# 電気化学的加工法の基礎的研究開発(第1報)

# 一 局所電解析出による簡易的小規模付加加工 一

西川 尚宏<sup>\*1</sup>, 佐藤 新之介<sup>\*1</sup>, 佐藤 佳則<sup>\*1</sup>, 萩原 義裕<sup>\*1</sup>, 加藤 大雅<sup>\*1</sup>, 吉原 信人<sup>\*1</sup>, 井山 俊郎<sup>\*1</sup>, 水野 雅裕<sup>\*1</sup>, 三舩 英伸<sup>\*1</sup>

Basic Development of Electrochemical Machining (Part 1)

- Facile Small Additive Machining with Local Electroplating -

# Naohiro NISHIKAWA, Shinnosuke SATO, Yoshinori SATO, Yoshihiro HAGIHARA, Hiromasa KATO, Nobuhito YOSHIHARA, Toshirou IYAMA, Masahiro MIZUNO and Hidenobu MIFUNE

Abstract – In this paper, the electrochemical machining method is developed to conduct the facile equipment for low cost and small scale manufacturing. This method applies plating and correct mechanical control to micro fabrication. And, it can be additive micro machining in one process. Long and thin probe electrode (anode) brings the localization of deposit in workpiece (cathode). And, the probe electrode scanning with electric current supplying is enabled to generate the arbitrary pattern of deposition. Moreover, it is verified that the deposition growth is proportional to electric quantity. In addition, because of ion migration, the copper (foreign metal as bath metal ion) deposition is generated without nickel deposition in cathode workpiece with using copper probe electrode (anode) in electrolytic Ni bath.

Key words : facile small equipment, electroplating, machine accurate control, additive machining, local deposition, ion migration, electro chemical machining, metal mold and die, foreign metal deposition

#### 1. 緒 言

昨今,電装品の高機能・高精度化に伴い,これら を構成する部品寸法はより小さく複雑になりつつ ある.現在,小型部品を生産するための金型の製作 は切削・研削加工などの機械加工により作られるが, 金型の複雑化・小型化により増加する加工工程,よ り厳しく要求される加工精度により,従来の除去加 工では限界に近づきつつある.一方,従来からある 半導体加工などで利用される微細加工法<sup>1)</sup>は大規 模な設備と多額のコストを必要としていた.

本研究では従来と異なる加工原理により将来的 な微細化加工への対応を検討する.本報では簡易・ 安価・小規模サイズの加工を実現する方法として, 機械的高精度位置制御により陽極プローブ電極を 操作し,局部的電解析出(電気メッキ)により工 作物上に局部的かつ微小な付加加工を施し,微小 3 三次元構造物を任意に創生することを目的とし ている.これによりマイクロ金型以外では、従来 困難であった微小な金属立体物造形や、電子回路 の補修・改造などへ応用できると考えられる.

従来、メッキを用いて局所的な付着を行う手法 の方法として陽極に電解液で濡らした刷毛等をつ け陰極プレートに刷毛があたった部位のみにメッ キを行う筆メッキ (ブラシメッキ)<sup>2)</sup>が知られてい るが、本研究手法では刷毛等を介さずに非接触に て加工を実施する.先行研究としてこれまで局所 的な電解反応を用いた手法による微細加工法が提 案され試みられている<sup>1),3),4),5)</sup>. 走査型トンネル顕 微鏡のプローブを陽極として電解液中で極微細メ ッキ付着加工を施すもの<sup>1),4)</sup>や陽極ノズルより電 解液ジェットを吐出しその液接触部での局所メッ キ 5があるが、本研究では安価な機材により、か つプローブ電極のみを用いる単純なプロセスでの 開発を目標としている.また当面、マイクロ金型 創成を目標に mm サイズ付近での加工を目指し基 礎的なシステム構築ならびに電気特性・析出物特性 の検証を実施している. この過程で, 陽極プローブ 電極に電解液中の金属イオンと異なる金属を使用

<sup>\*1</sup> 岩手大学工学部 (〒020-8550 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号) Faculty of Engineering, Iwate University

し、この陽極材料である異種金属を陰極へ析出でき るということを新たに確認したことを報告する.

# 2. 電気化学的加工法の加工原理

本研究では電解析出(電気メッキ)の原理<sup>の</sup>を応 用した加工法を提案する.電解析出とは電解液に直 流電源の陰極に接続した工作物を浸し,電気を流す ことで陰極表面において電解液中の金属イオンを還 元させ,金属薄膜の生成をする手法である.陰極に おける析出反応はニッケル電解液を用いた場合,(1) 式のようになる.

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$$
 (1)

このとき、ファラデーの法則<sup>n</sup>より析出する金 属量は工作物に供給される電子の量(電流)に比 例して決まるが、供給する電流値が大きいと液中 イオンの拡散が不十分で析出不良となり、一方、小 さいと析出量が減少し、加工に要する時間が増え てしまうため、適切な電流値を設定して析出をさ せる必要がある.これにおいては各電解液に電流 密度(A/dm<sup>2</sup>: dm<sup>2</sup>=10<sup>4</sup>mm<sup>2</sup>)という形で適切な範囲 が定められているため(ニッケル普通浴(塩化アンモ ン浴)使用で0.5~1.0A/dm<sup>2</sup>)<sup>8</sup>、本研究ではこれを参 考に陽極電極の表面積から電流値を定めている.

図1に局所電解析出の原理を示す. 陽極に細長い プローブ電極を使用し,この陽極電極先端と工作物 (陰極)間をメッキ液で満たし,両者を接近させて電 流を流すとプローブ電極先端とそれに相対する工 作物近傍に電流が集中し,その箇所に局所的に電解 析出が形成される.また,陽極電極を3軸位置制御 することで,3次元の任意な付加加工ができると考 えられる.また,陽極電極径をより細く,3軸位置 制御分解能をより大きくすることで,より微細で高 精度な加工が可能になると推測される.



図1 局所電気化学的加工法の原理



図2に本研究で局所電解析出加工に用いる加工装置 を示す.精密送りネジおよびステッピングモータによ り構成される各3軸(X軸,Y軸,Z軸)のスライド テーブルを微小移動させることでプローブ電極の位置 を制御している.位置制御の分解能は送りねじピッチ (0.5mm)とモータのステップ角(0.72°)より決定 できる.本実験では各軸スライドテーブルの分解能は 1µm となっている.

図3に実験装置の全体の模式図を示す.析出によ り浴抵抗が変化しても一定電流を出力させるため, 工作物への電流供給は定電流電源を使用する.これ は,短絡事故による測定器故障を防ぐ意味合いも含 む.本研究では微細な加工を行うため,供給する電 流値や電圧値も微小になる.電極間に流れる電流を 無抵抗電流計(HM-104,北斗電工(株))で測定し, 電圧を正確に測定するために高インピーダンスの エレクトロメータ(HE-106,北斗電工(株))を使用 する.また,電流計と電圧計からの出力信号を,ア イソレーションアンプ<sup>9</sup>(AL1101,(株)NEC 三栄) を使用し,ノイズを除去しつつ増幅し,AD変換し て PC に取り込むことで電流・電圧を測定する.

#### 4. プローブ電極による局所メッキ

### 4・1 メッキ生成実験

初めに,前述3で述べた実験装置を使用し,局所



表1 実験条件

	電極間距離[μm]	電流値[mA] (電流密度[A/dm²])	加工時間[s]	プローブ電極 走査速度[μm/s]	往復回数	電解液
実験1	100	1 (12.7)	60			ニッケル普通浴
実験 2	100	0.05 (0.637)	60			ニッケル普通浴
実験 3	100	0.05 (0.637)		50	10	ニッケル普通浴
実験 4	100	0.05 (0.637)		50, 100, 500	5, 10, 15	ニッケル普通浴
実験 5	100	0.05(0.637), 0.10(1.27), 0.15(1.91)		50, 100, 500	5	ニッケル普通浴

的な析出物生成が可能であるか検証を行った. 陽極 には先端径 o 1mm (断面積 S=0.785mm<sup>2</sup>=7.85× 10<sup>5</sup>dm<sup>2</sup>)の銅プローブ電極を用いた. 陰極工作物 には、研削・研磨で滑らかに表面処理した銅プレー ト (25×25×10mm) を使用した. 電解槽には o 20mmの円形状のテフロンを使用し,使用時の液深 さは3mmとしている.また,各実験での電流値(電 流密度:供給電流/プローブ電極先端断面積)など 実験条件を表1に示す. 電解液はいずれもニッケル 普通浴 (NiSO4:150g/l, NH4Cl:15g/l, H3BO3:15g/l) 8)を使用している.実験は両電極を非常に近接させ るため、電極間の距離や接触位置を正確に知る必要 がある.まず電解液注入前の空気中にて接触点の測 定をする. 電極間に一定電圧をかけ、ステッピング モータを Z 軸降下方向へ1 ステップ (1µm) 回転さ せて電極を接近させ、電極間の電圧を測定する.電 極が接触していなければ電圧には変化はなく,接触 していれば電極間に電流が流れて電圧が降下する. 閾値電圧を設け、電圧がこれを下回ったところで接 近を停止し,この陽極電極の位置を接触点(零点)



とし、実験条件の電極間距離まで上昇させる. 実験1:プローブ雷極を走査せずに、局所的析出が 得られるか検証した.実験条件は表1実験1に示す. 図 4(a)に実験で得られた析出の様子を示す.プロー ブ電極直下に局所的な析出が確認できたが析出の 境界がぼやけて広がっている.実験の際に電解液に 3mm ほど浸かっているプローブ電極の側面からも 電流が流れ,被加工物上の電流分布が広がったこと が原因と考えられる. また, 図 4(a')にこの析出の 立体形状を触針式粗さ計(サーフコム 1400A, 東京 精密) で測定した結果を示す. 析出は山状の析出が 多数生成され不均一であった.実験での電流密度が 適切とされる値を超える12.7A/dm<sup>2</sup>であることが不 安定な析出の原因として考えられる.また、本研究 では電解析出による立体的な加工を目標とするた め, 析出高さが重要であり, 析出物を析出最大高さ Rz(2D 測定では面測定範囲内最高部位と最低部位 の差であり、後述の断面測定では測定長さ内の最高 部位と最低部位の差である)で評価することとする. 実験1における Rz を測定すると2.0µm となった.

#### 4・2 絶縁チューブによる析出範囲の局所化

被加工物上の電流分布をプローブ電極直下外に 広がるのを防ぐために、プローブ電極先端に図5 に示すように絶縁チューブを取り付けた.これに よりプローブ電極側面から電流が流れるのを防ぐ ことができると考える.実験1と同じ条件で実験 を行った結果、図4(b)のような析出が得られた. 図4(a)の絶縁無しのときと比較すると析出径が小 さく、図4(b')と図4(a')の立体形状図を比較する と、絶縁チューブによる効果は明白であり、この 方法は有効であった.よって、以後の実験は絶縁 チューブをつけ実施した.ところで、図6に絶縁





チューブを付けて析出を行った際の電流・電圧変 化を示す.通電開始後しばらくして電圧降下が起 こり,約30秒で電流が一瞬オーバーシュートし, その後電圧がほぼ0になっている.これは短絡の ような急激な電圧降下に追従して定電流制御が行 われてためである.また,図4(b')を見るに,析出 範囲内において不均一な剣山状に析出が成長して いるのが確認できる.これらの針の1つまたは複数 に電流が集中し,急激に極めて細く針状に析出物が 成長し陽極と接触し短絡したものと推測される.こ のような極細針状析出物の面粗さRzは,測定時に おいて粗さ計触針で破断し粗さとして関知されず 小さな値を示したと考えられる.なお,前項の絶縁 チューブなしの場合,その表面性状4(a')も似通っ ており,同様に電流計測時に電圧降下が見られた.

# 4・3 供給電流値の検討

実験2:実験1では一般的に適切とされる電流密度 値を上回る条件での実験となっていた.実験2では 電流値を0.05mA(電流密度:0.637A/dm<sup>2</sup>)とし,適 切な電流密度範囲内での析出実験を行った.実験条 件は表1実験2に記す.図7(a)に実験で生成した点 状析出を示す.また,図8にこの点状析出物の立体 形状を測定した際の等高線図を示す.図4と比較す ると,不規則な凹凸はできず,析出中心ほど高い釣





鐘状となった. 析出最大高さ Rz は電流値 1mA の ときより電流値 0.05mA の方が大きく, 滑らかな析 出が得られることがわかった. 析出時の電圧におい ては前項実験 1 のような降下は見られず, 均一な析 出成長であった. このように安定して析出成長が続 けられたため前項より電流が低いにもかかわらず 最大高さが大きくなったと考えられる.

#### 4・4 プローブ電極の走査による析出の検証

実験 3:ここでは、プローブ電極を水平方向に往 復走査させ、電解析出実験を行った.なお、プロ ーブ電極の走査距離は8mmとし、その他実験条件 は表1実験3に示す.図7(b)に実験3により生成 した線状析出物を示す.また、図9に粗さ計を用 いて測定したこの断面形状を示す.点状析出と同 じく中央ほど高い釣鐘状に形成された.また、析 出最大高さRzは2.0µmとなった.積層による加 工の際、析出物は矩形状に成長するのが望ましい が、本実験では釣鐘状になっている.電極間の電 流密度分布の偏りが原因であり、矩形状の析出を するためには陽極電極形状の変更による電流密度 分の操作や、数本の線状析出をずらして重ね合わ せて形状を整える制御等が必要と考えられる.

#### 4.5 走査析出特性の検証

### 4・5・1 走査回数による析出比較

実験 4:本研究ではメッキ生成による立体構造物 の作成を目指している.その際,析出高さと電極 間に流す電気量の関係を知ることが重要である. よって,ここでは先の線状析出実験における走査 速度と往復回数を変化させて同様の実験を行い, 電極間を流れる総電気量を変化させることで,メ ッキの総析出量を増減させ,析出最大高さ Rz を 測定した.プローブ電極走査距離は 8mm とし,他 の実験条件は表1実験4に示す.図10に各走査回 数での Rz を示す.往復数が多いほど,また走査 速度が遅いほど Rz が大きくなることを確認した.



# 4・5・2 電流値・総電気量による析出比較

実験5:次にプローブ電極の往復回数を5回とし, 電流値による析出最大高さRzの変化について検証した. 走査距離は8mmとし,実験条件は表1実験5に 示す.図11に実験5で得られたRzを示す.電流値 が大きいほど,また,実験4と同様に走査速度が遅い ほど析出がより高く形成されているのがわかる.

また,図12に実験4および実験5の結果を,実験 中に流れた総電気量で比較したものを示す.加工前 (電気量0)の析出最大高さRzが0でないのはもとの 表面粗さに起因するものである.図から電気量とRz が概ね比例していることがわかる.また,ファラデー の法則<sup>n</sup>からも,金属の析出量は流れた電気量と比例 することから,析出量とRzが比例すると考えられる. これは析出物の形状が高さ方向に成長していること を示している.この結果から,析出範囲を広げずに析 出を積層させることができる,すなわち本研究で目指 す立体的な加工が可能であると考えられる.

# 4・6 電子顕微鏡による析出物表面の評価

図13に前述の電子顕微鏡を使用し,実験2の点 状析出物および実験3の線状析出物の表面写真を





5000 倍で撮影したものを示す. 図中(a)が点状析出 物で図中(b)が線状析出物である. プローブ電極を 走査させた実験 3 の析出物表面のほうが緻密な構 造をしている. これはプローブ電極を走査させるこ とで電流が継続して集中することによる析出物粒 子の成長を妨げたため微細化したと考えられる.

#### 4.7 析出物の元素分析(異種金属析出確認)

本研究の実験においてはニッケルの電解析出を得 る目的でニッケルメッキ浴を使用したが,付着物の色 がニッケル特有の銀色でなく褐色を呈していた. そこ で, 走査電子顕微鏡 (HITACHI, S-2300) を用いて析 出物の元素分析を行った.図14に実験2で得られた 析出物 (図 7(a)) の元素スペクトル図を示す. 図 14 から示されるように銅のみが検出され,ニッケルは検 出されなかった. これにより, 電解液含有金属(ニッ ケル) ではなく, 異種金属である陽極電極の銅が代わ りに析出していることを確認した.また、上述実験に おける析出物すべてについても褐色を呈しており,同 様に銅であったと考えられる.この理由として、図 15 に示すモデルのようなイオンマイグレーションが 起こったためであると考えられる. イオンマイグレー ションとは一般的に、湿潤状態の電子回路上において 金属の端子間に電圧を印加した際に陽極側で金属が イオン化し、クーロン力によってイオン化した金属が 陰極側へ移動し, 陰極側で電子を受け取り再び金属と して析出し、架橋のように成長する現象である<sup>10</sup>.こ れと同様に、本研究においては、液中で陽極-陰極が 極めて近いため、次式(2)で示すように陽極で溶出し た銅イオンが泳動し、次式(3)のように陰極に析出し たと考えられる. なお、ニッケルと銅は価数が同じな





ので析出量自体はそれぞれ同等であると考えられる.

陽極	(溶出)	: Cu	$\rightarrow$	Cu <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	(2)
陰極	(析出)	: Cu <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	$\rightarrow$	Cu	(3)

一方,通常の電気メッキでは,陽極から溶出した 金属イオンは電解液中全体に拡散し析出によって 消費された量が補給され、陰極表面全体にわたり泳 動し,不定の場所に析出されるが,本研究から陽 極・陰極を近接すれば、溶出した金属イオンが元の 電解液に含まれる金属と異なるにもかかわらず,任 意の場所に析出させることができると考えられる. また一方で, 陽極が溶出し減耗・形状変形している と考えられるため, 陽極直下への析出物の形状の変 化があると考えられる. 極細線であれば影響は小さ くなると考えられるが, 溶出減耗し短くなった分, 陽極電極を自動的に近づける制御あるいは陽極を 一定量送り出して補給する機構が安定析出のため には必要となると考えられる.本検証により、従来 の先行研究ではメッキ浴電解液に含まれる金属の 析出が主であったが、プローブ電極(陽極)の材質 変更により電解液中の金属イオンと異なる様々な 金属を陰極上に析出させることができると考えら れ,応用可能性も広がるといえる.

# 5. 結 言

本研究で得られた結果は以下の通りである.

- プローブ状の銅陽極電極を使用し、工作物に 局所的な析出が可能であることを確認した。
- プローブ電極の側面を絶縁チューブにて絶縁する
  ことで析出範囲をより局所的にすることができた.
- ・ 析出の形状は中心ほど高い釣鐘形状となる.
- 析出量は往復回数,電気量の増加または走査速 度の減少に伴い増加し,析出物は高さ方向に成 長していくことを確認した.
- ・ イオンマイグレーションにより, 析出物は電解

液の金属(Ni)イオンではなく, プローブ電極の 金属(Cu)イオンが析出ていることが判明した.

本報ではイオンマイグレーションにより,電解 液中のニッケルではなく陽極の銅が析出した.また,陽極材質に可溶性の銅を使用する場合,加工 の進行と共にプローブ電極の溶出し,形状や寸法, 陽極-陰極間距離が変化する.より精度の高い加工 を行うためにはプローブ電極先端の形状を一定に 保つ必要がある.そこで,第2報では電解液金属 (ニッケル)の析出実現および陽極形状変化を防 止する試みなどについて述べる.

### 参考文献

安宅龍明,「マイクロファクトリ」への期待 マイクロ電解加工,機械と工具, Vol.42, No.6, p.6-9 (1998)
 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, p.134-135 (2009)

3) John D. Madden and Ian W. Hunter, Three-Dimensional Microfabrication by Localized Electrochemical Deposition, J Microelectromechanical Syst, Vol.5, No.1, p.24-32 (1996)

4) SUDA Y, TANAKA H, SEKIGUCHI M, Cu Fine Line Direct Drawing Using a Scanning Tunneling Microscope-Electroplating (EP-STM) Combination System, Jpn J Appl Phys Part 1, Vol.42 No.7B p.4887-4889 (2003)

5) Masanori Kunieda, Ritsu Katoh, Yasushi Moril, Rapid Prototyping by Selective Electrodeposition Using Electrolyte Jet., CIRP Ann(Int Inst Prod Eng Res), Vol.47, No.1, p.161-164 (1998)

 山名式雄、メッキ作業入門(増補版),理工学 社, p.46 (2003)

7) 山名式雄, メッキ作業入門(増補版), 理工学 社, p.75 (2003)

8) 丸山清, めっき実務読本, 日刊工業新聞社, p.88 (1983) 9) 遠矢弘和, はじめてのノイズ対策技術, 工業調 査会, p.116-117 (1999)

10)田中浩和, 粂川和博, 植田文崇, 吉原佐知雄, 白樫 高史, 交流インピーダンス法を用いた鉛フリーはんだ のイオンマイグレーション発生過程の解析, エレクト ロニクス実装学会誌, Vol.5, No.2, p.188-191 (2002)

#### 謝 辞

本研究の実施にあたり,平成 20 年度 INS いわて金型研究会研究費の恵贈を受けたことを記す.