



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 銅の高速電鍍加工に関する研究  |
| Author(s)        | 山本, 正興; Yamamoto, Masaoki; 佐藤, 敏一 他   |
| Citation         | 北海道大學工学部研究報告, 76, 43-53   |
| Issue Date       | 1975-08-20  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/41302">https://hdl.handle.net/2115/41302</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 76_43-54.pdf  |



## 銅の高速電鍍加工に関する研究

山本正興\* 佐藤敏一\*

(昭和49年12月27日受理)

### Study on High Speed Copper Electroforming

Masaoki YAMAMOTO Toshikazu SATO

(Received December 27, 1974)

#### Abstract

High speed copper electroforming is investigated by the method of electrolyte jet, in which acid cupric sulfate electrolyte is jetted into molds by a pump. Surface property, mechanical property and distributions of electroformed copper on molds are discussed compared with the case of non-jetting electrolyte.

The results obtained are as follows:

1) By the method of electrolyte jet, surface property and mechanical property of electroformed copper showed improvement. High speed copper electroforming can be carried out with a high current density.

2) All though the method of electrolyte jet is used, distributions of electroformed copper on molds did no show improvement for practical purposes. Considering the shield effect on the current that is caused by the mold shape, the distributions of electroformed copper on the molds can be calculated.

#### 1. 緒 言

電鍍加工は金属の電気化学的析出現象を利用するものであり、電気メッキと類似した面を多くもっているが、ある程度厚く電着して、電着金属を母型より分離して使用する点が電気メッキと大きく異なるところである。電鍍加工の対象となりうる金属は電気メッキが可能な金属、または合金であるが、操業上の難易、価格、電着金属の特性などから、現在では銅とニッケルが最も多く使用され、特殊な場合には銀、金などが使用される。電鍍加工の最大の長所は母型表面形状の転写精度が非常によいことである。この長所を最大限に活用しているのがレコード製造用のプレス原盤である。またシームレスの一体構造物の作成も比較的容易である。しかし反面、電鍍加工には加工速度が小さいという大きな欠点がある。電鍍金属にはある程度の機械的強度が要求される場合が多いので、数 $10\mu$ ~数 $mm$ の厚さの電着が必要である。このため加工に長時間必要とし、2~3週間かかることも希ではない。加工時間の大部分は金属の電着時間に取りられているのが実状である。次に大きな欠点は、母型の凹部に対する電着性が低下することである<sup>1)</sup>。これら2つの欠点のため電鍍加工の発展はその歴史が古いにもかかわらず、ここ数10年はニッケル系の

\* 精密加工学 第二講座

電鍍用電解液の開発<sup>2)</sup>以外見るべきものがないのが現状である。

電着速度は電流密度に比例すると考えてよいから、電着速度を上げるには電流密度を上げればよい。しかし従来の静止またはゆるやかに攪拌された状態の電解液中では低い電流密度で電気化学的な限界電流密度に達してしまい、陰極からの水素の発生を見るようになる場合が多く、また、たとえ限界電流密度以下の電流密度でも、電着金属の特性はよくないといわれている。たとえば、気泡附着のため電着金属が多孔質になったり、はなはだしい場合には粉末状になったりする。また母型の形状の影響についても、電鍍加工のようにかなり厚く電着した場合についてはほとんど報告されていない。

本研究では以上の電鍍加工の問題点を解決することを目的とし、そのための基礎的な知見を得るため酸性硫酸銅液を電解液として銅の電鍍加工をおこない、ポンプによって電解液を母型に吹付ける方法を採用し、その効果を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 電解液

銅の電鍍加工用の電解液としては、操業の難易、価格、公害防止の点から、酸性硫酸銅液が再認識されつつある。本実験においても酸性硫酸銅液を電解液として使用した。組成を表1に示す。

酸性硫酸銅液は室温で電鍍可能であり、本実験においては電解液温度は室温とした。

### 2.2 装置

実験装置概要を図1に示す。陽極板は市販の厚さ2 mmの圧延銅板を使用した。ポンプは最大吐出量15 l/minのポリプロピレン製のものを使用した。吹付けノズル詳細を図2に、母型形状を図3-aに示す。母型はV型を基本形状とし、最深部までの距離を30 mm, 20 mm, 10 mm, 0 mmとし、それぞれ母型A, B, C, Dとした。各形状母型について1 mm, 2 mm, 3 mm, 5 mmの幅のものを準備した。ノズルによる電解液の母型に対する吹付け方向は図3-bに示した方向である。ノズル噴出口の口径も母型幅に合わせて1 mm, 2 mm, 3 mm, 5 mmとした。母型の材質は黄銅板であり、側板はアクリル樹脂板である。

### 2.3 実験方法

実験は静止電解液の場合、およびポンプにより電解液を母型に吹付けた場合についておこない、電鍍銅の性状、電鍍銅の厚さ分布について両方法の比較をした。母型からの電鍍銅の分離性をよくするため、母型表面の電鍍部に導電性ペイントを薄く塗付し分離被膜とした。電鍍不要部の露

表1 電解液組成

| 薬品  | 溶解量     |
|---|---------|
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 240 g/l |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 70 g/l  |

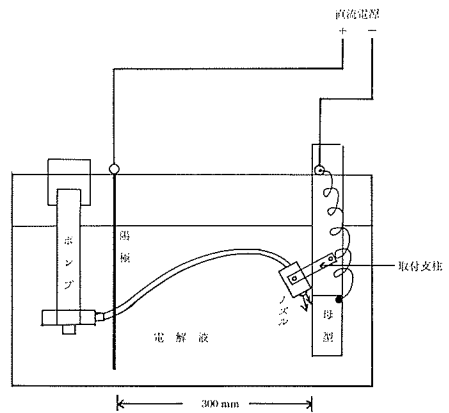


図1 実験装置概要

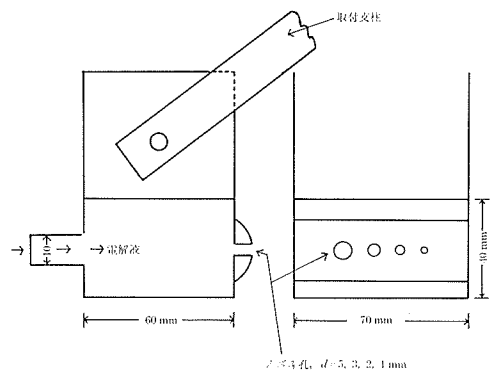


図2 ノズル形状 (材質, アクリル樹脂)

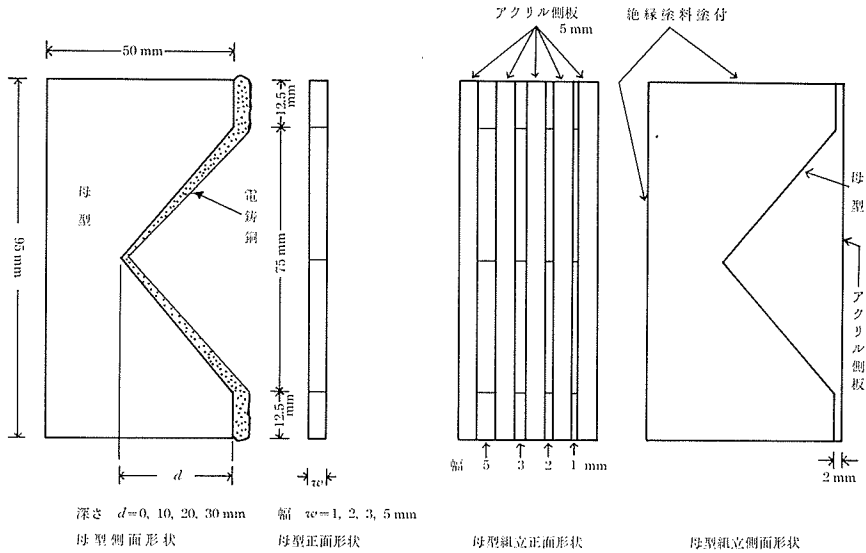


図 3-a 電鍍母型形状

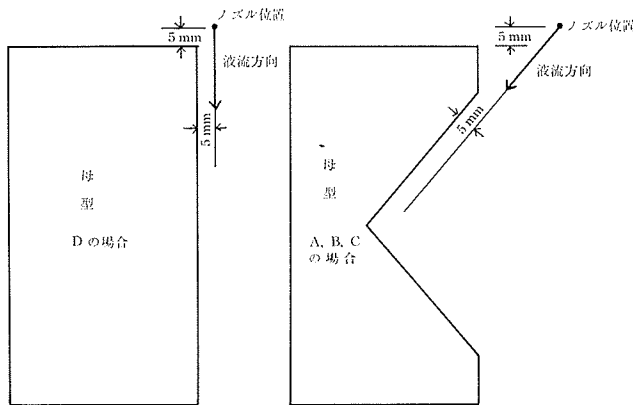


図 3-b ポンプ使用の場合の電解液吹付方向

出金属部には絶縁塗料を塗付した(図 3-a)。電鍍時間はいずれの電流密度についても 10 時間とした。

電流密度は静止電解液の場合には、平均電流密度として、 $2.5 \text{ A/dm}^2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 、ポンプ使用の場合には、平均電流密度として、 $5 \text{ A/dm}^2 \sim 25 \text{ A/dm}^2$ である。

電鍍完了後、母型より電鍍銅を分離し、電鍍銅の性状観察、母型上の電鍍銅の厚さ分布の測定をおこない、一部について引張試験をおこなった。電鍍銅の厚さ測定は工具顕微鏡によりおこなった。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 電鍍銅の性状

電鍍銅の電鍍状態を図 4、図 5 に示す。図 4 は静止電解液の場合、図 5 はポンプ使用の場合である。静止電解液の場合には、V 型母型 B (図 4-a) においては高い平均電流密度 ( $10 \text{ A/dm}^2$ )

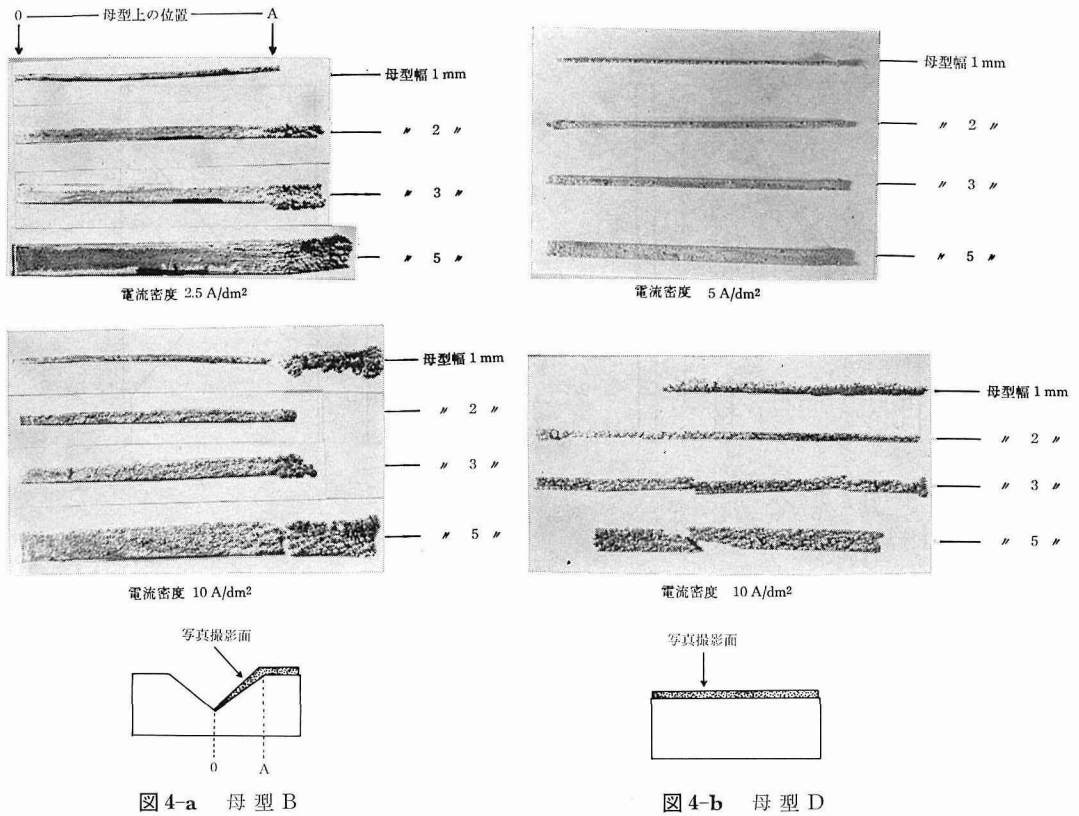


図4 電鍍銅の性状—静止電解液の場合

で陽極に近い側が著しい結節状のあばれを生じ、陽極から遠くなる（V型母型の深くぼみの部分）にともない、このようなあばれは少なくなる傾向を示す。低い平均電流密度（2.5 A/dm<sup>2</sup>）でもこのような傾向は認められるが、結節状のあばれの程度は非常に少なくなる。平坦母型D（図4-b）においては、高い平均電流密度（10 A/dm<sup>2</sup>）ではV型母型Bと同様、著しい結節状のあばれを生ずるが、母型各部は陽極から等距離にあるため、表面の粗さの程度は全面にわたりほぼ同程度である。低い平均電流密度（5 A/dm<sup>2</sup>）では結節状のあばれの程度は著しく少なくなる。いずれの母型についても静止電解液の場合の高い平均電流密度での電鍍では、電鍍銅を母型から分離する際に破損する場合が多い。

これに対しポンプにより電解液を母型に吹付けた場合、10 A/dm<sup>2</sup>の平均電流密度（図5-a）では、V型母型Bの陽極に近い部分に結節状のあばれを生ずるが、静止電解液に比較して、その程度は小さく、電鍍銅の表面も平滑であり、また平坦母型Dの場合も、静止電解液の場合に比較して電鍍銅の表面は平滑である。図5-bはV型母型Cの場合の分離した電鍍銅の側面を示した

表2 引張試験結果（母型Dを使用の場合）

| 試験片                       | 引張強さ<br>kg/mm <sup>2</sup> | 伸び<br>% |
|---------------------------|----------------------------|---------|
| 静止液 2.5 A/dm <sup>2</sup> | 15                         | 11      |
| 〃 5 〃                     | 16                         | 6       |
| 〃 7.5 〃                   | 18                         | ほとんど0   |
| 〃 10 〃                    | 4                          | 〃       |
| ポンプ吹付 10 〃                | 26                         | 23      |
| 〃 10 〃                    | 32                         | 25      |
| 〃 25 〃                    | 23                         | 6       |

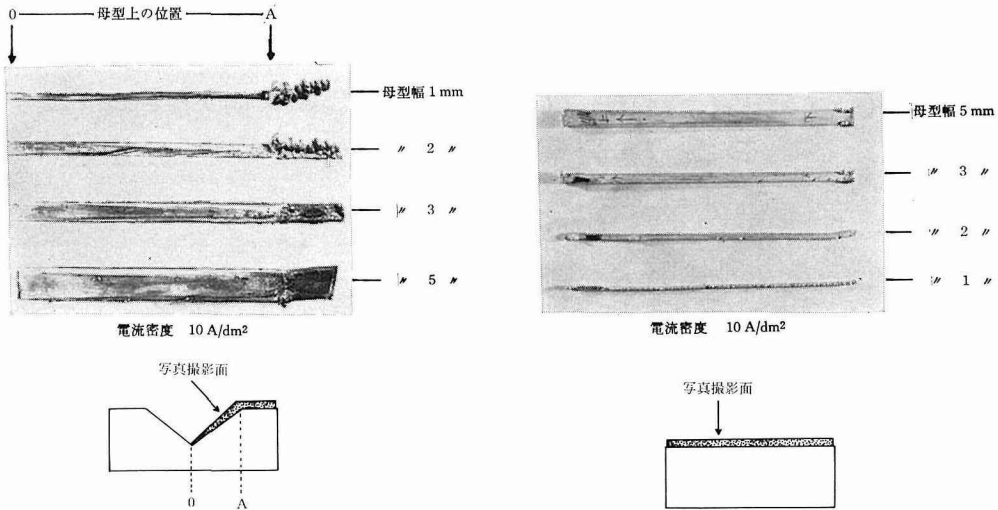


図 5-a ポンプによる電解液吹付けの効果

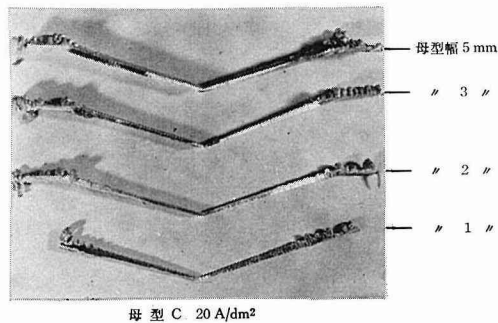


図 5-b 電鍍銅の側面の状態 (ポンプ使用の場合)

図 5 電鍍銅性状—ポンプ使用の場合

ものであるが、平均電流密度  $20 \text{ A/dm}^2$  でも V 型部の電鍍状態は良好である。

表 2 に電鍍銅の引張試験結果を示す。ポンプにより電解液を母型に吹付けることにより高い平均電流密度でも大きな引張強度と伸びが得られ、電鍍銅の機械的性質は著しく改善される。

以上の結果から、静止電解液中における電鍍銅と、ポンプにより電解液を母型に吹付けた場合の電鍍銅の性状を比較した場合、電鍍銅の表面状態はポンプ使用の場合の方が、高い平均電流密度でも結節状のあばれが少なく、また引張り強度、伸びも大きい値を示す。すなわち、ポンプにより電解液を母型表面に吹付けることにより、高い平均電流密度で電鍍可能であり、電鍍銅の性状も非常に改善される。

本実験の方法のように、ポンプにより電解液を母型に吹付ける場合の作用機構として考えられることは、電鍍がおこなわれる界面近傍の電解液の強い攪拌作用<sup>3)</sup>である。電着がおこなわれるためには陰極(母型)の電気化学的反応界面まで金属イオンが到達しなければならないが、金属イオンが反応界面まで運ばれる機構<sup>4)</sup>としては拡散と電気泳動が考えられる。拡散によって運ばれる電流  $i_d$  は、

$$i_d = DnFC/\delta \quad (1)$$

ここで、 $D$ : 金属塩の拡散係数、 $n$ : 金属イオン荷電数、 $F$ : ファラデー定数、 $C$ : 金属塩濃度、

$\delta$ : 拡散層の厚さ, である。電気泳動によって運ばれる電流  $i_m$  は,

$$i_m = \alpha I \quad (2)$$

ここで,  $\alpha$ : 目的とする金属イオンの輸率,  $I$ : 全電流, である。式(1), (2)から全電流  $I$  は,

$$I = i_d + i_m = DnFC/\delta + \alpha I$$

したがって,

$$I = DnFC/\delta(1-\alpha) \quad (3)$$

高電流密度で電着をおこなうためには, 電解液温度を上げて  $D$  を大きくし, 高濃度の電解液を用いて  $C$  を大きくし, 何らかの方法で拡散の厚さ  $\delta$  を小さくし, 目的とする金属イオン以外の金属イオンの在存量を小さくして  $\alpha$  を大きくすることが必要である。これら可変因子の中で,  $D$ ,  $C$ ,  $\alpha$  を大きく変化させるには限界があるから, 拡散層の厚さ  $\delta$  を小さくすることが最も効果<sup>4)</sup> がある。拡散層の厚さ  $\delta$  を小さくする方法としては超音波照射, 電解液の強力な攪拌が考えられるが, 後者の方法が一般的である<sup>3)</sup>。その際, 電解液全体を強く攪拌する必要はなく, 電着反応のおこなわれる陰極近傍を強く攪拌すれば十分である。

本実験のようにポンプにより電解液を母型に吹付ける方法は電着反応のおこなわれる母型の反応界面上の拡散層を薄くする作用をもつものであると考えることができる。

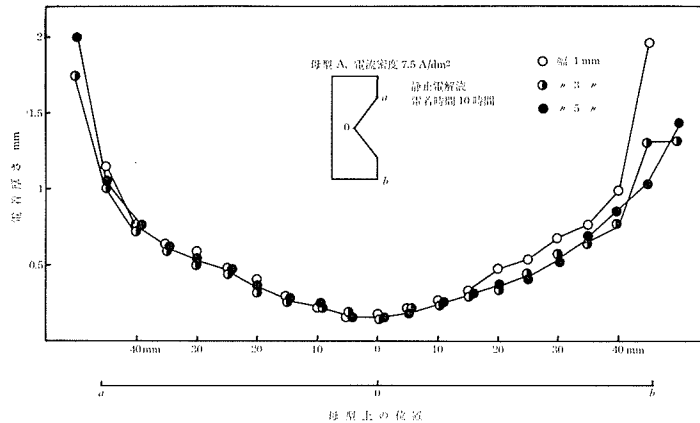


図 6-a 母型上の電着厚さ分布—母型 A パラメータ母型幅

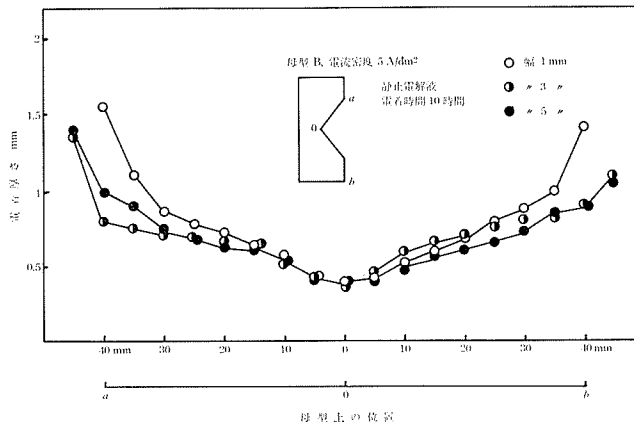


図 6-b 母型上の電着厚さ分布—母型 B パラメータ母型幅

静止電解液における電鍍では電鍍銅の表面性状はポンプ使用の場合に比較して高い平均電流密度ではかなり劣化し、著しい結節状を示すが、これは電着反応界面近傍における金属イオンの減少に基因するものと考えられている<sup>5)</sup>。したがってポンプにより新しい電解液を反応界面近傍に供給することにより、高い電流密度で、しかも結節状のあばれの少ない電着が可能と考えられる。これらの考えは本実験の結果と一致する。

### 3.2 電鍍銅の厚さ分布

図6に静止電解液の場合の母型上における電鍍銅の厚さ分布を母型幅をパラメータとして示す。母型幅のちがいによる電鍍銅の厚さ分布の大きなちがいは認められない。

図7に静止電解液の場合の母型上における電鍍銅の厚さ分布を電流密度をパラメータとして示す。平均電流密度増加により電鍍銅の厚さは増すが、厚さの増加は陽極に近い部分が大きく、電流密度の大きい方が著しい。図8にポンプ使用の場合の母型上の電鍍銅の厚さ分布を電流密度をパラメータとして示す。電鍍銅分布の傾向は静止電解液の場合と同様であり、不均一の程度は電流密度増加にともない増大する。

図9に静止電解液の場合の電鍍銅の厚さ分布を母型形状をパラメータとして示す。V型母型の深さが小さくなる(深さは、 $A > B > C$ )にともない、母型上の電鍍銅の厚さ分布はしだいに均一化の方向に向い、平坦な母型Dでは、ほぼ完全に均一な電鍍厚さとなる。

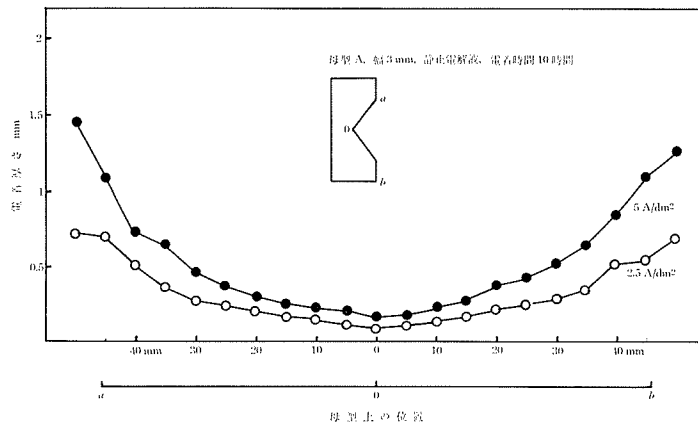


図7-a 母型上の電着厚さ分布—母型Aパラメータ電流密度

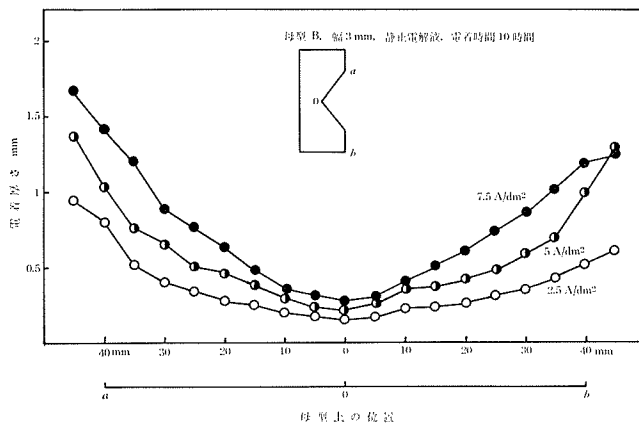


図7-b 母型上の電着厚さ分布—母型Bパラメータ電流密度

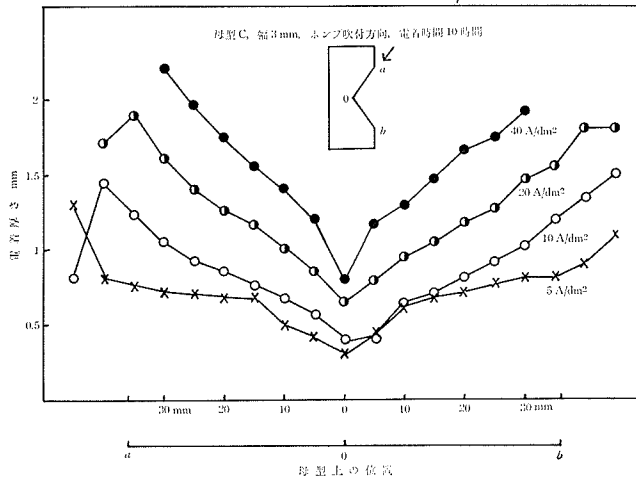


図 8 母型上の電着厚さ分布—母型 C, ポンプ使用パラメータ電流密度

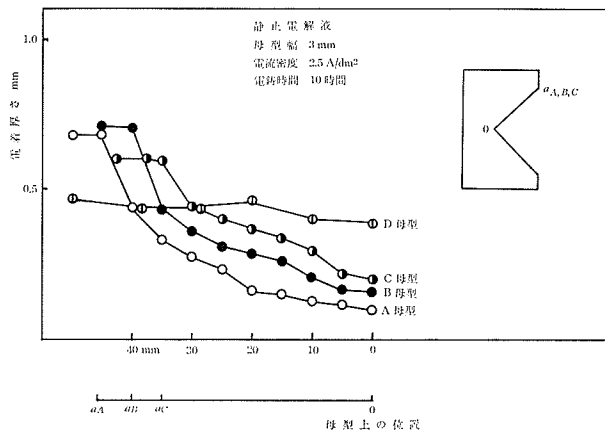


図 9 母型の相違による電鍍銅の厚さ分布

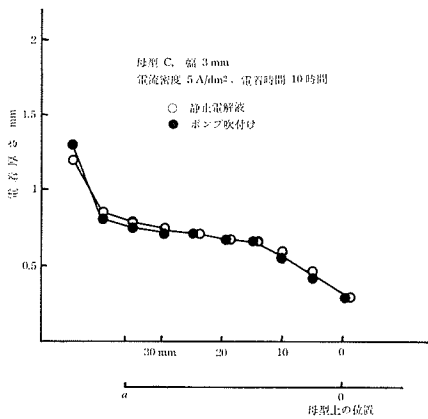


図 10 母型上の電着厚さ分布, 静止電解液とポンプ使用の比較

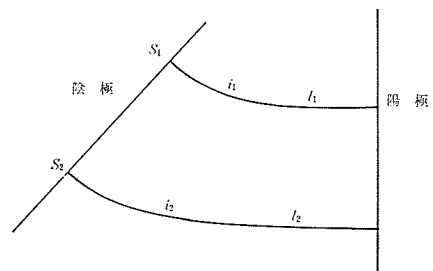


図 11 陰極形状と電流線

図10は母型C(母型幅3mm, 平均電流密度5A/dm<sup>2</sup>の場合)の電鍍銅の厚さ分布を静止電解液とポンプ使用の場合について比較したものである。両方法の差は電鍍銅の厚さ分布には影響しないと考えることができる。

電鍍加工における母型は多くの場合, 形状に凹凸がある。このような場合, 電鍍厚さの分布が不均一になり, 特に凹部において均一性を欠くのが難点である。母型(陰極)と陽極の幾何学的形状から考えた母型上の電流分布(これを一般に一次電流分布という)と実際に電流を流し過電圧が生ずる場合の電流分布(これを二次電流分布という)は多くの場合かなり異なるが, 実際の母型における電鍍厚さの分布は二次電流分布により決定される。これを本実験の場合について模式的に示すと図11のようになる。この図において母型上の点S<sub>1</sub>における電流密度を*i*<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>における電流密度を*i*<sub>2</sub>とし, *i*<sub>1</sub>, *i*<sub>2</sub>の陽極から母型までの電流線の長さを*l*<sub>1</sub>, *l*<sub>2</sub>とする。また点S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>における陰極過電圧をη, η<sub>2</sub>とする。*i*<sub>1</sub>と*i*<sub>2</sub>の比は理論的に次式で示される<sup>6)</sup>。

$$\frac{i_1}{i_2} = 1 + \frac{l_2 - l_1}{k \frac{\eta_1 - \eta_2}{i_1 - i_2} + l_1} = 1 + \frac{\Delta l}{k \frac{\Delta \eta}{\Delta i} + l_1} \quad (4)$$

ただし *k*: 電解液の比伝導度, Δη>0 とする。

電鍍厚さは電流密度に比例すると考えることができるから, 式(4)は母型上の2点の電鍍厚さの比を示すものとなる。均一な電鍍厚さにするためには式(4)の右辺第2項を0に近づければよい。このためにはΔ*l*を0に近づける, *l*<sub>1</sub>を大きくする, *k*Δη/Δ*i*(これは均一電着性パラメータといわれるものである<sup>6)</sup>)の大きな電解液を使用する, などの方法が可能である。Δ*l*を0に近づけるということは, 母型と相対的な形状の陽極を使用しなければならないことを意味する。*l*<sub>1</sub>を大きくすることは母型と陽極の間隔を大きくすることを意味するが, 設備, 電解液のオーム抵抗のため限界がある。*k*Δη/Δ*i*は電鍍条件(電解液温度, 電流密度など)により同じ組成の電解液でも変化することが考えられるが, その程度は均一電着性に大きく影響するものではなく, 電解液本来の特性値と考えられる<sup>7)</sup>。このことは本実験のようにポンプにより電解液を母型表面に吹付け, その近傍の液を強く攪拌する方法によっては均一電着性をほとんど改善することができない結果と一致する。したがって, 均一電着性を改善するには均一電着性のよい電解液を用い, できるだけ母型と相対的な形状の陽極を用いるなどの方法がより有効であると考えられる。

本実験における電鍍銅の厚さ分布が式(4)に示された理論的な関係をどの程度満足するかを検討すれば次のようである。図12のように同一母型上の任意の2点を取り, それらの点における電鍍厚さの比をとり, これを式(4)の電流密度比に代用し, その場合の母型と陽極板の相対位置から計算したΔ*l*, *l*<sub>1</sub>を式(4)に代入すると均一電着パラメータを算出できる。その結果を表3に示す。均一電着パラメータはほぼ-300mmの一定値を示す。式(4)における均一電着パラメータは正の値になるようにとられ, その値だけ極間距離を大きくしたものと等価であると取扱われているから, 表3に示した本実験における均一電着パラメータが, ほぼ一定ではあるが負の値であるということは, その絶対値と電解液が本来もっている均一電着パラメータの値(Müller<sup>8)</sup>)によれば酸性硫酸銅液に対し, *k*Δη/Δ*i*=5.2mm)

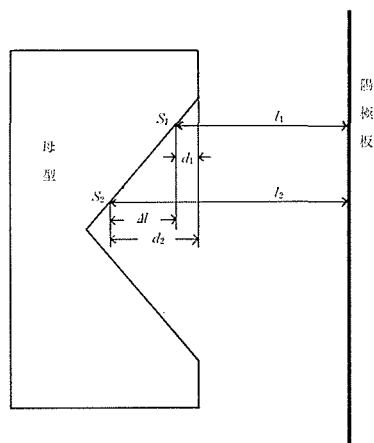


図12 母型の形状と両極間の距離(*l*<sub>1</sub>, *l*<sub>2</sub>は近似的に直線距離をとった)

表3  $k \Delta \eta / \Delta i$  の計算結果  
 ( $d_1, d_2, t_1, t_2, \Delta l, l_1$  の取り方は図12に示す。単位 mm)

| $d_1$ | $d_2$ | $t_1$ | $t_2$ | $t_1/t_2$ | $\Delta l$ | $l_1$ | $k \cdot \frac{\Delta \eta_c}{\Delta i}$ | 母型 | 電流密度<br>A/dm <sup>2</sup> | ○ポンプ<br>使 用 |
|-------|-------|-------|-------|-----------|------------|-------|--|----|---------------------------|-------------|
| 2.0   | 8.0   | 0.80  | 0.31  | 2.60      | 8.0        | 302   | -297                                     | C  | 5                         | ○           |
| 5.0   | 7.3   | 1.20  | 0.60  | 1.20      | 2.3        | 305   | -294                                     | C  | 5                         | ○           |
| 10.5  | 20.0  | 1.18  | 0.65  | 1.82      | 9.5        | 311   | -299                                     | C  | 20                        | ○           |
| 5.0   | 15.0  | 1.46  | 0.96  | 1.52      | 10.0       | 305   | -286                                     | C  | 20                        | ○           |
| 5.0   | 20.0  | 1.61  | 0.65  | 2.46      | 15.0       | 305   | -295                                     | C  | 20                        | ○           |
| 17.0  | 30.0  | 0.37  | 0.17  | 2.18      | 13.0       | 317   | -306                                     | A  | 5                         |             |
| 10.0  | 30.0  | 0.52  | 0.17  | 3.06      | 20.0       | 310   | -300                                     | A  | 5                         |             |
| 5.0   | 30.0  | 0.85  | 0.17  | 5.00      | 25.0       | 305   | -298                                     | A  | 5                         |             |
| 10.0  | 20.0  | 0.46  | 0.22  | 2.09      | 10.0       | 310   | -301                                     | B  | 5                         |             |
| 5.0   | 10.0  | 0.65  | 0.30  | 2.17      | 10.0       | 305   | -296                                     | B  | 7.5                       |             |
| 5.0   | 15.0  | 0.86  | 0.40  | 2.15      | 10.0       | 305   | -296                                     | B  | 7.5                       |             |
| 5.0   | 20.0  | 0.86  | 0.28  | 3.07      | 15.0       | 305   | -298                                     | B  | 7.5                       |             |

の差だけ極間距離を小さくしたのと同じであることを意味する。この原因として考えられるのは、本実験のように母型の陽極に対向している開口部が著しくせまいために、凹部の電流が遮へいされるためと考えられる。式(4)の均一電着パラメータの測定は一般には陰極分極曲線の測定( $\Delta \eta / \Delta i$ の測定)によっておこなわれるが、この場合には本実験のように陰極(母型)においては電流線は遮へいされることはなく、ほぼ理想的な状態で測定でき、Müllerの示した値はこのような条件下での値といえることができる。したがって表3に示した本実験における均一電着パラメータは、母型の形状を含めた本実験における装置全体で定まるものと考えられ<sup>7)</sup>、本実験における電鍍銅の厚さ分布は次式で表わすことができる。

$$\frac{t_1}{t_2} = 1 + \frac{\Delta l}{X + l_1} \quad X = -300 \text{ mm} \quad (5)$$

ただし、 $t_1, t_2$ : 母型上の任意の2点  $S_1, S_2$  における電鍍銅の厚さ、 $\Delta l$ : 点  $S_1, S_2$  の陽極との距離の差、 $l_1$ : 点  $S_1$  の陽極との距離、 $X$ : 本実験における均一電着パラメータ、である。式(5)において母型上のある点の厚さ  $t_1$  がわかれば、 $l_1, \Delta l$  は装置の設置のし方できまるから、他の点における厚さが計算できる。

#### 4. 結 言

酸性硫酸銅液を電解液として、ポンプによる電解液の母型への吹付けによる銅の高速電鍍加工をおこない、電鍍銅の性状、電鍍銅の母型上の厚さ分布について、静止電解液の場合と比較検討した。

ポンプにより電解液を母型に吹付ける方法により高電流密度においても、電鍍銅の表面粗さや結節状のあばれなどが減少し、表面性状は著しく改善することができる。また引張り強さ、伸びなどの機械的性質も著しく改善される。したがって静止電解液の場合よりも高い電流密度で実用的な電鍍加工品を得ることができる。

しかし、母型上の電着厚さの不均一分布は電流密度が増大するほど著しくなり、この現象はポンプによる電解液の母型への吹付けによってもほとんど防止できない。

母型表面上に開口部がせまい凹部がある場合には、凹部における電流の遮へい効果を生ずるが、この場合の電着厚さの不均一分布は、過電圧を考慮した二次電流分布から計算される不均一分布よりも著しくなる。この遮へい効果による電着厚さの不均一分布は、極間距離がそれに相当する分だけ減少したもとして等価的に取扱うことができる。

電鍍銅の母型上の厚さ分布は、このような母型形状も考慮した装置全体で決まり、本実験における電鍍銅の厚さ分布は次式により推定できる。

$$\frac{t_1}{t_2} = 1 + \frac{\Delta l}{-300 + l_1}$$

ただし、 $t_1, t_2$ : 母型上の任意の2点  $S_1, S_2$  における電鍍銅の厚さ (mm),  $\Delta l$ : 点  $S_1, S_2$  の陽極との距離の差 (mm),  $l_1$ : 点  $S_1$  の陽極との距離 (mm)。

#### 参 考 文 献

- 1) William H.: Safranek, Battelle Technical Review, June, p. 12 (1967).
- 2) B. B. Knapp: Plating, Vol. 58, p. 1187 (1971).
- 3) 山本正興, 佐藤敏一: 電気加工学会誌. Vol. 6, No. 11, p. 1 (1972).
- 4) 外島 忍: 基礎電気化学. p. 337, 朝倉書店 (1965).
- 5) 亀山直人: 電気化学の理論及応用 (上). p. 459, 丸善 (1955).
- 6) 斎藤 圃: 電気メッキ技術. p. 53, 朝倉書店 (1972).
- 7) E. Raub and K. Müller: Fundamentals of Metal deposition, p. 208,
- 8) E. Raub and K. Müller: Metalloberfläche, Vol. 15, p. 293 (1961).