

地域研究者養成事業「湿式表面処理技術」 16 銅用の新しい化学研磨液の開発

白石徳明*，樋口浩一

Development of Chemical Polishing Liquid for Copper

SHIRAISHI Noriaki* and HIGUCHI Koichi

The new chemical polishing liquid containing phosphoric acid for copper has been examined in this work. The results are summarized as follows ;

1) Burr

• Burr was completely removed using basic chemical polishing liquid with phosphoric acid in five minutes.

2) Gloss

• After chemical polishing, the samples had not luster, but the after-treatment with sulfuric acid gave luster to the samples .

3) The change in dimension

• It were in proportion to chemical polishing time, but not always in proportion to chemical concentration.

4) Life of chemical polishing liquid

• The life of chemical polishing liquid were extended with additional X component.

キーワード：銅，化学研磨，バリ取り，光沢，寸法変化，表面粗さ

1 緒 言

近年，様々な製品が小型化し，部品の微小化が進んでいる。この様な傾向の中で，微細加工技術も進歩している。部品の小型化や部品の精密化とともに，バリ除去の問題が大きくなっている。このような部品に対しては，機械的研磨に比べ，化学的研磨は，複雑な形状部品のバリ取りがムラ無くでき，又，薄物部品も変形することなくバリ取りができ，微細加工部品への対応が可能となる。これまで当社においては，これらの部品の適用を考慮し，鉄鋼系及びステンレス系，アルミニウム用の化学研磨液の開発を行ってきた。本 ORT では，これまで対象としていなかった，銅用の化学研磨液の開発を行う。

銅の研磨方法は，大きく分けて，機械研磨，電解研磨，化学研磨の三種類があり，その中で化学研磨は，数秒ないし数分研磨液に浸漬することで，光沢や機械加工のバリ取りが簡単に得られる。また，設備も操作も簡単で，複雑な形状の物や薄板も容易に研磨することができる。銅の化学研磨液には大きく分けて，1) 硝酸 硫酸 塩酸系（通称キリンス液）研磨液，2) 過酸化水素 - 硫酸系研磨液，3) リン酸系研磨液の 3 種類がある。キリンス液は古くから電気メッキの前処理として用いられており，その原理は，硝酸の酸化作用により，銅・銅合金上に酸化被膜が形成され，研磨効果を高めると考えられている。しかし，この浴は化学反応速度が速く，処理時間

を十分調整しないと肌荒れし，有毒な亜硝酸ガスを発生する欠点がある。今回，開発したリン酸系研磨液は，比較的化学反応が緩慢で長時間浴中に浸漬することができ，また，低溶解性で光沢，平滑化に優れているが，リン酸が高価なため，コストがかかる問題があった。

本報告では，新しく開発した銅用の化学研磨液について，バリ取り，光沢・表面粗さ，寸法変化などについて検討し，さらには液の補充により液寿命を延ばした結果について報告する。

2 実験方法

2.1 化学研磨条件

サンプルは，純銅のP1材で，サイズ、外径 16mm 内径 14mm 長さ 50mm の機械切断されたものを用いた。新たに開発した銅用の化学研磨液の組成を，表 1 に示す。

B1 液は基本組成であり，B6，B5，B4 液は各成分濃

表 1 銅用の化学研磨液組成

	基本組成B1	B6	B5	B4
標準組成に対する濃度	1	0.6	0.5	0.33
リン酸	350 ml	210 ml	175 ml	117 ml
X	50 ml	30 ml	25 ml	17 ml
Y	75 ml	45 ml	38 ml	25 ml
水	残部	残部	残部	残部

合わせて500ml

度をそれぞれ 0.6, 0.5, 0.33 に低下させたものである。なお、表中の X, Y 成分は企業秘密の成分である。

化学研磨は、図 1 に示すように、70 に温調した化学研磨液に、サンプルを液中に立てて静止状態で所定の時間浸漬させて行い、その後温水にて洗浄した。



図 1 化学研磨の状況

2.2 評価方法

バリは、20 倍の拡大鏡で、バリの有無を目視観察により評価した。

光沢は、サンプルがパイプのため、光沢度計による評価ができないため、バリと同じく目視により評価した。

表面粗さは、パイプ材の圧延方向を、サーフテスター（株式会社ミットヨ製）を用いて測定した。また、表面形態は、電子顕微鏡により観察した。

寸法変化量は、ミットヨ製のマイクロメーターで測定した。また、これを化学研磨液の老化状態を把握するための代用特性とした。

3 実験結果

3.1 バリ

サンプルに用いた機械切断した銅パイプの断面写真を、図 2 に示す。バリは、パイプの外径と内径に見られたが、内径部分に多いことがわかる。一例として、基本組成の B1 液に、2, 5, 10 分浸漬させた銅パイプの断面写真も図 2 に示す。サンプルを化学研磨浴中に浸漬すると、バリ部分の溶解速度が他の部分に比べて大きくなり、優先的に溶解除去される¹⁾ことから、エッジ部もだれることなく角張っている。

基本組成の化学研磨液および液濃度を低下させた 4 種の化学研磨液の 2, 5, 10 分浸漬後のバリ除去の目視観察結果を表 2 に示す。濃度の最も低い B4 液では、10 分経っても完全にバリ除去は出来なかったが、それに比べ濃度の濃い B1, B6 液では、2 分で十分除去できた。

表 2 各研磨液のバリ除去の目視観察結果

浸漬時間 (min)	B1(1)	B6(0.6)	B5(0.5)	B4(0.33)
2				×
5				×
10				×

：バリが見られない

：少しバリが残っている

×：かなりバリが残っている

() 内は、基本組成 B1 に対する液濃度比

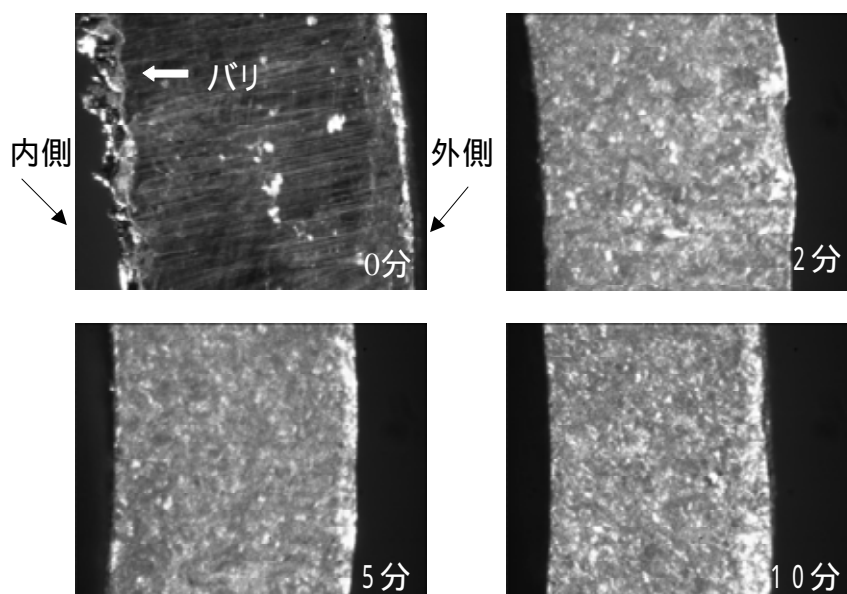


図 2 化学研磨液 (B 1) によるバリ除去の様子 (7 0)

3.2 光沢および表面形態と粗さ

一例として、化学研磨前および B1 液に 5 分浸漬したサンプルの光沢の様子を図 3 に示す。研磨前は、銅表面が褐色の銅酸化物の被膜で覆われているが、化学研磨後は銅本来の色となるものの無光沢となった。その他のバリがよく取れた液組成、浸漬時間のサンプルも、同様な傾向を示した。しかしながら、バリがうまく取れない液組成、浸漬時間のサンプルは、化学研磨前と同等の状態であった。

なお、化学研磨後、無光沢のサンプルは、後工程として 10%硫酸溶液に 60 秒、30 秒浸漬し、その後温水にて洗浄することにより、図 3 に示すように、酸化被膜が除去され、満足できる光沢を得ることができた。

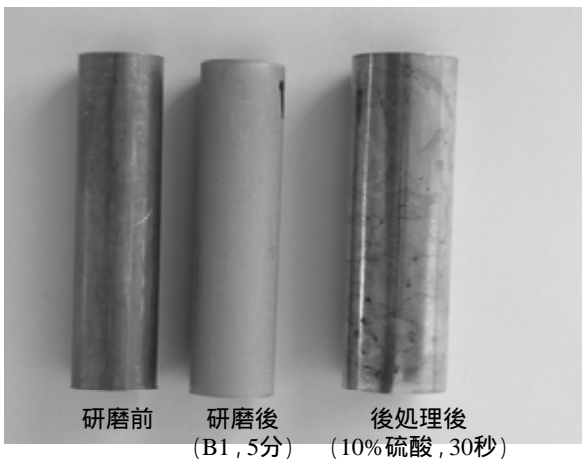
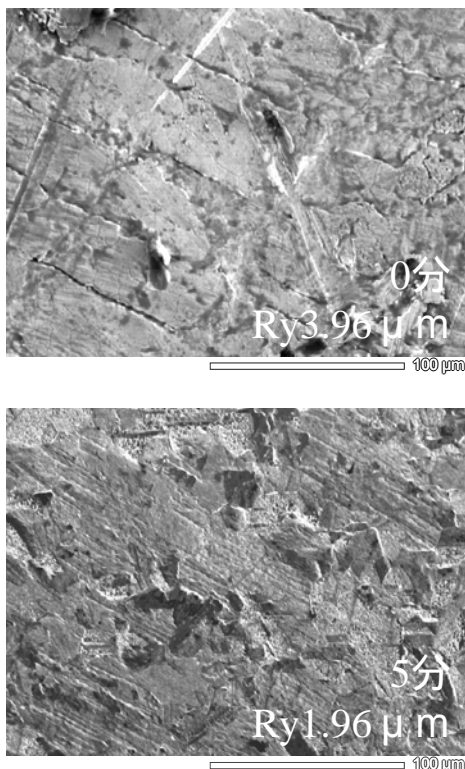


図 3 化学研磨前後および後処理後の光沢の様子



次に、一例として後ほど示す化学研磨(BA4)したサンプルの電子顕微鏡写真と表面粗さ(最大高さ Ry)を図 4 に示す。表面粗さは、研磨前 Ry3.96 μm であったものが、浸漬時間 2 分で Ry3.66 μm, 5 分で Ry1.96 μm, 10 分で Ry2.04 μm となり、浸漬時間とともに面粗度が低下していることがわかる。また、表面の形態も研磨前に比べ、浸漬時間 2 分でも平滑化しており、時間が長い 5, 10 分ではさらに表面が平坦化している様子が見て取れ、表面粗さと同様な傾向を示した。

3.3 寸法変化量

各化学研磨液を用いた場合の浸漬時間とサンプルの外形寸法変化量の関係を図 5 に示す。

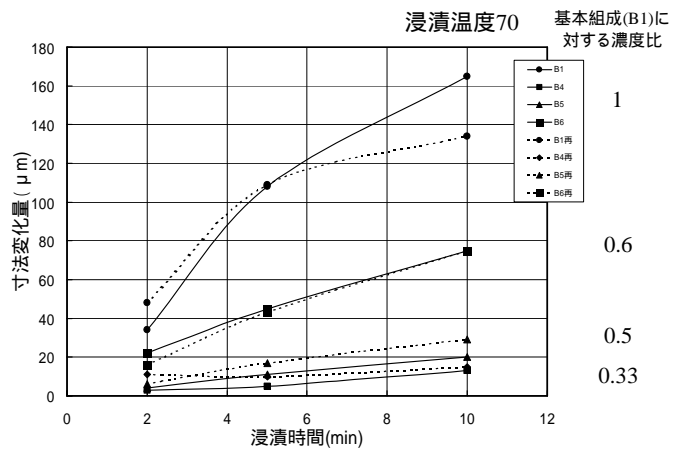


図 5 浸漬時間と外径寸法変化量の関係

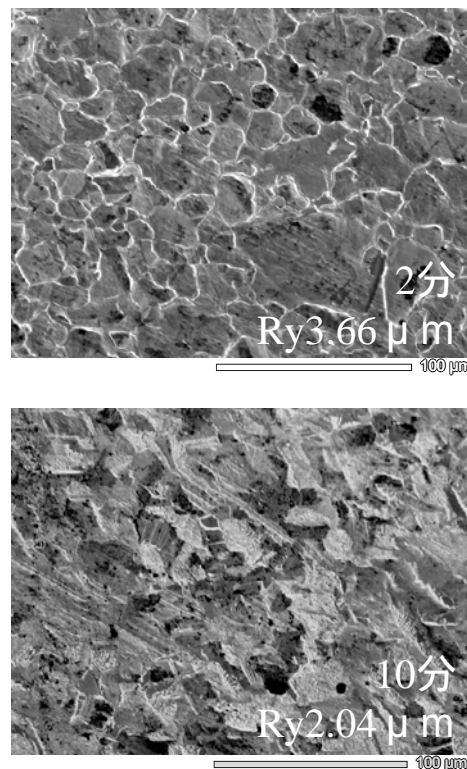


図 4 銅の化学研磨後の表面形態と表面粗さ Ry (BA4)

いずれの研磨液でも、浸漬時間に比例して外径寸法変化量は増加した。最も濃い基本組成の B1 液では、ややばらつきがあったが、浸漬時間 2 分で 34-48 μm 、5 分で 108-109 μm 、10 分で 134-165 μm の寸法変化量があった。

このように浸漬時間と寸法変化量の関係を求めておくことで、化学研磨による寸法変化量を、浸漬時間から算出できる。化学研磨において、製品に寸法公差が必要な場合、変化量を見込んでおくことは、大変重要である。

3.4 化学研磨液の液寿命

以上の様に、新しい化学研磨液 (B1, B6 液) は、バリ除去、光沢、寸法変化量については銅用の化学研磨液として満足できた。そこで、どの程度液寿命があるか、同一液を繰り返し利用して化学研磨を行い、外径寸法変化量から液寿命の検討を行った結果を図 6 に示す。図中の BA1 が 1 回目の化学研磨であり、BA13 が 13 回目のそれである。シリーズと示してあるのは、同一の化学研磨液成分を示す。例えば、シリーズ 1 の 1 回目から 3 回目までは、1 回目に用いた液をそのまま繰り返し用いたことを示す。1 回目の BA1 では、B1 液を用いた。化学研磨 1 回目では、5 分で 94 μm の外形寸法変化量であったものが、2 回目では、37 μm 、3 回目では、41 μm となり、低下することがわかる。このため、X 成分を研磨液 500ml あたり 25ml 添加して 4 回目の化学研磨を行った。その結果、5 分で 63 μm まで回復し、引き続き 5、6 回目まではほぼ 60 μm と安定して処理できた。7、8 回目になると 5 分で 43、31 μm と低下傾向を示したため、9 回目にはさらに研磨液 500ml あたり X 成分を 25ml 添加した。このとき 5 分で 40 μm となり、10、11 回目では 85、20 μm となったため、12 回目にはさらに研磨液 500ml あたり X 成分を 20ml 添加した。その結果、5 分で 40 μm となり、13 回目では、31 μm となった。

これらの結果から、X 成分の添加により、寸法変化量は回復し、液の寿命を延ばすことができることがわかった。なお、バリについてはいずれの実験においても、浸漬時間 5 分で問題ないことを目視で確認している。X 成

分は、リン酸に比べ安価であり、使い捨てに比べ、コストの低下が期待できる。

なお、寸法精度を出す必要がある場合、繰り返し回数により寸法変化量が大きく変わることは好ましくないので、今後、温度、浸漬時間等の研磨条件の検討を行う必要がある。

4 結 言

銅用の新しい化学研磨液の開発を行ったところ、以下の結果が得られた。

- 1) バリ
 - ・基本組成の 0.6 倍濃度の B6 液に 5 分浸漬することで、バリは完全に除去できた。
- 2) 光沢・表面粗さ
 - ・バリが除去できた液組成、浸漬時間のサンプル表面は銅色であるものの、無光沢であった。
 - ・後処理をすることで、目的とする光沢を得ることが可能となった。
- 3) 寸法変化
 - ・寸法変化量は時間と比例するが、液濃度とは必ずしも比例しない。
- 4) 液寿命
 - ・X 成分を補充することで、液の寿命を長くすることが可能になった。

今後の課題として、寸法精度が必要な場合の液管理について検討する必要がある。

文 献

- 1) 間宮他：化学研磨と電解研磨，槇書店 p14 (2001)

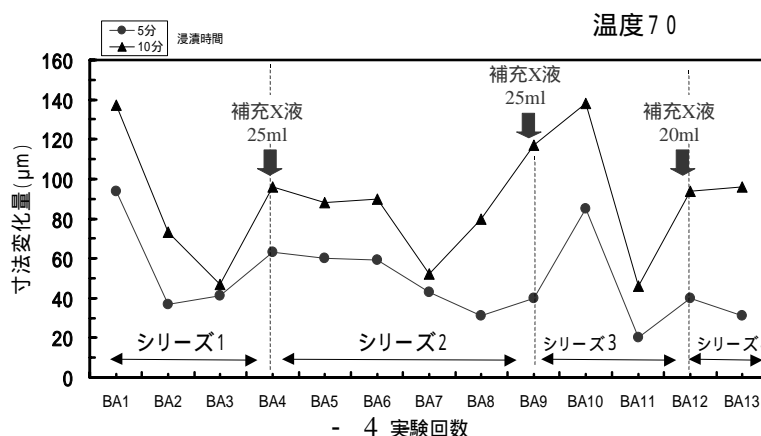


図 6 化学研磨液 (B 1) を用いた繰り返し実験による外径寸法変化量