA

要 約

フォトリソグラフィに陽極酸化と化学エッチングを組み合わせたアルミニウムの表面加工における陽極酸化時の浴温と合金系が加工後の形状にあたる影響について検討した。

その結果、浴温度が高くなるにつれ、酸化膜の形成速度は大きくなり、得られる形状にも影響することが明らかになった。また本技術が適用できる合金系について検討したところ、A1050とA5052の陽極酸化条件は、ほぼ同一の処理条件が適用できた。

1. 緒 言

多くの工業製品において、デザインや質感などの外観品質は、高性能化、高機能化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¹⁾。製品の外装には、軽く、加工性に優れ、各種表面処理が可能であるなどの理由からアルミニウム合金が利用されることが多い。多くの場合、外装などに使用されるアルミニウム合金の装飾性を高めるために、表面への模様付けや凹凸形状加工が行われている。表面への模様付けには、ヘアライン仕上げやスピン仕上げのように細かな研磨痕の利用や圧延やプレス、ブラスト、フォトエッチングなどによる凹凸形状加工により行われている。これらの加工により、材料の素材感を生かした表面性状が得られ、製品形状のデザインとともに外観の印象を高めることにつながる²⁾。

筆者は、アルミニウム表面への加工方法として、フォトリソグラフィによるパターンニングに陽極酸化と化学エッチングを組み合わせた表面加工技術について検討し、四角錐や円錐などをアルミニウム表面に加工できることを報告した。前報において、純アルミニウム圧延板表面への加工を試みたが、汎用的な合金への適用と処理条件としての浴温度の影響については検討していない。そこで本研究では、外装部品などに用いられることの多いA1050とA5052を用い、陽極酸化条件として硫酸濃度と浴電圧、浴温度が酸化膜の形成と化学エッチング後の表面形状にあたる影響について検討した。

2. 実験方法

試料は、市販のアルミニウム圧延板（A1050, A5052, 板厚0.5mm）を約60×40mmの大きさに切断したものを

用いた。圧延加工後の金属組織を改善するため³⁾に焼きなまし（693K-3.6ks）を行った。その後、333Kに加熱した10vol%リン酸水溶液に180s浸漬して表面を洗浄した後、純水洗浄、乾燥し、実験に供した。

この試料表面に、フォトレジスト（東京応化製OFPR-800）をスピコーターで塗布し、露光、現像（東京応化製NMD-3 2.38%, 40s）、純水による水洗（60s）、乾燥工程により、レジストパターンを作製した。水洗後の乾燥は、363Kに加熱したホットプレート上で300s行った。マスクパターンは、400 μ m/400 μ mのライン&スペース、一辺400 μ mの格子状マスクを用いた。以上の工程で作製したレジストマスクの厚さは約6 μ mであった。

レジストパターンを形成した試料に対し、裏面に二液硬化型エポキシ樹脂を塗布して絶縁した後、直流電源による定電圧法で陽極酸化を行った。陽極酸化は、陰極にアルミニウム板（純度99.7%）を用い、市販の試薬特級硫酸とイオン交換水から8, 12vol%に調製した電解液を用い、表に示す条件で行った。それぞれの電解液に対し、浴電圧を16, 18, 20Vに設定して行った。また、浴温度は、電解槽として用いる300mLのビーカーをウォーターバス中に設置し、このウォーターバスの槽温を293, 296, 299Kに設定し、制御した。

アルミニウム圧延板表面のフォトレジストは、陽極酸化中に一部で剥離する箇所もみられたが、剥離せずに残留したフォトレジストは、アセトンで溶解、除去した。

陽極酸化により表面に形成された酸化膜の除去は、市販の試薬特級リン酸とイオン交換水から調製した10vol%リン酸水溶液を用い、これを333Kに加熱し、600～900s浸漬して行った。

本技術では、酸化膜はマスク開口部の他に、マスクの下側にマスクの端部から中央部に向かうにつれて徐々に酸化膜の厚さが薄くなるように形成される。このマスクの下側に形成された酸化膜を、その断面形状から”くさび”と呼び、この長さ（くさびの長さ）は、表面粗さ計で測定した。マスク開口部とマスクの下側に形成された酸化膜の評価は図1に示した、酸化膜の形成に伴う表面隆起高さ（E）、くさび長さ（W）、エッチングのくぼみ深さ（D）を表面粗さ計で計測した。酸化膜の形成酸化膜の形成による陽極酸化後の表面隆起高さ（E）と化学エッチングした後のくぼみ深さ（D）を表面粗さ計で計測し、隆起高さ（E）とくぼみ深さ（D）の和を酸化膜厚さ（T）とした。また体積膨張率は、化学エッチング後のくぼみ深さ（D）は陽極酸化されたアルミニウムの厚さに相当すると考え、酸化膜厚さ（T）をくぼみ深さ（D）で除して求めた。酸化膜厚さ、くさび長さを陽極酸化時間で除して酸化膜形成速度、くさび形成速度を求めた。エッチング後の傾斜角は、くさび長さとかくぼみ深さから算出した。

3. 実験結果および考察

陽極酸化後と陽極酸化-化学エッチング後の圧延板を断面観察した結果を図1に示す。図1に示すように、マスク開口部には酸化膜が形成され、マスクの下側にもくさび形に酸化膜が形成されていることが確認できた。また化学エッチングを行うことで、酸化膜は除去されていることが確認できた。

図2は、浴温を296Kとし、浴電圧を変化させたときの酸化膜形成速度、くさび形成速度、化学エッチング後の傾斜角を求めた結果である。

硫酸濃度8%の場合、浴電圧16Vでは酸化膜生成速度は0.28 $\mu\text{m}/\text{min}$ 、くさび形成速度は6.66 $\mu\text{m}/\text{min}$ が得られ、浴電圧20Vになると酸化膜生成速度は0.76 $\mu\text{m}/\text{min}$ 、くさび形成速度は4.72 $\mu\text{m}/\text{min}$ になった。浴電圧を上昇させることで酸化膜形成速度が大きくなる一方でくさび形成速度は小さくなり、その結果、化学エッチング後の傾斜角は大きくなった。また硫酸濃度12%の場合、浴電圧16Vとしたときの酸化膜形成速度は0.45 $\mu\text{m}/\text{min}$ 、くさび形成速度5.57 $\mu\text{m}/\text{min}$ であり、浴電圧20Vでは酸化膜形成速度1.63 $\mu\text{m}/\text{min}$ 、くさび形成速度は5.57 $\mu\text{m}/\text{min}$ が得られた。くさび形成速度は、浴電圧18Vでは下がり、20Vでは上昇した。

図3に浴電圧20V、硫酸濃度8、12%とし、浴温を変化させたときの酸化膜形成速度、くさび形成速度、エッチング後の傾斜角を求めた結果を示す。浴温をあげることで、酸化膜形成速度、くさび形成速度は大きくなり、傾

斜角もわずかに大きくなった。また図4、図5は、酸化膜厚さ（T）に対する酸化されたアルミニウムの厚さの比を求めた結果である。この値は、体積膨張率（volume expansion factor）として、アルミニウムの酸化に伴う体積膨張率を求めるために用いられている^{4,5,6}。

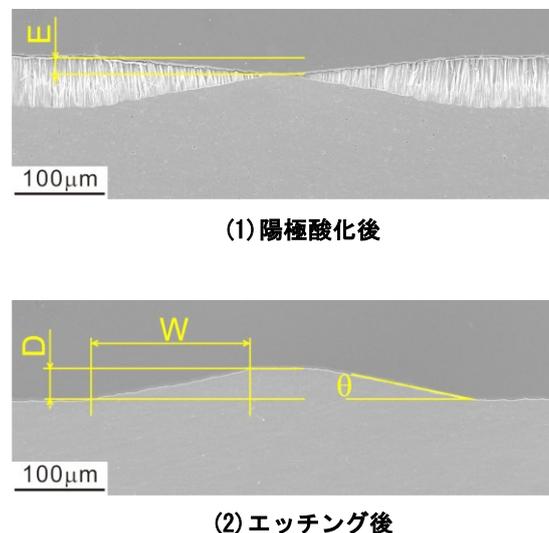


図1 陽極酸化後、エッチング後の断面観察結果

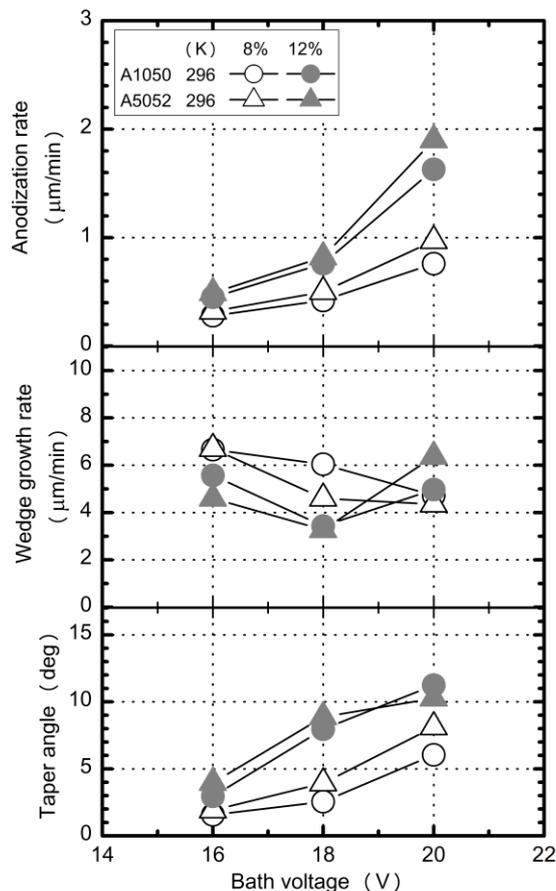


図2 浴電圧と酸化膜形成速度、

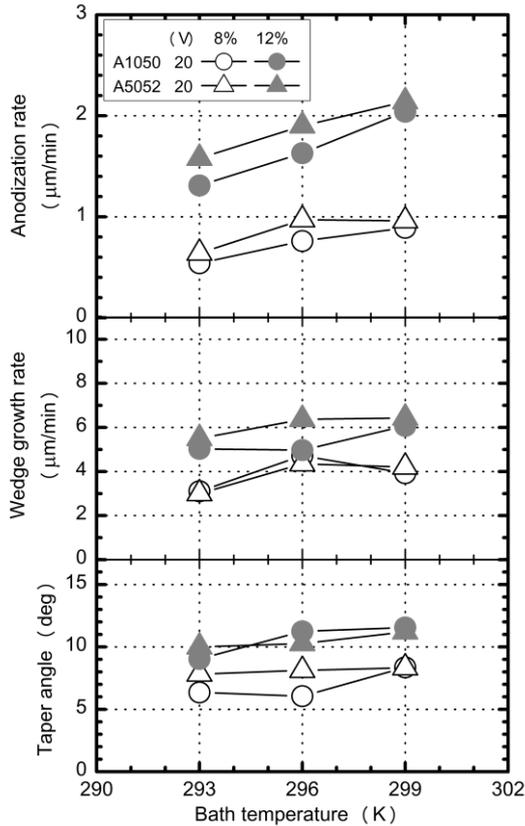


図3 浴温と酸化膜形成速度、くさび形成速度、傾斜角の関係

図4より、体積膨張率は、硫酸濃度8%では、浴電圧が増加しても大きく変化しなかったが、硫酸濃度12%では、浴電圧の上昇とともに増加した。また図5より、浴電圧を20Vとし、浴温を変化させたときの体積膨張率は、A1050とA5052で同程度であり、硫酸濃度8%では1.544~1.568、12%では1.638~1.681が得られ、硫酸濃度により体積膨張率は変化した。

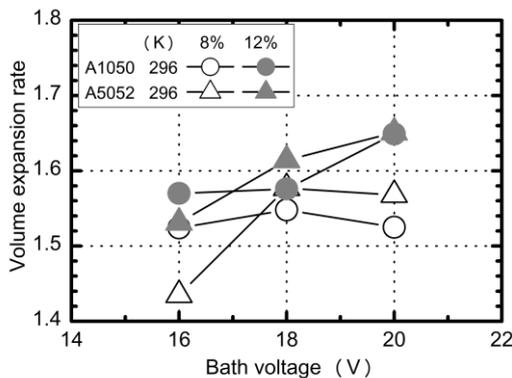


図4 浴電圧と体積膨張率の関係

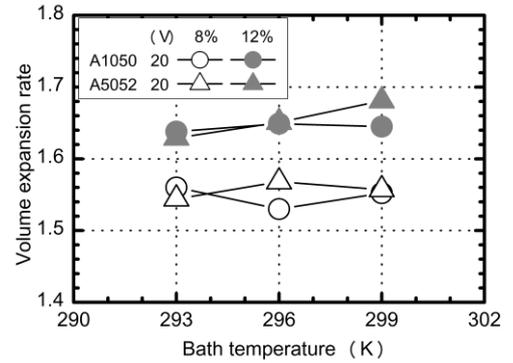
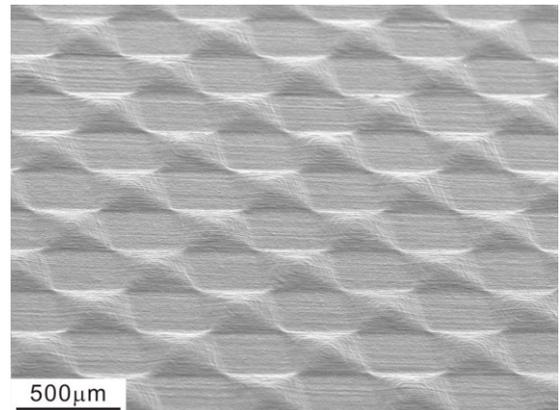
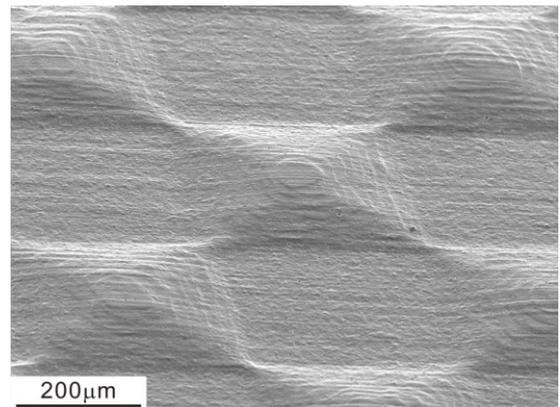


図5 浴温と体積膨張率の関係

図6にA1050を加工したときの表面観察結果を示す。このときの形状は、底辺長さ約400μm、高さ約30μmの四角錐である。加工できる形状はマスクパターンを変更することで、四角錐の他に円錐などにも対応できた。



(1) 全景



(2) 拡大観察結果

図6 陽極酸化-エッチング後の表面観察結果

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レジストパターン形成を行い、これに陽極酸化とエッチングを組み合わせた表面加工を試みた。このときの処

理条件として、電解液濃度と浴電圧、浴温の影響を検討した結果、次のことが明らかになった。(1)アルミニウム圧延板上にレジストパターンを形成し、陽極酸化することで、マスク開口部とマスク下部に酸化膜が形成された。マスク下部の酸化膜の厚さは、マスク端部から中央部に向かうにつれて薄くなり、酸化膜の断面形状はくさび形になった。

(2)マスク下部に形成されたくさび形の酸化膜の形状は、電解液濃度、浴電圧の影響を受け、変化した。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ったが、くさびの形成速度は小さくなった。また浴電圧を低下させると、板厚方向の酸化膜の形成速度は低下し、くさび形成速度は大きくなった。

(3)3.A1050とA5052の陽極酸化条件を比較したところ、いずれの合金も同様の処理条件で処理できた。

参考文献

- 1) 山口 裕：軽金属, 59, 204 (2008)
- 2) 礒山 永三, 室岡 秀一：軽金属, 40, 460(1990)
- 3) 河合 慧：Alの機能的アノード処理, p18(槇書店, 2005)
- 4) I. Vrublevsky, V. Parkoun, V. Sokol, J. Schreckenbach, G. Marx : Appl. Surf. Sci., 222, 215 (2004)
- 5) L. Arurault : Transactions of the Institute of Metal Finishing, 86, 51(2008)
- 6) F. Zhou, A. K. Mohamed Al-Zenati, A. Baron-Wiecheć , M. Curioni, S. J. Garcia-Vergara, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson : J. Electrochem. Soc., 158 , C202 (2011)