

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560717

研究課題名（和文）電解酸化水を用いた金属表面の酸化皮膜除去処理

研究課題名（英文）Oxidation layer Removal of Metal Surface which Used Electrolyzed Oxidizing Water

研究代表者

佐藤 運海（SATO UNKAI）

信州大学・教育学部・教授

研究者番号：30345730

研究成果の概要（和文）：本報告は、希薄電解酸化水を用いた金属表面酸化皮膜除去に関するものである。まず、浸漬エッチング実験を行うことによって電解酸化水のエッチング性能を明らかにした。その結果、電解酸化水は化学薬液と比べ金属へのエッチング作用が強いことが明らかにされた。つぎに、電解酸化水および比較用の薬液を用いて、酸化皮膜除去処理を行った。酸化皮膜除去前後の試料片について、表面分析を行い、電解酸化水により金属酸化皮膜を除去できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：This paper describes the elucidation about the removal of metal material (pure metal and alloy) of surface oxidation layer using dilute electrolyzed oxidizing water. First, we clarified the etching characteristic of electrolyzed oxidizing water to metal material by immersing experiment. The results showed that electrolyzed oxidizing water has the good etching performance compared with chemical. Next, it processed in the oxidation layer removal by the immersion to electrolyzed oxidizing water and chemical, and surface analysis of samples. The results indicate that electrolyzed oxidizing water can, indeed, be applied to remove metal material surface oxidation layer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：材料加工および表面処理

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：電解酸化水、酸化皮膜除去、エッチング性能、マイクロ形状、純金属、合金

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスの配線パターンを含め、精密機器用部品の表面めっき層の密着性に対する要求が高くなる一方である。めっき層の密着性を高めるために、めっき対象面の酸化皮膜除去、場合によって粗化処理などを行わ

なければならない。現状では、めっき前の酸化皮膜除去工程に高濃度の H_2SO_4 や HCl 溶液、金属イオン残渣除去工程に $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ などの薬液が多量に使用され、環境に悪影響を与えている。また、今後環境保護政策の強化にともない、これらの薬液使用

に関する規制はもっと厳しくなり、代替方法の開発は必要不可欠となっている。

著者は電解水の特性解明および工業材料へ応用研究を行っている。電解還元水は、アルカリ性で溶存水素濃度が高く、溶存酸素濃度が低く、水素ナノバブルも存在しているため、表面の超精密洗浄工程に応用できる可能性が大きい。電解酸化水は、酸性であり、溶存酸素濃度、溶存塩素濃度（NaCl などを使用する場合）が高く、金属の表面に対するエッチング性能が強いと推測される。

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ などの薬液の替りに、希薄電解酸化水は金属材料の表面酸化皮膜およびイオン残渣の除去洗浄に応用できる可能性が大きいと考えられる。

2. 研究の目的

電磁気などの機能性材料および構造材料として使用されている金属材料にめっき層などを施すには、表面酸化皮膜の除去、表面粗化、さらに洗浄などの表面処理を行う必要がある。本研究の目的は、環境負荷が大きく廃棄処理のコストが高い化学薬液の替りに、希薄 NaCl、 Na_2SO_4 などの電解酸化水をこれらの表面処理工程に応用することである。具体的には、HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液と比較しながら、電解酸化水は、電気磁気材料としてよく使用されている純ニッケル、無酸素銅材、純鉄材、および鉄とニッケルの合金などの表面に対するエッチング作用、酸化皮膜除去作用について実験的な検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 電解酸化水は金属材料の表面に対するエッチング作用について

各種金属材料の薄板試料片を電解酸化水および同様の pH 値を有する HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液に一定時間を浸漬する実験を行った。浸漬前後の試料片の重さを計測した。また、浸漬後の溶液について、ICP（日本ジャーレルアッシュ㈱、ICAP-575Mark II）分析を用いて、溶液中の試料片の構成元素のイオン濃度を検出した。試料片の重さ減少量あるいは浸漬後の溶液中の金属イオン濃度から、浸漬による試料片の単位表面積あたりの重さ減少量およびエッチング速度を算出し、電解酸化水のエッチング性能を評価した。さらに、合金の試料片について、浸漬後の溶液から検出した構成元素のイオン濃度から、合金元素に対して選択的なエッチング傾向についても評価を行った。

(2) 試料片の表面ミクロ的な形状への影響

浸漬処理後の試料片表面について、FE-SEM を用いて観察を行い、さらに必要に応じて AFM 測定を行った。これらの観察および測定の結果に基づき、試料片の表面におけるミク

ロ的な形状への影響について評価を行った。

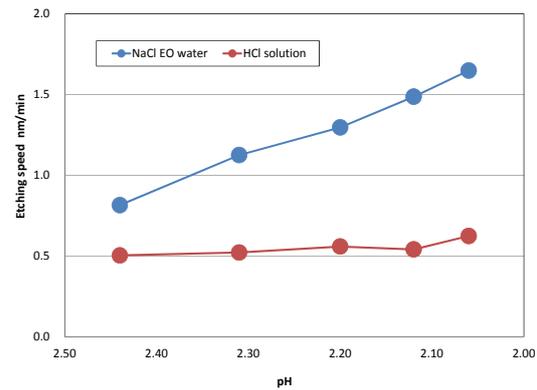
(3) 酸化皮膜除去性能

購入した素材の試料片および一定の条件で加熱処理した試料片について、電解酸化水および比較用の化学薬液に浸漬処理を行った。浸漬後の試料片表面についてオージェ電子分光法（AES）を用いて、試料片の表面層における化学組成について分析を行った。その分析結果を用いて、金属表面の酸化皮膜除去における電解酸化水の性能を評価した。

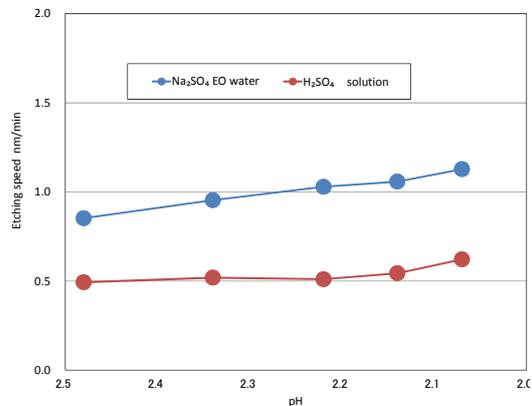
4. 研究成果

(1) エッチング作用について

電解電流値が 10A、15A、20A、25A および 30A の NaCl 電解酸化水、 Na_2SO_4 電解酸化水および同様の pH 値を有する HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液に純ニッケル試料片を 60 分浸漬した場合、浸漬後の溶液中のニッケルイオン濃度から算出したエッチング速度を図 1 に示す。同図 (a)、(b) はそれぞれ NaCl 電解酸化水と HCl 溶液、 Na_2SO_4 電解酸化水と H_2SO_4 溶液に関するものである。また、無酸素銅材、純鉄材についても、化学薬液と比べ、電解酸化水のエッ



(a) NaCl EO water and HCl solution



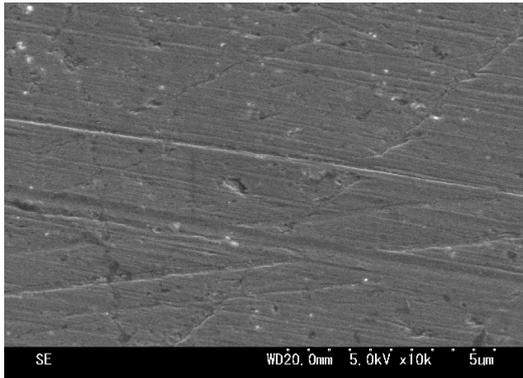
(b) Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution

Fig.1 The etching performance on the nickel material

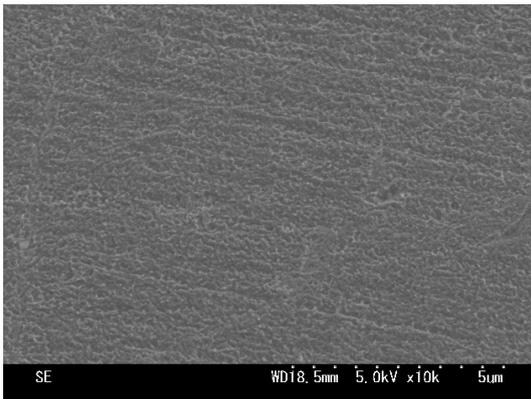
チング性能が優れている結果を得たが、詳細の図示を省略する。

この実験結果からわかるように、電解酸化水は同様の pH 値を有する HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液と比べ、純ニッケル材、無酸素銅材、純鉄材およびその合金の表面に対するエッチング作用が強い。電解酸化水をこれらの金属材料の表面処理に応用すれば、エッチング処理工程の時間を短くでき、製造コストを削減できる。

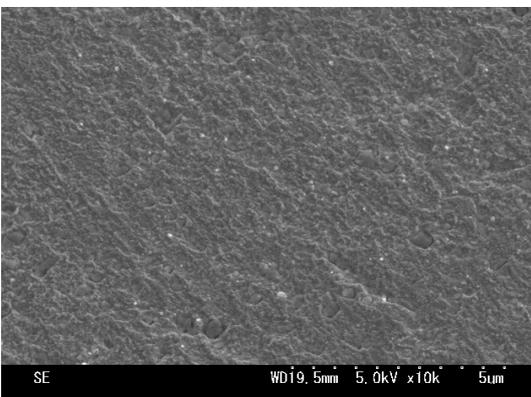
詳細な図示を省略するが、化学薬液と比べ、



(a) Non-immersed



(b) Immersed into Na_2SO_4 EO water for 10 minutes



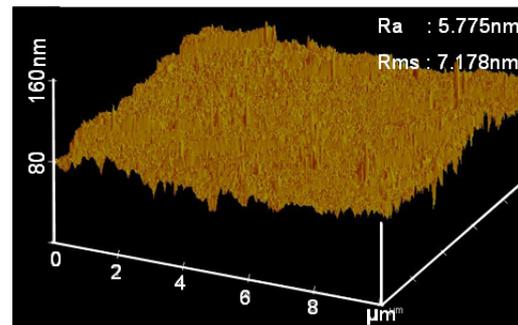
(c) Immersed into NaCl EO water for 10 minutes

Fig.2 FE-SEM image of pure nickel samples

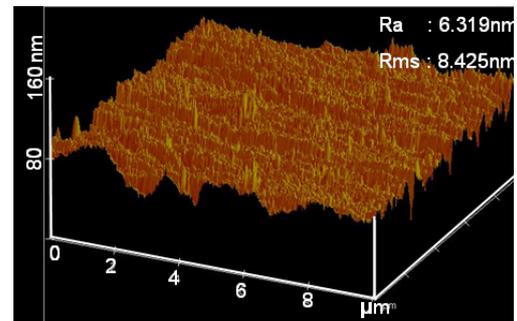
電解酸化水を用いれば、45 パーマロイ材 (Fe-45%Ni)、78 パーマロイ材 (Fe-77.63%Ni-4.54%Mo-3.56%Cu) および 42 合金 (Fe-42%Ni) などの合金表面をエッチングする場合、より合金の化学組成に近い比率で各合金元素に対するエッチングでき、言い換えれば選択的なエッチング現象を改善できる結果を得た。

(2) 表面のミクロ的な形状への影響

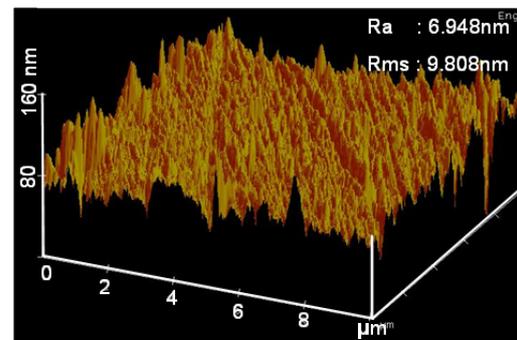
鏡面に研磨加工した純ニッケル試料片について、NaCl 電解酸化水および Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬し、試料片表面のミクロ的な形状を FE-SEM により観察した。また、AFM により測定も行った。



(a) Non-immersed



(b) Immersed into Na_2SO_4 EO water for 10 minutes



(c) Immersed into NaCl EO water for 10 minutes

Fig.3 AFM image on the test pieces surface (pure nickel)

図2に示しているのは試料片のFE-SEMイメージである。同図(a), (b)および(c)はそれぞれ、未浸漬処理の鏡面試料, Na₂SO₄ 電解酸化水に10分浸漬したもの, NaCl 電解酸化水に10分浸漬したものである。

同図(a)と比べ, 同図(b)および(c)にエッチング痕が確認される。また, Na₂SO₄ 電解酸化水に浸漬した場合, 試料片表面は大きく粗くされておらず, これに対して, NaCl 電解酸化水に浸漬した場合, 試料片表面が粗くされる。これは NaCl 電解酸化水中の溶存塩素および塩化物イオンに起因していると考えられる。

このことから, 純ニッケル材の表面を粗化処理する場合, NaCl 電解酸化水が有効である。表面を大きく粗くさせない場合, Na₂SO₄ 電解酸化水を使用すればよいと言える。

試料片表面に関するAFM測定結果を図3に示す。試料片表面のミクロ的な形状, および表面粗さ Ra, Rms の測定値から, NaCl 電解酸化水およびNa₂SO₄ 電解酸化水の純ニッケル材の表面に対する粗化作用の相違が分かる。AFMの測定結果はFE-SEMの観察結果と一致している。

無酸素銅材, 純鉄材および鉄とニッケルの合金について同様の傾向が確認されたが, 詳細について省略する。

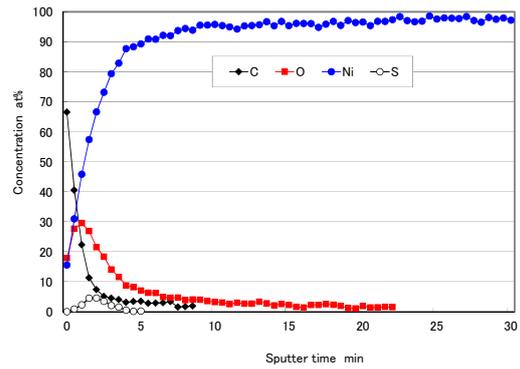
(3) 酸化皮膜除去性能について

未加熱処理の試料表面にある自然酸化皮膜について, 電解酸化水および薬液を用いて除去処理を行った。酸化皮膜除去処理前後の試料片表面について, オージェデプスプロファイル分析を行い, その結果を図4に示す。同図(a), (b), (c)および(d)はそれぞれ, 未浸漬処理の素材, HCl 溶液に10分浸漬したもの, NaCl 電解酸化水に3分浸漬したもの, およびNa₂SO₄ 電解酸化水に5分浸漬したものである。この分析結果から次のことが言える。

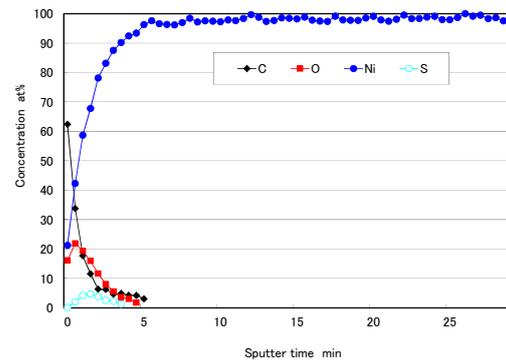
同図(a)の未浸漬処理の試料片と比べ, 薬液および電解酸化水に浸漬した試料片表面層における酸素濃度が低い。これは浸漬処理によって, 自然酸化皮膜を除去したためと考えている。浸漬処理後の試料片表面層における酸素濃度が0 at%になっているのは, 浸漬処理から表面分析までの間では新たに酸化皮膜が形成されたためである。

NaCl 電解酸化水に5分, あるいはNa₂SO₄ 電解酸化水に5分程度浸漬すれば, 純ニッケル材の表面にある自然酸化皮膜を除去できると言える。この分析結果は浸漬によるエッチング実験結果と一致する。

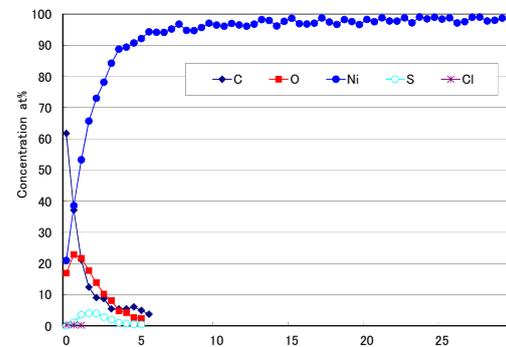
このことから, 化学薬液の替りに, NaCl, Na₂SO₄ などの希薄電解酸化水を純ニッケル, 無酸素銅材, 純鉄材およびその合金などの表面酸化皮膜除去工程に応用する場合, 環境負荷の軽減, コストの削減のみではなく,



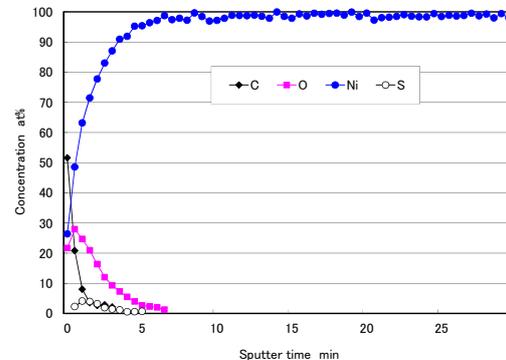
(a) Non-immersed



(b) Immersed into HCl solution for 10 minutes



(c) Immersed into NaCl EO water for 5 minutes



(d) Immersed into Na₂SO₄ EO water for 5 minutes

Fig.4 The analysis results of auger profile (pure nickel)

エッチング速度が速くなるため、処理工程の効率も高めることができると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 川久保英樹: 「78 パーマロイ材の表面に及ぼす NaCl 電解酸化水の影響」, 精密工学会, 79 巻 1 号 (2013) 61-66. 査読あり
- ② 佐藤運海, 竹内政生, 川久保英樹: 「高炭素鋼の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解還元水の影響」, 精密工学会誌, 78 巻 10 号 (2012) 894-898. 査読あり
- ③ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 池田由佳, 北川大貴, 川久保英樹: 「無酸素銅材の表面に及ぼす Na₂SO₄ 電解酸化水の影響」, 精密工学会誌, 78 巻 7 号 (2012) 636-640. 査読あり
- ④ 佐藤運海, 瀧本剛史, 池田由佳, 馬場隆充: 「光学ガラスの表面に及ぼす希薄 NaCl 電解還元水の影響」, 精密工学会誌, 78 巻 4 号 (2012) 311-315. 査読あり
- ⑤ 佐藤運海, 竹内政生, 川久保英樹: Na₂SO₄ 電解還元水の基本特性および精密洗浄性能, 精密工学会誌, 78 巻 3 号 (2012) 231-235. 査読あり
- ⑥ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 川久保英樹: Na₂SO₄ 電解酸化水の基本特性および金属に対するエッチング作用, 精密工学会誌, 77 巻 9 号 (2011) 851-855. 査読あり
- ⑦ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 川久保英樹: 純ニッケル材の表面に及ぼす Na₂SO₄ 電解酸化水の影響, 精密工学会誌, 77 巻 4 号 (2011) 417-421. 査読あり
- ⑧ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 川久保英樹: 「純鉄材の表面に及ぼす Na₂SO₄ 電解酸化水のエッチング作用」, 精密工学会, 76 巻 11 号 (2010) 1261-1265. 査読あり
- ⑨ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 山崎隆夫: 「電解酸化水を用いた Fe-42wt%Ni 合金の表面酸化皮膜の除去」, 精密工学会, 76 巻 10

号 (2010) 1141-1145. 査読あり

- ⑩ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 山崎隆夫: 「純ニッケル材の表面に及ぼす NaCl 電解酸化水のエッチング作用」, 精密工学会誌, 76 巻 6 号 (2010) 633-637. 査読あり

[学会発表] (計 13 件)

- ① 佐藤運海, 川久保英樹: 「Na₂SO₄ 電解酸化水を用いたリードフレーム用銅鉄合金の表面酸化皮膜の除去」, 2013 年度精密工学会春季大会学術講演 (東京工業大学大岡山キャンパス) 2013 年 3 月 13 日.
- ② 早川侑希, 佐藤運海: 「45 パーマロイ材の表面に及ぼす電解酸化水の影響」, 第 20 回「学生会員卒業研究発表講演会」— 今後の精密工学を担う萌芽的研究 — (東京工業大学大岡山キャンパス) 2013 年 3 月 13 日.
- ③ 鳥越朗, 佐藤運海: 「Pt-60mass%Ir 合金電極を用いた電解酸化水の特性の解明」, 2012 年度精密工学会北陸信越支部学術講演会 (長野高専) 2012 年 11 月 23 日.
- ④ 早川侑希, 佐藤運海: 「45 パーマロイ材の表面に及ぼす電解酸化水のエッチング作用」, 2012 年度精密工学会北陸信越支部学術講演会 (長野高専) 2012 年 11 月 23 日.
- ⑤ 佐藤運海: 「78 パーマロイ材の表面に及ぼす NaCl 電解酸化水の影響」, 2012 年度精密工学会秋季大会学術講演 (九州工業大学戸畑キャンパス) 2012 年 9 月 14 日.
- ⑥ 佐藤運海, 竹内政生, 川久保英樹: 「高炭素鋼の表面に及ぼす NaCl 電解還元水の影響」, 2012 年度精密工学会秋季大会学術講演 (九州工業大学戸畑キャンパス) 2012 年 9 月 14 日.
- ⑦ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 川久保英樹: 「無酸素銅材の表面に及ぼす Na₂SO₄ 電解酸化水の影響」, 2012 年度精密工学会春季大会学術講演 (首都大学東京南大沢キャンパス) 2012 年 3 月 14 日.
- ⑧ 佐藤運海, 瀧本剛史, 池田由佳: 「光学ガラスの表面に及ぼす希薄 NaCl 電解還元水の影響」, 2012 年度精密工学会春季大会学術講演 (首都大学東京南大沢キャンパス) 2012 年 3 月 14 日.
- ⑨ 北川大貴, 佐藤運海: 「Fe-Ni 合金の表面に及ぼす電解酸化水のエッチング作用」, 2011 年度精密工学会秋季大会学術講演 (金沢大学角間キャンパス) 2011 年 9 月 21 日.
- ⑩ 佐藤運海, 竹内政生, 川久保英樹: 「Na₂SO₄ 電解還元水の基本特性およびその精密洗浄性能」, 2011 年度精密工学会秋季大会学術講演 (金沢大学角間キャンパス) 2011 年 9 月 21 日.

- ⑪ 佐藤運海, 山崎隆夫:「金属の表面に及ぼす電解酸化水のエッチング作用」, 日本機械学会北陸信越支部第 48 期総会・講演会講演論文集 (信州大学繊維学部) 2011 年 3 月 5 日.
- ⑫ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 川久保英樹:「純鉄材の表面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水のエッチング作用」, 2010 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集 (名古屋大学), 2010 年 9 月 27 日, pp. 891-892.
- ⑬ 北川大貴, 佐藤運海:「電解酸化水の特性およびニッケル材の表面に及ぼすエッチング作用」, 砥粒加工学会・先端加工学会主催 2010 年度研究・開発成果発表会 (金沢工業大学) 2010 年 7 月 16 日.

[その他]

ホームページ等

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gmfCbVkf.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 運海 (SATO UNKAI)
信州大学・教育学部・教授
研究者番号: 30345730

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし