

## マイクロニードルの開発

## — 電気化学的手法による鉄電析条件の検討 —

材料科 材料スタッフ 田光伸也\* 増井裕久\*\* 宮原鐘一\*\*\*

## Development of a micro-needle

## — Examination of the parameters for iron electroforming by electrochemical measurement —

Shinya Tako, Hirohisa Masui and Shoouichi Miyahara

## 1. はじめに

これまで我々はグレーマスクを利用して作製した母型を用い、ニッケル電鍍による三次元構造体の作製に取り組んできた。しかしニッケルには毒性の懸念や使用規制の動きがあり、用途拡大のためにはニッケル以外の金属を使用する必要がある。このため機械強度に優れ、幅広い用途で使用されている鉄に注目し、電鍍により微細構造を得るためのめっき液を開発した。本研究では、これまでに開発した鉄めっき液について電気化学的手法等を用いて最適なめっき条件を検討した。

## 2. 実験方法

## 2. 1 皮膜生成と攪拌効果の検証

## (1) 供試体（作用電極）

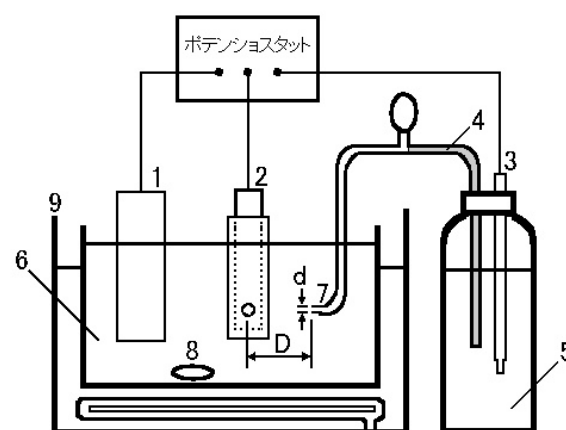
ハルセル陰極板・黄銅（株山本鍍金試験器製）を10mm×70mm程度の短冊状に切断し、市販のビニルテープで挟み込むようにマスキングした。ビニルテープの片面にφ6mmの穴を空け黄銅を露出させた。前処理として10wt%水酸化ナトリウム水溶液中で30秒間カソード電解脱脂（3V定電圧、室温）を行い、5wt%塩酸で活性化した。

## (2) 鉄めっき液

塩化鉄(II)と硫酸鉄(II)を主成分とし、L(+)-アスコルビン酸と緩衝剤を少量添加しためっき液を試験溶液に用いた。浴温度は40℃とし、アンモニア水溶液によりpH4に調整した。

## (3) カソード分極曲線の測定

鉄めっきの電流密度の最適化と攪拌の効果を検証するため、Ptを対極としてポテンシオスタット



4 対極	1 塩橋	7 ルギン管
5 作用電極	2 飽和KCl	8 スターラー
6 参照電極	3 鉄めっき液	9 WB

図1 実験装置の概要

（北斗電工(株)製 HZ3000）により自然電位から−2.0Vまでカソード分極曲線を測定した。スターラーによる攪拌を行う場合と行わない場合の2種類について、各2回ずつ測定を行った。使用した電気化学測定装置の概要を図1に示す。ここでルギン管開口部の直径をd、ルギン管から作用電極までの距離をDとした時、理論値では $D=2d$ において溶液抵抗による電圧降下が最小となるが、本研究における試験溶液のイオン濃度は十分高く溶液抵抗を無視できるので、ルギン管による作用電極の遮蔽を防ぐため $D \gg 2d$ とした。<sup>2)</sup>

## 2. 2 電気化学による電流密度の検討

カソード分極曲線と同様の供試体をカソードに用い、クロノアンペロメトリーにより−0.5V〜−2.0Vにおいて鉄の電析を行った。得られた皮膜につい

\*) 現 浜松工業技術支援センター

\*\*) 現 経済産業部新産業集積課

\*\*\*) 現 金属材料科

て、走査型電子顕微鏡（㈱日立ハイテクノロジーズ製 S-3700N）とそれに付随するエネルギー分散型X線分析装置（㈱堀場製作所製 EX-250）を用いて評価を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 攪拌効果について

得られたカソード分極曲線を図2に示す。自然電位から約-0.7Vの範囲では攪拌による電流の増加が大きかった。攪拌は拡散層を薄くする効果があるため、-0.7Vまでは拡散律速であることが分かる。-1.0V以下では攪拌の有無にかかわらず同様の曲線を描いており効果が認められなかった。攪拌の効果が認められる電位域では鉄の析出速度が低く、電析における効果が得られないため、溶存酸素の増加を抑え、めっき液の劣化を防ぐため攪拌は行わないこととした。

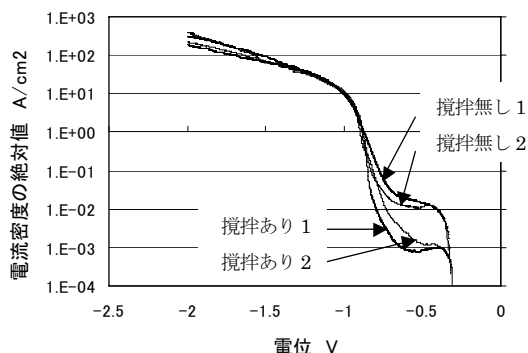


図2 カソード分極曲線

#### 3.2 電流密度について

-0.5Vから-2.0Vの範囲で鉄を定電位電析し、SEM-EDXおよび蛍光X線膜厚計で評価した。0.9V、1.5V、2.0VにおけるSEM画像を図3に、得られた蛍光X線スペクトルを図4に、電析電位と蛍光X線膜厚計による鉄めっき厚さおよびEDXによる酸素ピーク強度の関係を図5に示す。

図3,4において酸素ピークが高い系ほど表面のクラッ

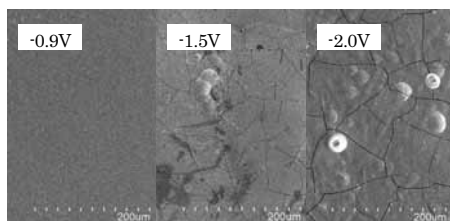


図3 鉄めっき皮膜のSEM画像

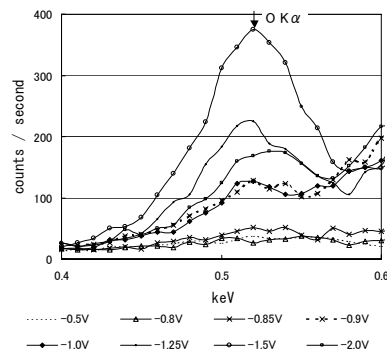


図4 酸素の蛍光X線スペクトル

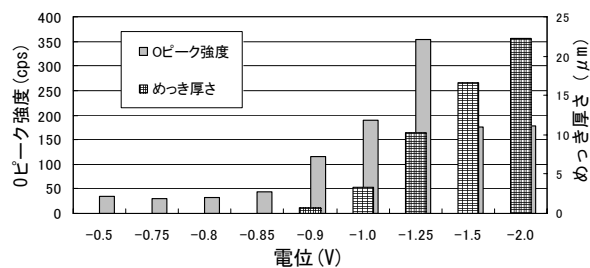


図5 電位とめっき厚さおよび酸素ピーク強度の関係

クや凹凸が激しくなり、多くの酸素を含む鉄合金皮膜が形成されていると推測される。また、拡散律速から電荷移動律速に転換する-0.9V辺りから鉄の析出量が増加しているが、高電流密度域では異常析出が認められるため、低酸素含有量かつ良好な電流効率を実現するには-0.9Vにおける電析がめっき条件として適切であることが分かった。

### 4. まとめ

本研究に使用した鉄めっき液は電荷移動律速の領域において鉄の析出が起こり、拡散律速から電荷移動律速に変化する電位付近で最も良好な皮膜を得ることができた。電流を増加させると得られる皮膜のクラックが増加し、電流効率が低下すると共に、皮膜の酸素濃度が高くなるため、カソードにおいて水素発生以外の副反応が生じ、不純物として取り込まれていると考えられる。これらにより最適な鉄めっき条件を求めることができた。

### 参考文献

- 1) 田光伸也他;静岡県工業技術研究所研究報告, 2,62-64(2009)
- 2) 電気化学会編;電気化学測定マニュアル 基礎編 (丸善, 2005)