

[研究論文]

電気化学的加工法の基礎的研究開発 (第2報)

— 白金プローブ電極使用による電解液金属析出 —

西川 尚宏^{*1}, 佐藤 新之介^{*1}, 佐藤 佳則^{*1}, 萩原 義裕^{*1}, 加藤 大雅^{*1},
吉原 信人^{*1}, 井山 俊郎^{*1}, 水野 雅裕^{*1}, 三船 英伸^{*1}

Basic Development of Electrochemical Machining (Part 2)

— Electrolyte Metal Deposit using platinum probe electrode —

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

Abstract – In this investigation, machining method that applies electrolysis plating is developed. In this paper, the platinum probe electrode (anode) is used for a local electrolytic deposition. However, when using platinum probe electrode, the bubble generation in the electrolytic bath becomes a problem. To solve this problem, the probe electrode is scanned or the electrolytic solution is changed. As a result, this problem is improved by using nickel sulfamate bath. Then, the element of deposit is analyzed. The deposit was confirmed nickel. Additionally, the amount of deposit was measured. In consequence, the amount of deposit increases with distance between electrodes closed to each other or increasing scanning frequency.

Key words : small scale machining, electrolysis plating, machine accurate control, local deposition, platinum probe electrode, electrolysis solution, electro chemical machining, metal mold and die

1. 緒言

近年, 電子機器はサイズ縮小が求められ, それに伴い製品に使われる部品もより小さく複雑になりつつある. しかし, これら小型部品を製作するための金型は従来の除去加工 (切削・研削) では作成の限界に近づきつつある. そこで, 本研究では簡易・安価・小規模サイズを兼ね備える微小加工をめざし, 高精度な位置制御装置を持つプローブ電極 (陽極) と局部的電解析出 (電気メッキ) を併用することで工作物上 (陰極) に局部的かつ微小な付加工を施し, マイクロ金型のような任意の微小3次元構造物を創成することを目的としている.

第1報で述べたように, 陽極材質に可溶性のもの (銅) を使用した場合, 電解液の金属イオンでなく溶出した陽極材料が析出する. また, 加工の進行に伴って陽極の溶出が進み, プローブ電極の形状や寸法, 陽極-陰極間距離が変化することが考えられる. そこで, 本報では前報で叶わなかった電解液金属の析出, ならびに高精度付着加工のた

めプローブ電極の先端形状を一定に保つことを目的として, 銅陽極電極のかわりに難溶性の白金電極を陽極として使用する. これにあわせて, 安定した走査析出のための電解液検討, 電解析出特性の基礎的検証を試みる. 先行研究¹⁾に於いて白金使用がなされていたが, 各種メッキ浴による実験的析出検討比較等はなされていなかった.

本研究では, 主に付着積層加工によるマイクロ金型創成を将来的な目標に1mmサイズ付近での加工を目指し, 基礎的なシステム構築・検証を行っている.

2. 電気化学的加工法の原理および加工装置

図1に局所電解析出加工の原理を示す. これは微細加工に電解析出 (電気メッキ) の原理²⁾を適用した加工法である. 図に示すように陽極電極 (プローブ電極) と陰極工作物に直流電源を接続した回路を構成し, 電流を供給することで細い陽極電極直下の陰極工作物表面にのみ電流が集中することで, その部位に局所的な電解析出 (電気メッキ) が形成される. その際, 陽極電極を3次的に走査することで陰極工作物表面に任意の析出を創成する.

^{*1} 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

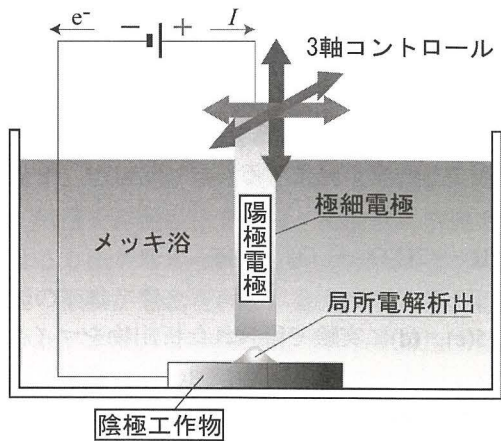


図1 局所電解析出加工の原理

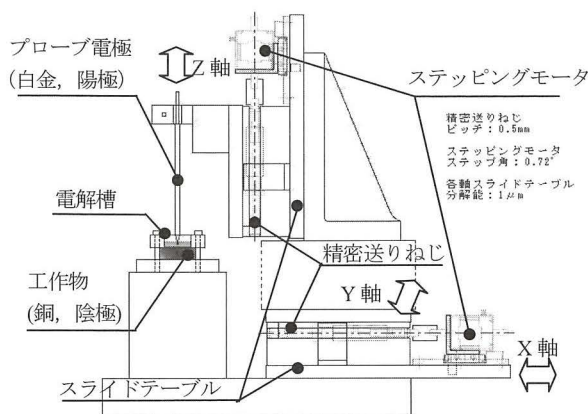


図2 加工装置

図2に本研究で使用する加工装置を示す。加工装置は3軸のスライドテーブルを積み重ね、その上にプローブ電極を取り付けてある。各テーブルのスライドによりプローブ電極の3軸位置制御を行う。各軸テーブルは上板と下板が精密スライドウェイによって組み合わせられており、さらにステッピングモータと精密送りねじが取り付けられてあり、モータで送りねじに回転を与え、その送りでテーブルをスライドさせ位置制御する。

また、加工中の電圧および電流の測定には以下の測定装置を用いる。

- ・ 無抵抗電流計(HM-104, 北斗電工(株)),
- ・ エレクトロメータ(HE-106, 北斗電工(株)),
- ・ アイソレーションアンプ³⁾(AL1101, (株)NEC 三栄)

3. 白金電極による局所電解析出

3.1 白金電極を使用した局所析出検証

本検証では電解液中のニッケルの析出を目指し

ている。通常、ニッケル電解液のメッキ浴では通電すると、(1)式のようにニッケルが析出するはずである。



しかしながら、可溶性電極を使用した第1報で行った実験では電極が極接近していることもあり電解液にはじめから溶けている金属ではなく、溶出した陽極金属が析出した。また、図3に示すモデルのように、通電加工中にプローブ電極がイオン化溶出するために加工の進行とともに陽極の寸法や形状が変化する。陽極金属と電解液中金属イオンは同種であった際、溶媒の電解による気泡発生など無ければ、ファラデーの法則よりプローブ電極の溶出量は電解析出の析出量と同量となる。そのため一本のプローブ電極で連続した加工を行う場合は、陽極の溶出がその先端部位で集中して、陽極寸法減少・形状変形が起こり、電流分布も変化し、析出状態が変わって加工精度に影響を与える要因となると考えられる。これを回避するためには溶出して短くなった分、陽極電極を突き出すなどの制御等が必要となる。

そこで、難溶性の金属を陽極に使用することで、電解液金属を狙って析出させるとともに、陽極寸法変化の抑制による加工精度向上を試みた。難溶性陽極にはフェライト、白金などがあるが、本研究ではこの陽極に極めて難溶性で扱いやすい白金をプローブ電極として使用する。

図4に今回使用した白金プローブ電極(先端径φ0.3mm)を示す。白金線は保持用のガラス管で覆われている。また、プローブ電極先端側面は電流拡散を防止して陽極直下の陰極部位への析出の局所化を促進するために絶縁チューブで被覆して

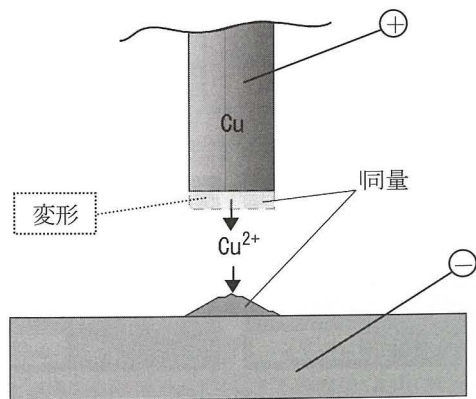


図3 可溶性電極を用いた加工

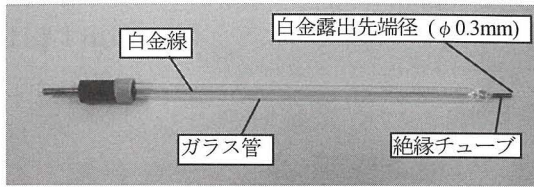


図4 白金プローブ電極

いる。陰極工作物には、表面を研削・研磨処理した銅プレート（25×25×10mm）を使用した。電解槽にはテフロン（形状：φ20mm, 円形）を使用し、使用時の電解液深さは3mmとしている。

まず、白金電極に於いて絶縁チューブの析出影響を検証するため絶縁チューブで被覆した場合と被覆なしの場合の比較を行った。走査せずに陽極陰極間の距離を一定に保ち、定電流制御にて電流を供給した。ニッケル普通浴において、適正電流値は適正電流密度（0.5~1A/dm²）⁴⁾とプローブ電極先端面積（断面積 $S=0.0707\text{mm}^2=7.07\times 10^{-6}\text{dm}^2$ ）より3.53~7.07μAとなるが、この値での加工実験（60秒）では析出が確認できなかったため、電流値を暫定的に下記の条件の値とした。

- 電解液：ニッケル普通浴（NiSO₄：150g/l, NH₄Cl：15g/l, H₃BO₃：15g/l）⁴⁾
- 電流値：0.5mA（電流密度：70.72A/dm²）
- 通電時間：60s
- 電極間距離：20μm

実験中電解槽内では、図5(a), (b)に示すように

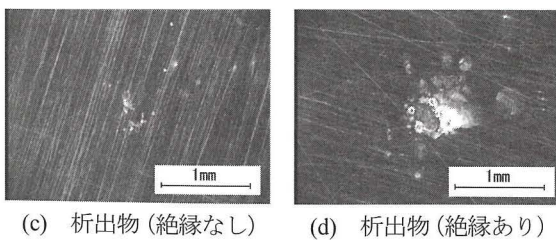
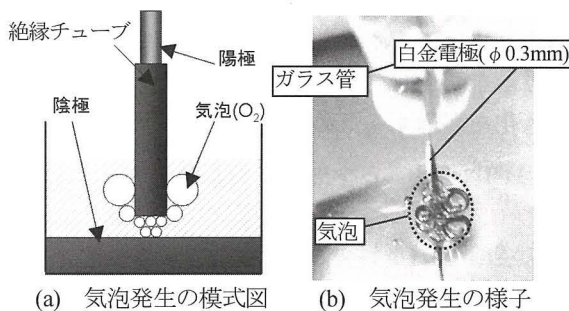


図5 白金プローブ電極による電解析出

プローブ電極先端で気泡が発生した。白金電極では通電に伴う電極のイオン化溶出が起こらず、代わりに電解液を構成する水の電気分解が起こっているためである。ここで、陽極近傍では(2)式の反応を起こし酸素が発生する。

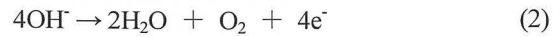


図5(c), (d)に実験で得られた析出物をマイクロスコープ（キーエンス, VHX-100）で撮影したものを示す。(c)のプローブ電極先端側面の絶縁チューブを外した場合であるが、析出があまりみられない。一方、(d)の先端側面絶縁ありの場合、電極直下への析出は確認できるが析出物は不均一な分布となった。これは実験中に発生した気泡（酸素ガス）が陽極表面で電極間に留まり、陰極上の電流分布を乱したためであると考えられる。このような理由から析出が阻害され析出速度が遅くなり、必要な電流値が大きくなっていると考えられる。

3・2 析出物の元素分析

次に走査型電子顕微鏡（HITACHI, S-2300）で先の図5(d)の析出物に対して元素分析を行った。図6に計測で得られた元素スペクトルを示す。前報において陽極に銅を使用した際は陽極の銅がイオン化し、ニッケルよりも優先して析出したためにニッケルが検出されなかった。白金電極を使用した本実験では陽極に用いた白金は検出されず、ニッケルと陰極の銅のみが検出された。このことから白金プローブ電極は溶出せずに電解液中のニッケルが析出していると確認できる。

3・3 電極間の気泡発生への対策

前節での不均一な析出の結果から、陽極においてイオン化溶出しない代わりに起こる溶媒の水の電気分解により発生する酸素気泡が均一な析出を妨

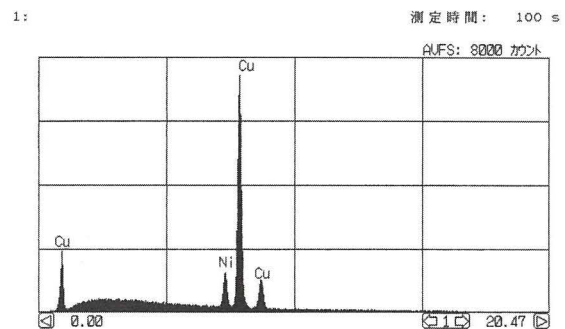


図6 元素スペクトル

害していると考えられる。本項では機械的手法および化学的手法により、陽極での気泡発生の影響を緩和する手段を検討する。

3・3・1 プローブ電極の走査による検証

まず、機械的手法による改善案を検討した。通常、気泡を拡散させる場合、電解液に水流を発生させる方法が考えられるが、水流によるプローブ電極の振動が懸念される。また、できるだけ単純簡単なプロセスで小規模低コストを目指す観点から水流発生装置は装備していない。その代替として、図 7(a)に示すようにプローブ電極を走査することで類似した効果が得られると推測した。プローブ電極を陰極面に対して平行に走査させることで、気泡が電極間に溜まらずに拡散し、析出形状が安定すると考え検証を行った。プローブ電極を陰極面に対して水平方向に $500\mu\text{m/s}$ の速さで走査し、析出物を形成させた。なお、この PC を用いた走査制御では、複数の処理を行うため各処理ごとに CPU の占有時間が断続し振り分けられるマルチタスク型 OS 上でのコンピュータプログラム制御による処理速度の都合で、この $500\mu\text{m/s}$ が安定的に断続せず連続可動出来る限界速度であった。図 7(b)にプローブ電極走査中の状態を示す。プローブ電極を走査することで、加工中に発生した気泡が陽極から離れ、拡散することが確認できたが、

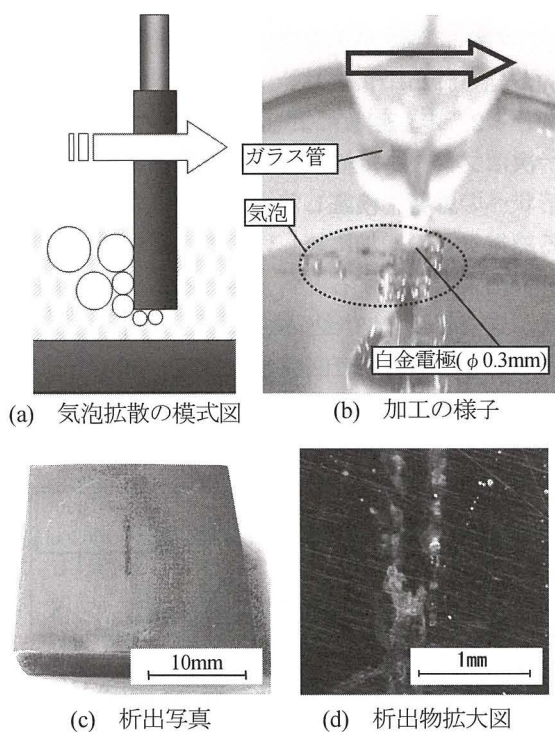


図7 白金プローブ電極の走査による析出実験結果

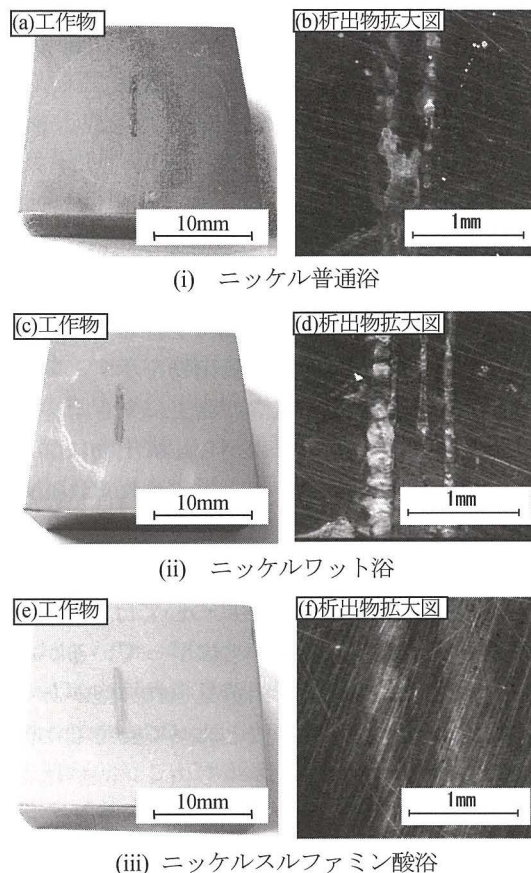


図8 異なる電解液による析出写真

全ての気泡の拡散には及ばなかった。図 7(c)に析出物の写真および同図(d)にその拡大写真を示す。一応、線状の析出は確認されたものの、プローブ通過線近傍に縁取って線状析出が見られるが、プローブ通過線上直下部位への析出があまり見られなかった。これはプローブ直下部位に気泡がたまり通電不良が起こったためと考えられる。上述のように最大走査速度が $500\mu\text{m/s}$ とゆっくりであり、気泡を除去するには十分ではなかったと考えられる。

3・3・2 電解液変更による検証

次に化学的手法として、電解液による違いを検証した。これまで使用してきたニッケル普通浴に加え、ニッケルワット浴、スルファミン酸ニッケル浴と比較析出実験を行った。各電解液の組成は以下の通りである。これら各電解液を使用し、下記に示す実験条件で析出実験を行った。

- 電解液：ニッケル普通浴 (NiSO_4 : 150g/l, NH_4Cl : 15g/l, H_3BO_3 : 15g/l)⁴⁾、ニッケルワット浴 (NiSO_4 : 240g/l, NiCl_2 : 30g/l, H_3BO_3 : 30g/l)⁵⁾、スルファミン酸ニッケル浴

($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$: 450g/l, H_3BO_3 : 30g/l)⁵⁾

- ・ 電流値：0.5mA (電流密度：70.72A/dm²)
- ・ 走査速度：500 $\mu\text{m/s}$
- ・ 走査距離：8mm
- ・ 走査回数：2 往復
- ・ 電極間距離：20 μm

加工は発生する気泡が離散しやすい様、上述 3・3・1 と同様にプローブ電極を走査させている。図 8 に各電解液で得られた析出物を示す。いずれの電解液でも加工中の気泡の発生に大きな違いは見られなかった。しかしながら、析出物に関しては、(i)普通浴および(ii)ワット浴にそれぞれ拡大写真(b), (d)で示すように、析出が電極走査した直下に一樣になく斑があり大きな改善は見られなかったが、(iii)スルファミン酸浴については、(f)に示すように若干走査した部位から広がっているが電極走査した直下に一樣な析出が見られ、泡があったにもかかわらず他の電解液と比べて安定した析出が見て取れる。これは、スルファミン酸浴はニッケルイオン濃度が高いためニッケルイオンの供給が他よりも安定しているためであると考えられる。また、スルファミン酸浴の適正電流密度は (2~15A/dm²)⁵⁾ と高電流密度で析出可能であり、それによる本検証の適正供給電流としては前述のプローブ電極先端面積より 0.014mA~0.106mA と計算される。本実験では電流値を 0.5mA と設定しているが、走査しているため同じ部位に留まる時間が短いため、必ずしも不適正とはいえないと考えられる。重ねて、本浴は析出物の内部応力も小さく歪みが生じにくいいため、電鍍加工などに利用されているという性質がある⁶⁾。よって、本研究における浴として適当であると考え、以降はスルファミン酸ニッケル溶液を走査実験に使用する。

3・4 白金電極使用時の析出物形状測定

次に、白金プローブ電極と陰極工作物の電極間距離ならびに走査回数を変化させ、析出させた線状析出物の断面形状を触針式粗さ計 (サーフコム 1400A, 東京精密) で測定し、その析出性状の差異を比較した。

3・4・1 電極間距離による比較

まず、電極間距離の違いにおける比較した。電極間距離を 10 μm と 100 μm とし、プローブ電極を走査・往復させ、線状析出物を形成した。実験条件および触針式粗さ計の測定条件は下記のとおり

である。

実験条件

- ・ 電解液：スルファミン酸ニッケル浴
- ・ 電極間距離：10, 100 μm
- ・ 電流値：0.5mA (電流密度：70.72A/dm²)
- ・ 走査速度：500 $\mu\text{m/s}$
- ・ 走査距離：8mm
- ・ 走査回数：10 往復

測定条件

- ・ パラメータ算出規格：JIS-‘94
- ・ 測定種別：断面測定
- ・ 傾斜補正：両端補正
- ・ 測定長さ：2.5mm
- ・ 測定倍率：×1K
- ・ 測定速度：0.30mm/s
- ・ ピックアップ種別：標準ピックアップ

図 9 に実験で得られた析出物の断面形状測定結果を示す。電極間距離 100 μm よりも 10 μm での析出物の方が明瞭な山型形状が確認できた。これは電極間距離に近いほど電流分布がプローブ電極直下に集中したことを意味する。当初、白金プローブ電極では先端から酸素が発生し電極間に停留するため、電極間距離の接近時、電流分布の局所化を損なう影響を及ぼすと思われたが、実験結果からは電極間距離が小さいほど集中的に析出する傾向が見られた。

3・4・2 走査回数による析出形状の比較

次にプローブ電極の走査回数の違いによる析出形状への影響を検証した。走査回数の増加は流れる総電気量の増加に等しいので、回数が増えるほど析出量も増加すると考えられる。また、析出形状が走査回数の増加とともに高さ方向へ成長すると予想される。走査回数を 10, 50, 100 往復と変化させ、他条件を下記のように統一して析出実験

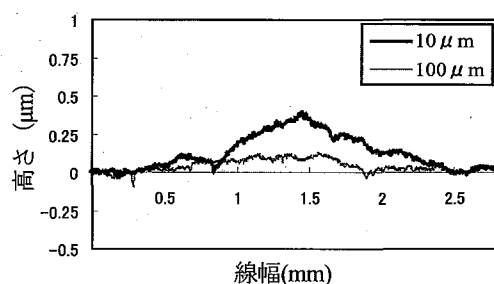


図 9 電極間距離による断面比較

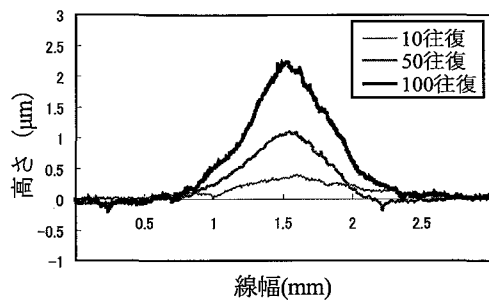


図 10 走査回数による断面形状比較

を行った。この実験条件は以下の通りである。

- ・ 電解液：スルファミン酸ニッケル浴
- ・ 電極間距離：100 μm
- ・ 電流値：0.5mA（電流密度：70.72A/dm²）
- ・ 走査速度：500 $\mu\text{m/s}$
- ・ 走査距離：8mm
- ・ 走査回数：10, 50, 100 往復

図 10 に走査回数と析出高さの関係を示す。走査回数の増加に伴って、析出量の増加が確認された。最大析出高さについても、走査回数 10 往復で 0.3 μm 、50 往復で 1.2 μm 、100 往復で 2.3 μm 程度となり、走査回数に比例する結果となった。

白金ではプローブ電極形状の変化は除かれるであろうが、本項および前項 3・4・1 で示すように、析出形状はいずれも釣鐘状となっており、プローブ電極中心に向かう程、電流密度が大きくなり析出が増加していると見て取れる。走査析出線を安定して積層させるには矩形状に析出させることが望ましい。そのためには析出形態を左右する電極直下で電流密度分布が一定になるように、プローブ電極下端の形状の変更など工夫が必要であると考えられる。

5. 結 言

本研究で得られた結果は以下の通りである。

- ・ 難溶性の白金プローブ電極を用いた局所電解加工を行い、電解液中のニッケル析出を実現した。また、加工中の酸素気泡の発生し、析出を妨げていることを確認した。
- ・ プローブ電極の走査・電解液の変更により気泡による析出阻害問題の解決を試みた。プローブ電極の走査により、ある程度の気泡の拡散を確認できた。また、電解液の変更により、スルファミン酸ニッケル浴を使用することで、

他の浴に比べ安定した析出形成ができることを確認した。

- ・ 電極間距離と走査回数による析出物形状を比較した。電極間距離が近い程、走査回数が多いほど析出量が多くなることを確認した。

本報では、PC 制御でプローブ電極の走査で行っていたため、十分な走査速度を得ることができず、加工中の酸素気泡拡散が不十分であった。そこで今後は、マイコンによるプローブ電極の制御を行い、走査速度の高速化について検討する。

また、より加工の利便性を高めるための簡易 CAM (Computer Aided Manufacturing) によるパターン析出について検証する。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 山名式雄, メッキ作業入門 (増補版), 理工学社, p.46 (2003)
- 3) 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)
- 4) 丸山清, めっき実務読本, 日刊工業新聞社, p.88 (1983)
- 5) 電気鍍金研究会編, めっき教本, 日刊工業新聞社, p.82 (1986)
- 6) 電気鍍金研究会編, めっき教本, 日刊工業新聞社, p.88 (1986)

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。