吸引工具による局部電解めっきにおける加工条件の影響

佐藤敦*, 夏 恒*

Influence of Machining Conditions on Local Electroplating with Suction Tool

Atsushi SATO, Wataru NATSU

Abstract

Electroplating is used, for example, for corrosion protection, surface hardening, and metal thin-film manufacturing. In conventional electroplating, the workpiece is immersed in the plating solution, and the whole contact surface is plated. Therefore, the mask operation and the removal of unnecessary plating film are needed for local plating in cases such as ornament plating. However, these additional processes would lead to a substantial increase in processing time and cost. In this research, an approach to realizing local electroplating by using a suction tool, with which the electrolyte is confined in the area between the tool electrode and workpiece, was carried out and the influence of machining conditions on the plating characteristics was investigated. The experimental results show that the maskless local electroplating can be performed, and the influences of the tool material, current density and the scanning speed were clarified. The plating of patterns such as characters is possible with the proposed method.

Key words: Electroplating, suction tool, maskless, film forming, plating characteristics

1 緒 論

電解めっきは、金属イオンが含まれているめっき液に工作物を浸漬して通電し、工作物の表面に金属薄膜を被覆する作業である。用途には、装飾・防食、表面硬化、金属薄膜製造等がある。工作物をめっき浴槽に浸漬する電解めっき法では、めっき液と工作物が接触する面全体がめっきされる。よって、部品の機能として、または装飾の目的として、工作物表面の一部にのみめっきが必要な場合には、マスキング処理や不要な金属薄膜の除去作業が必要である¹⁾。これらの作業等は、コストや時間を要する。さらに、めっき液は有毒・汚染物質を含んでいる場合が多く、法令によって規制されている²⁾。そのため、部分めっきでのめっき浴槽の使用は多量の汚染物質を用いることにつながり、環境に負荷を与える。

めっき浴槽を用いない付加加工について、竹内ら³⁾は電解液噴流、Kunieda ら⁴⁾は電解液ジェットを利用して工作物を陰極にし、マスクレスな付加加工を実現している。しかし、それらは腐食性を有する電解液の飛散を招き、周囲の機器や環境に悪影響を与える恐れがある。

一方、電解加工による形状創成において、加工領域以外に電解液を存在させない方法が検討されている。Yamamura ら⁵⁾は二重の円筒形状を持つ工具を用い、加圧ポンプにより極間に供給したエッチング液を吸引ポンプで回収し、ローカルウェットエッチングを実現している。また、筆者ら⁶⁾は、電解液に加圧せず、工具中心部から電解液を吸引し、極間距離検知機能を有しながら加工領域を限定できる電解液吸引工具を提案している。

そこで、本研究はマスクレスで部分めっきを実

*東京農工大学 工学府 (東京都小金井市中町2-24-16)

現するため、Endo ら⁶⁾と同様な原理を持つ電解液吸引工具(以後、吸引工具と呼称)を利用し、めっき液の飛散がなく、環境にやさしいめっき法への適用を試みた。なお、本方法の成膜特性を把握するため、電極材料、電流値、走査速度等の加工条件がめっき面に及ぼす影響を実験的に調べた。

2 吸引工具の原理と実験装置

2.1 吸引工具の原理

吸引工具の原理は、ベルヌーイの定理を用いて説明できる。Fig.1 に Endo ら⁶⁾の工具での電解液循環の概要を示す。Fig.1(a)のように、工具と工作物間の距離が大きい場合は工具外周から流入する空気の流速が遅く、電解液の流出口における圧力が大きく低下しない。そのため、工具と工作物間の距離が大きい場合は、外筒部の電解液が流出しない。一方、距離が小さくなると、流入する空気の流速が速くなり、流出口の圧力が大きく低下するため、Fig.1(b)のように外筒部の電解液を吸引して吸引穴に向かって流れるようになる。つまり、極間距離が狭くなったときのみ、電解液が電極端面に対向している工作物の部分に流れるため、めっき液と工作物の接触領域を限定できる。

Fig.1 Schematic view of electrolyte circulation

2.2 実験装置と実験方法

Yamamura ら⁵⁾と Endo ら⁶⁾の工具は、2つの円筒で電極を形成しており、1 mm 角程度の小さい領域での部分めっきの実現が困難である。そこで、本研究では電極を棒状として、アクリル部品で電極を囲うことで加工領域を小さく限定させる工具を製作している。Fig.2(a)に実験装置の概要図、Fig.2(b)に工具先端の拡大図、Fig.2(c)に工具の底

面図を示す。

この実験装置は工作物を XYZ ステージ上に固定し、吸引工具の内部で硝酸銅水溶液がめっき液として循環することで、工作物の表面に電解銅めっきを施すものである。吸引工具は、ワイヤ放電加工機で所要の形状まで加工した厚さ 1 mm の金属板を電極とし、Fig.2(a)に示すように2つのアクリル部品により電極を囲うことで製作した。この工具では、吸引ポンプをつなぐことでタンク内のめっき液を吸引し、Fig.2(b)のように工具先端部のみでめっき液が循環する。その際、めっき液が電解液の流出口から吸引され、Fig.2(c)に示す電解液が底面領域を通過して吸引口へ流入する。この底面領域には 1 mm 角の電極が存在するため、局所的なめっきが実現できる。吸引ポンプには、エアーポンプ(IWAKI 社製, APN-60-W)、加工電源にはバイポーラ電源(TAKASAGO 社製, BWS 120-2.5)を用いた。使用した硝酸銅水溶液の温度は約 22℃であり、極間距離 70 μm での質量流量を測定すると、本実験装置で極間に流れるめっき液の質量流量は約 0.24 g/s であった。極性は、工具電極を陽極、工作物を陰極とした。本研究では、パルスオフ期間中に電解生成物や気泡を除去することを目的とし、定電流モードでパルスめっきを行った。なお、めっきの場合、工作物(陰極)表面の電流密度が成膜特性に直接影響するため、パラメータとして電流値より電流密度を用いることが望ましい。しかし、本研究のめっき領域は 1 mm 角の工具(陽極)底面より多少広がり、条件によっても異なるので、陽極電流密度は求められるが、工作物表面の電流密度の算出が困難である。そこで、本研究では、設定電流値をパラメータとして用いることにする。その場合、電流値を陽極の底面積(0.01 cm²)で割った値は陽極電流密度となる。めっきでは、接触面が合金となっている場合、密着が良い⁷⁾。そのため、工作物には、めっきした銅の密着性を確保するため、真鍮(銅: 約 60 %, 亜鉛: 約 40 %)を使用した。工作物表面は、粒径 0.25 μm ダイヤモンドスラリーを用いて機械研磨で前加工した。めっき条件を Table 1 に示す。なお、本論文の全実験では、めっき中における Z 軸の制御は行っていない。

Fig.2 Experimental setup for local electroplating

Table 1 Experimental conditions for plating

Plating solution	22 wt% Cu(NO ₃) ₂ aq
Workpiece material	Brass
Tool material	Brass, Titanium
Gap width [μ m]	70
Power supply	Pulsed constant current
Pulse period [ms]	50
Pulse width [ms]	5

2.3 めっき膜の評価方法

めっき膜の品質要素には、密着性、膜厚、欠陥、洗浄・乾燥後におけるしみの有無がある⁸⁾。本研究では、めっき膜厚と均一性は厚さと表面粗さ、欠陥はめっき膜の外観観察から評価する。厚さは、めっき膜を輪郭形状測定器 (Mitutoyo 社製 CV-3100S4) により、X, Y 方向の輪郭形状をそれぞれ 0.1 mm 間隔で 5 回測定し、求めた厚さを平均した。表面粗さは、評価領域内の算術平均粗さの平均値とした。表面粗さの評価領域は、成膜領域を中心とした 1 mm×1 mm 内である。

3 電極材料が電極消耗特性へ及ぼす影響

従来の電解銅めっきでは、めっき液への金属イオンの補給を目的とし、純度の高い電気銅等を可溶性陽極として使用するのが一般的である⁹⁾。一方、陽極の走査による部分めっきの場合、陽極消耗による極間距離の変化がめっき特性に影響を及ぼす恐れがある。よって、本研究ではまず、消耗しにくい材料にチタン(純チタン)、消耗しやすい材料に真鍮(銅:60%, 亜鉛:40%)を電極材料として用い、電極消耗特性を調べる。チタンは、表面に金属の溶出を妨げる密着性の酸化皮膜(不動態皮膜)を生成し、特に電解加工しにくい材料として知られている¹⁰⁾。チタン電極は電極消耗が少ないと考えられるが、パルス電源において陽極溶出は依然として生じる。一方、真鍮は被削性に優れ、電極を製作しやすい特徴を有する。

3.1 電極長さ消耗率の算出方法

両電極材料の消耗特性を比較するため、工具を走査せずにめっきを行い、(1)式によって電極長さ消耗率 w_l を算出し、比較することとした。

$$w_l [\%] = \frac{l_e}{l_f} \times 100 \quad (1)$$

ただし、 l_e は電極消耗長さ、 l_f はめっき膜の厚さである。電極消耗長さは、めっき前後で電極底面の X, Y 方向における輪郭形状を 0.1 mm 間隔で各 5 回測定し、算出した Z 軸方向の差である。

3.2 電極消耗特性の比較

Fig.3 に両電極材料でのめっき膜の厚さと電極消耗長さ、Fig.4 に電極長さ消耗率を示す。電流値は 50 mA、通電時間は 30 sec である。エラーバーは、3 回の実験の最大値と最小値である。

Fig.3 Effect of electrode material on l_f and l_e Fig.4 Effect of electrode material on w_l

Fig.3 より, 両電極材料ともめっき膜の厚さに大きな違いはないが, 真鍮の電極消耗長はチタンの約2倍である. つまり, Fig.4 のように真鍮の電極長さ消耗率は, チタンの約2倍となる.

4 両電極材料の成膜特性

通常, めっき膜の厚さは, 電流密度と時間に比例する⁷⁾. そのため, 成膜速度の向上には電流値増大が有効であるが, 電流密度の過大は, 膜表面における欠陥の発生原因となる. 本章では, 両電極材料の電流値と膜厚の関係を調べ, 成膜特性を比較した結果について述べる.

4.1 電流値と膜厚の関係

両電極材料における電流値と厚さの関係を Fig.5, 電流値と表面粗さの関係を Fig.6 に示す. 通電時間は 10 sec であり, エラーバーは 3 回の実験の最大値と最小値である.

Fig.5 より, 両電極材料とも電流値の増加に伴って厚さが厚くなるのがわかる. また, 200 mA 以上では真鍮電極における厚さがチタンの 2~4 倍程度になるが, 50 mA 以下では両方の電極とも厚さが同程度かつ再現性が良好である. さらに,

両電極材料とも厚さが同程度である 100 mA 以下で Fig.6 をもとに表面粗さを比較すると, チタン電極の方が真鍮電極よりも表面が粗い. よって, 真鍮電極の方がチタン電極より膜厚の均一性に優れることがわかる.

Fig.5 Relation between thickness and current value

Fig.6 Relation between Ra and current value

実用化のため, めっき特性について電流効率で考察すべであるが, めっき皮膜の膜厚は, 陰極表面の電流密度, 水素の発生, 電解液の流量と温度上昇のさまざまな影響を受け, また, 本研究の銅めっきの原子価も断定できないため, 現段階での考察が困難である.

4.2 電極材料が膜厚の均一性に及ぼす影響

50 mA, 100 mA, 200 mA において, めっき液の流れ方向のめっき膜厚の均一性を両電極材料で比較した結果を Fig.7 に示す.

Fig.7(a)と(b)を比較すると, 50 mA ではめっき液の流れ方向における膜厚の変動が比較的小さいが, 100 mA 以上になると変動が大きくなるのがわかる. また, 50 mA, 100 mA における膜厚に着目すると, チタン電極では特にめっき膜の両端部で厚さが増加した. これらの原因の詳細についてさ

らなる実験と分析は必要となるが、チタン表面を覆う不動態膜の影響により極間抵抗が真鍮よりも大きくなり、電極角部で電界集中が生じるためであると考えられる。実際、めっき中の電圧値を観測すると、電流値により異なるが真鍮電極で1~2 V程度、チタンで20~40 V程度であり、チタンの方がはるかに極間抵抗が大きかった。

(a) Film shape by using a brass electrode

(b) Film shape by using a titanium electrode

Fig.7 Comparison between film shapes with different electrode material in X direction

一方、本吸引工具は、めっき液の流れが軸対称でないため、液の流れ方向がめっき膜形状に影響する可能性がある。そこで、めっき液の流れ方向と垂直な方向においてもめっき膜厚の均一性を両電極材料で比較した。比較結果を Fig.8 に示す。

Fig.8 より、めっき液の流れ方向と垂直な方向においても流れ方向と同様の傾向が見られることがわかる。よって、液の流れ方向がめっき膜形状に与える影響は小さいと考えられる。

4.3 めっき膜外観の観察結果

本節では、両電極とも厚さのばらつきが少なく、

(a) Film shape by using a brass electrode

(b) Film shape by using a titanium electrode

Fig.8 Comparison between film shapes with different electrode material in Y direction

表面粗さに比較的優れる 50 mA でめっき膜外観を比較した。Fig.9 に比較結果を示す。

Fig.9(a)を見ると、めっき膜表面に黒い斑点が見られるが、前述のように真鍮を用いた 50 mA のめっき膜は比較的均一性が良好である。これは、焦げの特徴である粗いめっきと一致しないことから、黒い斑点はめっき液による腐食であると考えられる。よって、真鍮電極の場合ではピットや焦げといった欠陥がなく、良好なめっき表面を得られていることがわかる。しかし、Fig.9(b)のチタン電極では、電極底面の直下領域全体にはめっきできておらず、焦げと呼ばれる欠陥が観察される。電極底面の直下領域全体にめっきできていない原因には、めっき中の高い電圧値により大量に発生した水素がめっきの妨げとなったことが考えられる。また、焦げの原因には、発熱によるめっき液温度の上昇や高い陰極電流密度による水素放電が考えられる¹¹⁾。このように、めっき膜外観においても真鍮電極はチタン電極よりも優れている。

Fig.9 Comparison of film appearance on 50 mA

Fig.11 Method of film evaluation

Fig.10 Film appearance under 100 mA and 200 mA
by using a brass electrode

Fig.10に真鍮電極での電流値 100 mA と 200 mA におけるめっき膜外観を示す。Fig.10のように、真鍮電極における 100 mA でピット、200 mA で焦げが生じる。これらの欠陥が生じる原因には、主に陰極電流密度の過大によって陰極で発生した水素や水素放電が考えられる¹¹⁾。真鍮電極を用いた 50 mA で、電流が流れた面積をめっき膜 X、Y 方向におけるめっき膜の幅の積とすると、電流が流れた面積は約 1.32 mm^2 であった。このときの陰極電流密度は約 38 mA/mm^2 であり、従来の酸性銅めっきの標準値の約 100 倍～130 倍に相当する¹²⁾。

5 走査加工における成膜特性の比較

本研究で提案する吸引工具を走査すれば、複雑な模様のめっき膜を形成できる。本章では、工具を走査し、前章と同様に両電極材料で成膜特性を比較した結果について報告する。本章における全ての実験は工具を 1 回走査させて実施したものであり、めっき膜の重ね合わせはしていない。

5.1 走査加工面の評価方法

走査加工面における膜厚さを評価するため、工具を X 方向に 3 mm 走査し、Fig.11 に示す評価領域内を評価した。点線部を輪郭形状測定器で測定し、めっき膜中心 2 mm の範囲を評価した。

5.2 走査速度と膜厚の関係

文字などのパターン膜を速く形成する場合、適切な電流値で工具を速く走査する必要がある。そこで、両電極材料における走査速度と膜厚の関係を調べた。走査速度と厚さの関係を Fig.12、走査速度と表面粗さの関係を Fig.13 に示す。電流値は、厚さの再現性が良好かつ真鍮電極でめっき膜の外観に優れる 50 mA である。エラーバーは 3 回の実験の最大値と最小値である。

Fig.12 を見ると、両電極とも同程度の厚さであり、厚さと走査速度が反比例の関係にあった。さらに Fig.13 より、真鍮電極での表面粗さは走査速度に関わらずチタン電極より優れる。そして、チタン電極では走査速度が遅くなるにつれて表面が

Fig.12 Relation between thickness and scan rate

Fig.13 Relation between Ra and scan rate

粗くなる一方、真鍮では本実験条件の範囲においては、 R_a が $0.1\sim0.2\ \mu\text{m}$ となっており、良好な表面粗さを維持している。

5.3 走査が膜厚の均一性に及ぼす影響

走査速度 $0.05\ \text{mm/s}$ と $0.4\ \text{mm/s}$ において、めっき膜の均一性を両電極材料で比較した。Fig.14 に走査方向、走査方向と垂直な方向の膜形状を示す。

Fig.14 Film shape under different tool material and scan rate

Fig.14(a)より、走査方向の評価領域内では、走査速度によらず両電極材料とも厚さの変動幅が $1\ \mu\text{m}$ 以内であり、膜厚の均一性に違いはあまり見られない。しかし、Fig.14(b)を見ると、走査方向と垂直な方向では、走査しない場合と同様、チタン電極でめっき膜両端部における厚さの上昇が見られた。また、チタン電極を用いた $0.05\ \text{mm/s}$ ではめっき膜中央から両端部にかけての厚さの変動幅が最大で $10\ \mu\text{m}$ 程度、真鍮電極では $1\ \mu\text{m}$ 以内であり、電極材料による均一性への影響が大きい。このように、真鍮電極では走査速度によらず均一にめっき膜が形成される一方、チタン電極では比較的遅い走査速度でめっき膜両端部における厚さの上昇が著しい。Fig.14(b) に示す Y 方向の膜形

状では、チタン電極を用いた走査速度 $0.05\ \text{mm/s}$ でめっき膜の厚さ上昇が左端に傾いている。この傾きは、実験でたびたび見られるものであり、傾きの方向がいつも同じというわけではない。そのため、膜形状の傾きは電解液の流れ状態が実験ごとにばらつくことで生じているものと考えられる。

5.4 走査速度がめっき膜外観に与える影響

Fig.15 のように、チタン電極を用いた $0.05\ \text{mm/s}$ でめっき膜外観に焦げが見られた。しかし、比較的走査速度の速い $0.4\ \text{mm/s}$ では、焦げやピットなどの欠陥は見られなかった。一方、真鍮電極では走査速度によらずめっき膜に電流密度の過大による欠陥を生じなかった。

Fig.15 Appearance at $0.05\ \text{mm/s}$ with titanium electrode

5.5 パターン膜の形成

吸引工具を用いることでめっき領域を限定できるが、実際にパターン膜の形成に適用できるかを検証する必要がある。そこで、めっき膜の品質が良好な真鍮電極を用い、走査速度 $0.4\ \text{mm/s}$ 、電流値 $50\ \text{mA}$ でパターン膜の形成を試みた。Fig.16 に形成したパターン膜の外観を示す。めっき膜の厚さは、約 $0.4\ \mu\text{m}$ である。

Fig.16 Pattern shaped by tool scanning

写真のように、めっき液による腐食が見られるが、文字が明確に認識できる。よって、工具を走査させることで文字などのパターン膜の形成が可能である。

6 走査回数が成膜特性に及ぼす影響

近年、新製品開発の試作品を迅速かつ安価に製造する機器として 3D プリンタが注目されている^{13,14)}。Kunieda ら⁴⁾は、電解ジェット加工において除去と逆の極性とし、部分的な付着加工ならびに積層造形を実現している。本研究はめっき領域を限定させるものであり、同様にめっき膜を積層させて積層造形できることが考えられる。しかし、工作物表面の状態とめっき膜表面の状態が異なるため、積層加工では成膜特性が異なる可能性があるため、走査回数が成膜特性に及ぼす影響を調べた。

6.1 走査回数と膜厚の関係

通電時間を 1 min とし、走査速度と走査回数を変化させて実験を行った。Fig.17 に走査回数と膜厚の関係を示す。電極は真鍮電極、電流値は 50 mA である。走査回数 1 回は X+方向に 1 回走査、走査回数 2 回では走査速度を 2 倍にして 1 往復、走査回数 3 回では走査速度を 3 倍にして 1 往復半走査している。エラーバーは 3 回の実験の最大値と最小値である。

Fig.17 より、めっき膜を積層させても厚さと表面粗さにあまり影響しないことがわかる。なお、積層させた場合の問題点として層ごとの密着性があると考えられるが、本研究では密着性の測定と評価を行っていない。

Fig.17 Relation between scanning times and film thickness

6.2 積層がめっき膜外観へ与える影響

積層がめっき膜外観へ与える影響を調べるため、1 回走査と 3 回走査でのめっき膜外観を比較した。それぞれのめっき膜外観を Fig.18 に示す。いくつ

かの黒斑が図中のめっき膜表面に見られる。また、一回走査では三回走査した場合よりもめっき表面に比較的多くの黒斑が見られる。電解銅めっきでは、陰極電流密度の過大によって表面が暗赤色のめっきになり、ピットやざらつきが発生する¹¹⁾。そのため、黒斑が陰極電流密度の過大によるものであれば、双方の表面粗さに大きな違いが生じるはずである。しかし、前節 6.1 の Fig.17 を見ると表面粗さに大きな違いは見られない。よって、Fig.18 における黒斑は陰極電流密度の過大による欠陥ではなく、めっき液による腐食であると考えられる。

Fig.18 より、積層させても膜表面に欠陥が生じないことがわかる。よって、本研究の実験範囲では、走査回数が成膜特性に影響しないことが明らかとなった。

(a) Appearance of one time scanning

(b) Appearance of three-time scanning

Fig.18 Effect of lamination on film appearance

7 結 論

吸引工具による領域限定電解めっきの提案と検証を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) チタン電極の電極長さ消耗率は、真鍮電極の約半分となる。
- (2) 真鍮電極を用いた 50 mA のめっきでは、ピットや焦げがめっき膜表面に発生しない。
- (3) チタン電極では、走査速度が遅くなるにつれて、めっき膜表面が粗くなる。
- (4) 真鍮電極を用いた 50 mA の走査加工では、め

つき膜表面の Ra が 0.1~0.2 μm となる.

- (5) 総通電時間が同じであれば, 積層が膜厚に与える影響は小さい.

謝 辞

本研究の一部は JSPS 科研費 25630021 の助成によって行った.

参考文献

- 1) 岡田一誠, 下田浩平, 宮崎健史: 金属ナノインキを用いた微細配線形成技術, SEI テクニカルレビュー, No.168 (2006) pp.90-92.
- 2) 山名式雄: めっき作業入門(増補版), 理工学社, (2003) pp.204-205.
- 3) 竹内宏充, 恒川好樹, 奥宮正洋, 河合豊: 電解液噴流によるノンマスキング部分めっき, 日本金属学会誌, No.62, No.4 (1998) pp.377-382.
- 4) M. Kunieda, R. Katoh, Y. Mori: Rapid Prototyping by Selective Electro Deposition Using Electrolyte Jet, CIRP Annals, Vol.47, No.1 (1998) pp.161-164.
- 5) K. Yamamura: Fabrication of Ultra Precision Optics by Numerically Controlled Local Wet Etching, Annals of the CIRP, Vol.56, No.1 (2007) pp.541-544.
- 6) K. Endo, W. Natsu: Proposal and Verification of Electrolyte Suction Tool with Function of Gap-width Detection, International Journal of Electrical Machining, No.19 (2014) pp.34-39.
- 7) 丸山清: めっき実務読本, 日刊工業新聞社, (1983) pp.9-14, pp.22-23.
- 8) 岡村康弘: 設計現場で役立つめっきの基礎とノウハウ, 日刊工業新聞社, (2009) p.37.
- 9) 藤野武彦, 稲垣春雄: めっき実用便覧, 工学図書株式会社, (1978) pp.14-15.
- 10) C. W. Skaggs, and J. R. Jones: Unsupported Single - Crystal Films of Germanium, J. Appl. Phys., Vol.35 (1964) p.3013.
- 11) 日本めっき技術研究会: 現場技術者のための実用めっき (I), 槇書店, (1978) pp.89-97.
- 12) 丸山清: 初級めっき, 日刊工業新聞社, (1995) pp.46-47.
- 13) 中川威雄, 丸谷洋二: 積層造形システム—三次元コピー技術の新展開, 工業調査会, (1996) pp.1-3.
- 14) 水野操, 平本知樹, 神田沙織, 野村毅: はじめての 3D プリンタ, 技術評論社, (2013) p.16.

(2015 年 3 月 7 日受付)