

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04124

研究課題名（和文）電解酸化水を用いた精密デバイス用金属の面粗度制御可能な表面粗化処理技術の開発

研究課題名（英文）Development of the roughening processing technology in the metal surface for precise device which used electrolyzed oxidizing water

研究代表者

佐藤 運海（Sato, Unkai）

信州大学・学術研究院教育学系・教授

研究者番号：30345730

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、超音波振動を併用して、電解酸化水による精密デバイス用の無酸素銅材および銅合金、ニッケル合金の表面粗化処理について実験研究を行ってきた。

その結果、まず、超音波を照射すると、電解酸化水中の溶存酸素濃度が高くなり、銅材およびニッケル材の表面に対するエッチング作用が強くなる。つぎに、無酸素銅材研磨面について、薬液と比べ、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解酸化水を用いると、平坦度が高くなり、NaCl電解酸化水を用いると、均一に粗化できる。45パーマロイ合金に対して、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解酸化水およびNaCl電解酸化水のどちらを用いても、均一に粗化できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超音波振動を併用して、電解酸化水は薬液より、精密デバイス用の無酸素銅材、銅合金およびニッケル合金の表面に対するエッチング作用、粗化作用が強くなることを解明した。それによって、次世代の精密デバイス用の銅材やニッケル材の表面性状を創生できる技術の開発ができたのみではなく、処理溶液中の溶存酸素濃度などの制御によって、より高性能な銅材やニッケル材をはじめとする金属材料の表面粗化溶液を含む表面粗化技術を開発できる示唆を得た。

今後、新技術の開発について、引き続き研究し、産業界に還元する。

研究成果の概要（英文）： In this research project, we have conducted experimental research on the surface roughening treatment of oxygen free copper, copper alloys, and nickel alloys for precision devices using electrolytic oxidizing water with ultrasonic.

The results showed that, first, when ultrasonic waves are applied, the dissolved oxygen concentration in the electrolytic oxidizing water increases, and the etching action on the surfaces of copper and nickel materials becomes stronger. Next, the flatness of the oxygen-free copper polished surface becomes higher when Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytically oxidizing water is used compared to the chemical solution, and it can be uniformly roughened by using NaCl electrolytically oxidizing water. For 45 permalloy alloys, either Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytic oxidizing water or NaCl electrolytic oxidizing water can be used for uniform roughening.

研究分野：精密加工および表面改質処理

キーワード：電解酸化水 表面改質処理 エッチング 粗化処理 無酸素銅材 銅合金 ニッケル合金 環境負荷軽減

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

①精密デバイスの機能、性能を高めるために、構成部品の表面性状に対する要求が厳しくなる一方である。薄膜やメッキ層および封じ用の樹脂などとの密着性の向上を目的として、銅材やニッケル材の構成部品の表面を粗化処理する必要となる。化学薬液による表面粗化処理では、構成部品の表面を高精度で均一に粗化処理できなく、環境負荷も製造コストも高くなる可能性がある。次世代の精密デバイスの要求を満たせるために、新たな表面粗化処理技術の開発が必要不可欠である。

②当研究課題の代表者は、化学薬液の代わりに電解水を工業材料の表面加工処理に応用する研究を行ってきた。NaCl 電解酸化水や Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電解酸化水は、化学薬液 HCl 溶液、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液と比べ、銅材やニッケル材の表面に対するエッチング作用が強く、表面酸化被膜の除去も可能である。電解酸化水への浸漬のみでは、加熱処理済みの純銅材について、表面に突起物が発生する場合があります。粗化作用も強くない。ニッケル材については、均一に粗化できない。

③超音波振動を併用する場合、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電解酸化水は精密時計用のひげゼンマイの表面改質処理に応用した場合、ひげゼンマイのプロセス特性を改善でき、生産性を向上できた。

### 2. 研究の目的

超音波振動を併用して、電解酸化水を用いて、精密デバイス用の銅材やニッケル材の表面に対して、面粗度を制御できる粗化処理技術および粗化処理理論の開発である。超音波を照射するとき、電解酸化水中の各化学種の変化、およびその化学種の変化により、粗化処理にもたらす影響を解明し、より高性能の表面粗化技術を開発すると同時に、金属材料の表面粗化処理理論を開拓する。

### 3. 研究の方法

①超音波を照射するとき、電解酸化水の特値の変化について実験検討を行う。すなわち、超音波の照射時間と電解酸化水の pH、ORP(酸化還元電位)、EC(電気伝導率)、DO(溶存酸素濃度)などの特値の変化との関係について、特値の測定によって実施した。特に、銅材やニッケル材のエッチング作用に影響をもたらす可能性が大きい pH 値、酸化還元電位および溶存酸素濃度について、繰り返して測定および評価を行った。

②超音波照射の有無により、無酸素銅材およびニッケル合金の研磨面について、粗化処理および評価を行った。超音波を照射しながら、電解酸化水への浸漬時間と処理面の面粗度との関係について定量的に実験検討を行った。

### 4. 研究成果

#### 4-1. 超音波照射による電解酸化水の特値の変化

NaCl 電解酸化水および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電解酸化水に超音波(38 kHz; 200 kHz; 1000 kHz)を照射するとき、電解酸化水の特値の変化を明らかにした。その結果、pH 値、ORP(酸化還元電位)、EC(電気伝導率)において、30 分程度の照射時間では大きな変化が確認されなかったが、DO(溶存酸素濃度)は超音波の照射により高くなる。通常の場合、超音波は脱気作用があるため、溶液中の溶存酸素濃度が低くなるが、電解酸化水の場合は溶存酸素濃度が高くなる。その原因を究明するために、電解酸化水中の酸素ナノバブルの粒度などを測定した。図1に電解電流値が 20A の NaCl 電解酸化水(生成から約 24 時間が経過したもの)中の酸素ナノバブルの粒度分布を示し、図2に超音波(38 kHz の実験結果、他の周波数も同様)の照射時間と NaCl 電解酸化水中の溶存酸素濃度(DO)、溶存塩素濃度(DChl)の変化を示している。

図1から NaCl 電解酸化水中に直径が約 300nm の酸素ナノバブルが存在していると確認できた。また、生成から約 2 週間が経過した電解酸化水中においても酸素ナノバブルの存在が確認された。このことから、超音波照射による電解酸化水の溶存酸素濃度の向上は、超音波のキャビテ

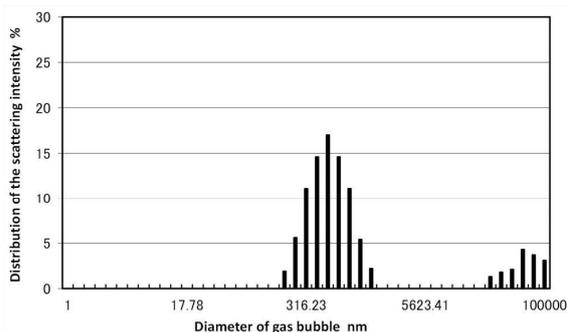


図1 NaCl電解酸化水中の酸素ナノバブルの粒度分布

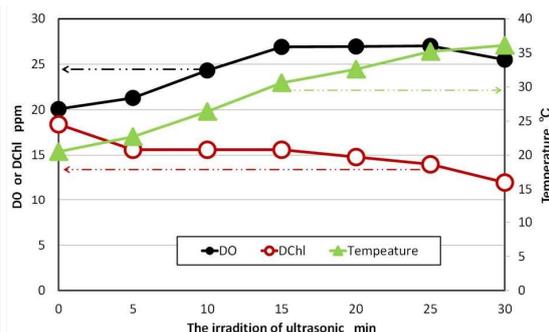


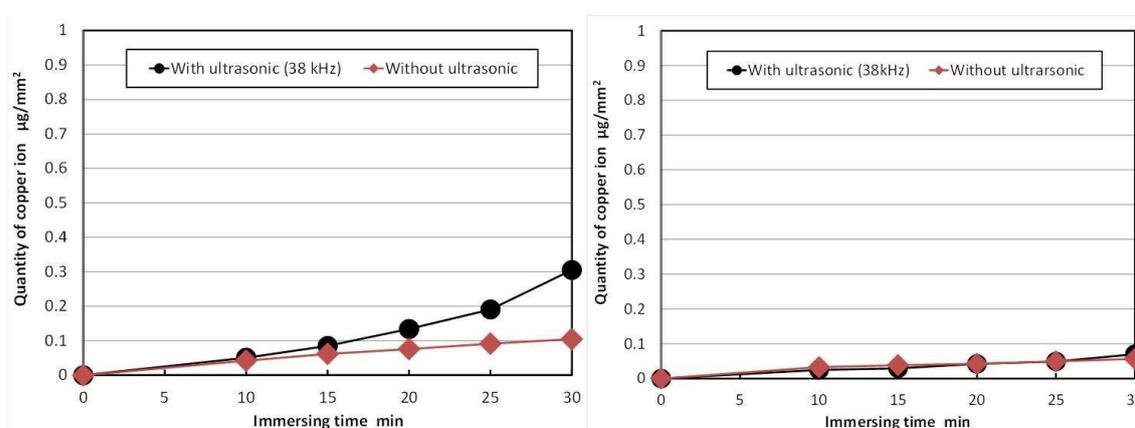
図2. 超音波照射と溶存酸素・溶存塩素との関係

ーシオン作用によって、酸素ナノバブルが溶液に溶解したと判断した。溶存酸素の酸化性が強い  
ため、その濃度が高くなると、銅材やニッケル材に対するエッチング作用、粗化作用も強くなると推測される。

#### 4-2. 超音波振動併用によるエッチング作用

##### ① 銅材について

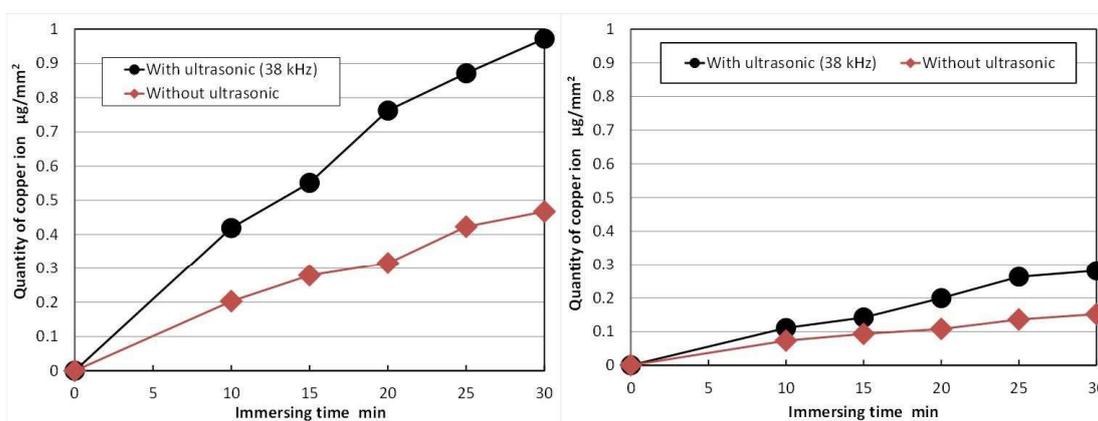
例として、無酸素銅材の圧延表面試料について、超音波振動併用の有無によるエッチング実験結果を図3、図4に示す。図3は $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 電解酸化水による実験結果であり、図4は $\text{NaCl}$ 電解酸化水を用いた実験結果である。この実験結果から $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液と比べ、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 電解酸化水の超音波振動併用の効果が大きく、 $\text{HCl}$ 溶液と比べ $\text{NaCl}$ 電解酸化水のエッチング性能が大きく向上したと判断できる。また、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 電解酸化水と比べ、 $\text{NaCl}$ 電解酸化水のエッチング作用がより強くなると推測される。それは溶存塩素に起因していると考えられる。



(a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  電解酸化水

(b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液

図3. 超音波振動併用による $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 電解酸化水の無酸素銅材へのエッチング性能



(a)  $\text{NaCl}$  電解酸化水

(b)  $\text{HCl}$  溶液

図4. 超音波振動併用による $\text{NaCl}$ 電解酸化水の無酸素銅材へのエッチング性能

② ニッケル材について

例として、超音波振動を併用して、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  電解酸化水および比較用の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液を用いて、45パーマロイ材 (Fe-45mass%Ni) に対するエッチング実験結果を図5に示す。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  電解酸化水中において溶存塩素が存在しておらず、溶存酸素の作用によりエッチング速度が約4倍高くなった。

この実験結果から、超音波振動を併用すると、電解酸化水中の酸素ナノバブルが溶液への溶解によって、酸化性の強い溶存酸素濃度が高くなり、ニッケル合金(45パーマロイ材)に対するエッチング作用も強くなったと考えている。超音波振動の併用効果も粗化処理に期待できる。

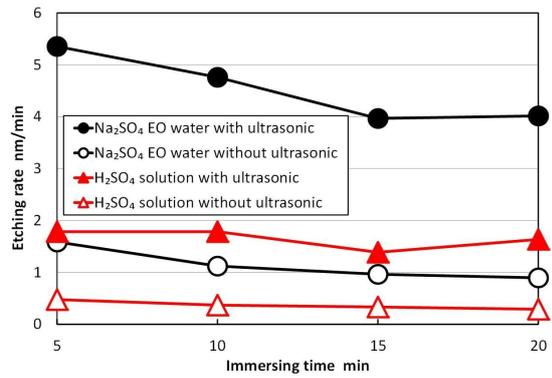


図5. 超音波振動の併用による $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 電解酸化水の45パーマロイ材へのエッチング作用の向上

4-3. 超音波振動併用による粗化作用について

① 無酸素銅材の研磨面について

無酸素銅材の研磨面に対して、超音波振動を併用しながら、 $\text{NaCl}$  電解酸化水および比較用の  $\text{HCl}$  溶液を用いて、浸漬による粗化処理を行った。粗化処理後の試料片表面に関するFE-SEMの

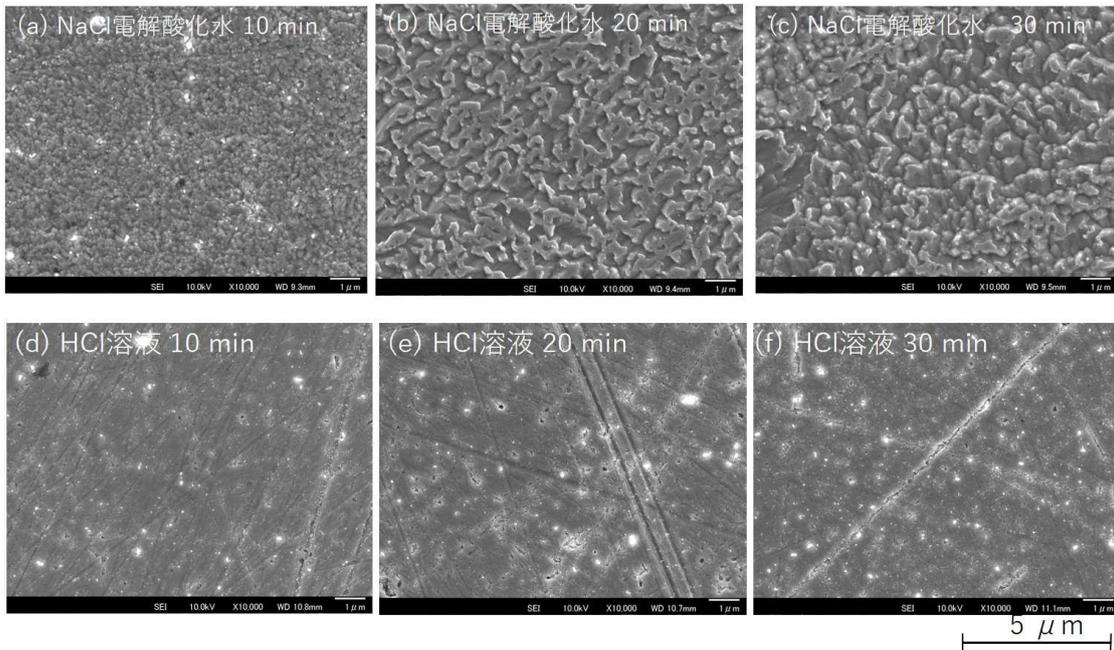


図6. 超音波振動併用による $\text{NaCl}$ 電解酸化水の無酸素銅材研磨面の粗化作用

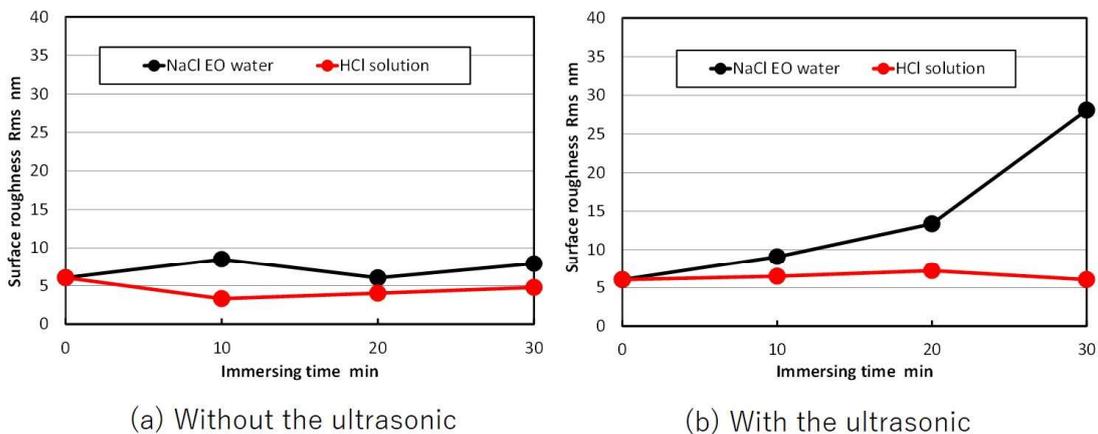


図7.  $\text{NaCl}$ 電解酸化しにより処理した無酸素銅材の表面粗さの測定結果

観察結果を図6に示す。また、AFMにより粗化処理後の試料片の表面粗さを測定した結果を図7に示す。この実験結果から、超音波振動を併用すると、NaCl電解酸化水は粗化作用が強くなり、浸漬処理時間を用いて、試料片の表面粗さを制御できると判断した。

#### ② ニッケル合金45パーマロイ材について

表面残留応力を除去するための加熱処理（250℃×60分）済みの45パーマロイ材研磨面試料片について、超音波振動を併用しながら、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解酸化水およびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液への浸漬による粗化処理を行った。粗化処理後の試料片表面に関するFE-SEM観察結果を図8に示す。この観察結果から、超音波振動を併用すると、45パーマロイ材研磨面を均一に粗化できると判断した。

また、局部において、図9に示すような不均一エリアが発生した。その不均一エリアの発生原因について、研磨材の残留および45パーマロイ材の成分偏析に起因していると考えられるが、今後引き続き解明検討していく予定である。

#### 4-4. まとめ

本研究によって、超音波振動を併用する場合、電解酸化水の特性変化を明らかにした。また、超音波振動併用により、電解酸化水は無酸素銅材やニッケル合金に対するエッチング作用、粗化作用を高めることができる。超音波振動を併用するとき、電解酸化水中のラジカルの発生については、まだ明らかになっていない。今後引き続き検討する予定である。

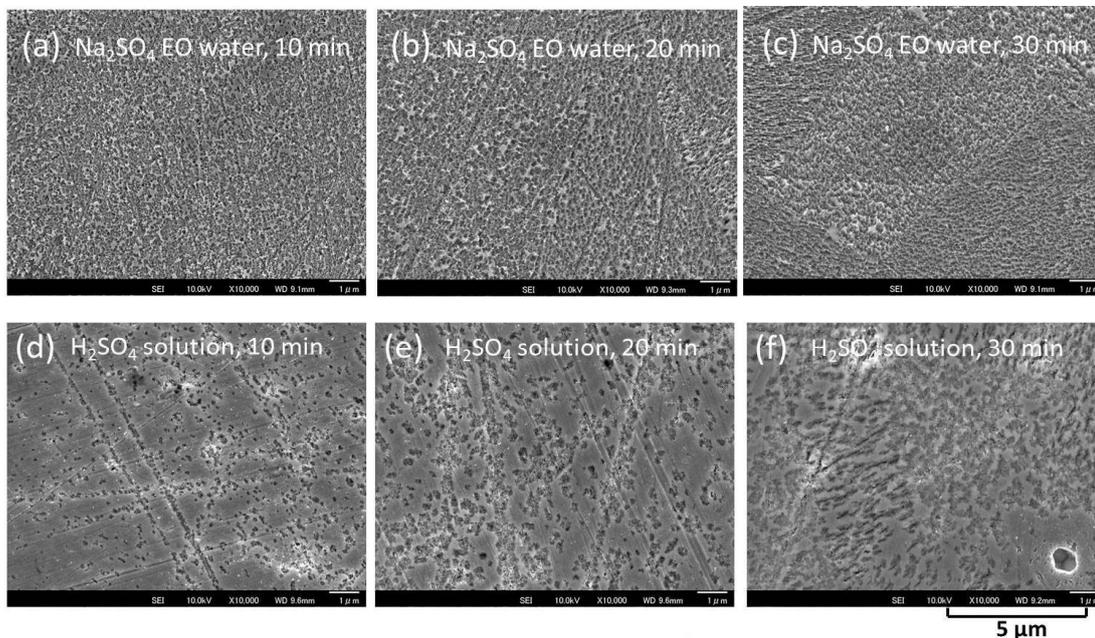


図8. 加熱処理後の45パーマロイ材研磨面に対するNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解酸化水の粗化作用

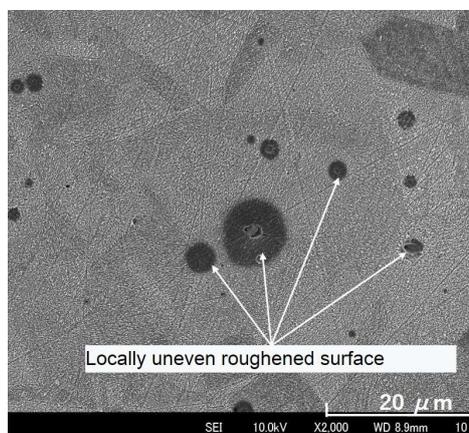


図9. 粗化処理後の45パーマロイ材研磨面における局的不均一エリアの発生

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 佐藤運海, 瀧本剛史, 馬場隆充	4. 巻 64
2. 論文標題 フツリン酸ガラスの表面に及ぼすNaCl電解水の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 砥粒加工学会誌	6. 最初と最後の頁 314, 319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11420/jsat.64.314	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 佐藤運海, 川久保英樹	4. 巻 86
2. 論文標題 純アルミニウムの表面に及ぼすNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解還元水の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 879, 884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2493/jjspe.86.879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 佐藤運海, 川久保英樹	4. 巻 87
2. 論文標題 無酸素銅材の圧延表面に及ぼす電解酸化水の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 140, 145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2493/jjspe.87.140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 佐藤 運海 川久保英樹	4. 巻 86
2. 論文標題 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解酸化水を用いたリードフレーム用銅ニッケル合金の表面改質処理	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 87-92
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2493/jjspe.86.87	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 佐藤運海 川久保英樹	4. 巻 86
2. 論文標題 Na <sub>2</sub> S <sub>0</sub> 4電解酸化水を用いた45パーマロイ材の表面粗化处理－超音波併用の効果－	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 289-294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2493/jjspe.86.289	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 佐藤運海 川久保英樹	4. 巻 87
2. 論文標題 無酸素銅材の研磨面に及ぼすNa <sub>2</sub> S <sub>0</sub> 4電解酸化水の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 772-778
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2493/jjspe.87.772	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 佐藤運海 川久保英樹	4. 巻 88
2. 論文標題 45パーマロイ材の研磨面に及ぼすNaCl電解酸化水の影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 521-526
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2493/jjspe.88.521	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 佐藤運海, 川久保英樹
2. 発表標題 45パーマロイ材の研磨面に及ぼすNa <sub>2</sub> S <sub>0</sub> 4電解酸化水の粗化作用
3. 学会等名 2020年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集, オンライン, 2020年9月日~3日.
4. 発表年 2020年~2021年

1. 発表者名 佐藤運海, 川久保英樹
2. 発表標題 78 パーマロイ材の研磨面に及ぼす Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解酸化水の粗化作用
3. 学会等名 2020年度砥粒加工学会学術講演会論文集, 秋田県立大学(オンライン), 2020年9月9日~11日
4. 発表年 2020年~2021年

1. 発表者名 表そら, 佐藤運海
2. 発表標題 純アルミニウムの表面に及ぼす電解還元水のエッチング作用
3. 学会等名 2020年度精密工学会北陸信越支部学術講演会講演論文集, 2020年11月7日
4. 発表年 2020年~2021年

1. 発表者名 久保田静和, 佐藤運海
2. 発表標題 フツリン酸ガラスの表面に及ぼす Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解酸化水のエッチング作用
3. 学会等名 2020年度精密工学会北陸信越支部学術講演会講演論文集, 2020年11月7日
4. 発表年 2020年~2021年

1. 発表者名 佐藤運海, 川久保英樹
2. 発表標題 無酸素銅材の表面に及ぼす NaCl 電解酸化水のエッチング作用 超音波併用の効果
3. 学会等名 2021年度精密工学会学術講演会講演論文集, 2021年3月16日-18日
4. 発表年 2020年~2021年

1. 発表者名 佐藤運海 川久保英樹
2. 発表標題 フツリン酸ガラスの表面に及ぼす電解水の影響
3. 学会等名 砥粒加工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤運海 川久保英樹
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> S <sub>0</sub> 4電解酸化水によるリードフレーム用銅ニッケル合金の表面改質処理
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田和哉 佐藤運海
2. 発表標題 純アルミニウムの表面に及ぼすNa <sub>2</sub> S <sub>0</sub> 4電解還元水のエッチング作用
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 萩原由季 佐藤運海
2. 発表標題 超音波併用による電解酸化水の特性解明
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福原郁美 佐藤運海
2. 発表標題 加熱処理後の銅材表面に及ぼすNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解酸化水の影響
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤運海 川久保英樹
2. 発表標題 45パーマロイ材の圧延材表面に及ぼすNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解酸化水の粗化作用
3. 学会等名 砥粒加工学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤運 , 川久保英樹
2. 発表標題 加熱処理済みの無酸素銅材研磨に及ぼすNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解酸化水の影響
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮内智美 佐藤運海
2. 発表標題 純アルミニウムの表面に及ぼすNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解還元水のエッチング作用-エッチングレートの実験検討-
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本夏輝 佐藤運海
2. 発表標題 リードフレーム用銅合金の表面に及ぼす電解酸化水のエッチング作用
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤運海 川久保英樹
2. 発表標題 45パーマロイ材の研磨面に及ぼすNaCl電解酸化水の粗化作用
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>科学研究費補助金を使用させていただきありがとうございました。今後もより良い成果を出せるように努力いたします。よろしく願いいたします。</p>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------