

## めっき技術のすゝめ

菊地拓郎

自然科学研究機構 分子科学研究所 装置開発ユニット

### 1. はじめに

めっき技術のはじまりは、紀元前2000年頃のメソポタミア文明にまでさかのぼる。1800年のボルタ電池発明の5年後に電気めっき法が開発され、19世紀後半に発電機が開発されたことにより、それまで主に装飾用途だっためっき技術は自動車など機械部品に耐食性・耐摩耗性を付与することが可能になり、産業で利用する工業技術に発展した。

皆さんがお持ちのスマートフォンをはじめとする電子デバイスは、軽量化、小型高性能化など、現代技術の粋が詰まっている。そして、その技術を支えているものは何か。回路基板、半導体デバイス、チップ抵抗・チップコンデンサ、タッチパネル、電磁シールドなど、これらに共通して利用されている技術がめっき技術である。

このように現代社会にとって必要不可欠な技術でありながら、目にする機会が少ないめっき技術について知って頂くとともに、筆者がこれまでにめっき技術を利用して製作した製品について紹介する。

### 2. めっき技術について

めっき技術は表面処理(表面改質)技術の一分野に属している。JISによるとめっきは、「金属又は非金属表面に金属を電気化学的に析出させる方法」あるいは「金属又は非金属表面に金属を化学的に還元析出させる方法」と定義されている。

#### 2.1 めっき方法の種類

めっきは、湿式めっきと乾式めっきの2つに大別できる。

##### 1) 湿式めっき

おもに水溶液中の金属イオンを還元して、被めっき物の表面に金属を析出させる。狭義のめっきはこちらを指す場合が多い。以下、本稿でも単に「めっき」と表記したものは、湿式めっきを指す。

##### ・電気めっき (Electroplating)

水溶液や熔融塩などの電解液中に浸漬し、直流電源から通電して、液中の金属イオンを還元して被めっき物表面に析出させる。被膜の厚さは通常数nm~数十 $\mu\text{m}$ 程度である。

##### ・化学めっき

金属イオンと還元物質との化学反応のみを利用して表面に析出させるため、絶縁性の素材にもめっきが可能である。無電解めっき (Electroless plating) とも言う。銀鏡反応などが化学めっきに該当する。

比較的均一な被膜が得られるが、析出速度が遅

いため、被膜の厚さは1 $\mu\text{m}$ に満たない。

##### 2) 乾式めっき

###### ・気相めっき

真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングが該当する。チャンバー内を真空にし、ターゲット金属を蒸発させ、金属原子を被めっき物表面に堆積させ、被膜にする。チャンバー内に窒素などのガスを導入し、ターゲット金属と反応させた化合物分子を堆積する方法もある。

その他に熔融めっき、陽極酸化(アルマイト)、分類の仕方によるが、化成処理、溶射などが広義のめっきに含まれる場合がある。

#### 2.2 めっきの特長

利用できる金属種が多く、純粋な金属を析出させることが可能である。また、合金めっき、複合めっきなど多様な金属被膜を得ることも可能である。

電気めっきは電流値と時間によってめっき膜厚を設定でき、必要な分量を調整することが可能なため、省資源・省エネルギーで機能性を付与できる。

そして、めっきは剥がれることはない。本来、金属間は合金となって結合しているため、強固に密着している。慣用句にあるような“めっきが剥がれる”状況は、前処理の洗浄工程が不十分であったために素地表面に汚れが残り、密着不良が起これると剥がれてしまう。

#### 2.3 めっきの目的

めっきを用いる目的は、大きく分けて、1)装飾、2)防錆・耐食、3)耐摩耗性付与などの機能性向上のつが挙げられる。

##### 1) 装飾

紀元前から利用されている。卑な金属の表面に金や銀などの貴金属を付与し、価値を上げる。貴金属でイオン化傾向が小さいため、防錆処理としての一面もある。

##### 2) 防錆・耐食

錆びが発生する金属を錆から守るための技術。

防錆・防食の方法として、①析出金属の上にその金属との酸化被膜が形成され、それ以上の酸化を防ぐ(バリアー型防食)、②異種金属間でイオン化傾向の違いにより、優先的に腐食をさせる方法(犠牲防食)がある。



図1. トタン波板とブリキ缶

①は、クロムやニッケルがその性質を持つ。ステンレス鋼は、それらの金属の合金として、合金内のCrがその働きを発生させている。②は亜鉛めっき(トタン)や錫めっき(ブリキ)が該当する(図1)。

### 3) 機能性付与

前述した二つの機能以外で付与できる機能の一部を列挙していく。

- ・機械的強度：耐摩耗性、潤滑性、硬度向上など
- ・電気的特性：電気導電性、抵抗値低減など
- ・熱的特性：耐熱性、熱伝導性、熱反射性など
- ・光学特性：光反射・吸収性

## 3. 現代のめっき利用例

### 3.1 自動車産業

全国鍍金工業組合連合会の平成24年度統計資料によると、めっき製品用途別割合のおよそ1/3を占める。

フロントグリル、エンブレム、ドアノブなどの内外装品の加飾、ミラー、ヘッドライト内側の反射板、コネクタや電子部品群の電磁シールドなど多岐にわたり利用されている。

### 3.2 エレクトロニクス産業

こちらもめっき製品用途別割合のおよそ1/4を占める。

回路基板の配線、チップ抵抗、チップコンデンサなどの表面実装部品(図2)の電気接点部分は、導電性付与やハンダ濡れ性向上のため、大量生産を実現するためにめっき技術が必要不可欠である。



図2. 回路基板上の表面実装部品の電気接点部分

また、大規模集積回路(LSI)は90年代半ばまでAl系合金ワイヤー配線が用いられていたが、IBM社が1997年に開発した電気めっきによる銅ダマシンプロセス(図3)によりLSIの性能が飛躍的に向上し、現在の電子デバイスの発展に繋がっている。

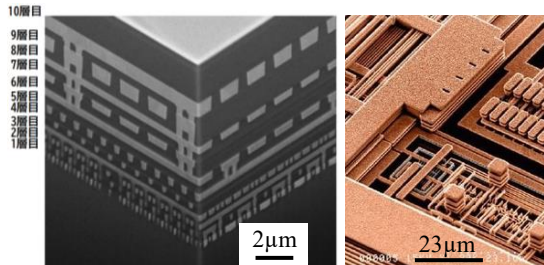


図3. 大規模集積回路(LSI)の10層銅配線断面(左)とLSI銅配線(IBM Cu Dual Damascene)

### 3.3 建築

おもに建築部材の防錆処理が用途として挙げられ、熔融亜鉛めっきが使われる。斜張橋を支えるワイヤーケーブルには亜鉛めっき鋼線数十百本が束ねられている。

## 4. めっき設計上の注意点

### 4.1 被めっき物の材質

- ・鉄鋼

缶詰の錫めっきや建築材料などに熔融亜鉛めっきや厚付けクロムめっき(100µm~)を被覆し、防錆処理を行う。素材上に汚れなどがあると密着不良などの原因になるため、脱脂・研磨といった前処理工程が重要となる。

- ・銅

一般的に銅製品単体へめっきすることは少なく、他のめっきの下地として銅めっきすることが多い。

- ・樹脂(プラスチック)

汎用(ABS等)からスーパーエンブラ(PEEK等)まで各樹脂材料でめっきが可能である。製品の軽量化、小型化に重要な役割を果たしている。

- ・ステンレス

強固な酸化被膜が形成されているため、難めっき材料である。そもそも素材自体が高い耐食性を持つため、めっきする場合は装飾目的が多い。

- ・アルミ

こちらも酸化被膜が形成されている事と両性金属(めっき液の酸、塩基に侵される)のため、難めっき材料である。陽極酸化処理のアルマイトが一般的で、染料を用いて任意の外観に加飾が可能である。

その他、チタン、黄銅、セラミックスなどが被めっき材料として選択できる。

### 4.2 形状とめっき膜厚

電気めっきにおいては、被めっき物の角部が避雷針のように電流が集中しやすいため、中央部よりも膜厚が厚くなってしまいます。その結果、ドッグボーン現象と呼ばれる犬のおしゃぶり骨のような形になる(図4)。この現象は、設定するめっき厚が厚いほど著しく、寸法差が拡大する。そのため、製品の平行度、平面度および輪郭度などの寸法精度が低下する。

対策としては、大きめのカドRを設定することで低減が見込め、R0.5程度でも効果が期待できる(図5)。

析出金属の厚さの分布に関する性能は、均一電着性(Throwing power)と言う。

また、寸法公差を設定している製品は、めっき膜厚を見込んで最終寸法よりも1/10~1/100mm程度小さく加工しておくといよい。これをめっき代(しろ)と呼んでいる。めっき加工業者へ外注する際は、めっき寸法公差を広めに設定しておくことめっき条件設定の難易度が下がり、加工者も受け入れてくれ易くなる。

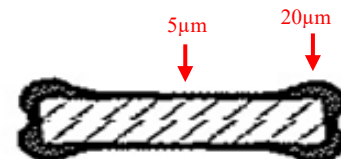


図4. ドッグボーン現象とめっき厚分布の例

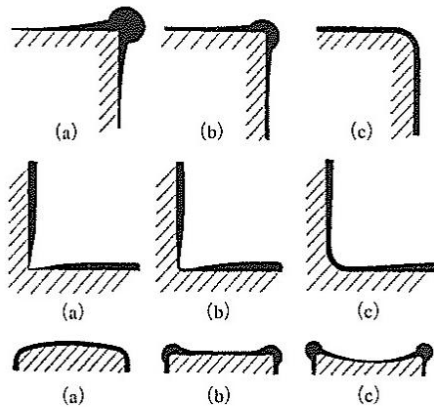


図5. 品物の形状とめっき分布の関係  
(新めっき技術より抜粋)

## 5. めっき製作品例

筆者はビーカーワークサイズのめっき装置を組み上げ、工作依頼業務のうち、めっき技術を利用して製作したものを紹介する。

### 5.1 電鍍技術

電気めっき法において、通電を長時間行うと厚膜化が可能で、析出金属で被めっき物の型を取ることが出来る。これを電鍍 (Electroforming) といい、成形金型の製作やレコード・光ディスクのスタンパーなどに利用され、めっき技術を品物づくりに応用する技術となる。JISでは「電気めっき法による金属製品の製造・補修又は複製法」としている。

電鍍技術の特長は、形状の転写性に優れていること、技術の組み合わせにより精密加工が可能であること、素材の材質・形状に左右されず中空品などの形状も製作可能であること、などが挙げられる。

### 5.2 めっき装置

電気めっき設備の基本構成は、めっき浴槽、めっき液、直流安定化電源、陽極棒 (アノード)、めっき治具 (である。めっき浴種により加えて、揺動装置 (エアポンプなど)、ろ過機、石英ヒーター、

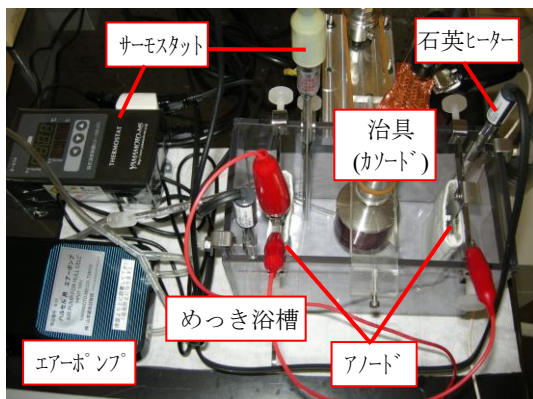


図6. 組み上げためっき装置

サーモスタット (温度調節機) などを用意する (図6)。

### 5.3 メタルマスク

ガラスやシリコンウェーハの基板の上にスパッタリングにより特定の微細パターンを作製するための薄膜状の治具である。

筆者の所属する装置開発室では、薬品を用いた溶解 (エッチング) を行って製作していたが、マスクの膜厚が  $10\ \mu\text{m}$  以上の場合には溶解に時間がかかるため、エッジの精度が悪くなる問題があった。そこで、電鍍の高い転写性を利用し、微細なパターンを持つメタルマスクを電気めっきで成型することを行なった。

メタルマスクの開口部となるパターンは、リソグラフィで使われるシリコンウェーハ上にレジストパターンを描く。そのため、シリコンウェーハにめっきを施すことになるが、シリコンウェーハは通常の状態では絶縁物であるため、金属スパッタで表面に導電性を付与してからレジストパターンを描き、電気めっきを施した (図7)。

シリコンウェーハは非常に平滑な表面であるので、スパッタ金属との間の密着力は弱いため、めっきした端部の隙間から容易に剥がすことが出来る (図8)。

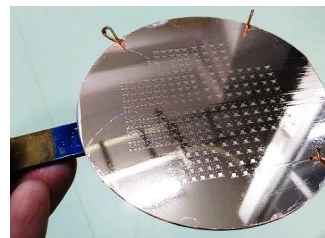


図7. シリコンウェーハ上の銅電鍍

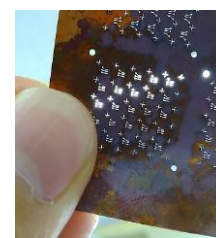


図8. 完成したメタルマスク

パターンを顕微鏡で拡大観察すると、奥まった細部のカドにまでしっかりと金属が析出し、パターンを形成していることがわかる (図9)。スリット間の最小幅が約  $20\ \mu\text{m}$  で、電気めっきの付きまわり (析出する性能) が見て取れる。

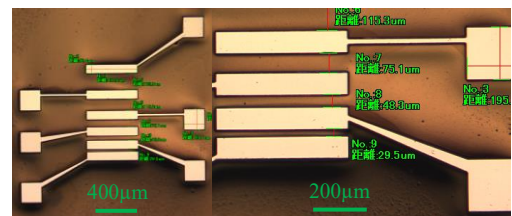


図9. メタルマスク拡大図

### 5.2 アパーチャーノズル

物質の電子状態を測定する実験手法として、X線光電子分光法 (XPS) が挙げられる (図10)。この測定方法では、検出器側で高電圧印加のため、また光電子の散乱および汚染を防ぐため、質の高い超高真空 ( $10^{-5}\sim 10^{-9}\ \text{Pa}$ ) に保つ必要がある。

しかし、近年は触媒試料と反応物質を標準大気

圧下でその場観測、いわゆるオペランド測定の方法が確立された。そのため、検出器側の真空度悪化を抑制する工夫が必要となる。試料があるガスセルと検出器の間に開口径の小さなノズルを使用することにより、ガスコンダクタンスを絞ることが出来る。

依頼者が使用していた市販品は開口径300 μmであったが、測定可能な強度のスペクトルを得るための試料チャンパー内圧力は、20 mbar(2000 Pa)が上限であった。そのため、依頼品のアパーチャーノズルは開口径50 μmのものを製作することとなった。

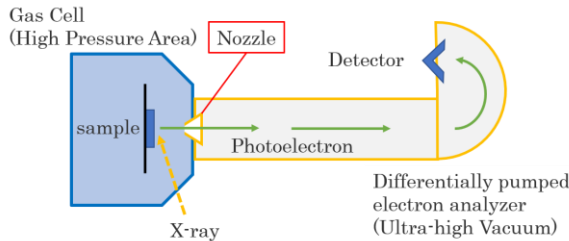


図 10. XPS 模式図

電鍍で製品を造る場合は製品と逆の形状をした母型を用意し、母型に電気めっきをした後、離型することで製品形状を得られる。母型は材質によっては再利用できるので、小ロット製作で威力を発揮する。

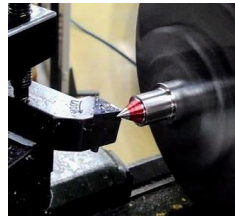


図 11. 電鍍母型を旋盤加工で製作

はじめに、今回の依頼に合わせたサイズの母型をステンレス丸棒から旋盤加工で作っていった(図 11)。加工面の表面粗さは、電鍍加工後の離型作業に影響するため、可能な限り滑らかなほうが有利である。

電鍍に使用する金属はニッケル、銅、鉄などがよく選ばれる。今回の依頼品は、測定される光電子が磁場の影響を極力受けないようにする必要がある。したがって、材質は非磁性である銅めっきが適していた。また、銅めっき浴のなかでも硫酸銅めっき浴は、組成が単純で管理も比較的容易である。加えて、厚付けめっきも可能なため、電鍍にも向いている。

差動排気に耐え得る強度として、めっき厚は



図 12. 電鍍治具(母型)へのめっき前後

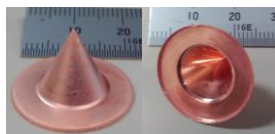


図 13. ノズルの外観と裏面

150 μm 程度を狙い、めっき条件を振り分けた。狙いの膜厚および良品を取れる条件がノズルの量産を行った(図 13)。

先端の微細孔は、FIB(集束イオンビーム)により加工した。加工にあたっては、当時のナノテクノロジープラットフォームを経由し、大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジー設備供用拠点の装置をお借りして、ご協力いただいた(図 14)。



図 14. FIB 装置と加工した先端微細孔

表 1 は各ノズルでのガスセル加压テスト、および電子分光器チャンパー内真空度の結果を示している。従来と比べ、5 倍上昇した圧力雰囲気下でもガス流入が抑えられ、真空度が 1 桁向上していることがわかる。

表 1. 加压テスト結果

Nozzle	Gas Cell (mbar)	Analyzer (mbar)
φ 300 μm	20	$1.9 \times 10^{-7}$
φ 50 μm	100	$3.1 \times 10^{-8}$

また、各ノズルでのスペクトル強度の測定結果を示す(図 14)。左はφ300 μm 旧ノズルで圧力上限だった 20 mbar でのスペクトル強度である。右のφ50 μm 新ノズルは約 100 mbar の圧力下でも減衰せず、旧ノズルと同等のスペクトル強度で測定できることが示された。

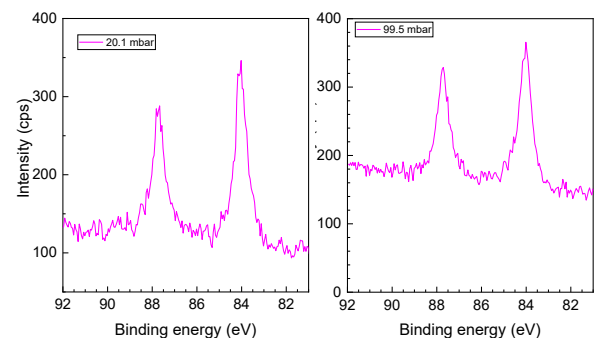


図 14. φ 300 μm(左)と φ 50 μm の測定結果

## 6. まとめ

今回、紹介しためっき技術について、興味を持って頂くことと共に今後、めっき加工を検討する際の参考になれば幸いである。

## 参考文献

- [1]森河 務, 防錆・防食のためのめっきの基礎知識、大阪府立産業技術総合研究所表面化学グループ, <http://tri-osaka.jp/c/content/files/archives/Corr.pdf>
- [2]斎藤 困, 本間 英夫, 山下 嗣人, 新めっき技術, 2012
- [3]小坂谷貴典, 利用者報告, 雰囲気光電子分光ノズルの開発, Annual Report 2020, 2021, p.10-11
- [4]菊地拓郎, 活動レポート, 極小径穴の分光用ノズルの製作, Annual Report 2020, 2021, p.22-23
- [5]上野知良 他, LSI 微細銅配線技術の将来, 表面技術, Vol.51,増刊号, 2000