



Title	レーザー照射と電気化学的手法を用いたアルミニウムの表面微細加工
Author(s)	菊地, 竜也
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第6340号
Issue Date	2003-03-25
DOI	10.14943/doctoral.k6340
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/32697
Type	theses (doctoral)
File Information	6340.pdf



[Instructions for use](#)

学位論文

レーザー照射と電気化学的手法を用いた
アルミニウムの表面微細加工

菊地 竜也

目次

第1章 序論	1
1-1 微細構造体作製を実現する加工技術	1
1-2 マスクプロセス	2
1-2-1 フォトリソグラフィによる微細加工	2
1-2-2 形状転写による微細加工	4
1-3 マスクレスプロセス	4
1-3-1 SPMによる微細加工	4
1-3-2 レーザーによる微細加工	6
1-3-3 光造形と高エネルギービーム照射を組み合わせた微細加工	7
1-4 本論文の目的と概要	8
参考文献	9
第2章 アルミニウムアノード酸化／レーザー照射／電気めっき を用いた微細回路板の試作	15
2-1 緒言	15
2-2 実験方法	16
2-2-1 試料の前処理	16
2-2-2 アノード酸化	16
2-2-3 レーザー照射による皮膜破壊挙動の追跡	16
2-2-4 Niの電析挙動の追跡	17
2-2-5 微細回路板の作製	18
2-3 実験結果	18
2-3-1 レーザー照射による皮膜の破壊挙動	18
2-3-2 Niの電析挙動	20
2-3-3 微細回路板の作製	20
2-4 考察	21
2-4-1 レーザー照射による酸化皮膜除去のメカニズム	21
2-4-2 水溶液中レーザー照射におけるレーザービームの焦点距離	22
2-5 結論	24
参考文献	25
第3章 光学系の改良による金属パターン微細化の検討	37
3-1 緒言	37
3-2 実験方法	38

3-2-1	試料の前処理およびアノード酸化	38
3-2-2	短焦点距離レンズを用いたレーザー照射による酸化皮膜破壊挙動の追跡	38
3-2-3	ビームエキスパンダー／ダブレットレンズを用いたレーザー照射による皮膜破壊挙動の追跡	39
3-2-4	微細回路板の作製	39
3-3	実験結果および考察	40
3-3-1	アノード酸化皮膜の絶縁性に及ぼす封孔処理の影響	40
3-3-2	短焦点距離レンズを用いたレーザー照射による酸化皮膜の破壊挙動	41
3-3-3	ビームエキスパンダー／ダブレットレンズを用いたレーザー照射による酸化皮膜の破壊挙動	45
3-3-4	微細回路板の作製	45
3-4	結論	46
	参考文献	47
第4章	微細パターン形成における酸化皮膜の厚さの影響	57
4-1	緒言	57
4-2	実験方法	58
4-2-1	試料の前処理およびアノード酸化	58
4-2-2	レーザースポット照射による厚いアノード酸化皮膜の破壊挙動の追跡	58
4-2-3	厚い金属電析層を有する微細回路板の作製	58
4-3	実験結果	59
4-3-1	レーザースポット照射による厚いアノード酸化皮膜の破壊挙動	59
4-3-2	ライン照射における酸化皮膜の除去と除去後の金析出挙動	61
4-4	考察	63
4-4-1	レーザースポット照射による厚い酸化皮膜除去のメカニズム	63
4-4-2	レーザー照射によるクラック発生のメカニズム	64
4-5	結論	65
	参考文献	66
第5章	レーザー照射と電気化学的手法を用いたアルミニウムのバルクマイクロマシニング	78

5-1	緒言	78
5-2	実験方法	79
5-2-1	レーザー照射と電解エッチングを用いた微細孔の作製	79
5-2-2	レーザー照射と再アノード酸化を用いた微細溝の形成	80
5-3	実験結果	81
5-3-1	レーザー照射と電解エッチングを用いた微細孔の作製	81
5-3-2	レーザー照射と再アノード酸化を用いた微細溝の形成	83
5-4	考察	84
5-4-1	空气中レーザー照射による細孔形成のメカニズム	84
5-4-2	水溶液中レーザー照射による細孔形成のメカニズム	85
5-4-3	レーザー照射／アノード分極による細孔形成のメカニズム	87
5-4-4	レーザー照射／再アノード酸化によるポーラス型酸化皮膜の局部成長メカニズム	87
5-5	結論	88
	参考文献	89

第6章 レーザー照射と電気化学的手法を用いた

	三次元 Ni 構造体の作製	99
6-1	緒言	99
6-2	実験方法	100
6-2-1	試料の前処理	100
6-2-2	アノード酸化	100
6-2-3	三次元 Ni 構造体の試作	100
6-3	実験結果および考察	101
6-3-1	アルミニウム棒のアノード酸化における皮膜の成長挙動	101
6-3-2	アルミニウム曲面上への局部 Ni めっき	104
6-3-3	三次元 Ni 構造体の試作	104
6-4	結論	106
	参考文献	107

第7章 総括

第1章 序論

1-1. 微細構造体作製を実現する加工技術

近年、エレクトロニクス製品の小型・軽量化が著しく、高性能な電子機器を手軽に持ち運ぶことができるようになってきた。小型電子製品の内部には、驚くほど小さな半導体やモーター、配線基板などが搭載されており、これらが我々の高度情報化社会を支えていると言っても過言ではない。新聞やテレビにおいても、「ナノテクノロジー」「マイクロマシニング」等の言葉を目にする機会が多くなり、21世紀の科学技術の基盤は、これらの微細構造体作製法が支えていると言われている。さらに、最近、「マイクロマシン」と呼ばれる微細なセンサーやアクチュエーター、電子回路などが一体になった微小機械システムが注目を集めている^{1), 2)}。マイクロマシンは、ミリメートルからマイクロメートルの大きさを有し、医療あるいは情報通信などの分野で応用が期待されている。このような微小な電子・機械デバイスを作製するために、多くの微細加工技術が用いられており、それらの技術は一般に「マイクロマシニング」と呼ばれている³⁾。また、最近では、めっきや蒸着などの材料形成技術と、微細パターンニング技術とを組み合わせ、微小な構造体を形成するという観点から、「マイクロ・ナノファブリケーション」という言葉が一般化してきている。

マイクロ・ナノファブリケーションを実現するための微細加工技術は、大きく2つに分類することができる。1つは、フォトリソグラフィによるレジストパターン形成と金属めっきやエッチングなどの微小構造体作製を組み合わせた方法である。この方法は、マスク上に形成したパターンを材料に転写することから、「マスクプロセス」と呼ばれており、半導体製造分野を中心として発展してきた。すなわち、異方性エッチングおよび局部金属析出を用いたシリコンテクノロジーの多くが、マスクプロセスにより行われている。一方、もう1つの微細加工技術は、マスクを用いずに加工点を制御することによりパターンを形成する「マスクレスプロセス」である。マスクレスプロセスは、加工の自

由度が高いことに特徴を有し、三次元的な微細加工を施すことが可能である。これら2つの加工法により、微細な構造体を形成する研究・開発が活発に行われている。

1-2. マスクプロセス

1-2-1. フォトリソグラフィーによる微細加工

微細電子デバイスやマイクロマシンを製造する方法として、最も数多くの研究報告があるのが、フォトリソグラフィーを用いたマスクプロセスである^{4), 5)}。フォトリソグラフィーは、次のようなプロセスにより微細構造体形成を実現する(図 1-1)⁶⁾。まず、スピコートを用いて加工対象材料上にフォトレジストを塗布する。次に、パターンを施したフォトマスクを通して紫外光をレジストに照射する。その後、光のあたらなかった部分のレジストを現像液により溶解・除去するとネガ型レジストパターンが得られる。逆に、光のあつた部分を溶解・除去するとポジ型となる。レジストパターン形成基板を用い、エッチングによりレジスト開口部の基板材料を掘り込んだのち、フォトレジストを取り除くと、素地金属の局所的な微細加工が実現できる(バルクマイクロマシニング)。あるいは、レジストパターン形成基板を用い、電気めっきによりレジスト除去部に金属を析出させたのち、フォトレジストを取り除くことにより、微細な金属構造体を形成することができる(エレクトロフォーミング)。金属構造の析出にあたっては、無電解めっきや蒸着などのドライプロセスが用いられることもある。

上述の紫外光リソグラフィー技術を用いることにより、微細な構造体を作製する研究が活発に行われている。Franzierらは、エレクトロフォーミング技術によりAlおよびNiのギアやバンプの作製を試みている^{7), 8)}。Gobetらは、リソグラフィーと電気めっきとを複数回繰り返すことにより、複雑な構造を有するマイクロ電磁石やマイクロフォンを試作している⁹⁾。Madoreらは、レジストパターンを形成したチタン基板を用いて局部電解エッチングを行うことにより、

チタンのバルクマイクロマシニングを実現し、この方法をインプラント部品製造技術に応用することを試みている¹⁰⁾。

フォトリソグラフィーにおいては、通常、ステッパと呼ばれる縮小投影露光装置を用いてマスク上のパターンをフォトレジストに転写するが、このさい、パターンの解像度を向上させるためには、光源の短波長化が重要である¹¹⁾。この観点から、最近、光源として X 線を用い、リソグラフィーを行う LIGA (ドイツ語の Lithographie, Galvanoformung, Abformung の頭文字をとったもの) プロセスが開発され、注目を集めている^{12) ~17)}。ドイツで開発されたこのフォトリソグラフィー技術は、X 線源としてシンクロトロン放射光 (SR 光) を用いる。X 線は、直進性および透過性に優れているため、金属構造体のアスペクト比を数十から百のオーダーにすることも可能になってきており、種々の微小構造体が試作されている。しかし、LIGA プロセスは、シンクロトロン放射光を用いるため、膨大な設備投資が必要であるという問題点を有している。

フォトリソグラフィーを用いた微細加工は、高度に発展した技術であるが、次に述べるような問題点を抱えている。すなわち、プロセスが多段にわたり複雑であること、多品種・少量のマイクロ構造体作製には向かないこと、曲面を含む複雑な形状を有する材料上にパターンを施すことが困難であること、などである。また、フォトリソグラフィーは、加工材料として Si を用いることがほとんどであり、その他の材料を用いて微細パターンニングを施した研究論文は、あまり無い。フォトリソグラフィーによる三次元微細パターンニング法として、Marques らは、パターンを施したフォトレジストを円柱材料に張りつけたのち、電気めっきを行うことにより、曲面上に微細な金属パターンが形成できることを報告しているが¹⁸⁾、この方法は単純な三次元構造体材料にのみ応用することが可能であり、簡単なプロセスとは言い難い。

上述のようなフォトリソグラフィーの問題点から、フォトマスクを用いず、加工点を制御することにより微細構造体製造を実現するマスクレスプロセスの開発が強く求められている。

1-2-2. 形状転写による微細加工

微細な表面形状を形成したマスクを加工材料表面に押し付け、マスクの形状を転写することにより微細構造体を作製する研究が行われており、この方法は、「マイクロ・ナノインプリント」と呼ばれている（図 1-2）。Chou らは、微細パターンを施した石英板を Si 基板に密着させたのち、試料表面にエキシマレーザーを照射し、Si 表面を熔融状態にすることにより、石英板の形状が Si 基板に転写できることを見い出している¹⁹⁾。また、Krauss らは、PMMA 膜をコーティングした Si 基板にパターン形成材料を押し付けたのち、凹部に金属を蒸着することにより、幅 10 nm 程度の微細な金属ドットパターンが形成できることを報告している²⁰⁾。Masuda らは、規則的な配列の突起を有する SiC 基板を Al に押し付け、パターンを転写したのち、Al 試料を酸性溶液中でアノード酸化することにより、規則的な配列の細孔を有するポーラス型アノード酸化皮膜が形成できることを報告している^{21), 22)}。このような形状転写加工技術は、高密度記録媒体の大量複製技術やフォトニック結晶の製造法などに応用することが可能であると考えられるが、転写パターンの型を形成するためにフォトリソグラフィなどの他の技術が必要であり、パターン転写の再現性にも問題がある。

1-3. マスクレスプロセス

1-3-1. SPM による微細加工

1982 年に IBM の Binnig らが走査型トンネル顕微鏡（Scanning tunneling microscope, STM）を開発し、Si (111) 面の 7×7 構造を観察することにより、固体表面を構成する原子が直接観察可能であることを報告^{23), 24)}して以来、この技術を用いた原子レベルでの表面構造解析が活発に行われている。従来、STM は電気伝導性試料にのみ用いることが可能であったが、STM の原理を基礎にして開発された原子間力顕微鏡（Atomic force microscopy, AFM）の登場により、あらゆる固体表面の観察が可能となった^{25), 26)}。これらの表面観察法は、微細なプローブを走査することにより物理量を検出する方法であり、走査型プロー

ブ顕微鏡 (scanning probe microscope, SPM) と総称されている。

SPM は「microscope」の名前の通り表面観察装置であるが、近年、プローブを工具として利用することにより、試料表面をナノメートルオーダーで加工する研究が行われている。すなわち、SPM の探針を試料に押し付け、組成変型させてくぼみを形成したり、表面を削って溝を形成する加工法である (図 1-3 (a))。Magno らは GaSb および InSb 半導体表面²⁷⁾、Fang らは Si 基板に蒸着した Al 層²⁸⁾、Notargiacomo らは Si 基板に蒸着した Ti 層²⁹⁾、Schmutz らは Al および Al 合金上³⁰⁾ を SPM によりスクラッチすることにより、試料上に数十から数百ナノメートルオーダーの微細な溝を形成することに成功している。しかし、いずれの研究報告においても、微細溝形成部周辺に素地の隆起や削りかすの堆積が観察され、加工に用いた SPM 探針が磨耗により変形してしまうなどの問題点がある。上述の機械的な加工のほかにも、SPM 短針を用いた局部微細加工法が数多く報告されている。小野らは、STM による電解蒸発法を用い、蒸発した原子を探針に堆積させることにより、太さ数十 nm の細線が形成できることを見出ししている³¹⁾。川合らは、DNA 分子を Cu (111) 表面上に吸着させたのち、STM 探針を近付けることにより、DNA 分子の移動操作が可能であることを見出ししている³²⁾。この方法を発展させれば、DNA の分子構造を人為的に改変して遺伝情報を書き換えることが可能になる。白樺らは、SPM 探針を用いて金属や半導体表面に酸化皮膜がパターニングできることを報告している³³⁾。この方法は、SPM 探針直下で大気中の水分を利用して局部アノード酸化を行う方法である。SPM 短針および試料を水溶液中に浸漬し、短針と試料との電位および電流を制御することにより、局部電気めっきや局部エッチングを行う手法も提案されている (図 1-3 (b))^{34) ~39)}。

現在、SPM を利用する微細加工として最も注目を集めているのは、単原子操作法である (図 1-3 (c))。Eigler らは、STM を用いて固体表面に吸着した原子を引きずるように移動し、原子を任意の位置にスライドさせることに成功している⁴⁰⁾。また、Lyo らは、探針に電圧パルスを加え、表面原子を電解蒸発させることにより、Si 表面における原子の引き抜きと再付着が可能であることを報告している⁴¹⁾。

SPM による単原子操作や機械加工を用い、試料表面に微細な凹凸を形成し、超高密度記録を行う研究・開発も行われている^{42), 43)}。すなわち、前者は、STM 探針による原子の電界蒸発法を用い、試料上微細なドットを形成することにより記録を行う方法であり、後者は、STM や AFM 探針を用いて試料上に微細な溝を形成し、高密度記録を行う方法である。

上述したように、SPM を用いた微細加工は、ナノオーダーの微細加工を実現する方法として極めて重要である。しかしながら、これまでの研究は、非常に基礎的なものが多く、実用的な技術として採用される段階にはない。

1-3-2. レーザーによる微細加工

近年、各種レーザー発振器の普及にともない、レーザービームを用いて、局所的な微細加工を実現する試みが数多く行われている。レンズを用いてレーザービームを集光し、加工材料に焦点を結ばせると、レーザービームの高いエネルギーが吸収され、材料の溶融・蒸発を引き起こす（レーザーアブレーション）。このレーザーアブレーションにより、バルクマイクロマシニングを実現することができる⁴⁴⁾。Hirogaki らは、CO₂ レーザーを用いてプリント配線基板のスルーホール形成を試みている⁴⁵⁾。Kripesh ら、Pflieger ら、および Yavas らは、基板上に形成した金属薄膜にレーザービームを照射することにより、薄膜の局部パターニングが精度良く行えることを報告している^{46) ~48)}。最近、極めて短時間のレーザー発振を実現するフェムト秒レーザーを用いた微細加工が注目を集めている。従来のレーザー加工においては、レーザー照射部近傍への熱の伝播によって、照射部周囲の素地材料が変形し、問題となっていたが⁴⁹⁾、フェムト秒レーザーを用いた場合には、熱の影響が極めて少ない精密な加工が実現できる⁵⁰⁾。これらレーザーを用いたマスクレスのバルクマイクロマシニングは、金属、ガラスおよびセラミックスを非接触で直接加工できる方法として、広範囲の応用が検討されている。

上述のようなレーザーバルクマイクロマシニング以外にも、レーザー照射とめっきおよびエッチングなどの化学的手法を組み合わせた局部パターニング技術が研究されている。1979 年、Gutfeld らは、金属薄膜を蒸着したガラス基板

を金属イオンを含む水溶液中に浸漬したのち、カソード分極を行いながらレーザー照射を行うと、レーザー照射部のみに金属が電析することを見出した⁵¹⁾。この現象は、レーザー光が素地金属に吸収され、その結果発生した熱により試料と溶液との界面温度が局部的に上昇するために生じたものであり、レーザー加速めっきと呼ばれている。試料をアノード分極しながらレーザー照射を行うと、局部的なエッチングが可能となる（レーザー加速エッチング）。これらのレーザー加速法を用い、材料の局部パターニングを行う研究が試みられている⁵²⁾、⁵³⁾。また、Makino らは、金やパラジウムなどの有機物を基板に塗布したのち、レーザー照射によって有機物を局部的に熱分解し、金属パターンが形成できることを見出している⁵⁴⁾、⁵⁵⁾。

レーザーを用いたマスクレス微細加工は、「一筆書き」方式の微細加工であり、マスクプロセスと比べて加工速度が遅いという問題点を有する。しかしながら、自由度の高いパターニングが可能であるため、今後、レーザー加工は、多品種・少量の三次元マイクロデバイス作製法として発展していくものと考えられる。

1-3-3. 光造形と高エネルギービーム照射を組み合わせた微細加工

1-2-1 節において、マスクプロセスによるレジストパターン形成を用いた微細構造体作製法について述べたが、この方法は、高エネルギービーム照射によるマスクレスプロセスにも応用することができる。すなわち、フォトリソグラフィを塗布した基板の上にレーザービームやイオンビームを照射することにより、フォトリソグラフィを局部的に硬化し、レジストパターンを形成する方法であり、光造形法と呼ばれている⁵⁶⁾。この技術は、フォトリソグラフィでは困難な多品種・少量の微細構造体形成を可能にするるとともに、フォトリソグラフィの塗布とビームの描画を繰り返すことにより、サブミクロンオーダーの三次元微細構造体を作製することができる。Maruo らは、He-Cd レーザーを用いた光造形法により、有機物からなるマイクロギアの作製を試みている⁵⁷⁾。Watt らは、プロトンイオンビームによる光造形法を用い、規則的な配列を有する微細なメッシュ状構造体が作製できることを報告するとともに、この方法を用い、複雑な三次元形状

を有する微細構造体の形成を試みている^{58), 59)}。光造形を用いて作製した微細プラスチック構造体は、各種マイクロマシンの構成部品として応用することが期待されている。

1-4. 本論文の目的と概要

本論文は、金属微細構造体を作製するための新しいマスクレスプロセスである、アルミニウムのアノード酸化、レーザー照射および電気化学的手法を用いた微細構造体作製法の開発を試みることを目的としている。すなわち、この方法は、絶縁性に優れたアノード酸化皮膜をアルミニウム上に化成したのち、レーザーを用いて酸化皮膜を局部的に破壊・除去する。その後、電気化学的な手法を用いてレーザー照射部に金属を析出させたり、素地金属の局部エッチングを行うことにより、微細なパターンニングを施す技術である。

第1章においては、微細構造体作製を実現する各種マイクロファブリケーションを概説した。

第2章においては、アノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料にレーザービームを照射したさい、酸化皮膜がどのように破壊・除去されるかを詳細に検討するとともに、レーザー照射部のみに金属を電析し、アルミニウム表面の微細金属パターンニングを試みた。また、金属電析試料とエポキシ樹脂板とを張りつけたのち、素地のアルミニウムおよびアノード酸化皮膜を溶解・除去することにより、微細な金属ラインを有する模擬プリント配線板の試作を試みた。

第3章においては、レーザー照射のさいの光学系を種々工夫すること、すなわち、短焦点距離レンズおよびビームエキスパンダーを用いることにより、極めて微細な皮膜除去ラインを形成することを試みた。あわせて、上述の方法により、極微細プリント配線板を試作した。

第4章においては、厚いアノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料にレーザービームを照射したさいの、酸化皮膜の破壊・除去挙動を詳細に検討するとともに、電気めっきおよび金属パターン転写技術を用い、厚い金属電析層を

有する模擬プリント配線板試作を試みた。

第5章においては、レーザー照射と電気化学的手法を組み合わせることにより、アルミニウム表面のバルクマイクロマシニングを試みた。すなわち、レーザー照射と電解エッチングにより、アルミニウム表面に微細な孔を形成する方法を検討した。また、レーザー照射ののち、再アノード酸化および酸化皮膜溶解の連続プロセスにより、アルミニウム表面に微細な溝を形成することを試みた。

第6章においては、アルミニウムの棒状試料を用い、アノード酸化、三次元レーザー照射、電気めっき、および素地金属／酸化皮膜溶解の連続プロセスにより、三次元微細金属構造体の試作を試みた。

第7章は、総括である。

参考文献

- 1) 江刺正喜；精密工学会誌、**62**、52 (1996)
- 2) 植田康弘；精密工学会誌、**62**、368 (1996)
- 3) 牧野英司；表面技術、**50**、950 (1999)
- 4) L. T. Romankiv；*Electrochim. Acta*, **42**, 2985 (1997)
- 5) D. Landolt；*J. Electrochem. Soc.*, **149**, S9 (2002)
- 6) 表面技術協会編；表面技術便覧、1139 (1998)
- 7) A. B. Frazier and M. G. Allen；*J. Microelectromech. Syst.*, **2**, 87 (1993)
- 8) A. B. Frazier and M. G. Allen；*J. Microelectromech. Syst.*, **6**, 91 (1997)
- 9) J. Gobet, F. Cardot, J. Bergqvist, and F. Rudolf；*J. Micromech. Microeng.*, **3**, 123 (1993)
- 10) C. Madore, O. Piotrowski, and D. Landolt；*J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2526 (1999)
- 11) T. Ito and S. Okazaki；*Nature*, **406**, 1027 (2000)
- 12) V. D. Samper, A. J. Sangster, R. L. Reuben, and U. Wallrabe；*J. Microelectromech. Syst.*, **7**, 214 (1998)
- 13) V. D. Samper, A. J. Sangster, U. Wallrabe, R. L. Reuben, and J. K. Grund；*J. Microelectromech. Syst.*, **7**, 423 (1998)
- 14) C. Marques, Y. M. Desta, J. Rogers, M. C. Murphy, and K. Kelly；*J. Microelectromech. Syst.*, **6**, 329 (1997)

- 15) 高田博史、平田嘉裕、奥山浩、沼澤稔之；電気学会論文誌 C、**116**、1334 (1996)
- 16) 川畑達央；表面技術、**50**、956 (1999)
- 17) H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrmi, J. Brugger, P. Vettiger, and P. Renaud ; *Sensors and Actuators*, **A64**, 33 (1998)
- 18) C. Marques, Y. M. Desta, J. Rogers, M. C. Murphy, and K. Kelly ; *J. Microelectromech. Syst.*, **6**, 329 (1997)
- 19) S. Y. Chou, C. Keimel, and J. Gu ; *Nature*, **417**, 835 (2002)
- 20) P. R. Krauss and S. Y. Chou ; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3174 (1997)
- 21) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura ; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997)
- 22) H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura ; *Adv. Mater.*, **13**, 189 (2001)
- 23) G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel ; *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982)
- 24) 田口雅実；ぶんせき、**1996**、782 (1996)
- 25) 森田清三、菅原康弘；表面科学、**20**、352 (1999)
- 26) 杉村博之；表面技術、**50**、31 (1999)
- 27) R. Magno and B. R. Bennett ; *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1855 (1997)
- 28) T. H. Fang, C. I. Weng and J. G. Chang ; *Nanotechnology*, **11**, 181 (2000)
- 29) A. Notargiacomo, V. Foglietti, E. Cianci, G. Capellini, M. Adami, P. Faraci, F. Evangelisti, and C. Nicolini ; *Nanotechnology*, **10**, 458 (1999)
- 30) P. Schmutz and G. S. Frankel ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4461 (1999)
- 31) 小野崇人、江刺正喜；応用物理、**67**、1395 (1998)
- 32) 川合知二；日本物理学会誌、**52**、667 (1997)
- 33) 白樺淳一、石井正己、松本和彦；表面科学、**18**、206 (1997)
- 34) 作原寿彦、須田正之、吉田一吉、渡邊直哉；精密工学会誌、**68**、197 (2002)
- 35) E. M. El-Giar, R. A. Said, G. E. Bridges, and D. J. Thomson ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 586 (2000)
- 36) P. Mesquida and A. Stemmer ; *Microelectronic Eng.*, **61-62**, 671 (2002)
- 37) W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirsner ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C124 (2001)
- 38) Z. Kato, M. Sakairi, and H. Takahashi ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C790 (2001)
- 39) D. M. Kolb, R. Ullmann, and J. C. Ziegler ; *Electrochim. Acta*, **43**, 2751 (1998)
- 40) D. Eigler and E. Schweizer ; *Nature*, **344**, 525 (1990)
- 41) I. Lyo and Ph. Avouris ; *Science*, **253**, 174 (1991)
- 42) 保坂純男；表面科学、**18**、219 (1997)
- 43) 瀧本清、黒田亮、矢野亭治、松田宏、江口健、中桐孝志；表面科学、**18**、

213 (1997)

- 44) 大家利彦、矢野哲夫、米田理史、勝村宗英；*まてりあ*、**36**、213 (1997)
- 45) T. Hirogaki, E. Aoyama, H. Inoue, K. Ogawa, S. Maeda, and T. Katayama；*Composites*, **A963**, 174 (2001)
- 46) V. Kripesh, W. Gust, S. K. Bhatnagar, and H. Osterwinter；*Materials Lett.*, **44**, 347 (2000)
- 47) W. Pfleging, A. Ludwig, K. Seemann, R. Preu, H. Mackel, and S. W. Glunz；*Applied Surface Science*, **154-155**, 633 (2000)
- 48) O. Yavas and M. Takai；*Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2558 (1998)
- 49) 東レリサーチセンター編；*ナノ加工・サブミクロン加工の最先端動向*、186 (2000)
- 50) 池野順一；*精密工学会誌*、**68**、193 (2002)
- 51) R. J. von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher, and S. E. Blum；*Appl. Phys. Lett.*, **35**, 651 (1979)
- 52) 牧野英司；*表面技術*、**46**、1083 (1995)
- 53) 牧野英司、川勝由美子、柴田隆行、池田正幸；*表面技術*、**46**、177 (1995)
- 54) E. Makino and T. Shibata；*J. Microelectromech. Syst.*, **8**, 177 (1998)
- 55) 牧野英司、高木修、柴田隆行；*表面技術*、**51**、199 (2000)
- 56) 山口勝美、中本剛；*表面技術*、**50**、968 (1999)
- 57) S. Maruo and K. Ikuta；*Sensors and Actuators*, **A100**, 70 (2002)
- 58) F. Watt, I. Rajta, J. A. van Kan, A. A. Bettiol, and T. Osipowicz；*Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B190**, 306 (2002)
- 59) T. Osipowics, J. A. van Kan, T. C. Sum, J. L. Sanchez, and F Watt；*Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B161-163**, 83 (2000)

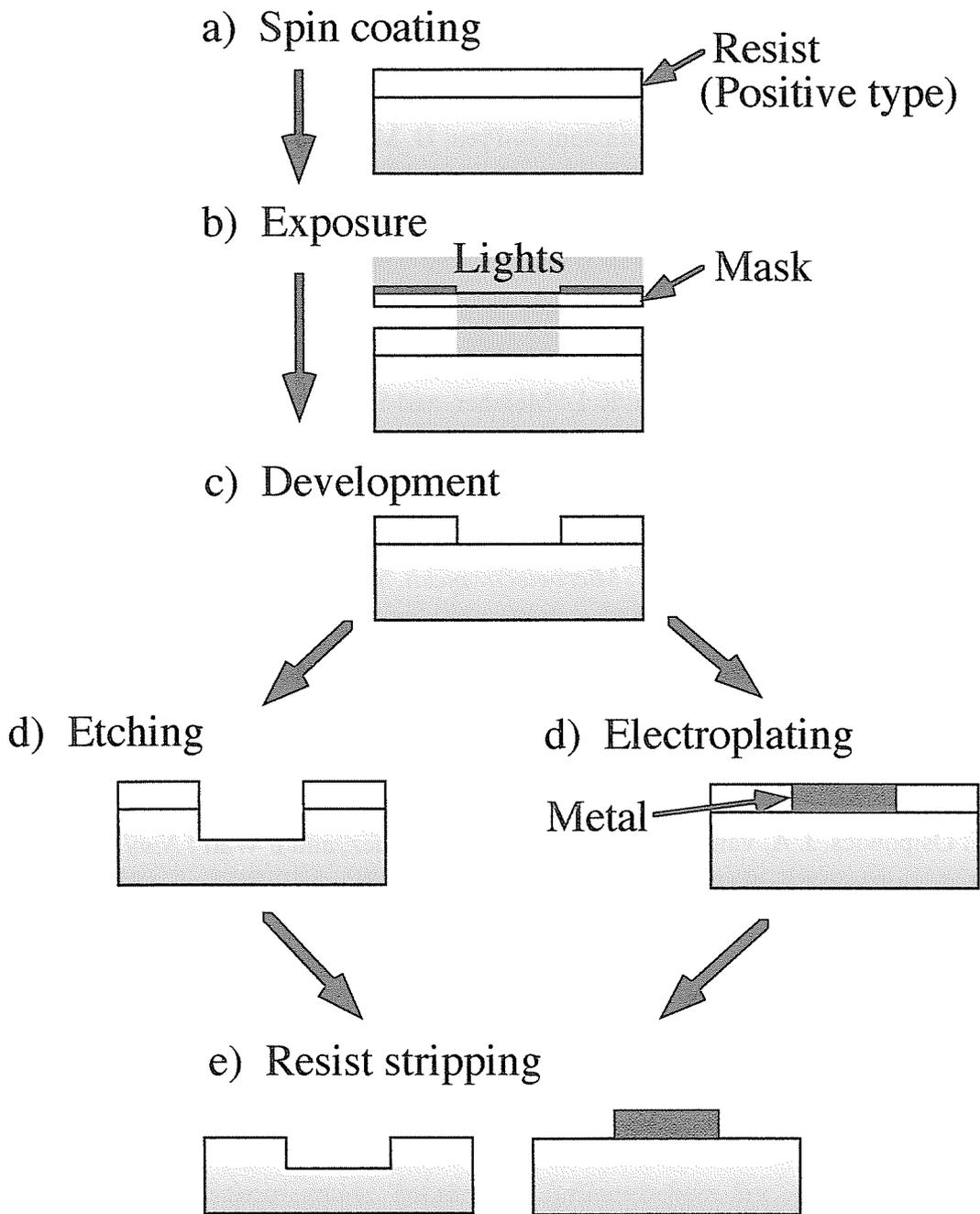


Figure 1-1. Fabrication of microstructure by photolithography.

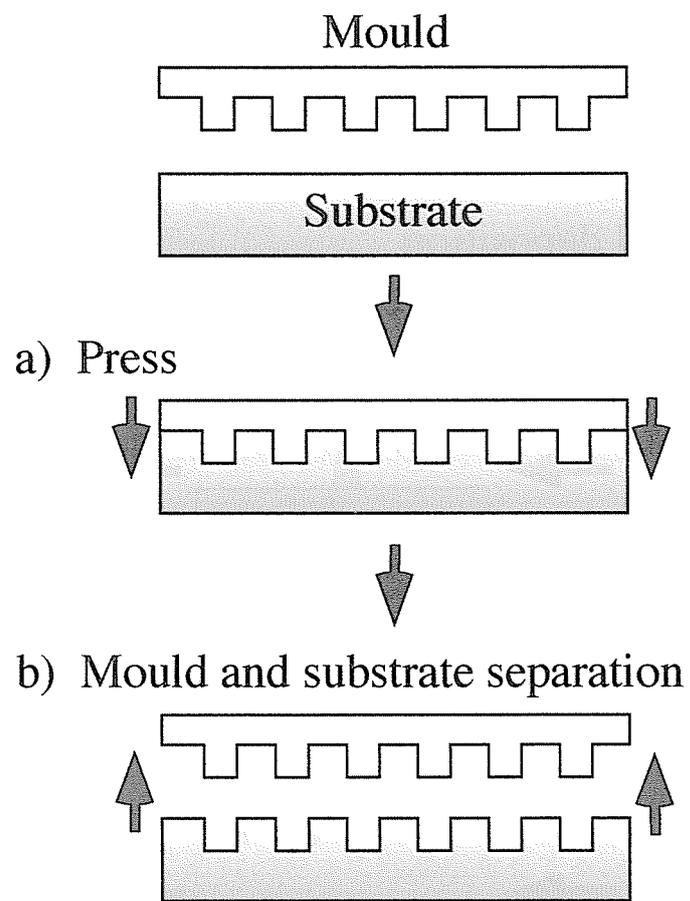
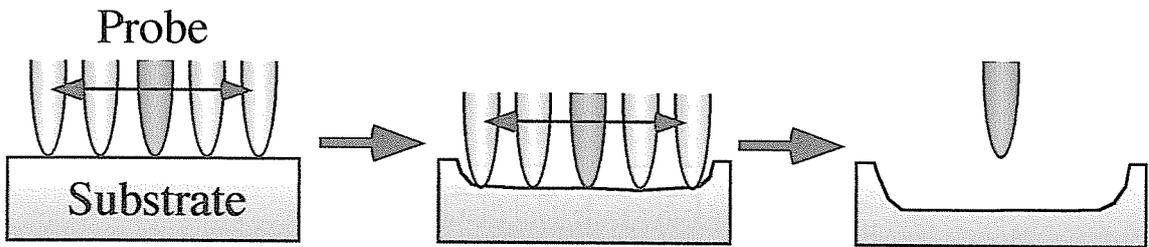
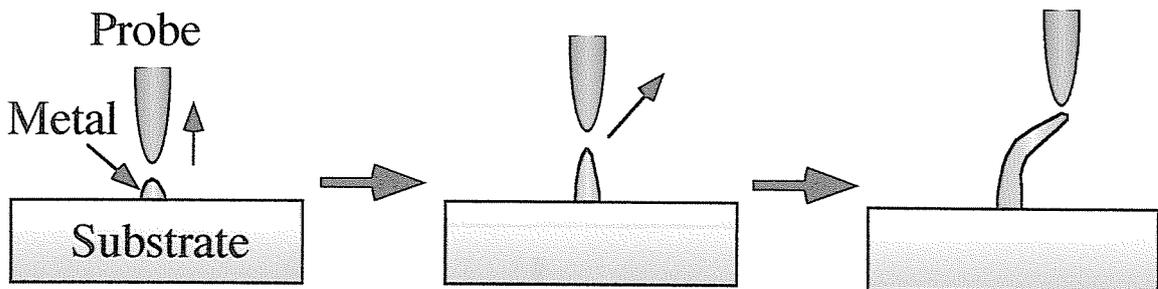


Figure 1-2. Schematic model of micro- or nano-imprint technique.

(a) Scratching



(b) Local metal deposition



(c) Positioning single atom

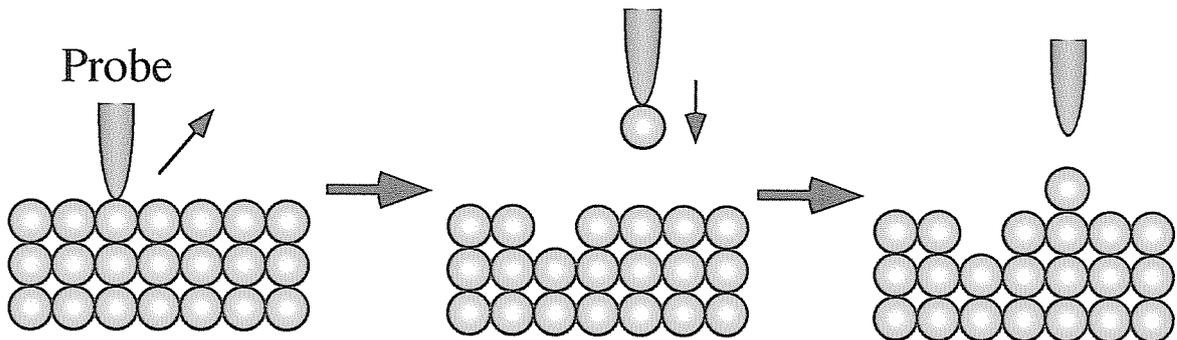


Figure 1-3. Fabrication of microstructure with SPM probe; (a) substrate micromachining, (b) local metal deposition, and (c) positioning single atom.

第2章 アルミニウムアノード酸化／レーザー照射／電気めっきを用いた微細回路板の試作

2-1. 緒言

最近の IT 革命と呼ばれる情報処理技術の急速な発展は、携帯電話、携帯型ノートパソコンなどの小型・軽量の電子機器の普及を促した。このような電子部品の小型化・軽量化の要求から、そこで用いられるプリント配線板におけるパターンの微細化が急務となっている。1990 年代初頭にライン幅が 100 μm 、ライン間隔が 100 μm であったのに対し、最近ではライン幅 35 μm 、ライン間隔 35 μm まで減少しており、近い将来は、20 μm 以下のファインパターンも視野に入っている¹⁾。

現在、プリント配線板は、基板となるエポキシ板に薄い銅箔をはりつけたのち、フォトリソグラフィを用いて銅箔の局部エッチングを行うことにより製造されている^{2)~4)}。この方法において、パターンを微細化するにあたっての障害は、レジスト層あるいは金属層の局部エッチング工程にあり、この工程における金属層のオーバーエッチングをいかに防ぐかが大きな問題となっている⁴⁾。また、フォトリソグラフィは、大量の微細金属構造体を一括して形成できることが大きな利点であるが、プロセスが多段にわたり複雑であることや、多品種・少量の生産に不向きであるといった問題点を有する。

近年、フォトリソグラフィを用いない微細配線板作製に関する研究・開発が行われており、その多くがレーザー加速めっき⁵⁾を利用している。永峰ら⁶⁾および牧野ら^{7)、8)}は、絶縁板上への局部レーザー加速めっきを試み、Au および Ni の局部析出に成功している。また、川口ら⁹⁾は、ガラス基板を用いてレーザー無電解 Ni めっきを試み、微細 Ni パターンが形成できることを報告している。しかし、これらの方法は、基板の鋭敏化前処理を必要とし、また、厚いめっき層を得るには不適當である。

このような観点から、本章においては、新規なプリント配線板作製法を開発

するために、アルミニウムのアノード酸化、レーザー照射および電気めっきを組み合わせた局部金属析出を試みた。すなわち、アルミニウム上に、絶縁性に優れたアノード酸化皮膜を化成したのち、レーザービームを用いて酸化皮膜を局部的に破壊・除去した。その後、電気めっきを用いて皮膜除去部のみに金属を析出させることにより、微細な金属ラインの形成を試みた。さらに、金属電析試料とエポキシ樹脂とをはりあわせたのち、素地のアルミニウムを溶解・除去することにより、微細な金属ラインを有する模擬プリント配線板の試作を行った。

2-2. 実験方法

2-2-1. 試料の前処理

純度 99.99 wt%、厚さ 400 μm のアルミニウム板を $20 \times 18 \text{ mm}^2$ (枝付き) の大きさに切り出し、エタノール中で超音波洗浄を行ったのち、 13.6 kmol m^{-3} - $\text{CH}_3\text{COOH} / 2.56 \text{ kmol m}^{-3}$ - HClO_4 混合溶液中 (283 K) で 28 V の定電圧を印可し、電解研磨を行った。その後、試料を 0.2 kmol m^{-3} - $\text{CrO}_3 / 0.54 \text{ kmol m}^{-3}$ - H_3PO_3 混合溶液中 (353 K) に 10 min 浸漬し、電解研磨により試料表面に生じた酸化皮膜を溶解除去した。

2-2-2. アノード酸化

研磨試料を 0.16 kmol m^{-3} - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 (293 K) に浸漬して 100 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 10 min 行い、厚さ 3 μm のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した。その後、試料を $0.029 \text{ kmol m}^{-3}$ -アリザリンレッド S 溶液中 (323 K) に 5 min 浸漬して酸化皮膜を着色したのち、沸騰 2 回蒸留水中に 15 min 浸漬して封孔処理を施した。

2-2-3. レーザー照射による皮膜破壊挙動の追跡

図 2-1 は、レーザー照射装置の模式図を示している。加工に用いたレーザー

は、パルス Nd-YAG レーザー (GCR-130-10, Spectra-Physics Co.) の 2 倍高調波であり、パルス幅 8 ns、波長 532 nm、パルス幅 8 ns、ビーム直径 9 mm、ビーム広がり角 < 0.5 mrad. の特性を持つ。レーザービームのエネルギーをビームスプリッター (60 : 40, Melles Griot Technical Optics Ltd.) の挿入およびレーザー発振器の出力の調整により、 $P = 0.13 \sim 0.66$ mW の範囲とした。なお、レーザー光のエネルギーは、パワーメーター (30A-P, Ophir Optronics Co.) を用いて測定した。また、レーザービームの直径は、ビームスプリッターと集光レンズとの間に挿入した機械的な絞り (Σ -64, シグマ光機) を用いて 1.5 mm とした。集光レンズには、焦点距離 $f = 20$ mm の平凸レンズ (SLQ-15-20P, シグマ光機) を用いた。

レーザー照射に用いた水溶液は $0.312 \text{ kmol m}^{-3}\text{-NiSO}_4 / 0.40 \text{ kmol m}^{-3}\text{-H}_3\text{BO}_3$ 混合溶液 (以下、Ni めっき溶液とよぶ、 $\text{pH} = 3.4$) である。アノード酸化皮膜化成試料を Ni めっき溶液 (293 K) を満たした光学窓付きのセル中に浸漬した。セルを三次元 XYZ ステージ (PS-20, 中央精機) 上にのせたのち、コンピューター接続されたステージコントローラー (CPC-2DN, 中央精機) を用いてステップモーターを駆動し、三次元 XYZ ステージを移動させた。レンズと試料との間の距離を $L = 23.2 \sim 25.0$ mm、レーザービームのエネルギーを $P = 0.31 \sim 0.66$ mW として試料にレーザービームを 1 パルスだけ照射し、レーザー照射により破壊・除去された皮膜の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM-T20, JEOL) により観察した。ステージを $6 \mu\text{m}$ 間隔で X 軸方向に連続的に移動させてレーザー照射を行い、ライン状に皮膜を除去した (ライン照射)。ライン照射のさいの P および走査速度 (v) を変化させ、皮膜除去部のライン幅 (W) が P および v によりどのように変化するかを調べた。

2-2-4. Ni の電析挙動の追跡

レーザー照射ののち、試料をセルから取り出さずに、ただちに -1.2 V (vs. Ag/AgCl) の定電位カソード分極を行った。カソード分極においては、対極に白金板、参照電極に銀/塩化銀電極を用い、マグネチックスターラーを用いて溶液を攪拌した。カソード分極時の電流 (i_c) の時間 (t_c) 変化を追跡すると

もに、皮膜除去部における Ni の析出挙動を SEM 観察した。

2-2-5. 微細回路板の作製

アノード酸化皮膜化成試料にレーザービームを $L = 24.2 \text{ mm}$ 、 $P = 0.20 \text{ mW}$ 、 $v = 12 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件で走査してパターン照射したのち、 -1.2 V の定電位カソード分極を $t_c = 2 \text{ min}$ 行い、アルミニウム上に Ni の微細パターンを作製した。Ni パターン形成試料とエポキシ樹脂板とを接着剤 (SW-2214, 住友スリーエム) を用いて接着したのち、NaOH 溶液 (室温) を用いて素地のアルミニウム金属およびアノード酸化皮膜を溶解した。素地金属の溶解にあたっては、最初 6.0 kmol m^{-3} -NaOH 溶液を用い、アノード酸化皮膜が一部露出したときに 1.0 kmol m^{-3} 溶液に変えた。図 2-2 に上述の方法によって微細回路板を作製する手順を模式的に示した。

2-3. 実験結果

2-3-1. レーザー照射による皮膜の破壊挙動

図 2-3 は、厚さ $3 \mu\text{m}$ のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した試料を Ni めっき溶液中に浸漬したのち、レーザーパワーを $P = 0.44 \text{ mW}$ とし、レンズ-試料間距離を $L = 23.4 \text{ mm}$ (図中のレーザー照射部 1) から 24.6 mm (レーザー照射部 7) まで 0.2 mm 間隔で増大させて、レーザービームを 1 パルスずつ照射したさいの試料表面の SEM 写真を示している。レーザー照射部 1 の場合には、皮膜は完全には除去されておらず、一部、残存していることがわかる。その他のレーザー照射部 2~7 の場合には、皮膜は円形状に破壊・除去されており、スポット内部に素地のアルミニウム金属が観察される。レーザー照射部周囲の酸化皮膜にクラックの発生は認められず、極めて良好な皮膜除去スポットが得られていることが明らかである。皮膜除去部の直径 (D) は、 L の増大とともに減少したのち、レーザー照射部 5 において最小となり、その後ふたたび増大することがわかる。すなわち $L = 24.2 \text{ mm}$ において $D = 18.9 \mu\text{m}$ の最小値

となる。

図 2-4 は、 L および P を種々変化させて試料にレーザービームを 1 パルスだけ照射したさいの、 D と L との関係を示している。図中、白抜きの点は皮膜が完全に破壊・除去されたことを示し、黒く塗りつぶした点は皮膜が一部だけ剥離したことを意味している。いずれの P においても、 D は L とともに減少したのち、 $L = 24.2 \text{ mm}$ で最小値となり、その後ふたたび増大することがわかる。また、 $L = 24.2 \text{ mm}$ における D の値は、 P とともに減少し、 $P = 0.31 \text{ mW}$ の場合には $D = 15.6 \text{ }\mu\text{m}$ となる。また、皮膜が完全に除去される L の範囲は、 P にあまり依存しないことがわかる。上述の挙動は、 $L = 24.2 \text{ mm}$ においてレーザービームが試料表面で焦点を結び、試料を前方または後方に移動させるとデフォーカシングが起こることを意味している。また、焦点位置からの移動距離が長くなると、レーザー照射部におけるレーザービームのエネルギー密度が減少し、皮膜は完全に除去されなくなると考えられる。

図 2-5 に、Ni めっき溶液中において、アノード酸化皮膜化成試料にレーザービームを $L = 24.2 \text{ mm}$ 、 $P = 0.22 \text{ mW}$ 、走査速度 $v = 6 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ の条件で、ライン照射したさいの皮膜除去部の表面 SEM 写真を示す。レーザー照射においては、XYZ ステージを $6 \text{ }\mu\text{m}$ のパルス間隔で移動することにより、レーザービームをライン状に照射した。レーザーのライン照射により、酸化皮膜は約 $15 \text{ }\mu\text{m}$ のライン幅で連続的に破壊・除去されており、素地のアルミニウム金属が観察されるが、皮膜除去ラインの幅は若干不均一であることがわかる。これは、集光したレーザービームが円形のスポットを有するためである。また、レーザー照射部近傍の酸化皮膜の上層部が剥離しているのが観察されるが、これはポラス型アノード酸化皮膜に封孔処理を施したさい、皮膜上層部に形成される厚さ 500 nm 程度の結晶性の高い疑似ベーマイト層がレーザー照射により剥離したためと考えられる。図 2-5 から、レーザービームのライン照射により、レーザー照射部周辺の酸化皮膜にクラック等の欠陥の無い皮膜除去ラインを形成できることわかる。

図 2-6 は、 $L = 24.2 \text{ mm}$ の条件で酸化皮膜化成試料にレーザービームをライン照射したさいの皮膜除去部の幅 (W) が、 P および v によりどのように変化

するかを示したものである。いずれの P においても W は v の減少とともに増加するが、これは、レーザーアブレーションによる皮膜の破壊・除去後も引き続きレーザー照射を行うと、素地金属からの熱の伝播によってレーザー照射部周辺の皮膜が破壊・除去されていくためと考えられる。また、いずれの v においても、 P とともに W が増加することがわかる。 P が 0.13 mW 未満の場合には、いずれの v においても酸化皮膜は破壊・除去されなかった。この実験結果から、 W を 20 μm 以下にするためには $P = 0.13 \sim 0.31$ mW、 $v = 6 \mu\text{m s}^{-1}$ 以上の条件でレーザーを照射する必要があることが明らかである。

2-3-2. Ni の電析出挙動

図 2-7 は、酸化皮膜化成試料に $L = 24.2$ mm、 $P = 0.20$ mW、 $v = 12 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームを 600 μm ライン照射したのち、-1.2 V の定電位カソード分極を $t_c = 2$ min 行った試料の表面 SEM 写真である。上述のレーザーライン照射により形成された皮膜除去ラインの幅は約 16 μm であり、その後のカソード分極により、電析した Ni は皮膜除去部を完全に満たしていることがわかる。Ni 電析ラインは、5~10 μm 程度の Ni 粒子から成り、その表面は凹凸が激しい。これは、本研究において用いた Ni めっき溶液が、表面光沢剤等の各種添加剤を含んでいないことによる。なお、試料表面の SEM 観察から、いずれの条件においても、レーザー照射部以外の酸化皮膜上に Ni の析出は認められず、酸化皮膜が極めて良好な絶縁性を有していることがわかった。

図 2-8 は、図 2-7 と同じ条件でレーザー照射を行ったのち、-1.2 V の定電位カソード分極を行ったさいの析出 Ni 層のライン幅 (W_{Ni}) と分極時間 (t_c) との関係を示したものである。初期の過渡期を経て、 $t_c > 1$ min では W_{Ni} は t_c とともに直線的に増加することがわかる。 W_{Ni} が直線的に増加するのは、Ni が皮膜除去部に析出したのち、アノード酸化皮膜上へ放射状に析出していくためと考えられる。

2-3-3. 微細回路板の作製

図 2-9 は、上述のレーザー照射による皮膜の破壊および Ni の電析挙動を検

討した結果を考慮し、図 2-2 に示した手順で作製した微細回路板の表面 SEM 写真である。レーザー照射においては、 $L=24.2\text{ mm}$ 、 $P=0.20\text{ mW}$ 、 $v=12\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームのライン照射を行い、渦状の酸化皮膜除去パターンを形成した。その後、 -1.2 V の定電位カソード分極を 2 min 行い、レーザー照射部に Ni を析出させたのち、試料を NaOH 溶液に浸漬し、素地のアルミニウム金属およびアノード酸化皮膜を溶解した。上述の素地金属—皮膜溶解プロセスにおいて、酸化皮膜の溶解速度がアルミニウム素地の溶解速度よりも遅いことを利用し、低濃度の NaOH 溶液を用いることにより、酸化皮膜を残すことも可能であるが、本研究においては、Ni 電析層の析出状況を詳細に観察するために、アノード酸化皮膜を完全に溶解除去した。図中、もりあがっている部分が Ni 電析層、低い部分がエポキシ樹脂板であり、約 $15\text{ }\mu\text{m}$ のライン幅を有する Ni めっきが $25\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で放射状に描かれている。Ni 電析層とエポキシ樹脂板との密着性は極めて優れていた。

図 2-10 は、図 2-9 で示した微細回路板の Ni 電析層の (a) 拡大 SEM 写真および (b) その模式図である。図中、Ni 電析層の凸部分の線幅は $10\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ で、ほぼ均一である。エポキシ樹脂中に埋め込まれている Ni 電析層、すなわち皮膜上に放射状に成長した Ni 電析層の線幅は、図 2-7 で述べた理由から不均一であり、その平均線幅は約 $15\text{ }\mu\text{m}$ である。図 2-10 (a) における Ni 電析層表面、すなわちレーザー照射部表面に電析した Ni ラインの不連続な析出形態は、レーザー照射によって水溶液に露出したアルミニウム素地金属の形状が、図 2-5 に示したような凹凸を有するためであると考えられる。

2.4. 考察

2-4-1. レーザー照射による酸化皮膜除去のメカニズム

図 2-3 に示したように、アノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料にレーザービームをスポット照射すると、酸化皮膜は局部的に破壊・除去される。この理由は、次のように説明できる。本研究においては、アリザリンレッド S

を用いてアノード酸化皮膜を赤色に着色しており、皮膜が未着色の場合に比べてレーザー光を高効率で吸収する。しかし、化成した酸化皮膜の厚さが薄い場合には、酸化皮膜によるレーザービームの吸収量が少なく、レーザービームのかなりの部分が素地金属／酸化皮膜界面に到達すると考えられる。界面に到達したレーザー光は、その多くが反射されるが、一部は素地金属に吸収され、照射部の温度を局部的に上昇させる。この温度上昇は、アルミニウムの瞬間的な溶融・蒸発を誘起する（レーザーアブレーション）^{10), 11)}。その結果、酸化皮膜と素地金属との界面に大きな圧力が生じ、レーザー照射部の酸化皮膜が破壊・除去されるものと考えられる。

2-4-2. 水溶液中レーザー照射におけるレーザービームの焦点距離

本研究においては、図 2-1 に示したように、酸化皮膜化成試料を Ni めっき溶液を満たした石英窓付きのセル中に浸漬してレーザー照射を行った。焦点距離 $f = 20 \text{ mm}$ の平凸レンズを用いて Ni めっき溶液中でレーザービームを集光した場合、図 2-4 の実験結果より、レーザービームが $L = 24.2 \text{ mm}$ で焦点を結ぶことがわかった。この焦点距離のずれは、次のように理解される。すなわち、レーザー発振機から発生したレーザービームは、ビームスプリッターおよび絞りを通過したのち、平凸レンズにより集光される。集光されたビームは、石英窓および Ni めっき溶液に入射するさいに屈折し、図 2-11 に示すような経路を通過して試料表面で焦点を結ぶ。図 2-11 から明らかなように、集光されたビームが石英窓および Ni めっき溶液を通ることにより、実際に焦点を結ぶ距離が平凸レンズの焦点距離より長くなる。したがって、空気／石英窓界面および石英窓／Ni めっき溶液界面の相対屈折率を考慮することにより、実際にレーザービームが焦点を結ぶ距離 (L) を計算することができる。平凸レンズと石英窓との間の距離を L_1 、石英窓の厚さを L_2 、石英窓－試料表面の間の距離を L_3 とすると、焦点距離 (L) は次のように表される。

$$L = L_1 + L_2 + L_3 \quad (1)$$

また、レーザービームがレンズによって屈折する角度を θ_1 、空気／石英窓界面

において屈折する角度を θ_2 、石英窓/Ni めっき溶液界面において屈折する角度を θ_3 とすると、レーザービームの半径 r は、次のように表される。

$$r = \frac{L_1}{\tan \theta_1} + \frac{L_2}{\tan \theta_2} + \frac{L_3}{\tan \theta_3} \quad (2)$$

(2) 式を変形すると、

$$L_1 = \tan \theta_1 \times \left(r - \frac{L_2}{\tan \theta_2} - \frac{L_3}{\tan \theta_3} \right) \quad (3)$$

ここで、空気/石英窓界面での相対屈折率を n_1 、石英窓/Ni めっき溶液界面での相対屈折率を n_2 とすると、 $\tan \theta_1$ 、 $\tan \theta_2$ 、 $\tan \theta_3$ はそれぞれ、

$$\tan \theta_1 = \frac{f}{r} \quad (4)$$

$$\tan \theta_2 = \sqrt{\frac{n_1^2}{\cos^2 \theta_1} - 1} \quad (5)$$

$$\tan \theta_3 = \sqrt{\frac{n_1^2 \cdot n_2^2}{\cos^2 \theta_1} - 1} \quad (6)$$

となる。(3) 式に (4)、(5)、(6) 式を代入すると、

$$L_1 = f \left\{ 1 - \frac{L_2}{\sqrt{n_1^2 (r^2 + f^2) - r}} - \frac{L_3}{\sqrt{n_1^2 \cdot n_2^2 (r^2 + f^2) - r}} \right\} \quad (7)$$

したがって、(1) および (7) 式の関係から、焦点距離 (L) は以下のように表される。

$$L = f \left\{ 1 - \frac{L_2}{\sqrt{n_1^2(r^2 + f^2) - r}} - \frac{L_3}{\sqrt{n_1^2 \cdot n_2^2(r^2 + f^2) - r}} \right\} + L_2 + L_3 \quad (8)$$

本実験条件では、 $f = 20 \text{ mm}$ 、 $r = 0.75 \text{ mm}$ 、 $L_2 = 5.0 \text{ mm}$ および $L_3 = 9.0 \text{ mm}$ であり、 n_1 および n_2 としてそれぞれ、石英/空気および水/石英の相対屈折率 1.54 と 0.87 を用い、(8) 式に代入すると、 L は 24.0 mm と計算され、図 2-3 より得られた実験値とほぼ等しいことが明らかである。

2-5. 結論

レーザー照射と Ni 電気めっきを組み合わせた微細パターンニング法を用い、新規なプリント配線板作製法を開発するために、レーザー照射による皮膜の破壊・除去挙動、Ni の電析挙動および模擬微細回路板作製について検討を行った結果、次の結論を得た。

(1) 焦点距離が 20 mm の平凸レンズを用い、Ni 溶液中に浸漬したポーラス型アノード酸化皮膜化成試料にレーザーを照射すると、レーザービームは屈折により、平凸レンズの焦点距離より長い位置で焦点を結ぶ。この焦点距離は、空気/石英窓界面および石英窓/Ni めっき溶液界面における相対屈折率を考慮することにより計算できる。

(2) 試料をレーザービームが焦点を結ぶ位置に保持し、ライン照射を行うことにより、 $15 \mu\text{m}$ の幅で酸化皮膜を連続的に破壊・除去することができる。

(3) レーザー照射ののち、カソード分極により皮膜除去部のみに Ni を電析させることができる。電析 Ni のライン幅は、電析が放射状に起こるため、めっき時間とともに直線的に増加する。

(4) アノード酸化、レーザー照射、Ni 電気めっき、エポキシ樹脂板接着およびアルミニウム素地金属／アノード酸化皮膜溶解の連続プロセスにより、ライン幅 15 μm 、線間隔 25 μm の微細な模擬配線板を形成することができる。

参考文献

- 1) 浅井元雄；表面技術協会第 100 回講演大会要旨集、264 (1999)
- 2) 上山宏治；表面技術、**44**、566 (1993)
- 3) 中井通、国嶋眞文；表面技術、**45**、668 (1994)
- 4) 表面技術協会編；表面技術便覧、1157 (1998)
- 5) R. J. von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher, and S. E. Blum ; *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 651 (1979)
- 6) 永峰聡、小早川紘一、佐藤裕一；表面技術、**49**、1305 (1998)
- 7) E. Makino and T. Shibata ; *J. Microelectromech. Syst.*, **8**, 177 (1998)
- 8) 牧野英司、高木修、柴田隆行；表面技術、**51**、199 (2000)
- 9) 川口明廣、祖父江和弘、安井学；表面技術、**51**、1250 (2000)
- 10) A. Cortona and W. Kautek ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5283 (2001)
- 11) C. B. Scruby and L. E. Drain ; *Laser Ultrasonics: Techniques and Applications*, p. 227 (1990)

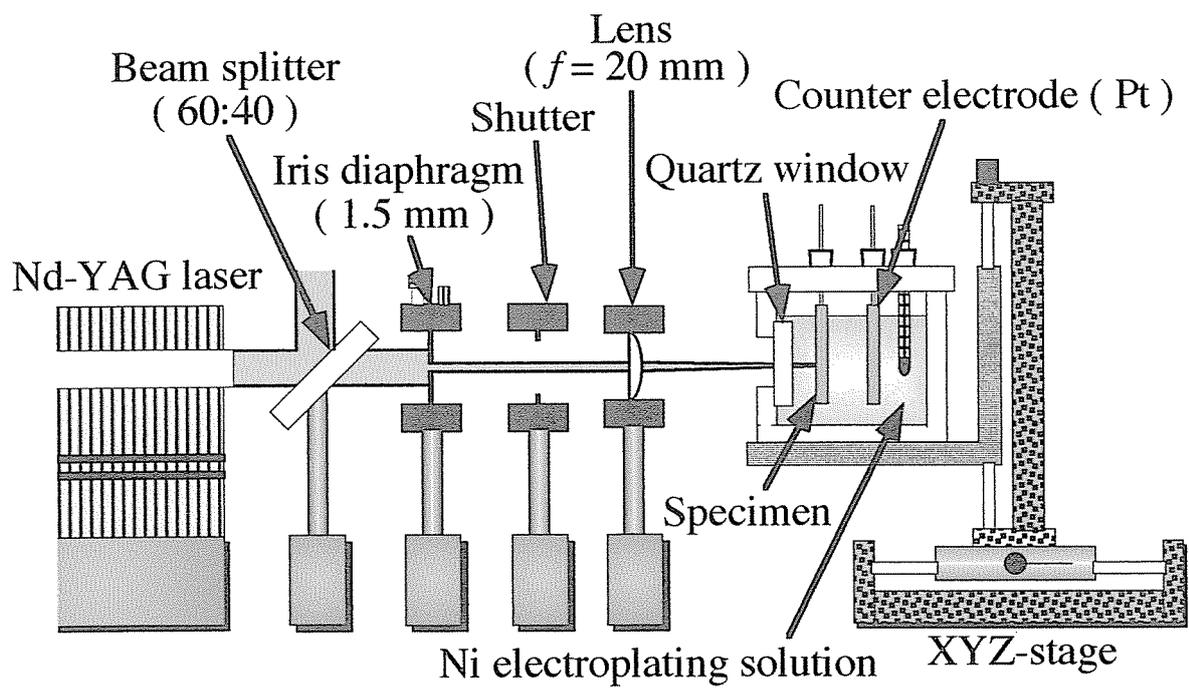


Figure 2-1. Schematic model of laser irradiation setup.

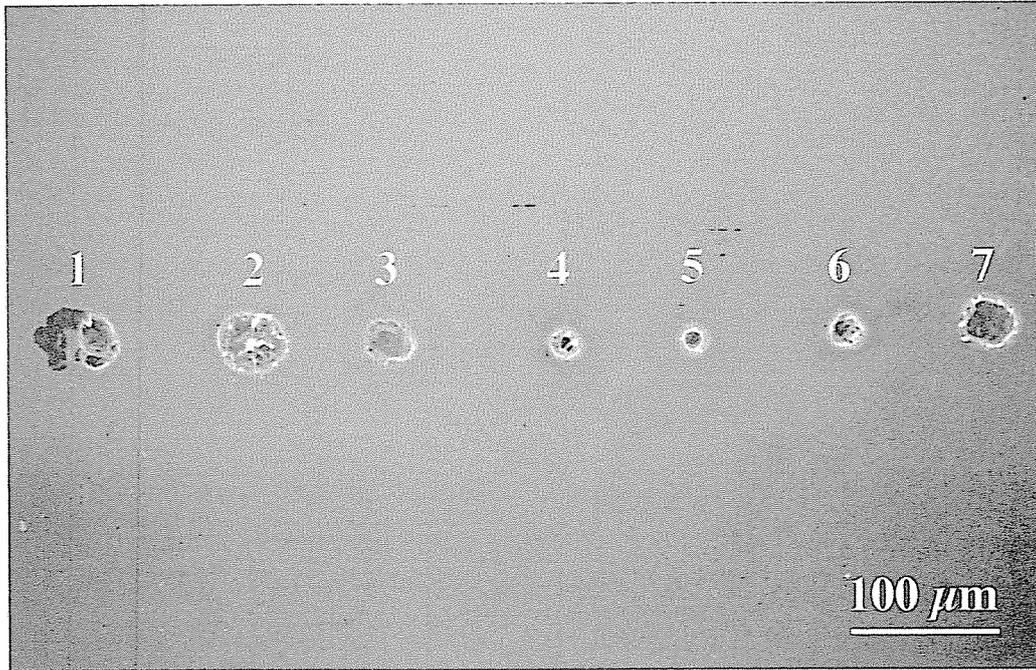


Figure 2-3. SEM image of the surface of specimen irradiated by one pulse of Nd-YAG laser with $P = 0.44$ mW in a Ni electroplating solution. The distance between lens and specimen, L , was changed between 23.4 mm (No. 1) and 24.6 mm (No. 7) at intervals of 0.2 mm.

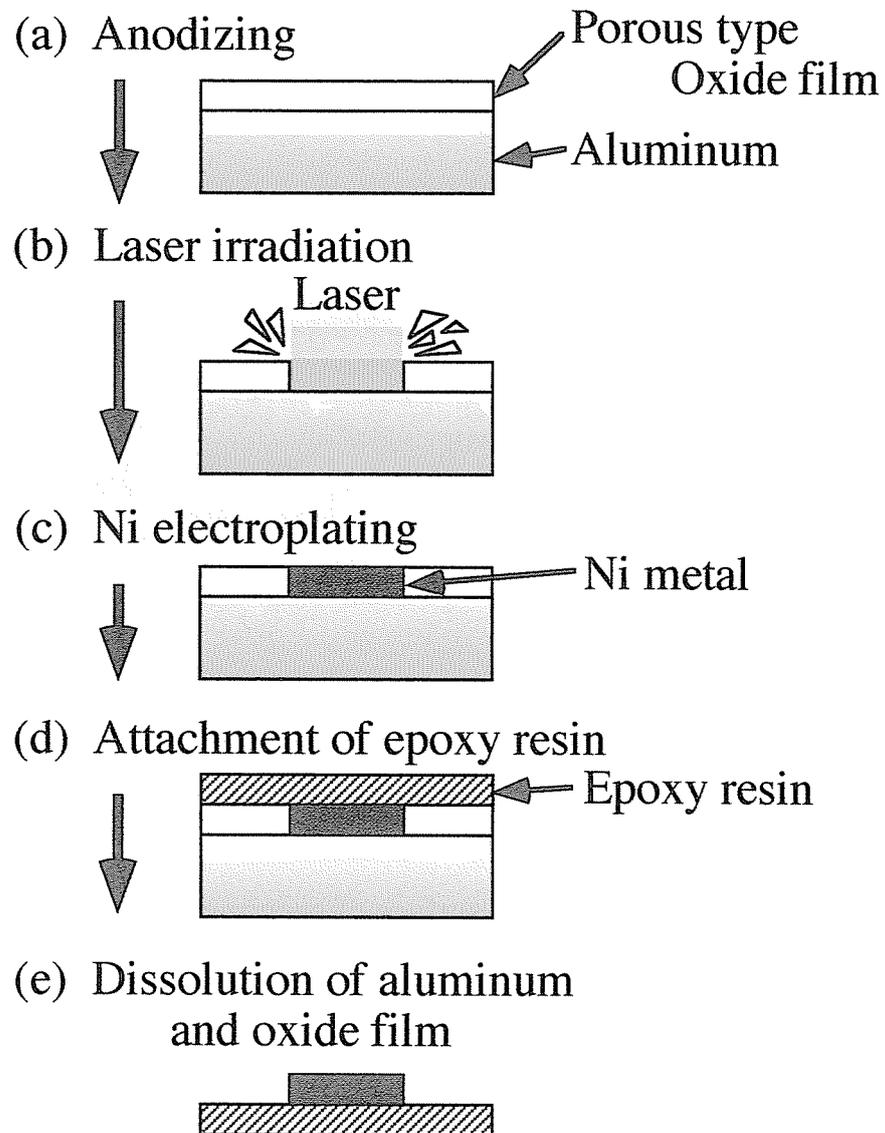


Figure 2-2. Fabrication of micro-pattern coils on insulating board by consecutive processes of aluminum anodizing, laser irradiation, Ni electroplating, resin attaching, and removal of aluminum substrate and oxide film.

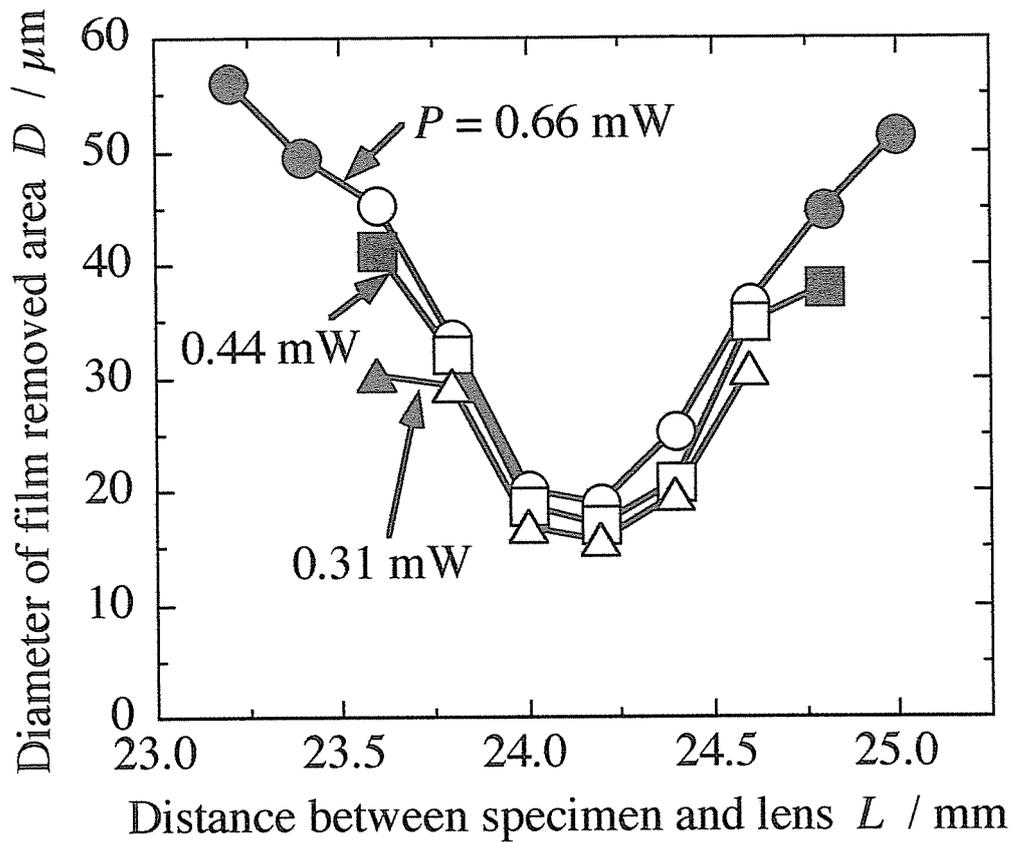


Figure 2-4. Relationship between the diameter of film removed area, D , and specimen-lens distance, L . The open symbols represent removal of the anodic oxide films, and the solid symbols represent the incomplete removal.

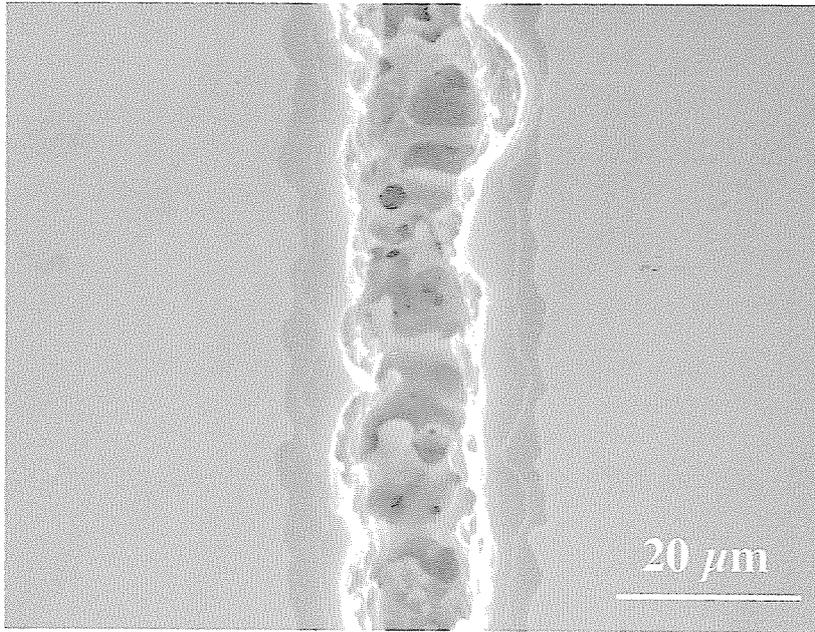


Figure 2-5. SEM image of specimen surface after laser irradiation at $L = 24.2$ mm, $P = 0.22$ mW, and $v = 6 \mu\text{m s}^{-1}$.

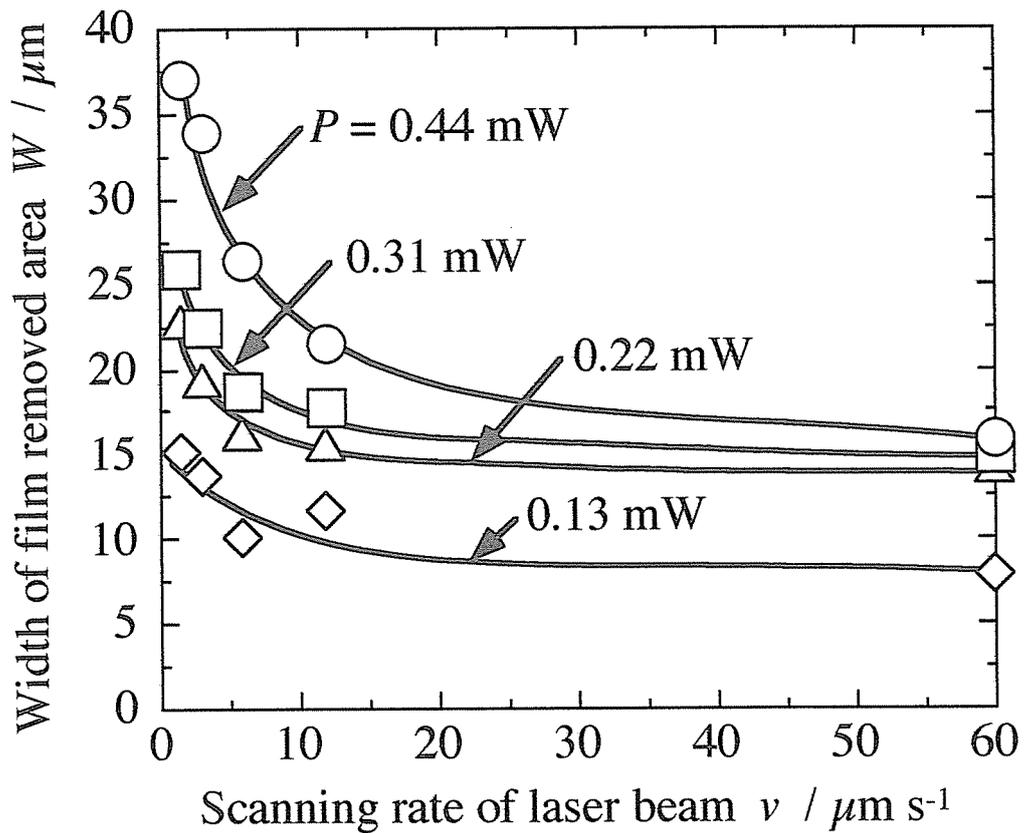


Figure 2-6. Relationship between the width of film removed area, W , and the scanning rate of the laser beam, v , at different laser power. Laser irradiation carried out with $L = 24.2 \text{ mm}$.

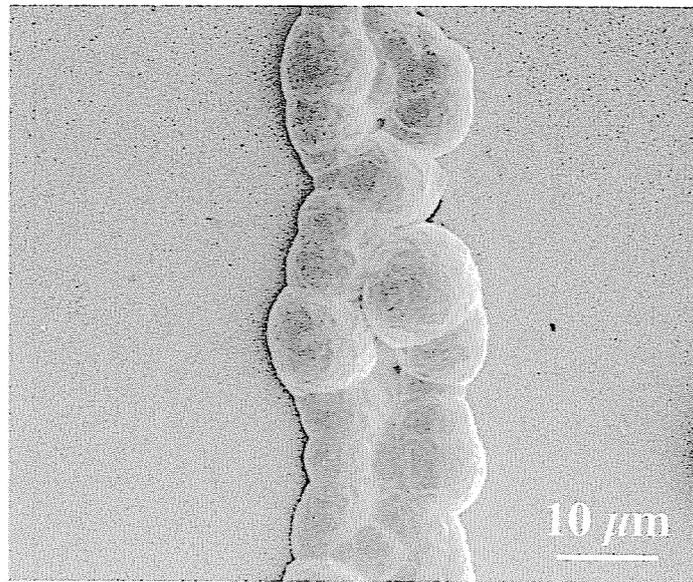


Figure 2-7. SEM image of specimen surface with Ni electroplating at $E_c = -1.2$ V and for $t_c = 2$ min after laser irradiation.

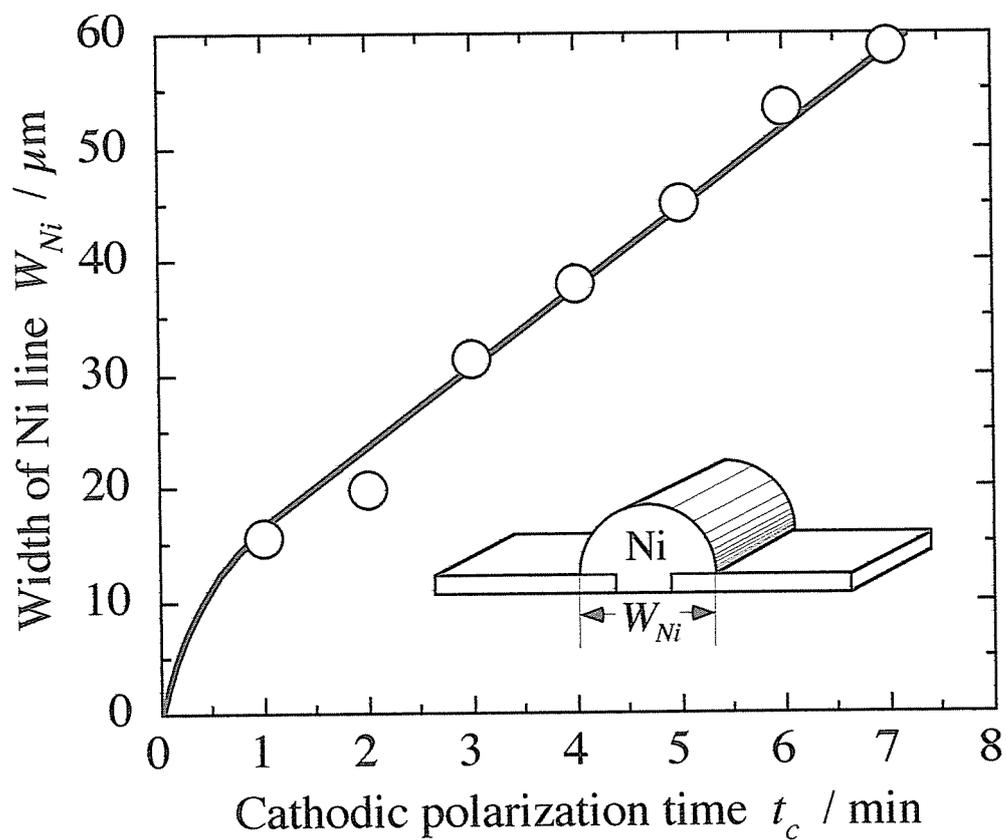


Figure 2-8. Change in the line width of Ni-deposits, W_{Ni} , with cathodic polarization time, t_c , at $T = 293$ K and $E_c = -1.2$ V in Ni electroplating solution.

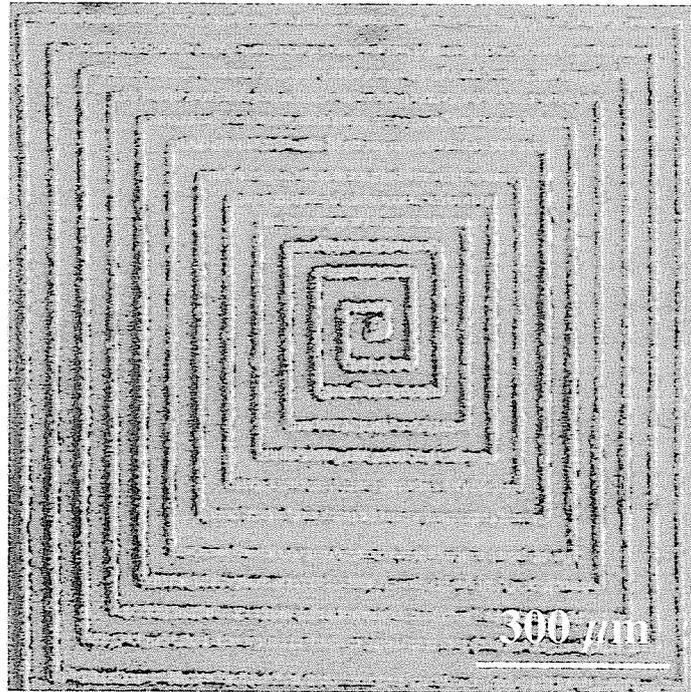


Figure 2-9. SEM image of a Ni metal pattern on insulating board by anodizing, laser irradiation, Ni electroplating, resin attaching, and removal of aluminum substrate and oxide film.

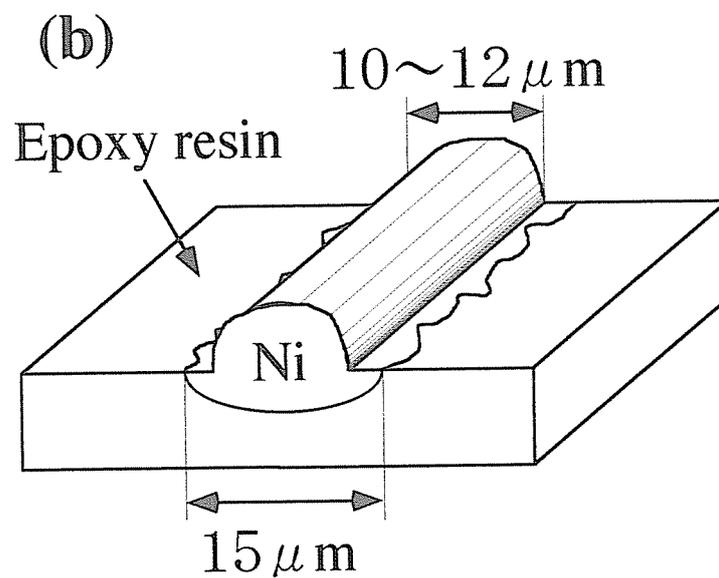
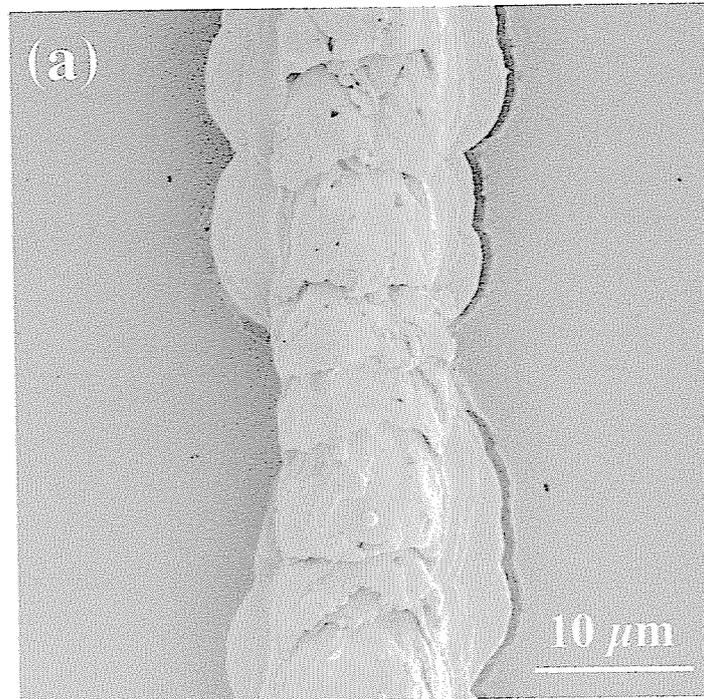


Figure 2-10. (a) SEM image of Ni deposits of a fine pattern coil. (b) Schematic model of Ni deposits on glass fiber-reinforced epoxy resin.

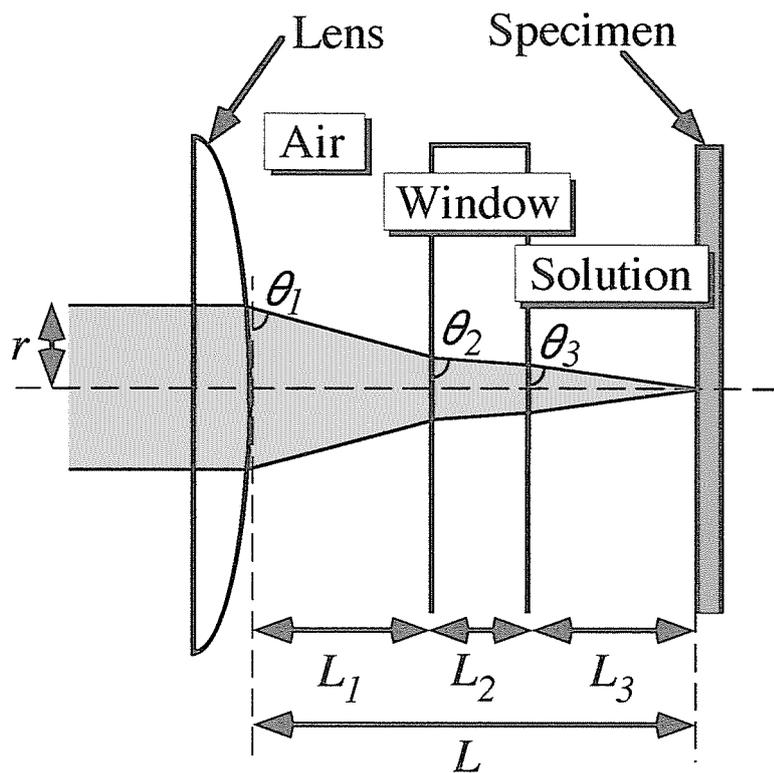


Figure 2-11. Schematic model of the laser beam focusing onto the specimen through convex lens, quartz window, and electroplating solution.

第3章 光学系の改良による金属パターン微細化の検討

3-1. 緒言

前章において、アルミニウムのアノード酸化／レーザー照射／電気めっきの連続プロセスを用い、アルミニウム表面に微細な金属電析ラインを形成したのち、絶縁板の接着および素地金属溶解により、エポキシ樹脂板上に約 15 μm の Ni ラインからなる微細配線を形成することが可能となった。しかし、プリント配線板に高密度の実装を施すためには、配線ラインのさらなる微細化が必須であり¹⁾、上述の連続プロセスによりこれを実現するためには、レーザービームをさらに小さく絞りこむ必要がある。

エネルギーがガウス分布を示すレーザービームをレンズにより集光すると、焦点位置におけるレーザー光は、点とはならない。焦点におけるレーザー光の直径を D_f とすると、 D_f は次式で表される²⁾。

$$D_f = 2\lambda / \pi \sin \{ \tan^{-1} (D_0 / 2f) \} \quad (1)$$

ここで、 λ はレーザービームの波長、 D_0 はレンズ集光前のレーザービームの直径、 f はレンズの焦点距離である。(1) 式より、 D_f の値は、 f が小さいほど、また D_0 が大きいほど小さくなることがわかる。したがって、レーザー照射により酸化皮膜を微細に破壊・除去するためには、(1) 焦点距離の短いレンズを用いること、(2) 集光前のレーザービーム径を拡大することが重要である。

本章においては、レーザー照射のさいの光学系を種々改良することにより、極めて小さな酸化皮膜除去スポットを形成することを試みた。すなわち、レーザービームを (1) 焦点距離 $f = 10 \text{ mm}$ の平凸レンズにより集光、(2) ビームエキスパンダーを用いて拡大したのち、収差を補正した $f = 80 \text{ mm}$ のダブルレットレンズにより集光し、酸化皮膜化成試料にスポット照射したさいの、酸化皮膜の破壊挙動を詳細に調べた。また、上述の光学系によりレーザー照射を行っ

たのち、電気めっき／絶縁板の接着／素地金属溶解の連続プロセスにより、ライン幅 $10\ \mu\text{m}$ 以下の金属配線を有する模擬回路板の試作を試みた。

3-2. 実験方法

3-2-1. 試料の前処理およびアノード酸化

試料の前処理は、第2章と同様である。すなわち、純度 99.99 wt%、厚さ $400\ \mu\text{m}$ のアルミニウム板を $20 \times 18\ \text{mm}^2$ (枝付き) の大きさに切り出したのち、超音波洗浄、電解研磨および酸化皮膜溶解を行った。その後、試料を $0.16\ \text{kmol m}^{-3}\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 (293 K) に浸漬して $50\ \text{A m}^{-2}$ の定電流アノード酸化を行い、厚さ $500\ \text{nm}$ のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した。アノード酸化ののち、試料を $0.029\ \text{kmol m}^{-3}\text{-アリザリンレッド S}$ 溶液中 (323 K) に 5 min 浸漬して酸化皮膜を着色した。一部の試料は、沸騰 2 回蒸留水中に 15 min 浸漬して封孔処理を施した。

酸化皮膜化成試料を $0.312\ \text{kmol m}^{-3}\text{-NiSO}_4 / 0.40\ \text{kmol m}^{-3}\text{-H}_3\text{BO}_3$ 混合溶液 (以下、Ni めっき溶液とよぶ、 $\text{pH} = 3.4$) 中に浸漬したのち、 $E_c = -1.0 \sim 1.2\ \text{V}$ の定電位カソード分極を $t_c = 20\ \text{min}$ 行った。カソード分極におけるカソード電流 (i_c) の時間変化を追跡するとともに、試料の表面の様子を共焦点走査型レーザー顕微鏡 (SCLM : 1SA21、LASERTEC) により観察した。カソード分極においては、対極に白金板、参照電極に銀／塩化銀電極を用い、マグネチックスターラーを用いて溶液を攪拌した。

3-2-2. 短焦点距離レンズを用いたレーザー照射による酸化皮膜破壊挙動の追跡

図 3-1 (a) は、短焦点距離レンズを用いたレーザー照射装置の模式図を示している。加工に用いたレーザーは、パルス Nd-YAG レーザー (GCR-130-10, Spectra-Physics Co.) の 2 倍高調波である。レーザービームの直径を、レーザービーム光路に挿入した機械的な絞り (Σ -55ID-001, シグマ光機) を用いて $1.0 \sim 1.5\ \text{mm}$ に調整した。集光レンズには、焦点距離 $f = 10\ \text{mm}$ の平凸レンズ

(SLQ-08-10P, シグマ光機) を用いた。

レーザー照射に用いた水溶液は Ni めっき溶液である。アノード酸化皮膜化成試料を Ni めっき溶液 (293 K) を満たした光学窓付きのセル中に浸漬したのち、レンズと試料との間の距離を $L = 11.2 \sim 12.2$ mm、レーザービームのエネルギーを $P = 0.02 \sim 0.20$ mW、レーザービームの照射時間を $t_i = 0.1 \sim 1.0$ s として試料にレーザービームを照射し (スポット照射)、レーザー照射により破壊・除去された皮膜の形状を SCLM を用いて観察した。スポット照射における皮膜除去部の直径 (D) が L 、 P および t_i によりどのように変化するかを調べた。

3-2-3. ビームエキスパンダー／ダブレットレンズを用いたレーザー照射による皮膜破壊挙動の追跡

図 3-1 (b) は、ビームエキスパンダーおよびダブレットレンズを用いたレーザー照射装置の模式図を示している。レーザービームの直径を機械的な絞り (Σ -55ID-009, シグマ光機) により 5.0 mm としたのち、ビームエキスパンダーを用いて 25.0 mm に拡大した。集光レンズには、焦点距離 $f = 80$ mm のダブレットレンズ (ADL-30-80PY2, シグマ光機) を用いた。

アノード酸化皮膜化成試料を 2 回蒸留水中 (293 K) に浸漬したのち、 $L = 84.90 \sim 85.10$ mm、 $P = 0.015$ mW、および $t_i = 0.1$ s として試料にレーザービームをスポット照射した。スポット照射による酸化皮膜の破壊の様子を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM : JSM-6300F, JEOL) により観察するとともに、スポット照射における D が L によりどのように変化するかを調べた。ステージを 2 μ m 間隔で X 軸方向に連続的に移動させてレーザー照射を行い、ライン状に皮膜を除去した (ライン照射)。ライン照射のさいの P および走査速度 (v) を変化させ、皮膜除去部のライン幅 (W) が P および v によりどのように変化するかを調べた。

3-2-4. 微細回路板の作製

アノード酸化皮膜化成試料を Ni めっき溶液中 (293 K) および金めっき溶

液中 (ECF-60, N. E. CHEMCAT, pH = 9.44, 323 K) に浸漬し、焦点位置に保持したのち、図 3-1 に示した光学系を用いて $P = 0.015 \sim 0.02$ mW、レーザー走査速度 $v = 8 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームをライン照射して酸化皮膜を連続的に破壊・除去した。ライン照射ののち、試料をセルから取り出さずに、ただちに $-0.7 \sim -1.1$ V (vs. Ag/AgCl) の定電位カソード分極を最大 2~3 min 行い、レーザー照射部に Ni および Au を析出させた。接着剤 (SW-2214, 住友スリーエム) により金属電析試料とエポキシ樹脂板とを接着したのち、 $1.0 \sim 6.0$ kmol m⁻³-NaOH 溶液 (室温) を用いて素地のアルミニウムおよびアノード酸化皮膜を溶解・除去した。エポキシ樹脂板に転写した微細金属パターンを SCLM および FE-SEM を用いて観察した。

3-3. 実験結果および考察

3-3-1. アノード酸化皮膜の絶縁性に及ぼす封孔処理の影響

図 3-2 (a) は、アルミニウム試料に厚さ 500 nm のポーラス型アノード酸化皮膜を化成したのち、試料を Ni めっき溶液中 (293 K) に浸漬して $E_c = -1.0 \sim -1.2$ V の定電位カソード分極を $t_c = 20$ min 行ったさいの試料の表面 SCLM 写真を示している。 $E_c = -1.0$ V の定電位カソード分極を行うと、酸化皮膜上に局所的な Ni 粒子の析出が観察される。析出する Ni 粒子の大きさは E_c とともに増大し、 $E_c = -1.2$ V においては、数 10 から 100 μm 程度の大きさを有する球状の Ni 粒子が析出していることがわかる。図 3-2 (b) は、酸化皮膜化成試料に封孔処理を施したのち、図 3-2 (a) と同様の定電位カソード分極を行った試料表面の SCLM 写真である。いずれの E_c においても、図 3-2 (a) に示したような Ni 粒子の析出は観察されず、封孔処理を施した酸化皮膜化成試料が極めて良好な絶縁性を有していることが明らかである。

図 3-3 は、酸化皮膜化成試料を Ni めっき溶液中に浸漬したのち、 $E_c = -1.0 \sim -1.2$ V の定電位カソード分極を $t_c = 20$ min 行ったさいの、カソード電流 (i_c) の時間 (t_c) 変化を示している。いずれの E_c の場合においても、 i_c は初期にジ

ジャンプを示したのち、 $i_c = 0.2 \text{ mA}$ の定常値を示している。その後、 i_c は t_c とともに急激に増大し、その増加速度は、 E_c が高いほど大きいことがわかる。封孔処理を施した酸化皮膜化成試料を用い、同様のカソード分極を行ったところ、いずれの E_c においても、 i_c は測定されなかった。

図 3-2 および図 3-3 より、酸化皮膜化成試料を Ni めっき溶液中でカソード分極すると、カソード電流が流れ、酸化皮膜上に Ni 粒子が析出するが、封孔処理を施した試料の場合においては、Ni の析出が起こらないことがわかる。通常、ポーラス型アノード酸化皮膜は、多くの欠陥部を含んでおり、それらの中には、酸化皮膜表面から素地金属／酸化皮膜界面まで達するものが存在する³⁾。このような欠陥を含む酸化皮膜化成試料を用い、Ni めっき溶液中でカソード分極を行うと、酸化皮膜の欠陥部を通して電流が流れ、Ni 金属の析出が生じる。図 3-3 において、初期に見られる i_c のジャンプは、Ni 金属が酸化皮膜中の欠陥部に電析しているためであると考えられる。さらなるカソード分極により、Ni が欠陥部を満たして酸化皮膜表面に達すると、Ni 金属の析出が放射状に起こり、図 3-2 (a) に示したような球状の Ni 粒子が形成されるとともに、カソード分極における i_c が t_c とともに増大する。一方、ポーラス型アノード酸化皮膜化成試料を沸騰 2 回蒸留水中に浸漬し、封孔処理を行うと、次の反応により、アルミニウムの水和酸化物皮膜が生成する⁴⁾。



このさい、生成した水和酸化物の体積膨張により、ポーラス型皮膜の細孔および欠陥部が充填される。封孔処理を施した酸化皮膜化成試料を用いて Ni めっき溶液中でカソード分極を行うと、上述の欠陥部の補修効果により、 i_c は測定されず（図 3-3）、皮膜上に Ni の電析は観察されない（図 3-2 (b)）ものと考えられる。

3-3-2. 短焦点距離レンズを用いたレーザー照射による酸化皮膜の破壊挙動

図 3-4 (a) は、封孔処理を施したポーラス型酸化皮膜化成試料を Ni めっき

溶液中に浸漬したのち、レーザーパワーを $P = 0.4 \text{ mW}$ とし、レンズ-試料間距離を $L = 10.8 \text{ mm}$ から 11.8 mm まで 0.2 mm 間隔で増大させて、レーザービームを1パルスずつ照射したさいの試料表面の SCLM 写真を示している。レーザー照射においては、集光前のレーザービームの径 (D_0) を、機械的な絞りをを用いて 1.5 mm とし、焦点距離 $f = 10 \text{ mm}$ の平凸レンズを用いてレーザービームを集光した (図 3-1 (a))。図中、黒い部分がレーザー照射による酸化皮膜除去部であり、灰色の部分が酸化皮膜部である。 $L = 10.8 \text{ mm}$ および 11.0 mm の場合においては、酸化皮膜は円形に破壊・除去されていないことがわかる。 L の増大とともに、皮膜除去部の形状が円形に近くなり、 $L = 11.6 \text{ mm}$ において皮膜除去部の面積が最小となるが、レーザー照射部に2つの皮膜除去スポットが観察される。 $L = 10.8 \text{ mm} \sim 11.8 \text{ mm}$ 以外の範囲においては、酸化皮膜の破壊は観察されなかった。

図 3-4 (b) は、 D_0 を 1.0 mm に調整したのち、 $P = 0.2 \text{ mW}$ 、 $L = 11.5 \text{ mm} \sim 12.0 \text{ mm}$ の条件でレーザービームを1パルスずつ照射したさいの試料表面の SCLM 写真を示している。いずれの L においても、酸化皮膜はほぼ円形に破壊・除去されていることがわかる。皮膜除去部の直径は、 L の増大とともに減少したのち、 $L = 11.7 \text{ mm}$ において最小となり、その後ふたたび増大する。 $L = 11.7 \text{ mm}$ においては、約 $7 \mu\text{m}$ の微細な皮膜除去スポットが得られている。 $L = 11.5 \text{ mm} \sim 12.0 \text{ mm}$ 以外の範囲においては、酸化皮膜の破壊は観察されなかった。

図 3-4 より、 D_0 が大きい場合には、酸化皮膜が円形に破壊・除去されず、皮膜除去部が不規則な形状を有しているのに対し、 D_0 が小さい場合には、円形状の均一な皮膜除去スポットが得られていることがわかるが、この理由は、レンズの球面収差によるものと考えられる。すなわち、 D_0 が大きい場合、平凸レンズの収差の影響を強く受けるため、焦点位置においてレーザービームを一点に集光することが困難となり、図 3-4 (a) に示したような不均一な酸化皮膜の破壊・除去が生じるものと思われる。したがって、絞りをを用いて D_0 を小さくし、平凸レンズの中央部のみを用いてレーザービームを集光することにより、レンズの収差の影響が減少し、酸化皮膜を円形に破壊できるものと考えられる (図 3-4 (b))。

図 3-5 は、 D_0 を 1.0 mm とし、 $P=0.02\sim 0.2$ mW および $L=11.2\sim 12.2$ mm の条件で酸化皮膜化成試料にレーザーを 1 パルスだけ照射したさいの、皮膜除去部の直径 (D) が、 L および P によりどのように変化するかを示したものである。いずれの P においても、 D は $L = 11.65$ mm 付近で最小値を示し、 L の増大または減少によって D が増加することがわかる。また、 D の値は、 P とともに小さくなり、 $P=0.02$ mW および $L = 11.65$ mm の場合には、 $D = 5.5 \mu\text{m}$ の微小な皮膜除去スポットとなる。 $L = 11.65$ mm において、 D の値が最も小さい理由は、 $f = 10$ mm のレンズを用いて集光したレーザービームが、石英光学窓および Ni めっき溶液を通るさいに屈折し、 $L = 11.65$ mm において焦点を結ぶためである。第 2 章において述べたように、レーザービームが焦点を結ぶ距離 (L) は次のように表される。

$$L = f \left\{ 1 - \frac{L_2}{\sqrt{n_1^2 (r^2 + f^2) - r^2}} - \frac{L_3}{\sqrt{n_1^2 \cdot n_2^2 (r^2 + f^2) - r^2}} \right\} + L_2 + L_3 \quad (3)$$

ここで、 f はレンズの焦点距離 (= 10 mm)、 r は集光前のレーザービームの半径 (= 0.5 mm)、 L_2 は石英窓の厚さ (= 1.0 mm)、 L_3 は石英窓と試料との距離 (= 5.0 mm)、 n_1 は石英/空気の相対屈折率 (= 1.54)、 n_2 は水溶液/石英の相対屈折率 (= 0.87) であり、本実験における各値を (3) 式に代入すると、 L は 11.62 mm と計算され、図 3-5 の実験結果と良く一致していることが明らかである。焦点位置からのデフォーカシング距離が長くなると、照射部におけるレーザービームのエネルギー密度が減少し、酸化皮膜は破壊・除去されなくなる。 $P=0.20$ mW および 0.10 mW において、 D の値がデフォーカシング距離とともに増大したのち、急激に減少していることがわかるが、これは、レーザービームのデフォーカシングによってレーザー照射部の中心部のみが破壊・除去されたためである。

レンズを用いてレーザービームを集光すると、焦点付近におけるレーザービームの径は、どのように変化するのであろうか。緒言において述べたように、

レーザービームの波長を λ 、レンズ集光前のレーザービーム径を D_0 、レンズの焦点距離を f とすると、レーザービームの焦点位置におけるビーム径 (D_f) は、次のように表される。

$$D_f = 2\lambda / \pi \sin \{ \tan^{-1} (D_0 / 2f) \} \quad (4)$$

一方、デフォーカシング距離 z におけるレーザービームのビーム径 D_z は、 D_f を用いることによって次のように表される⁵⁾。

$$D_z = D_f [1 + \{4\lambda z / (\pi D_f^2)\}^2]^{1/2} \quad (5)$$

したがって、(4) 式および (5) 式を用いることにより、レーザービーム径の L による変化を計算することができる。図 3-5 に示した破線は、絞りをを用いて $D_0 = 1.0 \text{ mm}$ に調整したレーザービームを、 $f = 10 \text{ mm}$ の平凸レンズにより集光したさい、レーザービームの径が L によりどのように変化するかを表している。焦点位置におけるレーザービームの径 (D_f) は $7.9 \mu\text{m}$ であり、 L の増大および減少により、ビーム径が増大する。レーザー照射により得られた皮膜除去部の直径 (D) は、 $P = 0.02 \sim 0.05 \text{ mW}$ の範囲においては、上述のレーザービーム径の理論値よりも小さいことがわかる。これは、レーザービームのエネルギー密度が小さいために、レーザー照射部の中心のみが破壊・除去されたためであると考えられる。図 3-5 より、 P を小さくすることにより、レーザービーム径よりも小さな皮膜除去スポットを形成できることが明らかである。

図 3-6 は、酸化皮膜化成試料を焦点位置に保持したのち、 $P = 0.02 \sim 0.2 \text{ mW}$ 、レーザー照射時間 $t_i = 0.1 \sim 0.1 \text{ s}$ の条件で試料にレーザービームを照射したさい、 D の値が、 P および t_i によりどのように変化するかを示したものである。いずれの t_i においても、 D の値は、 P とともに増大するが、 $P = 0.05 \text{ mW}$ 以上ではほとんど変化しなくなることがわかる。これは、 P が小さい場合には、レーザー照射部の中心部のみが破壊されるためである。また、 D は、 t_i とともに増大するが、これは、レーザー照射による皮膜の破壊・除去後、引き続きレー

レーザー照射を行うと、皮膜除去部周囲の酸化皮膜がレーザー照射の熱の伝播によって破壊されるためであると考えられる。

3-3-3. ビームエキスパンダー／ダブルットレンズを用いたレーザー照射による酸化皮膜の破壊挙動

図 3-7 は、集光前のレーザービームの径をビームエキスパンダーにより $D_0 = 25.0$ mm としたのち、焦点距離 $f = 80$ mm のダブルットレンズを用いて $P = 0.015$ mW および $L = 84.90 \sim 85.10$ mm の条件で酸化皮膜化成試料にレーザービームを 1 パルスだけ照射したさいの、皮膜除去部の直径 (D) が、 L によりどのように変化するかを示している。また、前節の (4) 式および (5) 式を用いることにより計算したレーザービーム径の理論的な変化を破線で示している。 D の値は、 $L = 84.96 \sim 85.05$ mm の範囲においては、約 $3 \mu\text{m}$ の定常値を示しており、焦点位置を除いてレーザービーム径の理論曲線と大きく異なっていることがわかる。この理由は、レーザービームのデフォーカシングによってレーザー照射部の中心部のみが破壊・除去されたためであると考えられる。したがって、 P を増大させて同様のレーザー照射を行うと、焦点位置からの L の増大または減少とともに、 D の値が大きくなると予想される。なお、上述の $L = 84.96 \sim 85.05$ mm 以外の範囲においては、酸化皮膜の破壊は観察されなかった。図 3-7 より、レンズ集光前のレーザービーム径を拡大したのち、レーザービームを集光することにより、約 $3 \mu\text{m}$ の直径を有する極めて微細な酸化皮膜除去スポットを形成できることが明らかである。

図 3-8 は、酸化皮膜化成試料を焦点位置に保持したのち、 $P = 0.01 \sim 0.025$ mW、 $v = 2.0 \sim 8.0 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームを直線状に照射（ライン照射）したさい、皮膜除去部の幅 (W) が P および v によりどのように変化するかを示している。いずれの v においても、 W は、 P の増大とともに直線的に増加する。また、 W の値は、 v が小さいほど大きいことがわかる。

3-3-4. 微細回路板の作製

図 3-9 は、上述のレーザー照射による酸化皮膜の破壊を検討した結果を考慮

し、アノード酸化、レーザー照射、金属電気めっき、絶縁板の接着およびアルミニウム素地金属／アノード酸化皮膜溶解の連続プロセスにより、エポキシ樹脂板上に形成された微細金属パターンの FE-SEM 写真および SCLM 写真を示している。図 3-9 (a) においては、酸化皮膜化成試料を Ni めっき溶液中に浸漬したのち、図 3-1 (a) に示した光学系を用いて $P=0.02$ mW、 $L=11.65$ mm、および $v=8$ $\mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームをライン照射した。その後、 -1.1 V の定電位カソード分極を 3 min 行い、レーザー照射部に Ni を電析させた。図中、白い部分が Ni 金属、黒い部分がエポキシ樹脂であり、ライン幅 9 μm 、ライン間隔 12 μm を有する Ni 微細配線が形成されていることがわかる。

図 3-9 (b) の場合には、酸化皮膜化成試料を Au めっき溶液中に浸漬したのち、図 3-1 (b) に示した光学系を用いて $P=0.015$ mW、 $L=85.00$ mm、および $v=8$ $\mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームをライン照射した。その後、 -0.7 V の定電位カソード分極を 2 min 行い、レーザー照射部に Au を析出させた。ライン幅 4 μm を有する微細な Au 配線が形成されていることがわかる。

レーザー照射のさいの光学系を種々改良することにより、最小 3.0 μm の微細な皮膜除去スポットを形成でき、その後の連続プロセスにより、極微細プリント配線板を作製できることがわかった。(1) 式から、ビームエキスパンダーと短焦点距離レンズを併用することにより、レーザービームをさらに小さく集光することができると考えられる。また、レーザービームのガウシアン分布を利用し、レーザー照射の中央部のみを破壊・除去することにより、サブミクロンオーダーの酸化皮膜除去スポットが形成できるものと予想される。

3-4. 結論

短焦点距離レンズ、ビームエキスパンダーおよびダブルレットレンズを用い、酸化皮膜除去パターンの微細化を検討した。また、その後の電気めっき／絶縁板接着／素地金属溶解の連続プロセスにより微細な金属配線を有する模擬配線板の試作を試みた結果、次の結論を得た。

(1) 焦点距離が 10 mm の平凸レンズを用いてレーザービームを集光することにより、5.5 μm の幅で酸化皮膜を破壊・除去することができる。このさい、平凸レンズの収差の影響を小さくするためには、機械的な絞りをを用いて集光前のレーザービームの径を減少させることが重要である。

(2) ビームエキスパンダーを用いてレーザービームを拡大したのち、焦点距離 80 mm のダブレットレンズを用いてレーザーを集光することにより、3 μm の幅で酸化皮膜を破壊・除去することができる。

(3) 上述の光学系を用い、アノード酸化／レーザー照射／電気めっき／絶縁板接着／素地金属溶解の連続プロセスにより、ライン幅 4 μm の微細金属ラインを有する模擬配線板を作製することができる。

参考文献

- 1) 浅井元雄；表面技術協会第 100 回講演大会要旨集、264 (1999)
- 2) 応用物理学会編；微小光学ハンドブック、77 (1995)
- 3) 高橋英明、温井勝敏、若林潤；まてりあ、34、1276 (1995)
- 4) 表面技術協会編；表面技術便覧、549 (1998)
- 5) 恩田一；精密工学会誌、65、1158 (1999)

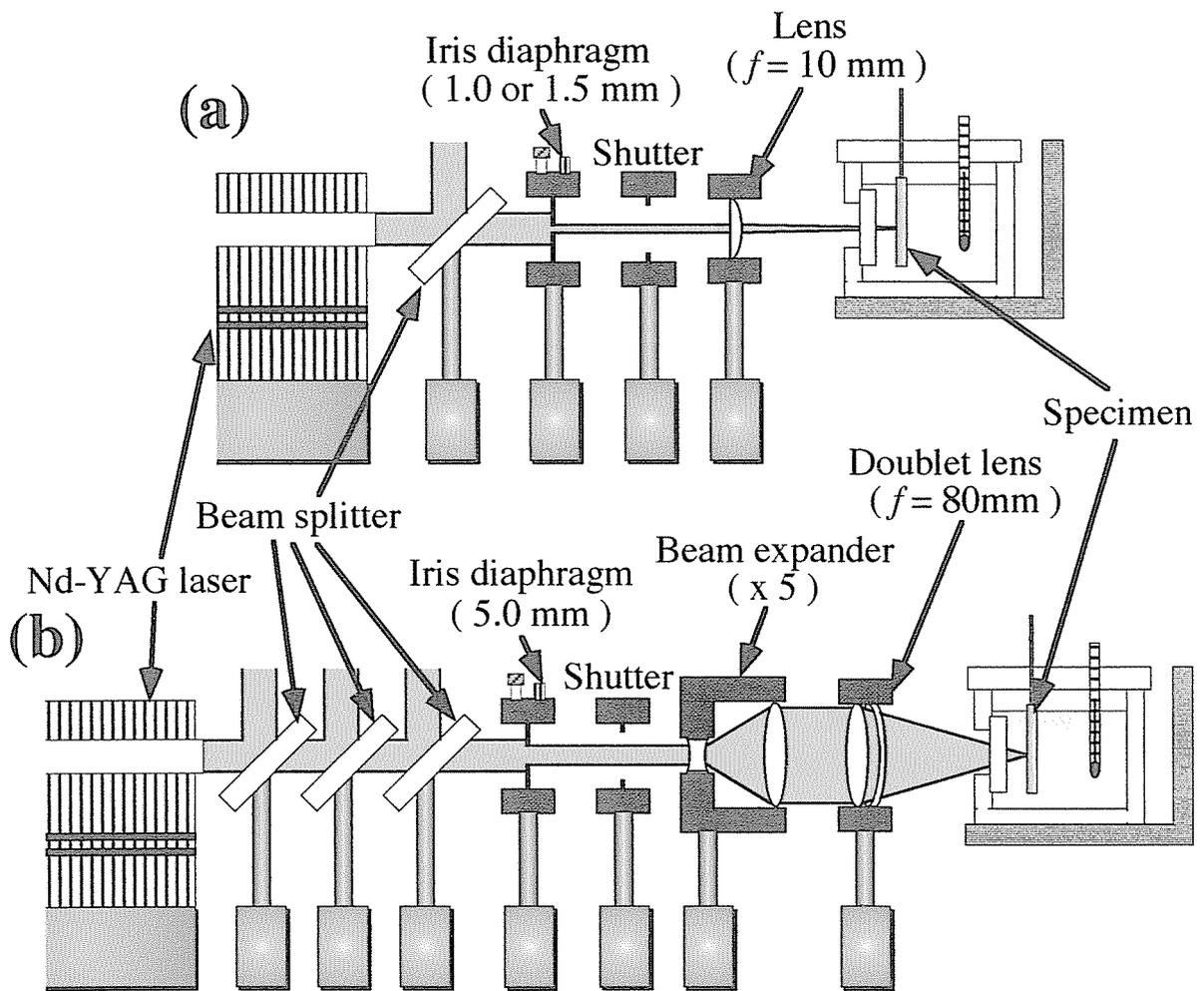


Figure 3-1. Schematic model of laser irradiation setup.

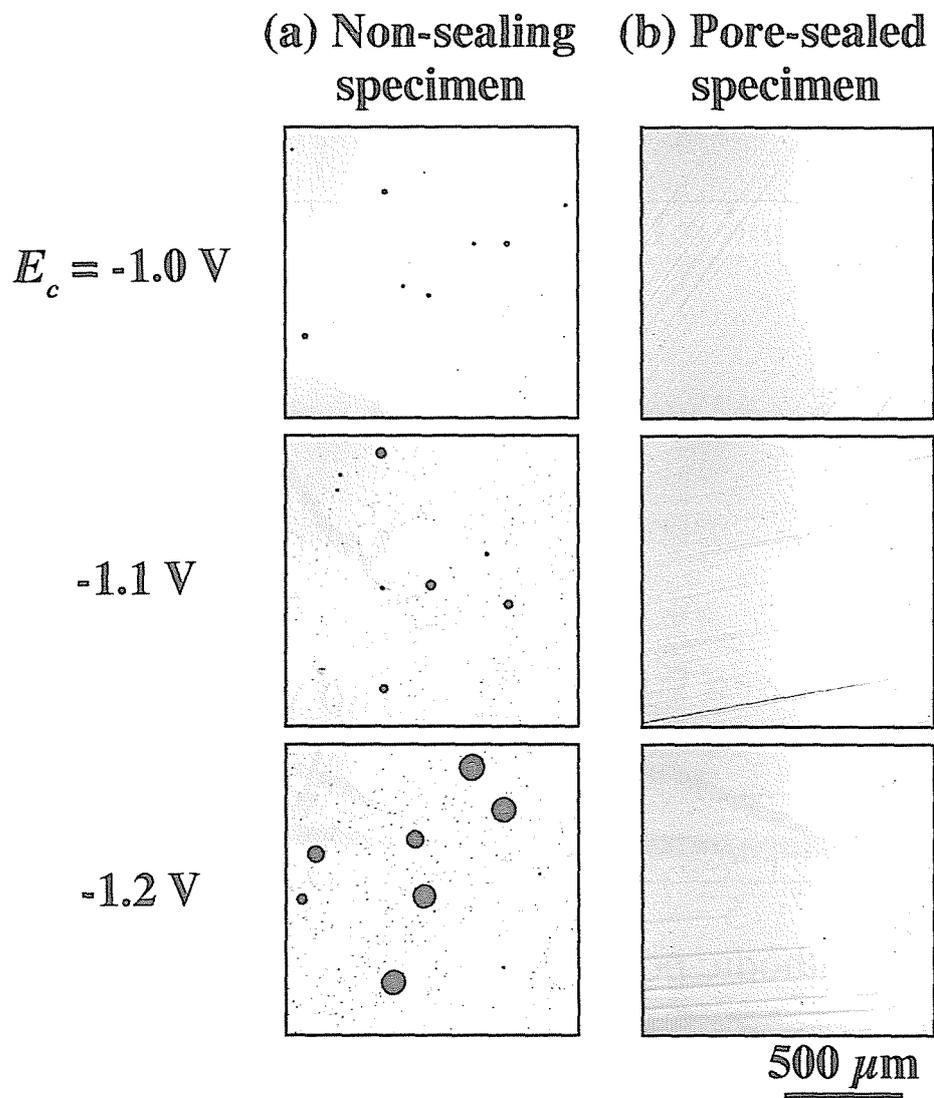


Figure 3-2. SCLM two-dimensional contrast images of the surface of the aluminum specimen cathodically polarized for 20 min in a Ni electroplating solution after anodizing; (a) before and (b) after pore-sealing.

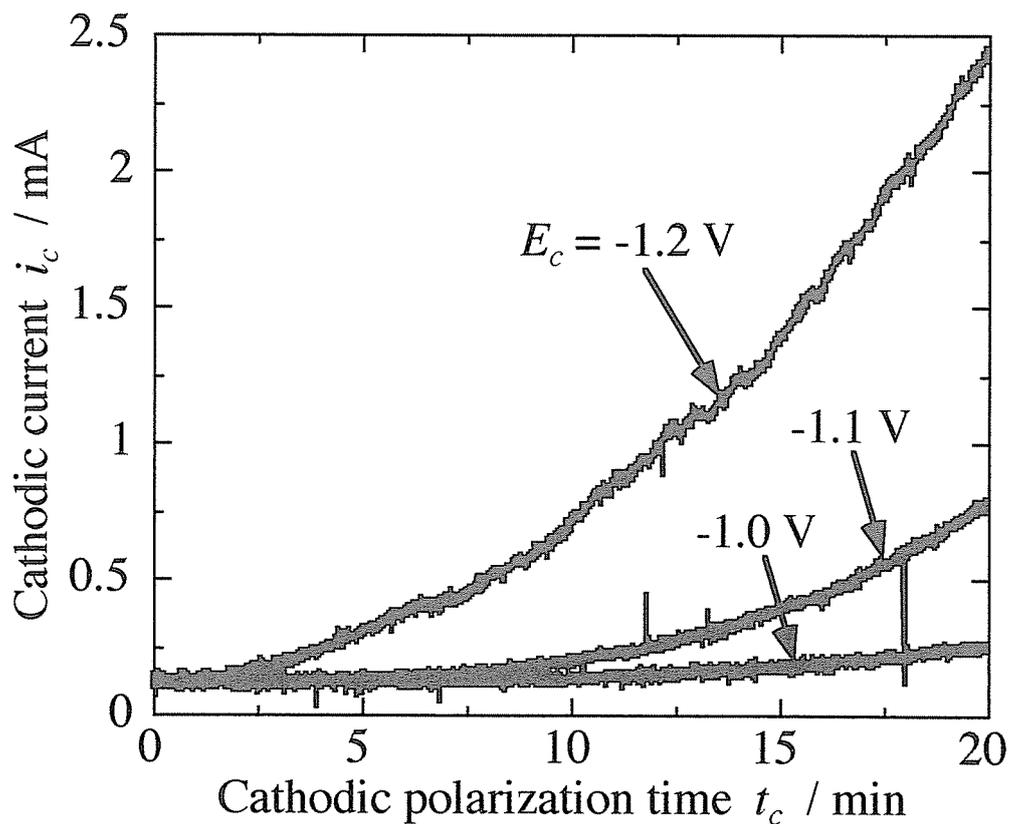


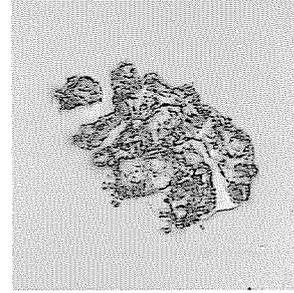
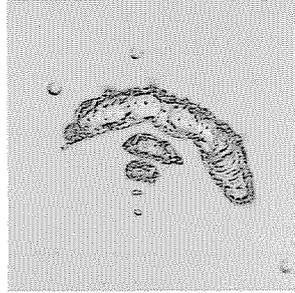
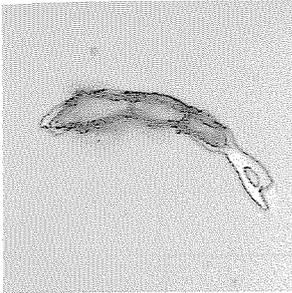
Figure 3-3. Change in cathodic current, i_c , with cathodic polarization time, t_c , in Ni electroplating solution using aluminum specimen covered with 500 nm porous type oxide film. No i_c was observed on pore-sealed aluminum specimen.

(a) $D_o = 1.5$ mm

$L = 10.8$ mm

11.0 mm

11.2 mm

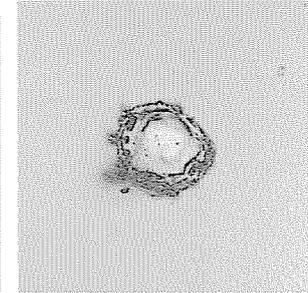
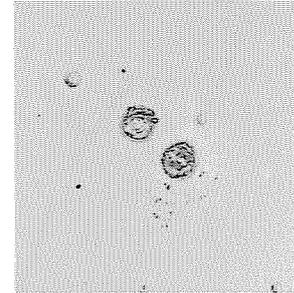
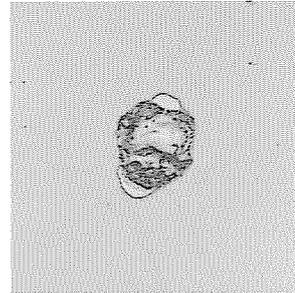


20 μ m

11.4 mm

11.6 mm

11.8 mm

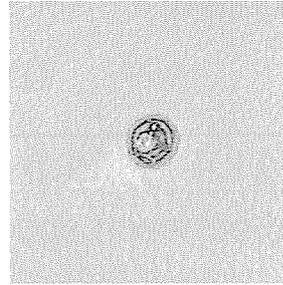
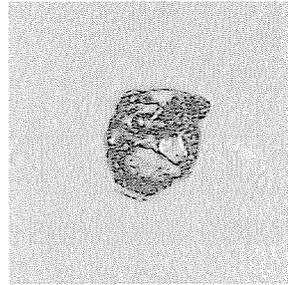


(b) $D_o = 1.0$ mm

$L = 11.5$ mm

11.6 mm

11.7 mm



20 μ m

11.8 mm

11.9 mm

12.0 mm

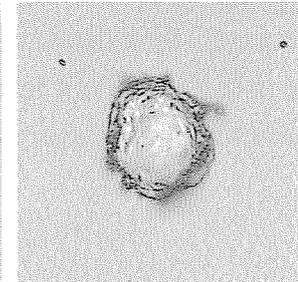
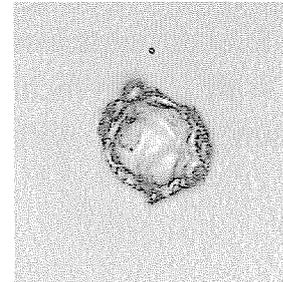
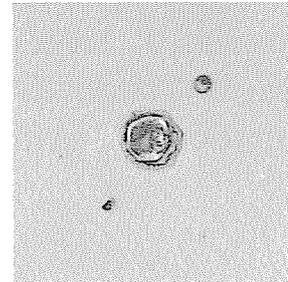


Figure 3-4. SCLM images of the surface of specimen irradiated by one pulse of YAG laser in Ni electroplating solution; (a) the diameter of the laser beam before focusing, $D_o = 1.5$ mm, and (b) $D_o = 1.0$ mm.

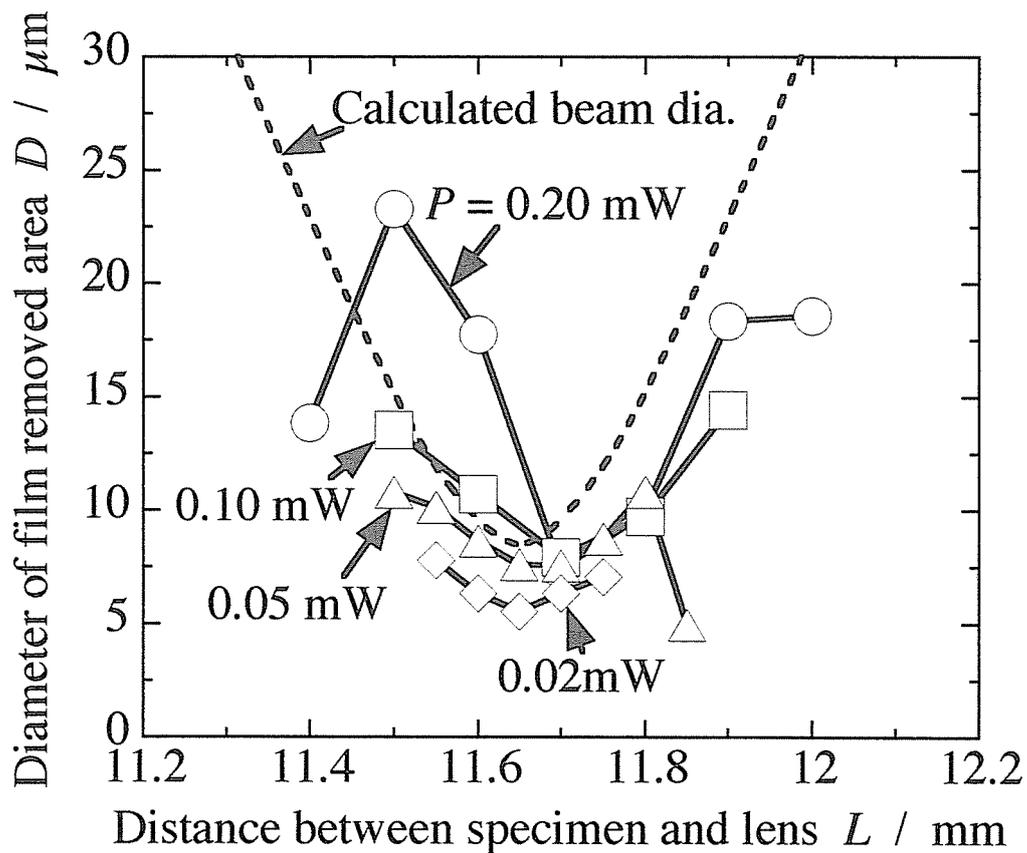


Figure 3-5. Relationship between the diameter of film removed area, D , and specimen-lens distance, L , at different laser powers, P . Laser irradiation was carried out using a convex lens with 10 mm focal length. The dotted curve represents ideal diameter of the laser beam, obtained with equation (4) and (5).

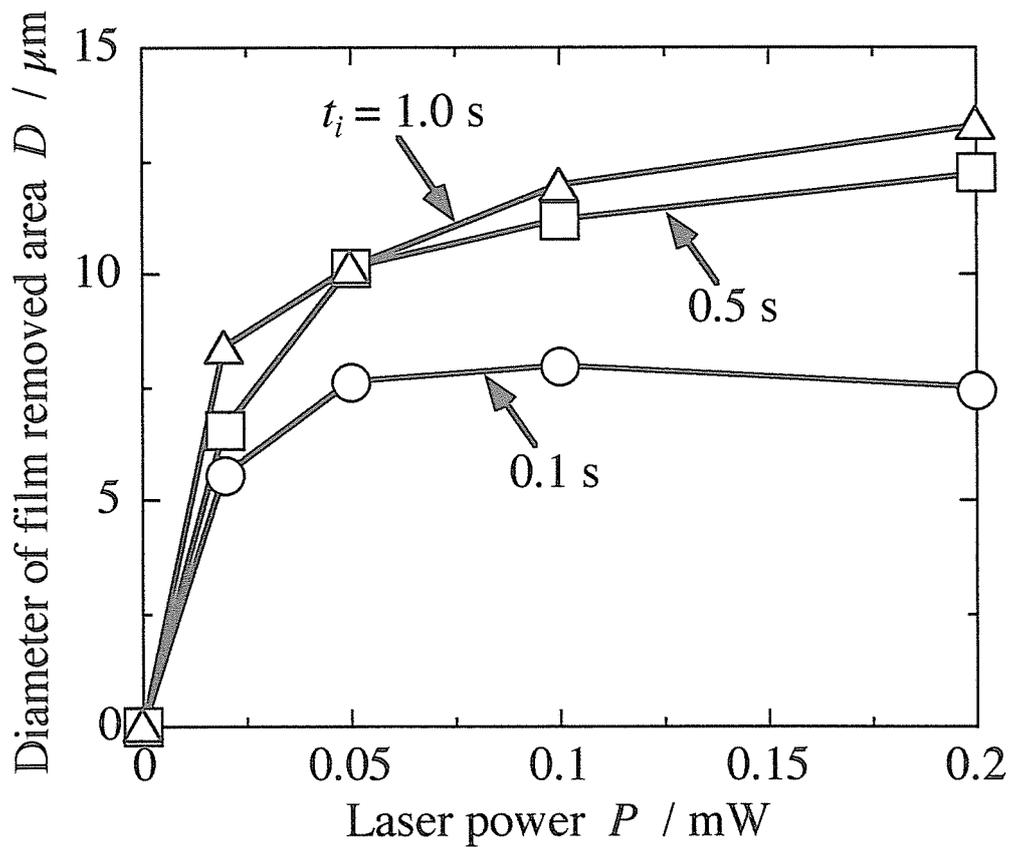


Figure 3-6. Relationship between the diameter of film removed area, D , and laser power, P , for different laser irradiation time, t_i . The anodized specimen was set at the focal position.

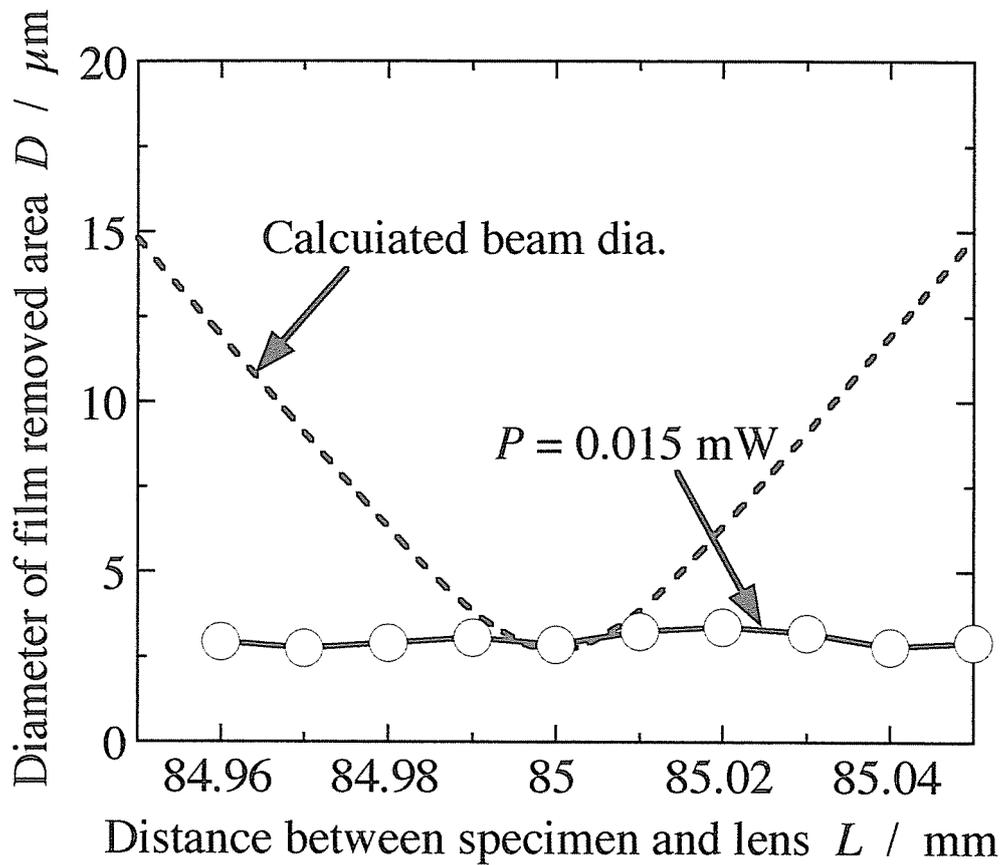


Figure 3-7. Relationship between the diameter of film removed area, D , and specimen-lens distance, L . Laser irradiation was carried out using a doublet lens with 80 mm focal length. The dotted curve represents ideal diameter of the laser beam, obtained with equation (4) and (5).

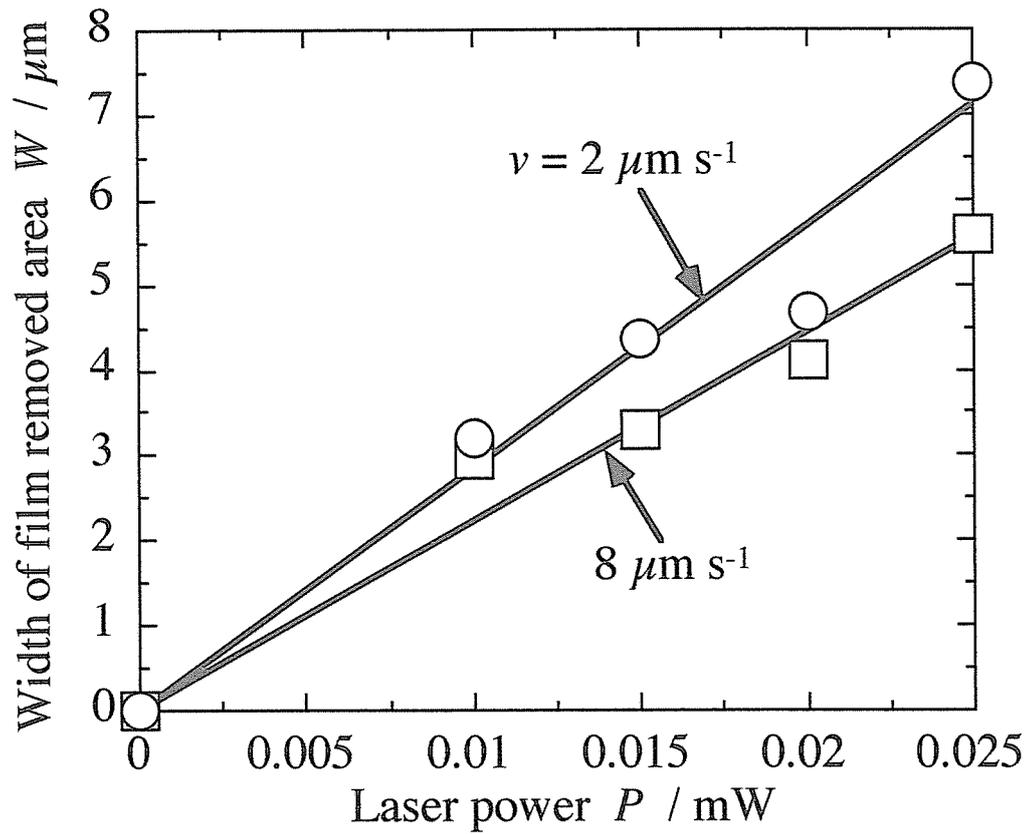


Figure 3-8. Relationship between the width of film removed area, W , and the laser power, P , at different scanning rate, v .

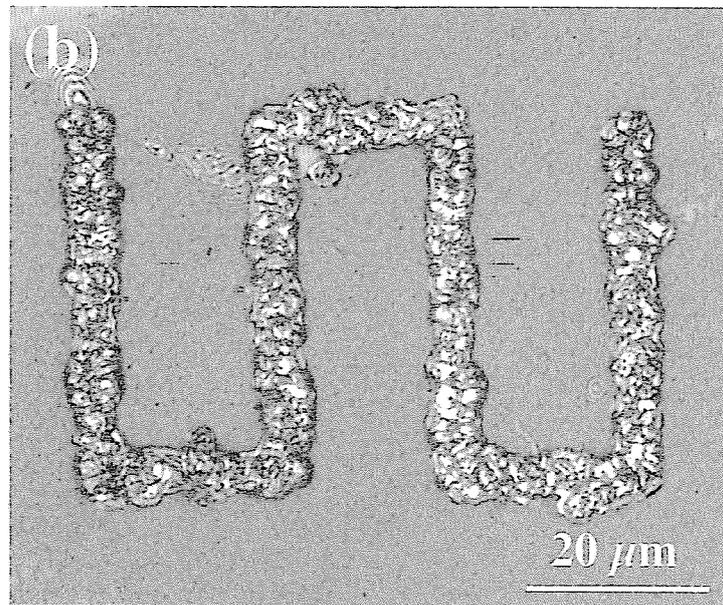
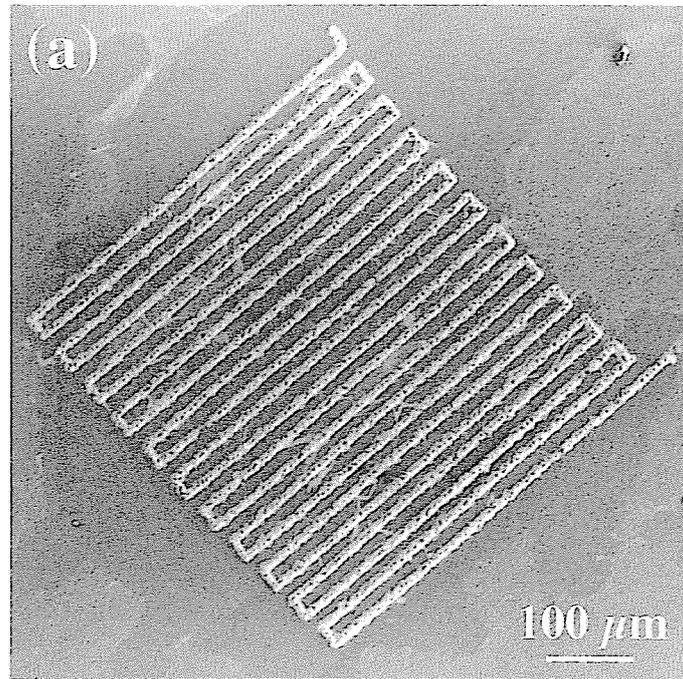


Figure 3-9. (a) FE-SEM image of a Ni metal pattern on insulating board by anodizing, laser irradiation, electroplating, resin attaching, and removal of aluminum substrate and oxide film. Laser irradiation was carried out using a convex lens with 10 mm focal length. (b) SCLM image of a Au metal pattern on insulating board. Laser irradiation was carried out using a doublet lens with 80 mm focal length.

第4章 微細パターン形成における酸化皮膜の厚さの影響

4.1. 緒言

第3章において、光学系を種々工夫し、アノード酸化皮膜化成試料にレーザー照射を行うことにより、酸化皮膜を $3\ \mu\text{m}$ のライン幅で連続的に破壊できることを見い出した。また、その後の電気めっき、絶縁板接着および素地金属溶解の連続プロセスにより、ライン幅 $4\ \mu\text{m}$ の Au 微細配線をエポキシ板上に形成できることを見い出した。一方、このような金属微細配線板において、金属配線に大きな電流を流すためには、めっき層の厚膜化が不可欠である。上述の連続プロセスによりこれを実現するためには、以下の2つの方法が考えられる。すなわち、(1) レーザー照射による酸化皮膜の破壊・除去後、引き続きレーザー照射を行うことにより、アルミニウム素地金属を深く掘り込む方法、および(2) アルミニウム上に厚いアノード酸化皮膜を化成したのち、レーザー照射により酸化皮膜を上層部から連続的に破壊・除去する方法である。前者を用いて金属の局部電気めっきを行う場合、金属電析層内部にボイド等の欠陥の発生が予想されるため^{1)~3)}、後者の厚いアノード酸化皮膜をテンプレートとして用いる方法が適当であると考えられる。しかし、スポットサイズの小さなレーザービームを照射したさい、このような比較的厚いアノード酸化皮膜をどのように破壊・除去できるかは明らかでない。

本章においては、厚さ $3\sim 54\ \mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料に、焦点距離 $20\ \text{mm}$ の平凸レンズを用いてレーザービームを照射したさいの、酸化皮膜の破壊・除去挙動を詳細に検討するとともに、電気めっきおよび金属パターン転写技術を用い、厚い金属電析層を有する模擬プリント配線板の試作を試みた。

4.2. 実験方法

4-2-1. 試料の前処理およびアノード酸化

試料の前処理は、第2章と同様である。すなわち、純度 99.99 wt%、厚さ 400 μm のアルミニウム板を $20 \times 18 \text{ mm}^2$ (枝付き) の大きさに切り出したのち、超音波洗浄、電解研磨および酸化皮膜溶解を行った。その後、試料を 0.16 kmol m^{-3} - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 (293 K) に浸漬して 100 A m^{-2} の定電流アノード酸化を 10~180 min 行い、厚さ 3~54 μm のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した。アノード酸化ののち、試料を $0.029 \text{ kmol m}^{-3}$ -アリザリンレッド S 溶液中 (323 K) に 5 min 浸漬して酸化皮膜を着色したのち、沸騰 2 回蒸留水中に 15 min 浸漬して封孔処理を施した。

4-2-2. レーザースポット照射による厚いアノード酸化皮膜の破壊挙動の追跡

レーザー照射装置の構成は、第2章と同様である (図 2-1)。レーザー照射においては、焦点距離 $f = 20 \text{ mm}$ の平凸レンズ (SLQ-15-20P, シグマ光機) を用いてレーザービームを集光した。レーザー照射に用いた水溶液は、 0.5 kmol m^{-3} - H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合溶液 (以下、ボレート溶液とよぶ。pH = 7.4, 293 K) であり、アノード酸化皮膜化成試料をボレート溶液を満たした光学窓付きのセル中に浸漬した。試料をレーザービームの焦点位置に保持したのち、レーザーパワー $P = 0.2 \sim 5.0 \text{ mW}$ 、レーザー照射時間 $t_i = 0.1 \sim 30.0 \text{ s}$ の条件でレーザーをスポット照射し、そのさいの試料の自然浸漬電位の変化を追跡するとともに、レーザー照射部の酸化皮膜の様子を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM : JSM-6300F, JEOL) により観察した。電位の測定にあたっては、対極に白金板、参照電極に銀/塩化銀電極を用い、マグネチックスターラーを用いて溶液を攪拌した。

4-2-3. 厚い金属電析層を有する微細回路板の作製

アノード酸化皮膜化成試料を金めつき溶液中 (ECF-60, N. E. CHEMCAT, pH = 9.44, 323 K) に浸漬したのち、焦点位置に保持し、 $P = 0.2 \sim 0.6 \text{ mW}$ 、レーザー

走査速度 $v = 1.5 \sim 12.0 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームを直線状に照射して（ライン照射）酸化皮膜を連続的に破壊・除去した。ライン照射による皮膜除去部の幅および深さが、 P および v によりどのように変化するかを調べた。

ライン照射ののち、試料をセルから取り出さずに、ただちに -0.7 V (vs. Ag/AgCl) の定電位カソード分極を最大 120 min 行った。レーザー照射部における Au の電析挙動を FE-SEM により観察し、 Au めっき層の厚さとカソード分極時間との関係を調べた。

接着剤 (SW-2214, 住友スリーエム) を用いて Au 電析試料とエポキシ樹脂板とを接着したのち、 NaOH 溶液を用いて素地のアルミニウムおよびアノード酸化皮膜を溶解した。溶解にあたっては、最初 6.0 kmol m^{-3} - NaOH 溶液 (室温) を用い、アノード酸化皮膜が一部露出したときに 1.0 kmol m^{-3} 溶液に変えた。

4.3. 実験結果

4.3-1. レーザースポット照射による厚いアノード酸化皮膜の破壊挙動

図 4-1 は、皮膜厚さ $\delta = 9 \mu\text{m}$ のポーラス型アノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料を、ボレート溶液中に浸漬して焦点位置に保持したのち、レーザーパワー $P = 5.0 \text{ mW}$ の条件で、照射時間 (t_i) を変化させてレーザービームを連続的にスポット照射したさいの試料表面 SEM 写真を示している。 $t_i = 0.1 \text{ s}$ においては、酸化皮膜の上層部のみが直径 $50 \mu\text{m}$ の円形状に剥離している (図 4-1 (a))。 $t_i = 0.5 \text{ s}$ になると、酸化皮膜が約 $50 \mu\text{m}$ の大きさで完全に破壊除去され、素地のアルミニウム金属が露出するが、照射部周辺の酸化皮膜に若干クラックが発生していることがわかる (図 4-1 (b))。 $t_i = 1.0 \text{ s}$ においては、中央の皮膜除去部の孔が、 $t_i = 0.5 \text{ s}$ の場合と比べて若干深くなり、酸化皮膜に生じたクラックの数が増大するとともに、孔の周囲が幾分盛り上がっているのが観察される。 t_i のさらなる増大により、孔の深さおよび直径が増大するとともに、クラックの数が増加し、周囲の盛り上がりがより顕著になる。レーザー照射を $t_i = 30.0 \text{ s}$ 行くと、直径 $100 \mu\text{m}$ を越える深い孔がアルミニウム素地金属に形成

されるとともに、孔周辺部の酸化皮膜が多数のクラックとともに同心円状に割れていることがわかる。

図 4-2 は、 $\delta = 54 \mu\text{m}$ の酸化皮膜化成試料に、図 4-1 と同じ条件でレーザービームを連続的にスポット照射したさいの試料表面 SEM 写真を示している。 $t_i = 0.1 \text{ s}$ においては、照射部中心に直径数 μm 程度の小さな孔が形成されており、孔の周囲の酸化皮膜上層部が剥離しているのが観察される。 $t_i = 0.5 \text{ s}$ および 1.0 s の場合には、照射部中心の孔が深くなっており、レーザー照射により酸化皮膜が上層部から破壊・除去されている。 $t_i = 5.0 \text{ s}$ になると、レーザー照射部の孔がさらに深くなるとともに、照射部周辺にクラックの発生が確認され、酸化皮膜が層状に破壊・除去されているのが観察される。 t_i のさらなる増大により、酸化皮膜に形成された孔の形状が不規則になるとともに、クラックが増加していることがわかる。

図 4-1 および図 4-2 より、以下のことが明らかである。すなわち、 δ が小さい場合には、短時間で照射部の酸化皮膜が破壊・除去され、その後のレーザー照射により、アルミニウム素地金属が除去されて孔が深くなっていくとともに、孔周辺部が盛り上がり、クラックの発生を伴って孔周辺部の皮膜が割れる。これに対して δ が大きい場合には、皮膜の上層部より破壊が進行し、照射時間とともに孔が深くなるが、ある時間に達すると、酸化皮膜にクラックが発生する。引き続きレーザー照射を行うと、クラックの伝播により、酸化皮膜がクラックに沿って層状に破壊される。

図 4-3 は、厚さの異なる酸化皮膜 ($\delta = 9 \sim 54 \mu\text{m}$) を化成したアルミニウム試料をボレート溶液中に浸漬し、焦点位置に保持したのち、レーザーパワー $P = 0.6 \text{ mW}$ の条件でレーザーをスポット照射したさいの、試料の浸漬電位 (E_r) と t_i との関係を示したものである。スポット照射のさいには、図中の破線においてレーザー照射を開始した。酸化皮膜化成試料をボレート溶液に浸漬すると、 E_r の値は $-0.4 \sim -0.8 \text{ V}$ の定常値を示し、 δ が大きいほど高いことがわかる*。この試料にスポット照射を開始すると、いずれの δ においても、 E_r の値は、ある誘導時間 (t_{in}) を経たのち、急激に低下し、約 $E_r = -1.5 \text{ V}$ の定常値となる**。 E_r の値が低下し始める誘導時間 (t_{in}) は、レーザー照射によってアルミニウム

素地金属が溶液に露出した時間であり、 δ の増大とともに長くなることがわかる。すなわち、酸化皮膜を破壊・除去するために必要なレーザー照射時間は、 δ が大きいほど長くなる。

図 4-4 は、 t_{in} が皮膜の厚さ (δ) およびレーザーパワー (P) によりどのように変化するかを示したものである。 t_{in} の δ による変化は、いずれの P においても、 $\delta = 18 \mu\text{m}$ を境に大きく異なる。すなわち、 $\delta < 18 \mu\text{m}$ では、 t_{in} 値は小さく、 δ および P にほとんど依存しないのに対し、 $\delta > 18 \mu\text{m}$ では、 δ の増大により t_{in} 値が急激に増大し、その傾きは P の増大により急激に減少する。これは、皮膜破壊のメカニズムが $\delta = 18 \mu\text{m}$ を境にして異なることを示唆している。上述のレーザー照射による酸化皮膜破壊の機構については、考察の項において述べる。

※ ポーラス型アノード酸化皮膜は、多くの欠陥部を含んでおり、それらの一部は、封孔処理後も残存する⁴⁾。素地金属/酸化皮膜界面にまで達する欠陥部が存在すると、欠陥内部に溶液が浸透し、その部分における Al/Al^{3+} と H_2/H^+ との酸化還元カップリングにより、試料の自然浸漬電位 (E_r) が決定される。素地金属/酸化皮膜界面にまで達する欠陥部の数は、皮膜が厚いほど減少し、 E_r が上昇する。

※※ この値は、電解研磨試料のボレート溶液中における自然浸漬電位と類似しており、アルミニウム素地金属が溶液中に大きく露出したことを意味している。

4.3-2. ライン照射における酸化皮膜の除去と除去後の金析出挙動

図 4-5 は、 $\delta = 9 \mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜化成試料を Au めっき溶液中に浸漬し、焦点位置に保持したのち、レーザービームを $P = 0.2 \sim 0.4 \text{ mW}$ 、走査速度 $v = 12.0 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件でライン照射したさいの、レーザー照射部 (a) 表面および (b) 断面 SEM 写真を示している。表面 SEM 写真において、中央の黒い部分がレーザー照射部であり、いずれの P の場合にも酸化皮膜が破壊・除去されているよ

うに観察されるが、断面 SEM 写真から、 P が 0.2 mW の場合には酸化皮膜がほとんど破壊・除去されていないことがわかる。 $P = 0.2$ mW において、レーザー照射部表面に観察されるラインは、酸化皮膜化成試料に封孔処理を施したさい、皮膜上層部に形成される厚さ 500 nm 程度の疑似ベーマイト層⁵⁾が、レーザー照射により剥がれ落ちたために生じたものであると考えられる。 $P = 0.4$ mW の場合には、レーザー照射によって酸化皮膜は連続的に除去されており、素地の金属が約 30 μm の幅で露出しているのが観察される。また、レーザー照射部における素地金属も若干除去されており、深さ約 14 μm の溝が形成されていることがわかる。ライン照射の場合には、スポット照射の場合と異って皮膜除去部の周囲にクラックが観察されず、レーザー照射部近傍の酸化皮膜上部が剥離していることがわかる。厚さ 18 μm 以上のアノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料に、上述のレーザーライン照射を行うと、レーザー照射部周辺に多数のクラックが発生し、均一な皮膜除去ラインの形成が困難であることがわかった。

図 4-6 は、焦点位置に保持した酸化皮膜化成試料に、レーザービームをライン照射したさいに形成される皮膜除去部の幅 (W) およびその深さ (D) が、 P および v によりどのように変化するかを示したものである。いずれの P においても、 W は v の減少とともに若干増加する。また、 D の値は、 P が 0.4 mW 以上の場合には、 v の減少とともに急激に増加するが、これは、 v の減少により、レーザーアブレーションによるアルミニウム素地金属の破壊・除去がより深くまで進行するためである。なお、 $P = 0.2$ mW の場合には、いずれの v においても酸化皮膜は破壊・除去されなかった。

図 4-7 は、 $\delta = 9 \mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜化成試料に、 $P = 0.4$ mW、 $v = 12.0 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームをライン照射したのち、-0.7 V の定電位カソード分極を (a) 45 min および (b) 120 min 行ったさいの試料縦断面 SEM 写真を示している。カソード分極時間 $t_c = 45$ min においては、電析した Au が皮膜除去部を完全に満たしており、Au 電析層の厚さは、8 μm であることがわかる。 $t_c = 120$ min においては、Au 電析層の厚さが増大し、電析した Au がレーザー照射部周辺の皮膜上に放射状に広がっているのが観察される。なお、試料表面および断

面の SEM 観察から、いずれの t_c においても、レーザー照射部以外の酸化皮膜上に、Au の電析は認められず、酸化皮膜は極めて良好な絶縁性を有していることがわかった。

図 4-8 は、図 4-7 の条件でレーザービームをライン照射したのち、-0.7 V の定電位カソード分極を 120 min まで行ったさいの、皮膜除去部における Au 電析層の厚さ (δ_{Au}) とカソード分極時間 (t_c) との関係を示している。 δ_{Au} は、初期においては t_c とともに直線的に増加するが、 $t_c = 60$ min をこえると増加速度が緩やかになることがわかる。これは、図 4-7 に示したように、Au が皮膜除去部に析出したのち、酸化皮膜上へ放射状に析出するため、Au 電析層の中心部への Au^+ イオン供給が困難になるためと考えられる。

図 4-9 は、上述のレーザー照射による皮膜の破壊および Au 電析の挙動を考慮し、アノード酸化、レーザー照射、電気めっき、絶縁板の接着およびアルミニウム素地金属の溶解・除去の連続プロセスにより作製した模擬微細 Au 配線板の表面 SEM 写真を示している。図中の白い部分が Au 電析層、黒い部分がエポキシ樹脂部であり、ライン幅 $30 \mu\text{m}$ 、厚さ $8 \mu\text{m}$ を有する微細 Au めっき層が $30 \mu\text{m}$ 間隔でパターンニングされていることがわかる。Au 電析層表面の若干不連続な析出形態は、レーザー照射部の素地金属の形状が、図 4-5 に示したような凹凸を有するためであると考えられる。Au 電析層とエポキシ樹脂との密着性は、極めて優れていた。

4.4. 考察

4.4.1. レーザースポット照射による厚い酸化皮膜除去のメカニズム

図 4-1~4-4 に示したように、厚さの異なるアノード酸化皮膜を化成した試料にレーザービームをスポット照射したさい、皮膜の破壊除去部は、 $\delta = 18 \mu\text{m}$ を境にして大きく変化する。これは、次のように説明できる (図 4-10)。皮膜の厚さが $18 \mu\text{m}$ より薄い場合 (図 4-10 (a)) には、着色した酸化皮膜によるレーザービームの吸収量が少なく、レーザービームのかんりの部分が素地金属

／酸化皮膜界面に到達し、レーザーアブレーションにより酸化皮膜が破壊・除去されると考えられる。すなわち、図 4-1 および図 4-3 に示したように、皮膜の局所的な破壊・除去により、ほぼ瞬間的に素地金属が露出し、極めて短い誘導期間ののちに E_f が急激に低下することになる⁶⁾。その後、レーザー照射を続けると、自然浸漬電位が低下するのは、照射時間とともに素地金属の露出面積が増大するためである。

これに対して酸化皮膜が $18 \mu\text{m}$ より厚い場合 (図 4-10 (b)) には、レーザービームが酸化皮膜に吸収される量が大きくなり、素地金属に到達するレーザーパワーが小さくなる。従って、レーザー照射の初期においては、素地金属のアブレーション機構による皮膜破壊は起こらないものと考えられる。一方、レーザービームを吸収した酸化皮膜は温度上昇を引き起こし、急激な体積膨張を伴う熱衝撃波を発生する (サーマルショック)⁷⁾。このサーマルショックにより、酸化皮膜は上層部から破壊・除去されていくが、皮膜が $18 \mu\text{m}$ より薄くなると、アルミニウム素地金属のレーザーアブレーションが起こり、酸化皮膜の急激な破壊・除去が起こると考えられる。図 4-3 における E_f の低下が観察されまでの誘導期間 (t_m) は、サーマルショック機構からアブレーション機構への移行のための誘導期間であり、 δ が $18 \mu\text{m}$ より厚くなると、 t_m が急激に増大するのは、サーマルショック機構により、レーザー照射部の皮膜の厚さが $18 \mu\text{m}$ まで減少する時間が δ とともに増大するためである。

4.4.2. レーザー照射によるクラック発生メカニズム

図 4-1 および図 4-2 に示したように、皮膜厚さ $\delta = 9 \mu\text{m}$ および $54 \mu\text{m}$ のいずれの場合においても、レーザービームのスポット照射により、照射部周辺の酸化皮膜にクラックが生じることがわかるが、このクラック発生機構は図 4-11 のように理解される。酸化皮膜／アルミニウム素地金属界面において、レーザービームが素地金属に吸収されると、レーザーアブレーションにより、素地金属は急激に溶融・蒸発するが、このさい蒸発したアルミニウムは上部の酸化皮膜を突き破り、溶液中に飛散したのち、ただちに凝固し、微粒子となって懸濁すると考えられる^{8), 9)}。この結果、酸化皮膜は円形状に剥離・除去するが、そ

のさい、周囲の酸化皮膜に若干クラックが生ずると考えられる。一方、蒸発温度に至らなかったアルミニウム溶融金属は、レーザーアブレーションによる微粒子飛散の反作用により、レーザー照射部周辺の上部に存在する酸化皮膜を押し上げようとする力が作用すると考えられる。従って、酸化皮膜が薄い場合には、素地金属の露出後、引き続きレーザー照射を行うことにより、照射部周辺のアルミニウム素地金属が上述のプロセスによってわずかずつ隆起することになる。この結果、孔周辺の酸化皮膜が持ち上げられ、クラックが放射状に生じるとともに、皮膜が同心円状に割れると推察される。一方、酸化皮膜が厚い場合においては、孔周辺部の素地金属の上昇作用が、厚い酸化皮膜の存在により抑制されるが、酸化皮膜に強い応力がかかっており、レーザーアブレーションにより生成したクラックは、照射時間とともに発達すると考えられる。

図 4-5 に示したように、 $\delta=9\ \mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料にレーザービームをライン照射した場合には、スポット照射の場合と異なり、皮膜除去部の周辺にクラックは観察されない。また、除去ラインの両側に沿って幅約 $10\ \mu\text{m}$ にわたって酸化皮膜上部の剥離が観察される。ライン照射の場合には、照射位置が時間とともに移動するため、上述のスポット照射における素地金属の押し上げ効果が持続せず、次々に生成する長さ $10\ \mu\text{m}$ 程度のクラック同士が結合して皮膜の剥離を形成すると考えられる。

4.5. 結論

厚いアノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料にレーザー照射を行ったさいの酸化皮膜の破壊挙動を検討するとともに、レーザー照射、電気めっきおよび金属パターン転写の連続プロセスにより、微細模擬配線板の試作を試みた結果、次の結論を得た。

(1) レーザー照射による酸化皮膜の破壊は、皮膜厚さが $18\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、アルミニウム素地金属のレーザーアブレーションにより生じる。皮膜厚さ

が 18 μm 以上においては、サーマルショック機構により、上層部から皮膜の破壊が徐々に進行するが、照射部の皮膜厚さが 18 μm に到達すると、素地金属のレーザーアブレーションが起こり、残存する酸化皮膜の急激な破壊・除去が起こる。

(2) 酸化皮膜にレーザービームをスポット照射して素地金属を露出したのち、引き続きレーザー照射を行うと、照射部周囲のアルミニウム素地金属が隆起し、酸化皮膜に多数のクラックが発生する。

(3) 厚さ 9 μm の酸化皮膜を化成した試料にレーザー照射および電気めっきを行ったのち、金属パターンをエポキシ樹脂に転写し、素地金属および酸化皮膜を溶解・除去することにより、ライン幅 30 μm 、厚さ 8 μm を有する模擬プリント配線板を形成することができる。

参考文献

- 1) 三浦修平、本間英夫；表面技術、**52**、366 (2001)
- 2) D. Yang, J. J. Kristof, R. Jonnalagadda, B. R. Rogers, J. T. Hillman, R. F. Foster, and T. S. Cale ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 723 (2000)
- 3) T. P. Moffat, B. Baker, D. Wheeler, J. E. Bonevich, M. Edelstein, D. R. Kelly, L. Gan, G. R. Stafford, P. J. Chen, W. F. Egelhoff, and D. Josell ; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C423 (2002)
- 4) 高橋英明、温井勝敏、若林潤；まてりあ、**34**、1276 (1995)
- 5) 甲田満、高橋英明、永山政一；表面技術、**33**、242 (1982)
- 6) S. Z. Chu, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Shimamura, and Y. Abe; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2181 (2000)
- 7) R. Oltra, G. M. Indrianjafy, and R. Boberge ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 343 (1993)
- 8) 大村悦二；精密工学会誌、**65**、1543 (1999)
- 9) 大村悦二、福本一郎、宮本勇；精密工学会誌、**66**、1606 (2000)

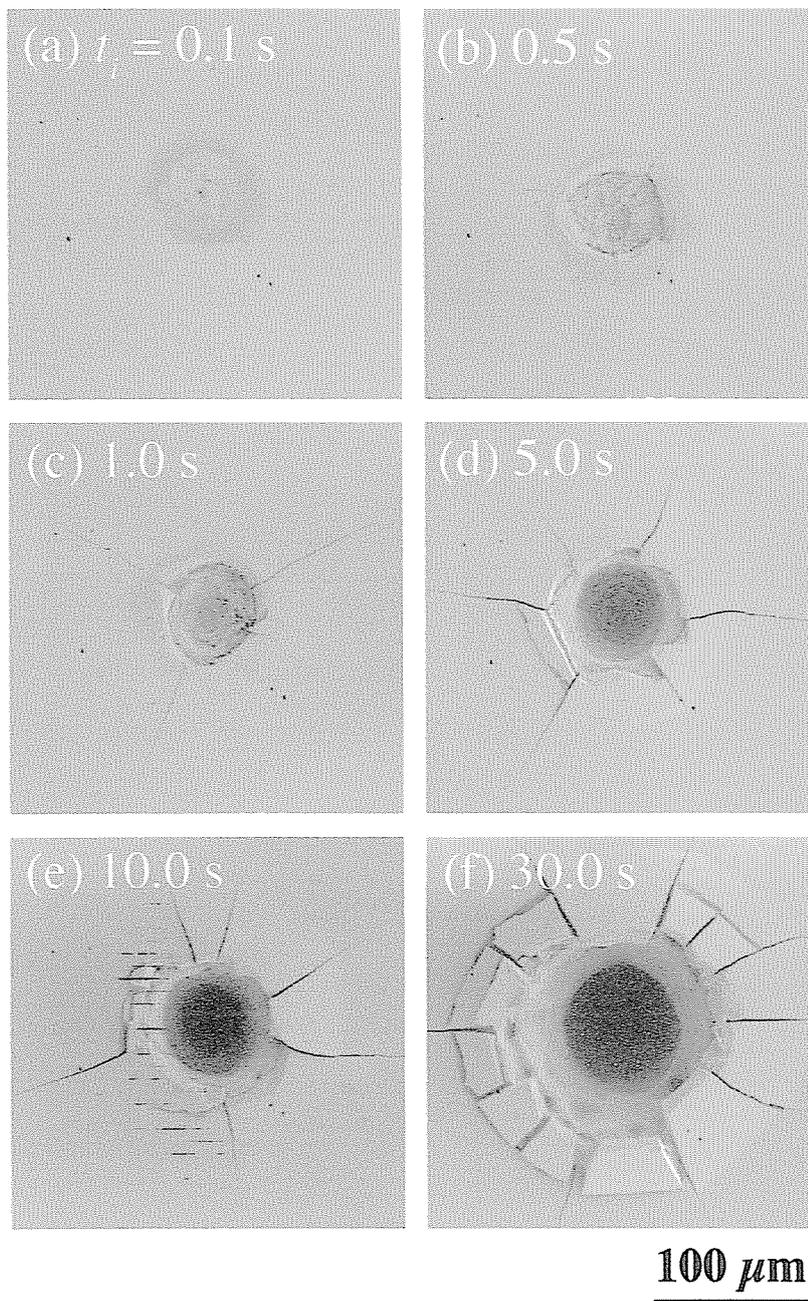


Figure 4-1. FE-SEM images of the specimen surface irradiated with the laser for (a) $t_i = 0.1$ s, (b) 0.5 s, (c) 1.0 s, (d) 5.0 s, (e) 10.0 s, and (f) 30.0 s. Laser irradiation was carried out with laser power $P = 5.0$ mW in a neutral borate solution. Porous type oxide films with $9 \mu\text{m}$ thickness were formed in the specimens by anodizing in oxalic acid solution for 30 min.

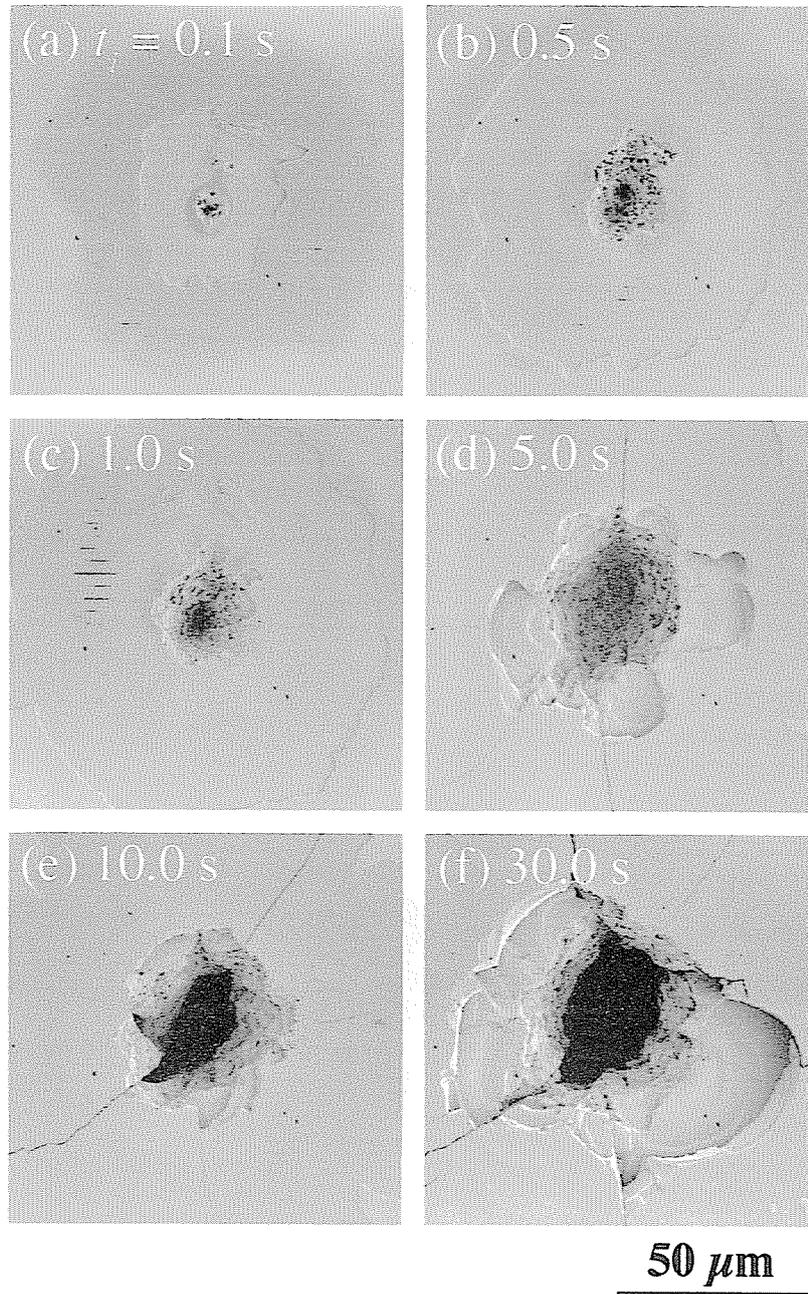


Figure 4-2. FE-SEM images of the specimen surface irradiated with the laser for (a) $t_i = 0.1$ s, (b) 0.5 s, (c) 1.0 s, (d) 5.0 s, (e) 10.0 s, and (f) 30.0 s. Laser irradiation was carried out with laser power $P = 5.0$ mW in a neutral borate solution. Porous type oxide films with $54 \mu\text{m}$ thickness were formed in the specimens by anodizing in oxalic acid solution for 180 min.

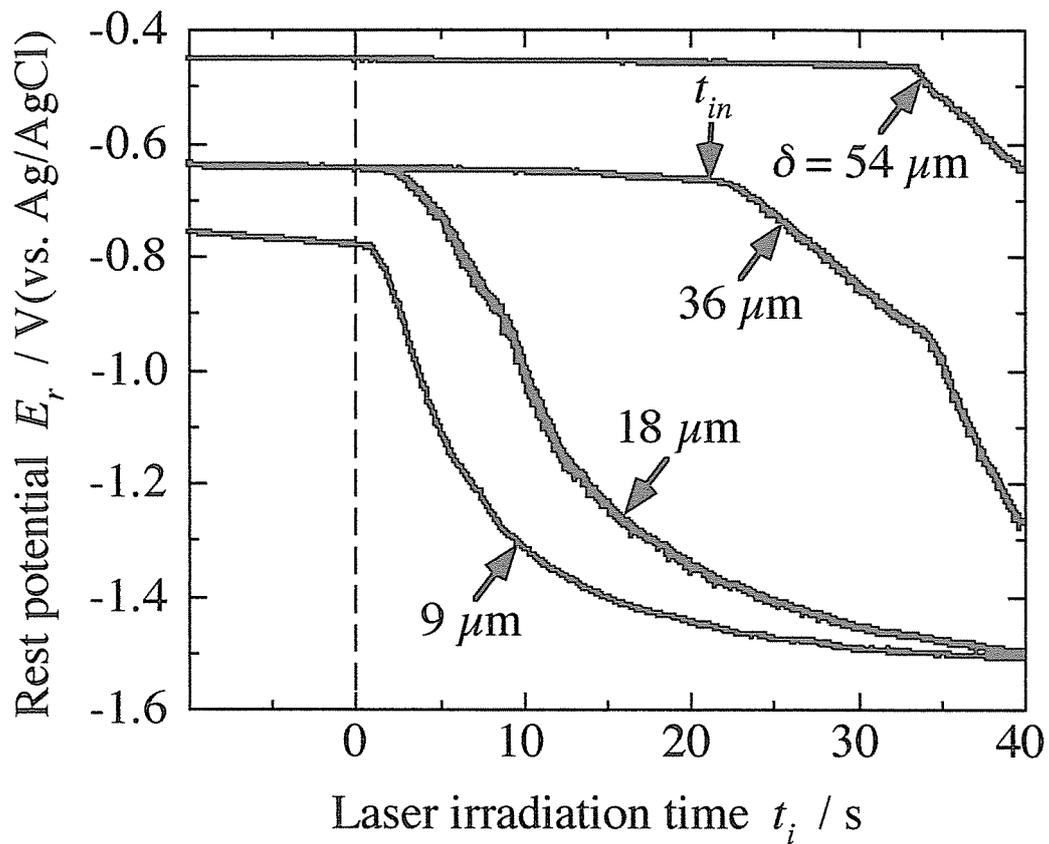


Figure 4-3. Change in rest potential of the specimen, E_r , with laser irradiation time, t_i . Laser irradiation was carried out with 0.6 mW in neutral borate solution. The symbol, t_{in} , indicates the induction time for the drop of rest potential, E_r .

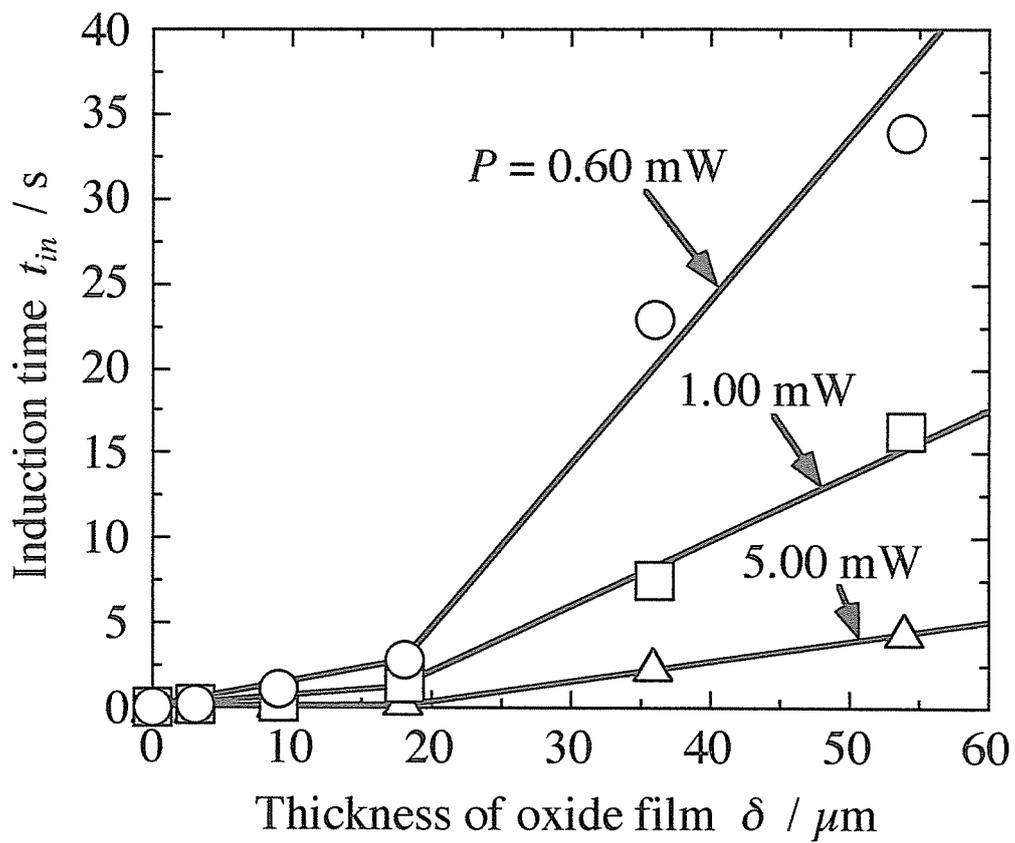


Figure 4-4. Relationship between induction time, t_{in} , for the rest potential drop and thickness of the porous type oxide film δ .

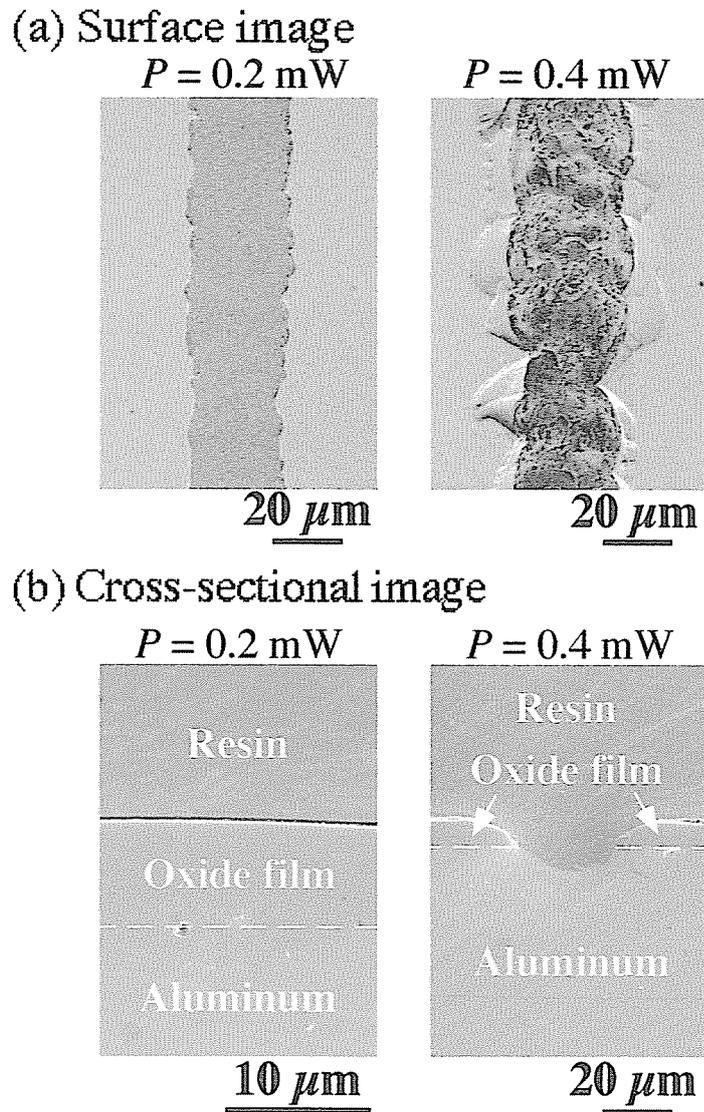


Figure 4-5. FE-SEM images of (a) the surface and (b) the cross-section of specimens irradiated with the laser beam in Au electroplating solution. Porous oxide films with $9 \mu\text{m}$ thickness were formed by anodizing in oxalic acid solution at 293 K.

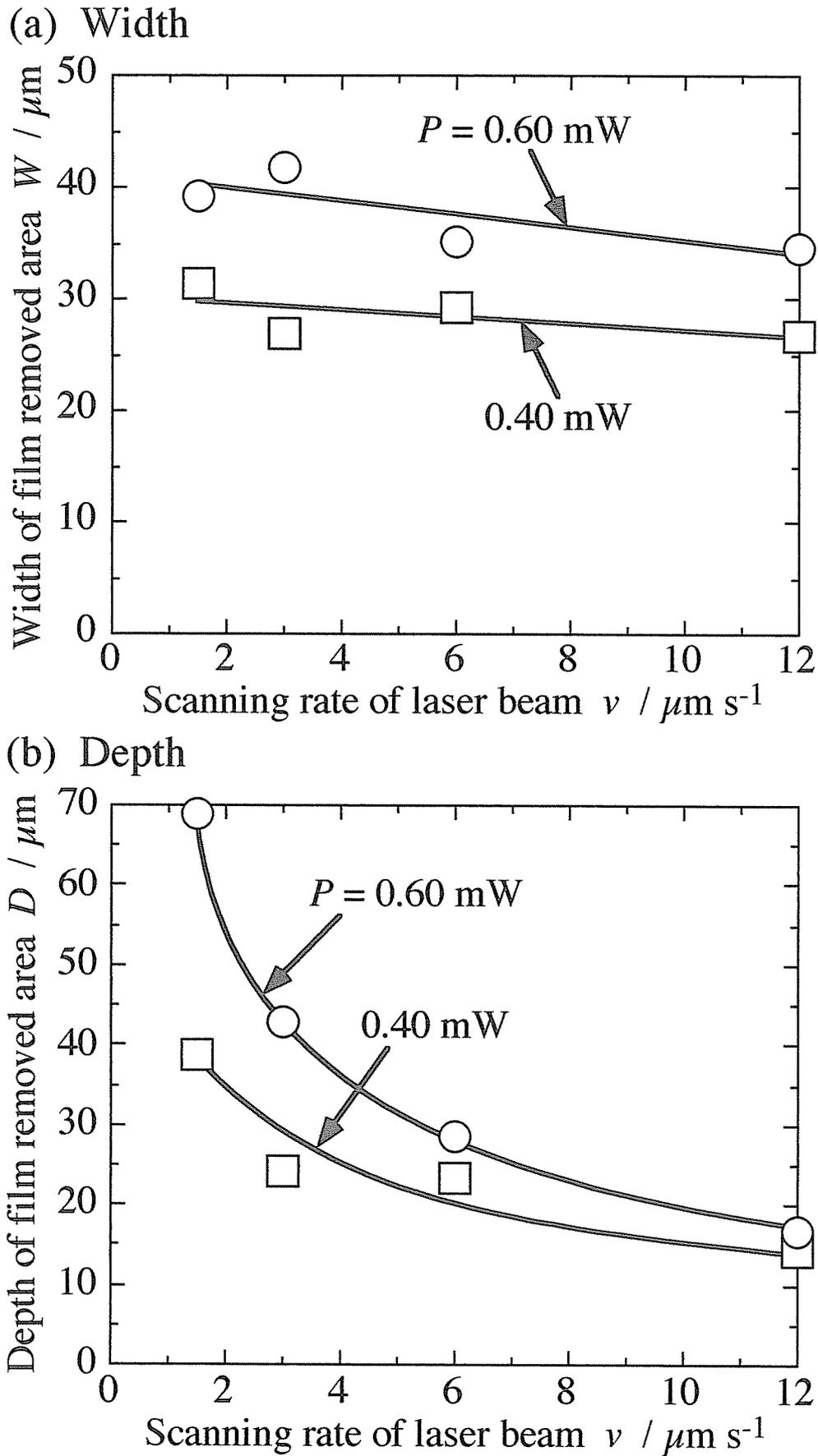


Figure 4-6. Change in (a) the width, W , and (b) the depth, D , of film removed area with scanning rate of the laser beam, v , at different the laser power, P . The condition of film formation as in Fig. 7.

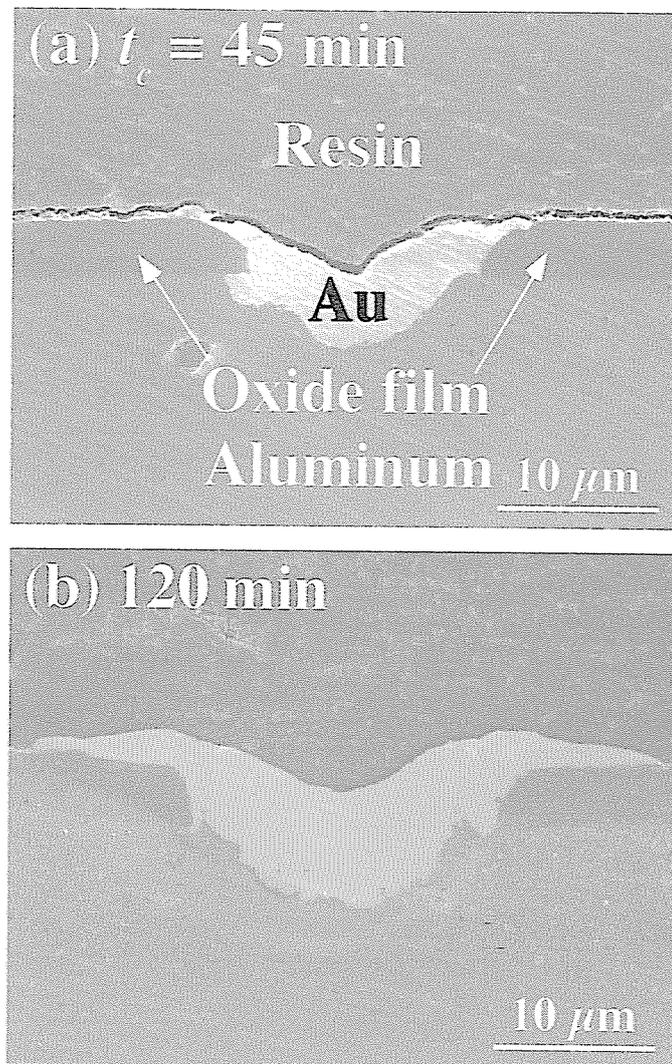


Figure 4-7. FE-SEM images of the vertical cross-section of specimens with Au electroplating at $E_c = -0.7$ V after line-irradiation of the laser beam. The condition of film formation as in Fig. 7.

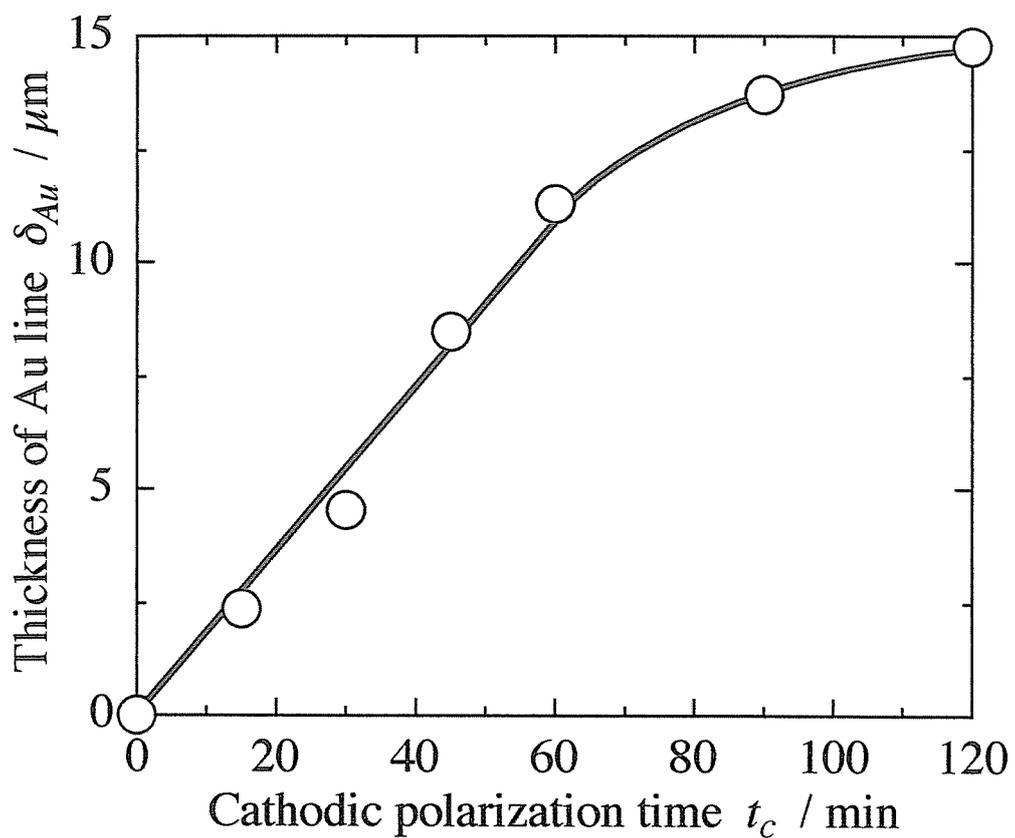


Figure 4-8. Change in thickness of the Au line, δ_{Au} , with cathodic polarization time, t_c , at $E_c = -0.7$ V in Au electroplating solution. The condition of film formation as in Fig. 7.

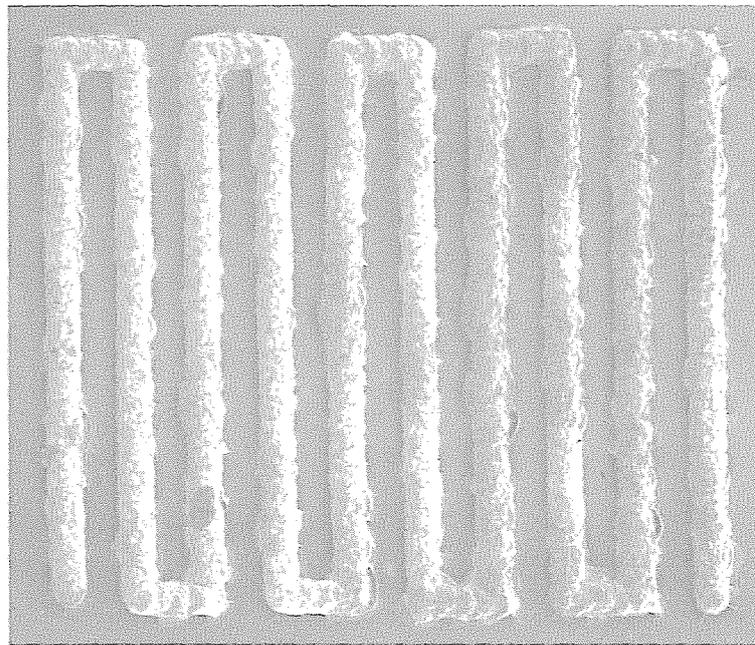


Figure 4-9. FE-SEM image of a Au metal pattern on insulating board by anodizing, laser irradiation, Au electroplating, resin attaching, and removal of aluminum substrate and oxide film. The condition of film formation as in Fig. 7.

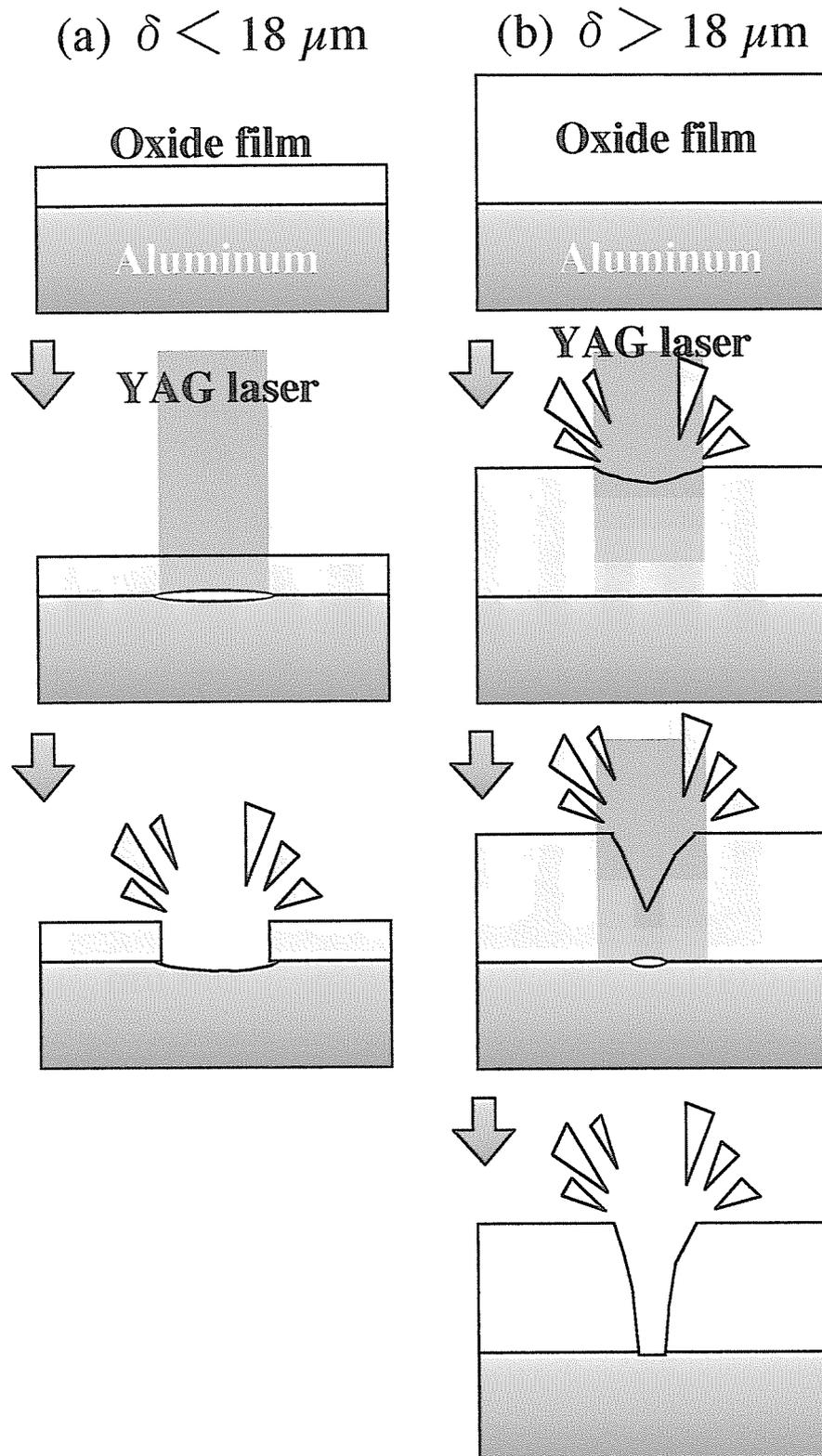


Figure 4-10. Schematic model of the anodic oxide film removal by the pulsed YAG laser irradiation: (a) laser ablation mechanism for thin oxide films, and (b) thermal shock mechanism for thick oxide films.

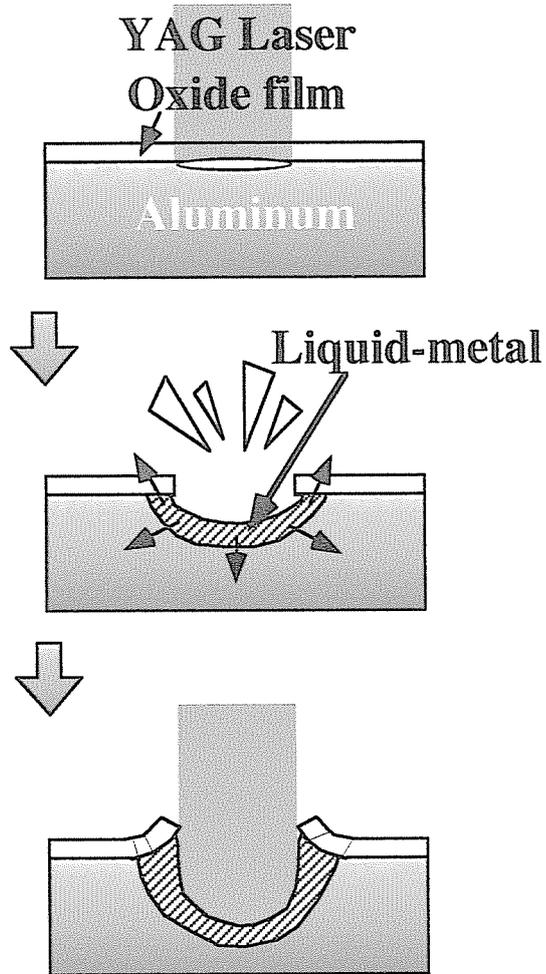


Figure 4-11. Schematic model of crack formation in the anodic oxide film during laser irradiation.

第5章 レーザー照射と電気化学的手法を用いたアルミニウムのバルクマイクロマシニング

5-1. 緒言

金属や半導体表面のマイクロマシニングは、電子部品やマイクロマシンの製造分野と関連して極めて重要である。現在、多くのバルクマイクロマシニング法は、フォトリソグラフィと化学エッチング/電解エッチングを組み合わせることにより実現されている^{1)~4)}。すなわち、材料上にフォトレジストパターンを形成したのち、レジスト開口部の素地のみを化学的あるいは電気化学的な手法を用いて溶解することにより、金属や半導体表面に微細な加工を施す方法である。しかしながら、前述したように、フォトリソグラフィは、プロセスが多段にわたり複雑である、曲面を有する材料上にパターンを形成することが困難である、といった問題点を抱えており、フォトリソグラフィを用いない新しいバルクマイクロマシニングプロセスの開発が求められている。

著者は、第2章から第4章において、アノード酸化皮膜化成試料を用いて酸化皮膜にパターンニングを施したのち、局部電気めっきを行うことにより、アルミニウム表面上に微細な金属ラインが形成できることを見出した。上述の方法において重要な点は、局部パターンニングを施したアノード酸化皮膜をテンプレートとして用いることにある。したがって、レーザー照射によるパターンニングののち、電気化学的な手法を用いて皮膜除去部のみに加工を施すことにより、アルミニウム表面のバルクマイクロマシニングを実現することが可能であると考えられる。

本章においては、アルミニウムのアノード酸化、レーザー照射および電解エッチングを組み合わせることにより、アルミニウム表面に微細な孔を形成することを試みた。また、アノード酸化/レーザー照射/再アノード酸化/酸化皮膜溶解の連続プロセスにより、アルミニウム表面に微細な溝を形成することを試みた。

5-2. 実験方法

5-2-1. レーザー照射と電解エッチングを用いた微細孔の作製

純度 99.99 wt%、厚さ 400 μm のアルミニウム板を $20 \times 18 \text{ mm}^2$ (枝付き) の大きさに切り出し、エタノール中で超音波洗浄を行ったのち、 13.6 kmol m^{-3} - $\text{CH}_3\text{COOH}/2.56 \text{ kmol m}^{-3}$ - HClO_4 混合溶液中 (283 K) で 28 V の定電圧を印可し、電解研磨を行った。その後、研磨試料を 0.16 kmol m^{-3} - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 (293 K) に浸漬して 100 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 10 min 行い、厚さ 3 μm のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した。酸化皮膜化成試料を $0.029 \text{ kmol m}^{-3}$ -アリザリンレッド S 溶液中 (323 K) に 5 min 浸漬して酸化皮膜を着色したのち、沸騰 2 回蒸留水中に 15 min 浸漬して封孔処理を施した。

上述の酸化皮膜化成試料を用い、次の 3 種類の方法を用いることにより、アルミニウム上に微細な孔を形成することを試みた。すなわち、

プロセス (I) : 皮膜化成試料を空气中に保持したのち、パルス Nd-YAG レーザーを 480 s スポット照射した。

プロセス (II) : 皮膜化成試料を 1 kmol m^{-3} -NaCl 溶液 (293 K) を満たしたセル中に浸漬したのち、パルス Nd-YAG レーザーを 480 s スポット照射した。

プロセス (III) : 皮膜化成試料を 1 kmol m^{-3} -NaCl 溶液中 (293 K) を満たしたセル中に浸漬したのち、1.0 V (vs. Ag/AgCl) の定電位アノード分極を行いつつ、パルス Nd-YAG レーザーを 480 s スポット照射した。

レーザー照射に用いた集光レンズは、焦点距離 $f = 60 \text{ mm}$ の平凸レンズ (SLQ-30-60P, シグマ光機) であり、その他のレーザー照射装置の構成は、第 2 章と同様である (図 2-1)。酸化皮膜化成試料を、平凸レンズの焦点距離から 4 mm のデフォーカシング位置に保持したのち、レーザーパワー $P = 2.5 \text{ mW}$ の条件でレーザービームをスポット照射した。上述のプロセス (III) においては、アノード分極における試料のアノード電流 (i_a) の時間 (t_a) 変化を追跡した。電流の測定においては、対極に白金板、参照電極に銀/塩化銀電極を用い、マグネチックスターラーを用いて溶液を攪拌した。

レーザー照射およびアノード分極による試料の表面および断面の様子を、共

焦点走査型レーザー顕微鏡（SCLM：1SA21、LASERTEC）および電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM：JSM-6300F、JEOL）により観察した。なお、断面観察においては、試料をエポキシ樹脂に埋め込んだのち、機械研磨およびバフ研磨を行った。

5-2-2. レーザー照射と再アノード酸化を用いた微細溝の形成

試料の前処理は、前節と同様である。すなわち、純度 99.99 wt%、厚さ 400 μm のアルミニウム板を 20×18 mm^2 （枝付き）の大きさに切り出したのち、超音波洗浄および電解研磨を施した。

研磨試料を 0.5 kmol m^{-3} - H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合溶液（以下、ボレート溶液とよぶ。pH = 7.4, 293 K）に浸漬したのち、10 A m^{-2} の定電流アノード酸化を行い、厚さ 450 nm のバリアー型アノード酸化皮膜を化成した。その後、試料を 2 回蒸留水を満たしたセル中に浸漬し、レーザーパワー $P = 0.2 \text{ mW}$ 、レーザー走査速度 $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームを直線状に照射した（ライン照射）。レーザー照射においては、焦点距離 $f = 20 \text{ mm}$ の平凸レンズ（SLQ-15-20P、シグマ光機）を用い、試料を平凸レンズの焦点位置に保持した。レーザー照射ののち、試料を 0.16 kmol m^{-3} - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中（293 K）に浸漬して 50 V の定電位アノード分極を 240 min 行った（再アノード酸化）。再アノード酸化におけるアノード電流 (i_a) の時間 (t_a) 変化を追跡した。その後、試料を 0.2 kmol m^{-3} - CrO_3 / 0.54 kmol m^{-3} - H_3PO_3 混合溶液中（353 K）に 40 min 浸漬し、試料表面のアノード酸化皮膜を溶解・除去した。

再アノード酸化および酸化皮膜溶解の各プロセスにおける試料の表面および断面の様子を、共焦点走査型レーザー顕微鏡および電界放射型走査電子顕微鏡を用いて観察するとともに、アルミニウムの濃度分布を電子プローブ微小分析器（EPMA：JXA-8900M WD/ED、JEOL）により測定した。

5-3. 実験結果

5-3-1. レーザー照射と電解エッチングを用いた微細孔の作製

図 5-1 (a) は、厚さ $3 \mu\text{m}$ のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した試料を空气中（プロセス (I)）および 1 kmol m^{-3} -NaCl 溶液中（プロセス (II)）に保持したのち、レーザーパワーを $P = 2.5 \text{ mW}$ としてレーザービームを $t_l = 480 \text{ s}$ まで照射したさいの、試料の表面 FE-SEM 写真を示している。いずれのプロセスにおいても、試料表面に微細な孔が形成されており、その直径は、 $70 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度であることがわかる。プロセス (I) により形成された細孔は、いずれの t_l においても不規則な形状であるのに対し、プロセス (II) による場合には、極めて均一な形状を有する細孔が形成されている。細孔が円形でない理由は、レーザー照射のさい、レーザービームの光路に挿入した絞りが五角形の形状を有しているためである。なお、プロセス (II) のレーザー照射のさい、レーザー照射部からガスの発生が確認された。

図 5-1 (b) は、上述のプロセス (I) および (II) により $t_l = 480 \text{ s}$ レーザー照射を行い、レーザー照射部に形成された細孔の拡大 FE-SEM 写真を示しており、試料台を傾斜させて写真撮影を行った。空气中でレーザー照射を行った場合には、レーザー照射部周囲に微粒子が析出・堆積しており、細孔の内部に柱状の析出物が形成されていることがわかる。NaCl 溶液中で同様のレーザー照射を行った場合には、レーザー照射部周囲に析出物は存在せず、均一な壁面を有する細孔の形成が観察される。

図 5-1 (c) は、プロセス (II) を用いて $t_l = 480 \text{ s}$ レーザー照射を行った試料の深さプロファイルを、SCLM により測定したものである。レーザー照射部に形成された細孔の深さは、 t_l とともに増大していることがわかる。いずれの t_l においても、細孔は、中心部が最も深い鋭角的な形状を示していることが明らかである。

図 5-2 は、ポーラス型酸化皮膜化成試料を 1 kmol m^{-3} -NaCl 溶液中に浸漬したのち、 1.0 V (vs. Ag/AgCl) の定電位アノード分極を行いながら、レーザービームを 480 s スポット照射したさい（プロセス (III)）、アノード電流 (i_a) が

分極時間 (t_a) によりどのように変化するかを示したものである。 i_a は、初期の過渡期ののち、 t_a とともに増大する。また、 $t_a = 220$ s において、 i_a の急激な減少および増大が生じていることがわかる。

図 5-3 は、上述のプロセス (III) によりレーザー照射／アノード分極した試料の表面および断面 SCLM 写真を示している。図中の黒い部分がレーザー照射部、白い部分がアルミニウム素地金属であり、レーザー照射部に半球状の細孔が形成されていることがわかる。細孔の直径および深さは、 t_a とともに増大し、 $t_a = 480$ s のレーザー照射／アノード分極により、直径 $500 \mu\text{m}$ 、深さ $300 \mu\text{m}$ の細孔が得られている。SCLM による観察から、レーザー照射部以外にアルミニウム素地金属の溶解は観察されず、厚さ $3 \mu\text{m}$ のポーラス型アノード酸化皮膜がアノード分極に対して極めて良好な絶縁性を有していることがわかった。

図 5-4 は、プロセス (II) および (III) を用いることにより、アルミニウム表面上に形成された細孔の直径 (D_i) および深さ (D_e) が、レーザー照射時間 (t_i) およびアノード分極時間 (t_a) によりどのように変化するかを示したものである。プロセス (II) の場合、 D_i は初期を除いていずれの t_i においても、約 $75 \mu\text{m}$ の定常値を示しているのに対し、プロセス (III) の場合には、 D_i は初期の過渡期ののち直線的に増加していることがわかる。 D_e は、いずれのプロセスの場合においても、初期を除いて直線的に増加しており、その増加速度は、プロセス (II) よりもプロセス (III) の方が大きい。

図 5-1 から図 5-4 より、以下のことが明らかである。すなわち、酸化皮膜化成試料を空气中でレーザー照射すると、レーザー照射部周囲に微粒子が堆積し、不均一な細孔が形成される。NaCl 溶液中でレーザー照射を行うと、鋭角的な形状を有する均一な細孔が形成され、細孔の深さが照射時間とともに増大する。NaCl 溶液中でレーザー照射を行いながらアノード分極すると、半球状の細孔が形成され、細孔の直径および深さが分極時間とともに増大する。上述のレーザー照射およびアノード分極による細孔形成のメカニズムについては、考察の項において述べる。

5-3-2. レーザー照射と再アノード酸化を用いた微細溝の形成

厚さ 450 nm のバリアー型アノード酸化皮膜化成試料を 2 回蒸留水中に浸漬したのち、レーザーパワー $P = 0.2 \text{ mW}$ 、レーザー走査速度 $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件でレーザービームをライン照射すると、約 $15 \mu\text{m}$ のライン幅でバリアー型酸化皮膜を連続的に破壊・除去できることがわかった。

図 5-5 は、上述のレーザー照射試料を $0.16 \text{ kmol m}^{-3}\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中に浸漬したのち、50 V の定電位アノード分極を $t_a = 60 \sim 240 \text{ min}$ 行ったさいの、試料の断面 SCLM 写真を示している。図中、上の黒い部分がエポキシ樹脂、下の白い部分がアルミニウム素地金属であり、中央がレーザー照射部である。 $t_a = 60 \text{ min}$ アノード酸化を行うと、皮膜除去部に半円状の黒い溝が形成され、 t_a の増大とともに溝が深くなっていることがわかる。 $t_a = 240 \text{ min}$ のアノード酸化により、幅 $26 \mu\text{m}$ 、深さ $20 \mu\text{m}$ を有する溝が形成されているのが観察される。FE-SEM による観察および EPMA による組成分析から、この半円状の溝には、ポーラス型アノード酸化皮膜が形成していることがわかった。

図 5-6 は、レーザー照射試料を 240 min アノード分極したさい、皮膜除去部に形成されたポーラス型アノード酸化皮膜の拡大 FE-SEM 写真を示している。 $50 \sim 70 \mu\text{m}$ 程度の直径を有する細孔が扇状に成長し、枝別れしている様子が観察される。しゅう酸を用いてアルミニウム板にポーラス型アノード酸化皮膜を化成したところ、酸化皮膜の細孔は直線的に成長し、枝別れ構造を示さなかった。

図 5-7 は、レーザー照射試料を $0.16 \text{ kmol m}^{-3}\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中に浸漬したのち、50 V の定電位アノード分極を $t_a = 240 \text{ min}$ 行ったさいの、アノード電流 (i_a) の時間 (t_a) 変化を示している。 i_a は、初期の過渡期ののち、 t_a とともに直線的に増大することがわかる。これは、ポーラス型アノード酸化皮膜が、図 5-5 に示したような放射状の成長挙動を示すためである。

図 5-8 は、EPMA による Al 濃度の面分析結果を示しており、(a) は、 $t_a = 240 \text{ min}$ 再アノード酸化を行った試料の断面、(b) は、再アノード酸化ののち、 $0.2 \text{ kmol m}^{-3}\text{-CrO}_3 / 0.54 \text{ kmol m}^{-3}\text{-H}_3\text{PO}_3$ 混合溶液中 (353 K) に 40 min 浸漬した試料の断面である。(a) と (b) との比較から、再アノード酸化試料をクロム酸

／りん酸混合溶液中に浸漬することにより、レーザー照射部に形成された半円柱状のポーラス型アノード酸化皮膜が完全に溶解・除去され、アルミニウム表面上に微細な溝が形成されていることが明らかである。これは、試料をクロム酸／りん酸混合溶液に浸漬して酸化皮膜が完全に溶解し、素地のアルミニウム金属が溶液中に露出すると、素地金属表面に Cr_2O_3 が析出し、アルミニウムの溶解を抑制するためであると考えられる⁵⁾。

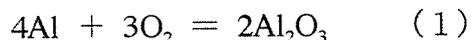
図 5-9 は、上述の実験結果を考慮し、バリアー型酸化皮膜化成／レーザー照射／ポーラス型酸化皮膜化成／酸化皮膜溶解の連続プロセスにより、アルミニウム表面上に形成された溝の (a) 表面 SCLM 写真、(b) 三次元像および (c) 深さプロファイルを示している。図より、ライン幅 $30\ \mu\text{m}$ 、深さ $20\ \mu\text{m}$ 、ライン間隔 $40\sim 60\ \mu\text{m}$ を有する微細な溝が形成されていることがわかる。深さプロファイルから得られた溝の形状は、図 5-5 や図 5-8 に見られる半円状の溝と若干異なっているのが観察されるが、これは、SCLM による深さ測定のさい、レーザー光が溝の壁面で乱反射したことによるものと考えられる。

5.4. 考察

5-4-1. 空气中レーザー照射による細孔形成のメカニズム

図 5-1 に示したように、酸化皮膜化成試料を空气中に保持し、レーザービームをスポット照射すると（プロセス (I)）、レーザー照射部周囲に微粒子が堆積し、柱状の析出物を有する不均一な細孔が形成されることがわかるが、この細孔形成機構は、次のように理解される。第 2 章において述べたように、酸化皮膜化成試料にレーザービームを照射すると、レーザーアブレーションにより酸化皮膜は局部的に破壊・除去され、素地のアルミニウム金属が露出する。このさい、レーザー照射部の酸化皮膜は、酸化皮膜／素地金属界面に生じた高い圧力により粉砕され、レーザー照射部周囲に飛散する。皮膜除去後、引き続きレーザー照射を行うと、アルミニウム素地金属は、レーザー光のエネルギーを吸収して溶融・蒸発する。蒸発したアルミニウムは、空气中の酸素と以下のような

な反応により酸化物を形成する。

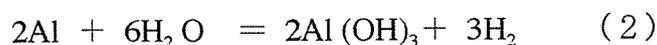


生成した Al_2O_3 は、ただちに急冷され、 Al_2O_3 の微粒子となり、レーザー照射部および照射部周囲に析出する。パルスレーザーの連続照射により、レーザー照射部のアルミニウム素地金属が連続的に蒸発し、細孔が形成されるとともに、 Al_2O_3 微粒子の形成と析出が繰り返され、細孔内部およびレーザー照射部周囲に微粒子が堆積し、図 5-1 に示した不均一な形状の細孔を形成するものと考えられる^{6), 7)}。

5-4-2. 水溶液中レーザー照射による細孔形成のメカニズム

図 5-1 に示したように、酸化皮膜化成試料を NaCl 溶液中に浸漬したのち、レーザービームをスポット照射すると（プロセス (II)）、鋭角的な形状を有する均一な細孔が形成され、細孔周囲に析出物の堆積は観察されない。この理由は、レーザー照射によって素地から蒸発したアルミニウムが、水溶液中でただちに急冷され、凝固するためであると考えられる。すなわち、溶液中で凝固したアルミニウムまたはアルミニウム酸化物微粒子は、溶液の対流により溶液沖合いへ運ばれるため、レーザー照射部周囲に析出・堆積しない。

レーザー照射によりアルミニウム素地金属が溶液中に露出すると、以下の反応が起こる。



ここで、(2) 式はアルミニウムの溶解反応であり、水素ガス発生を伴う。プロセス (II) において、レーザー照射のさいに観察されたガスは上述の水素であると考えられる。酸化皮膜除去後、引き続きレーザー照射を行うと、レーザーアブレーションによるアルミニウム素地の除去と、上述の反応によるアルミニウム溶解が同時に起こり、細孔を形成するものと考えられる。細孔が、図 5-

1 に示したような鋭角的な形状を示す理由は、レーザービームのエネルギーがガウシアン分布を有するためである。

第4章において、酸化皮膜化成試料にレーザービームをスポット照射すると、レーザー照射部周囲のアルミニウム素地金属が盛り上がり、酸化皮膜にクラックが生じることがわかった (図 4-1)。一方、プロセス (II) による水溶液中レーザー照射の場合においては、細孔周囲に図 4-1 のような隆起は観察されない。これは、両者のレーザービームのエネルギー密度の差によって説明される。レーザービームの焦点位置におけるビーム径 D_f は、次のように表される⁸⁾。

$$D_f = 2\lambda / \pi \sin \{ \tan^{-1} (D_0 / 2f) \} \quad (3)$$

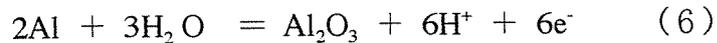
ここで、 λ はレーザービームの波長、 D_0 はレンズに入射したレーザービームの径、 f はレンズの焦点距離であり、プロセス (II) における λ (= 532 nm)、 D_0 (= 1.5 mm)、および f (= 65.5 mm) を (3) 式に代入すると、 D_f は 29.6 μm と計算される。一方、デフォーカシング距離 z におけるレーザービームのビーム径 D_z は、次のように表される⁹⁾。

$$D_z = D_f [1 + \{ 4\lambda z / (\pi D_f^2) \}^2]^{1/2} \quad (4)$$

プロセス (II) においては、 $z = 4$ mm であり、各値を (4) 式に代入すると、 D_z は 96.2 μm と計算される。レーザーパワー $P = 2.5$ mW であるから、レーザーパワーのエネルギー密度 (P_d) は、 3.44×10^5 W m⁻² と計算される。図 4-1 の場合における P_d を、同様に計算すると、 $P_d = 7.79 \times 10^6$ W m⁻² となり、プロセス (II) の場合よりもかなり大きいことがわかる。図 4-1 に見られるアルミニウム素地金属の盛り上がりは、レーザービームの P_d が大きく、照射部周囲の素地金属の押し上げ作用が強く働いたことにより形成されたものと考えられる。一方、プロセス (II) の場合には、 P_d が小さいために上述の押し上げ作用が抑制され、均一な細孔が形成されたものと思われる。

5-4.3. レーザー照射／アノード分極による細孔形成のメカニズム

図 5-3 に示したように、酸化皮膜化成試料を NaCl 溶液中に浸漬したのち、レーザー照射とアノード分極を同時に行うと（プロセス（III））、半球状の細孔が形成されることがわかる。プロセス（III）においては、（2）式の反応に加えて、以下の反応が生じる^{10), 11)}。



（5）式および（6）式の反応は、対極での水素ガス発生を伴う。酸化皮膜化成試料を NaCl 溶液中に浸漬してレーザー照射／アノード分極を行うと、皮膜除去部において、上述の反応が等方的に進行し、アノード電流が分極時間とともに増大する（図 5-2）。このさい、細孔の底部は、レーザー照射による素地金属の溶融・蒸発が絶えず繰り返されるため、エッチングが加速されているものと考えられる。図 5-2 に見られる電流の急激な減少は、アルミニウムの溶解反応が進行し、半球状の細孔内部にガスが蓄積することにより、アルミニウム素地金属と溶液との接触が失われたためであると考えられる。

5-4.4. レーザー照射／再アノード酸化によるポーラス型酸化皮膜の局部成長メカニズム

図 5-5 および図 5-6 より、アノード酸化（ボレート溶液中）／レーザー照射／再アノード酸化（しゅう酸溶液中）の連続プロセスにより、皮膜除去部のみにポーラス型酸化皮膜が生成し、酸化時間の増大とともに皮膜が放射状に成長することがわかる。ボレート溶液を用いて厚さ 450 nm のバリアー型アノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料は、約 300 V の耐電圧を有する。この試料に、レーザービームのライン照射を行い、酸化皮膜を局部的に破壊・除去したのち、しゅう酸溶液中で 50 V の定電位アノード分極を行うと、レーザー照射部、すなわち溶液中にアルミニウム素地金属が露出した部分においては、ポーラス型酸化皮膜の成長が生じるが、バリアー型酸化皮膜残存部においては、

皮膜が高い絶縁性を有しているため、電気化学反応は起こらない。したがって、素地金属露出部から成長したポーラス型酸化皮膜は、扇状に成長し、半円柱状の溝を形成するものと考えられる。図 5-6 に示したようなポーラス型酸化皮膜の枝別れ構造は、アルミニウム表面に存在する薄い酸化物皮膜の欠陥部を通してポーラス型皮膜の成長が局部的に始まる場合に観察されるものと同様である¹²⁾。

5-5. 結論

レーザー照射と電気化学的手法を用いてアルミニウム表面に微細な孔および溝を形成するために、レーザー照射、アノード分極、再アノード酸化および酸化皮膜溶解の各プロセスについて検討を行った結果、次の結論を得た。

(1) 酸化皮膜化成試料を水溶液中でレーザー照射することにより、汚染の無い鋭角状の細孔を形成することができる。細孔の深さは、照射時間とともに増大する。

(2) レーザー照射とアノード分極を同時に行うことにより、半球状の微細な細孔を形成することができる。細孔の直径および深さは、分極時間とともに増大する。

(3) バリヤー型アノード酸化皮膜化成試料にレーザー照射を行い、酸化皮膜を局部的に破壊・除去したのち、しゅう酸溶液中で定電位アノード分極を行うと、レーザー照射部からポーラス型酸化皮膜が放射状に成長する。局部再アノード酸化試料をクロム酸/りん酸混合溶液中に浸漬し、酸化皮膜を溶解・除去することにより、ライン幅 30 μm 、深さ 20 μm を有する微細な溝をアルミニウム表面上に形成することができる。

参考文献

- 1) M. Datta ; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3801 (1995)
- 2) P. F. Chauvy, C. Madore, and D. Landolt ; *Electroshem. solid-state Lett.*, **2**, 123 (1999)
- 3) C. Madore, O. Piotrowski, and D. Landolt ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2526 (1999)
- 4) 牧野英司、柴田隆行、M. Allen ; 表面技術、**49**、887 (1998)
- 5) 増子昇編 ; 表面技術便覧、1065 (1998)
- 6) 宮本勇 ; 精密工学会誌、**65**、1560 (1999)
- 7) 大村悦二 ; 精密工学会誌、**65**、1543 (1999)
- 8) 応用物理学会編 ; 微小光学ハンドブック、77 (1995)
- 9) 恩田一 ; 精密工学会誌、**65**、1158 (1999)
- 10) H. Takahashi, K. Kasahara, K. Fujiwara, and M. Seo ; *Corros. Sci.*, **36**, 677 (1994)
- 11) H. Takahashi, K. Kasahara, and M. Seo ; *Corros. Sci.*, **36**, 689 (1994)
- 12) T. A. Renshaw ; *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 185 (1961)

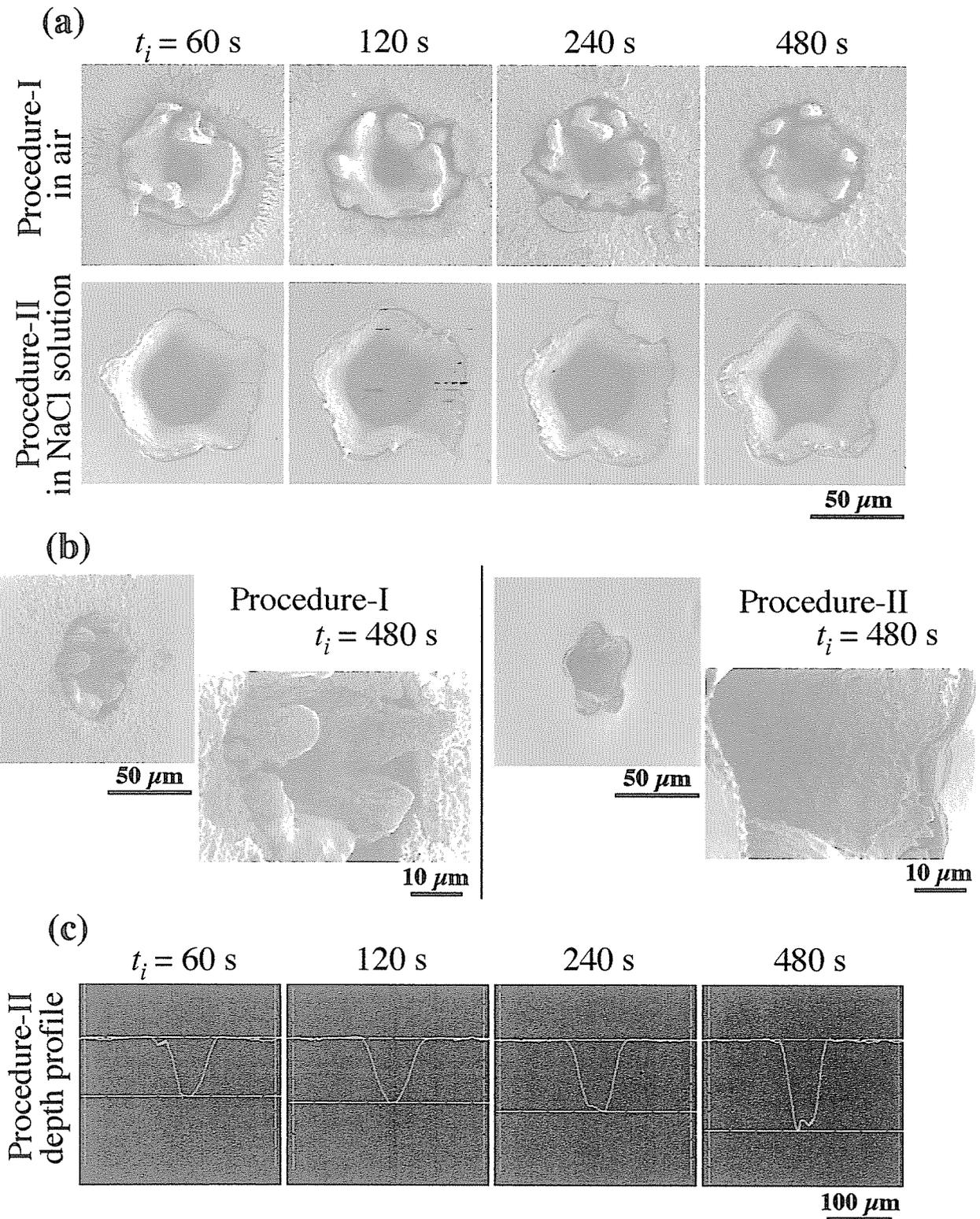


Figure 5-1. (a) FE-SEM images of the surface of laser-irradiated specimens in air and 1 kmol m^{-3} -NaCl solution for 60 - 480 s. (b) FE-SEM 50 tilted images of surfaces of specimens laser-irradiated in air and 1 kmol m^{-3} -NaCl solution for 480 s at two magnifications. (c) SCLM depth profiles of pores fabricated by laser irradiation in 1 kmol m^{-3} -NaCl solution for 60 - 480 s.

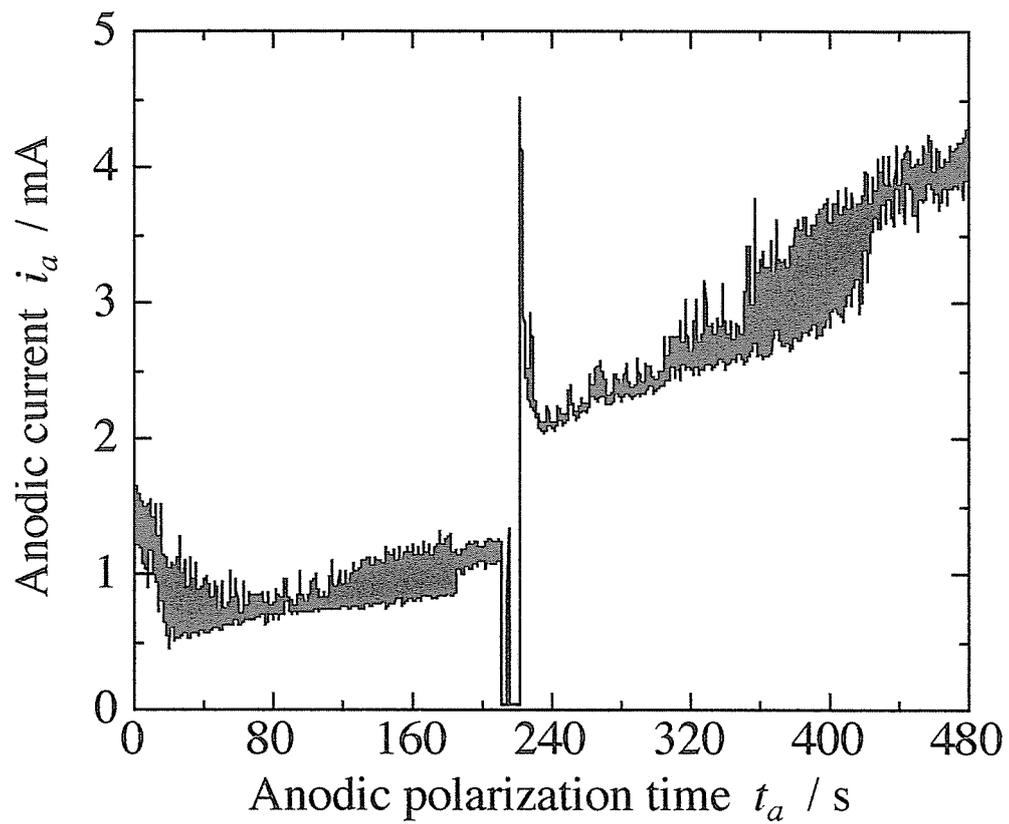


Figure 5-2. Typical time-transient in the current during laser irradiation with anodic polarization at 1.0 V in 1 kmol m⁻³-NaCl solution.

Procedure-III

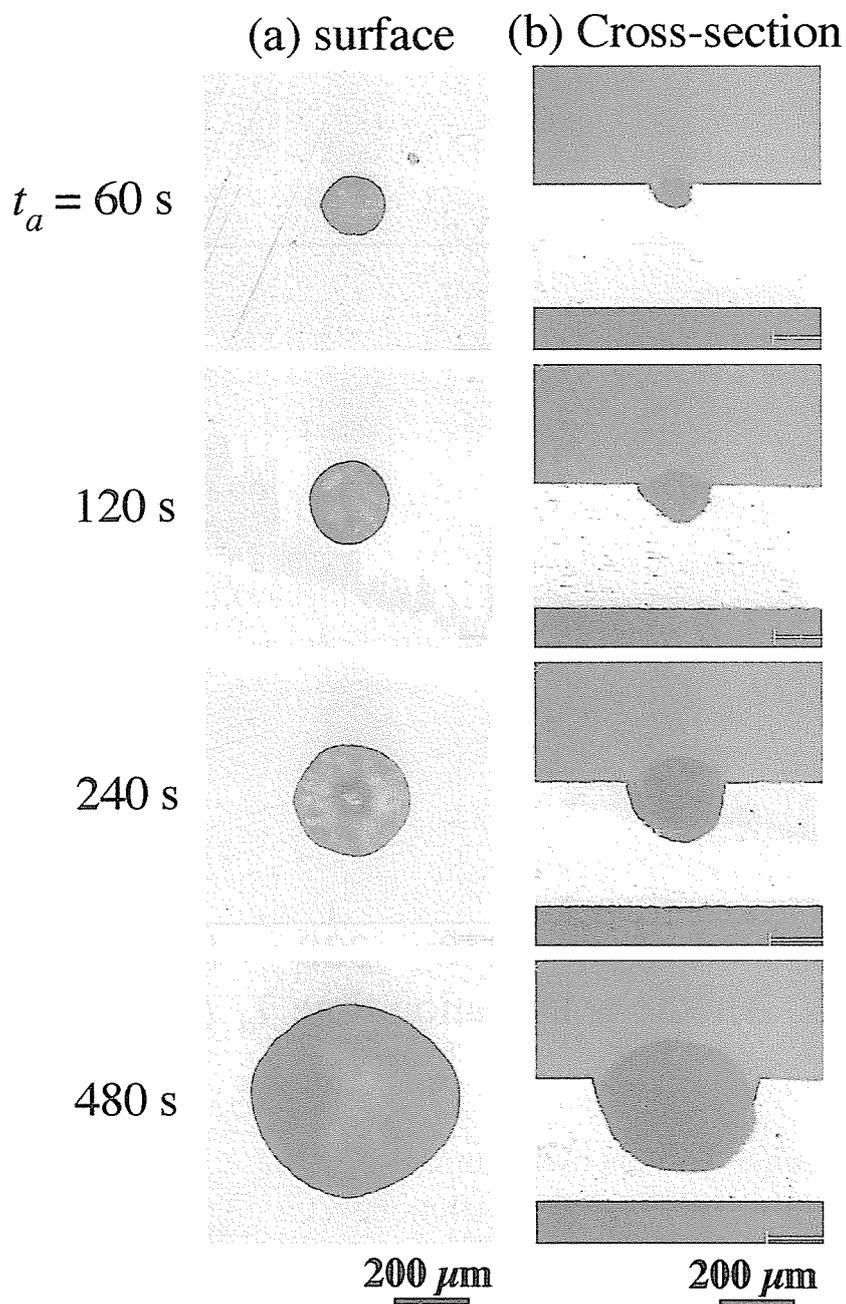


Figure 5-3. Optical micrographs of (a) surface and (b) cross-section of specimens at laser irradiation areas. During laser irradiation, the specimen was anodically polarized at 1.0 V in 1 kmol m^{-3} -NaCl solution.

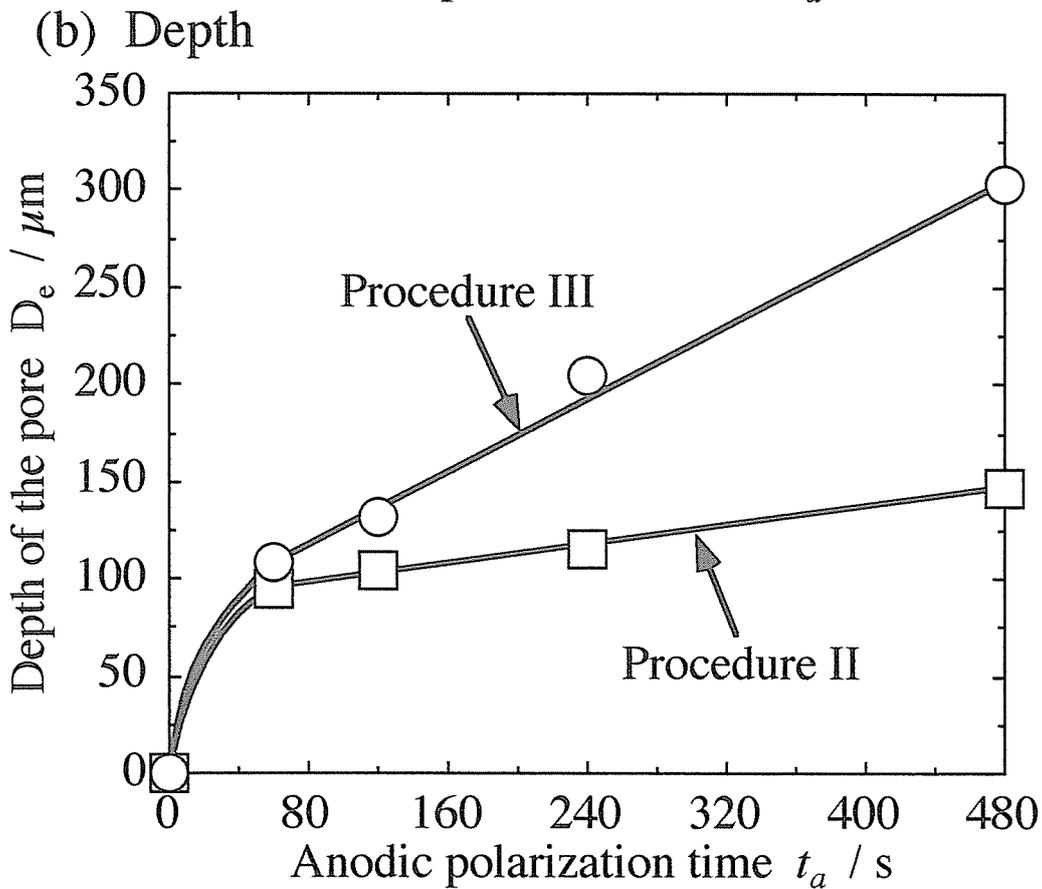
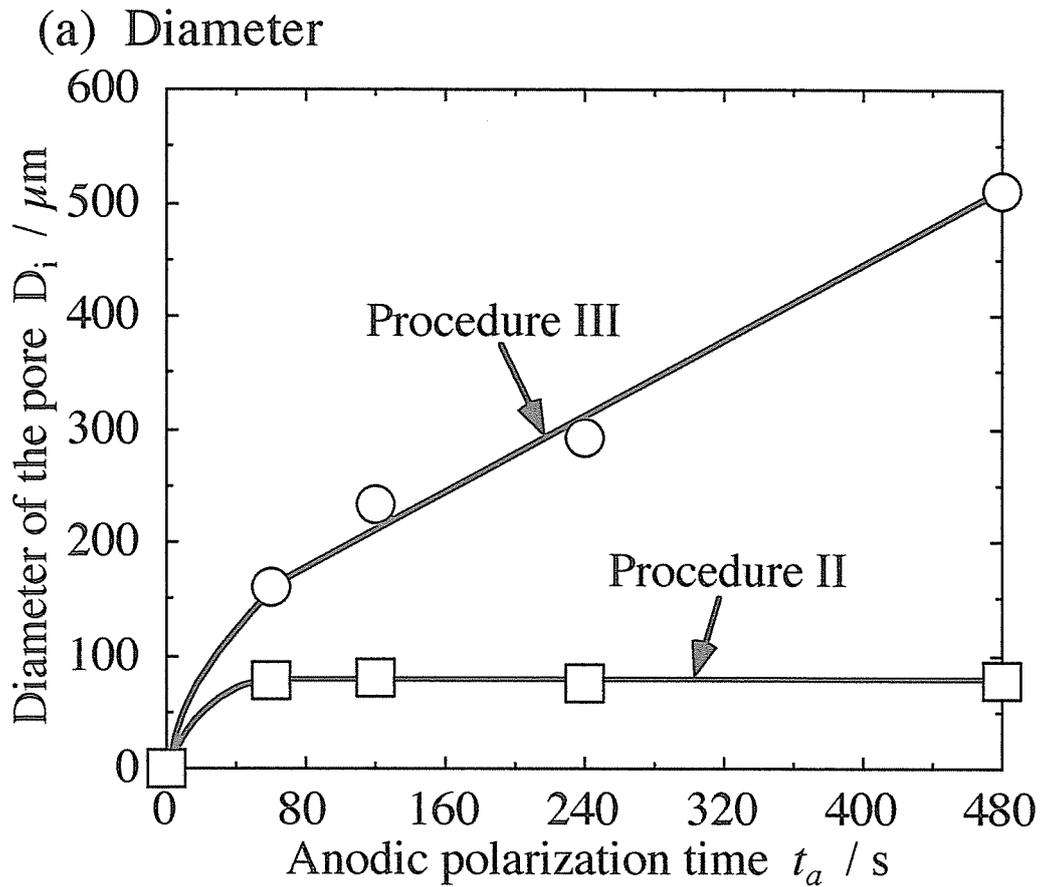


Figure 5-4. Change in a) the pore diameter, D_i , and b) the pore depth, D_e , with laser irradiation time, t_i , in 1 kmol m^{-3} -NaCl solution with and without anodic polarization at 1 V.

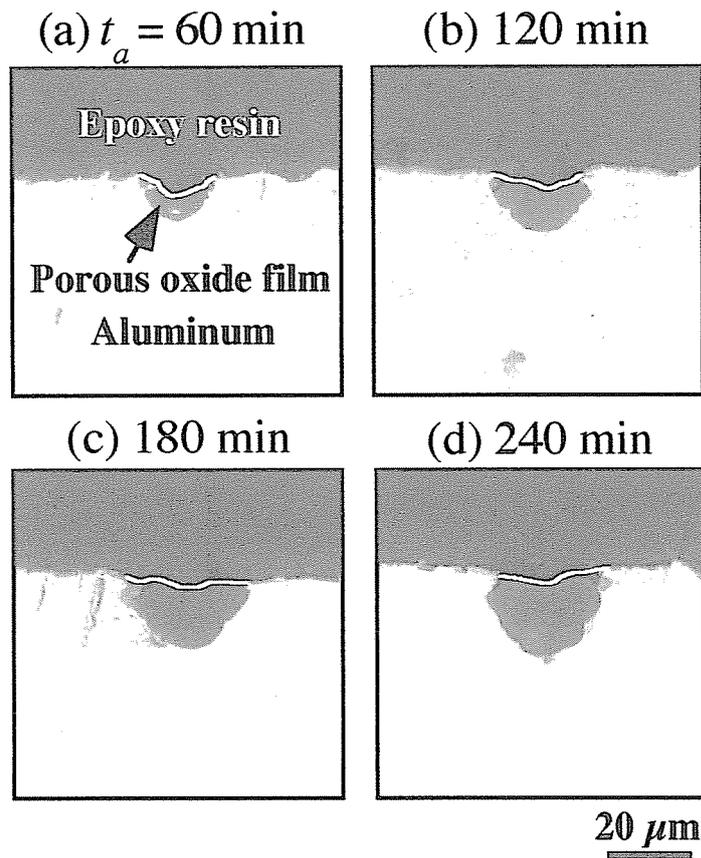


Figure 5-5. Optical micrographs of vertical cross-sections of specimens anodized in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution for 60 - 240 min after laser irradiation.

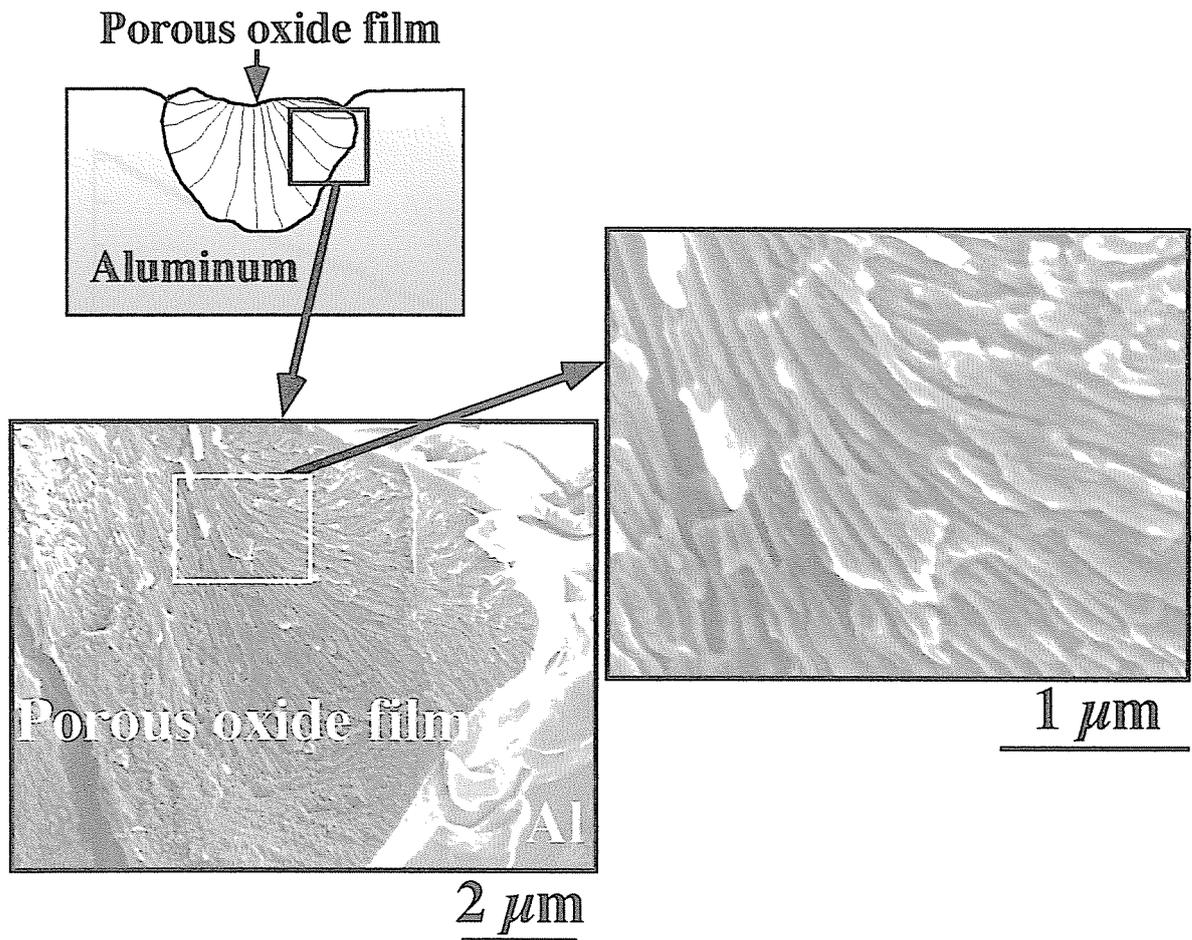


Figure 5-6. FE-SEM images of the vertical cross-section of specimen anodized for 240 min in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution after laser irradiation at two magnifications.

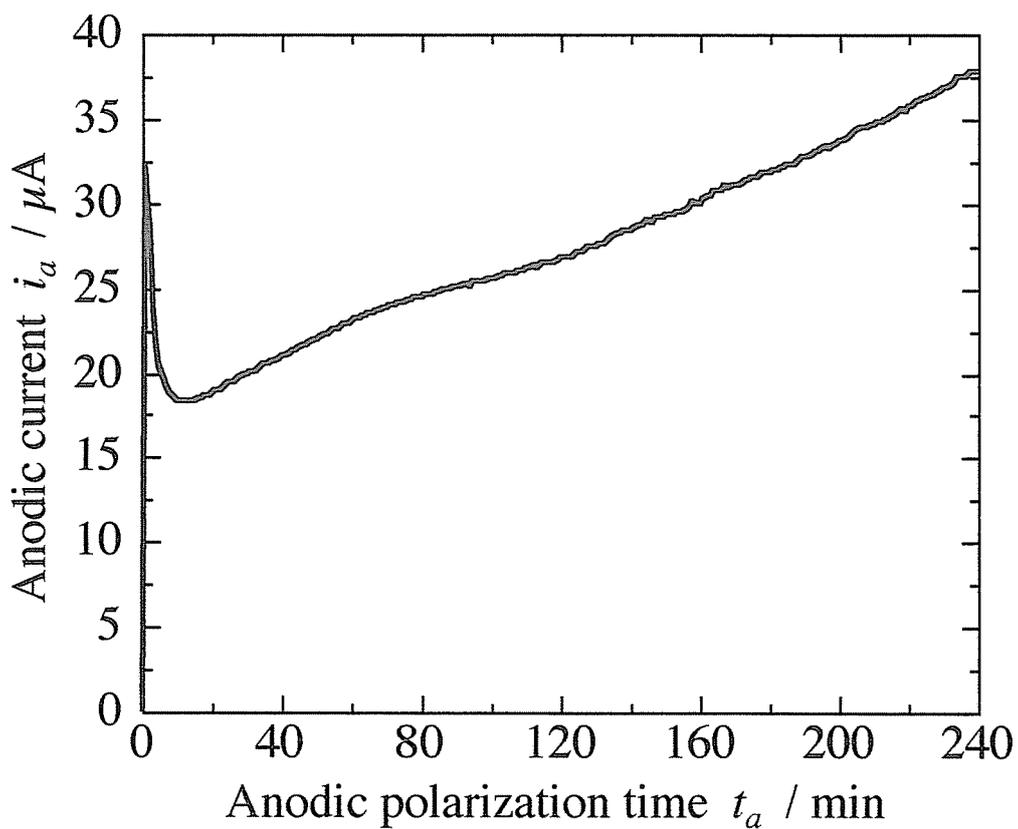
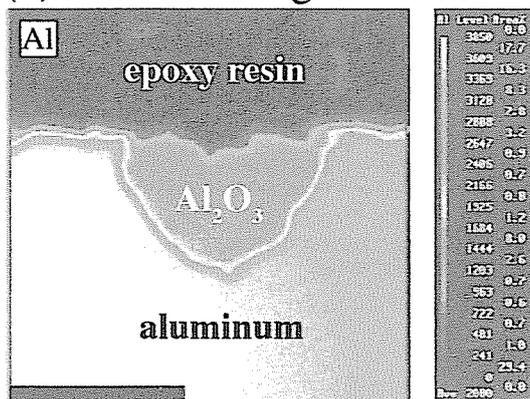


Figure 5-7. Change in anodic current, i_a , with anodic polarization time, t_a , during anodizing in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution after laser irradiation of 24 mm long line.

(a) Re-anodizing



(b) Dissolution of oxide film

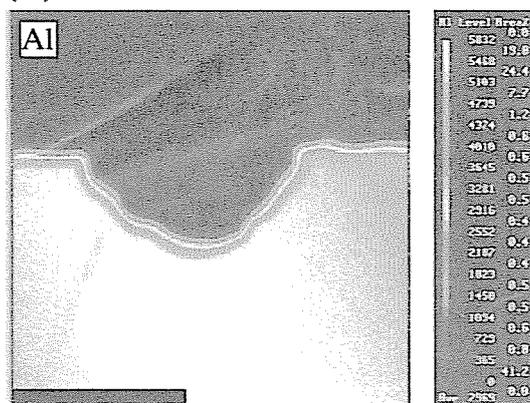
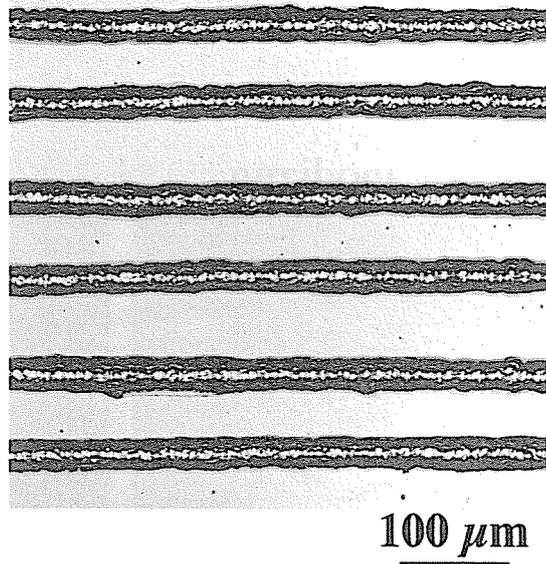
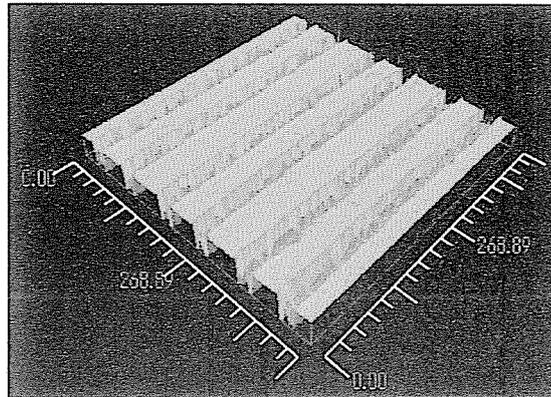


Figure 5-8. EPMA images of the vertical cross-section of specimen anodized for 240 min in $H_2C_2O_4$ solution after laser irradiation; (a) before and (b) after immersion in CrO_3 / H_3PO_4 solution.

(a) Surface image



(b) 3-dimensional image



(c) Depth profile

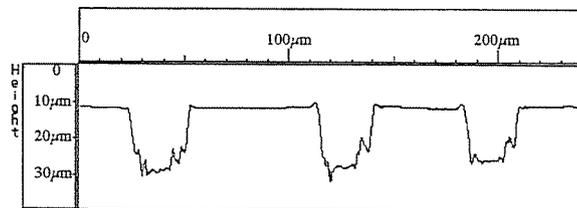


Figure 5-9. (a) SCLM two-dimensional contrast image, (b) three-dimensional image, and (c) depth profile of grooves on the aluminum surface. The grooves were fabricated via anodizing, laser irradiation, re-anodizing for 240 min, and film stripping.

第6章 レーザー照射と電気化学的手法を用いた三次元 Ni 微細構造体の作製

6-1. 緒言

近年、情報通信や医療などの分野において、マイクロマシンを実現するための三次元微細構造体作製に関する研究・開発が活発に行われている^{1), 2)}。現在、三次元微細構造体を形成する方法の主流は、フォトリソグラフィを用いたマスクプロセスである。この方法は、極めて大きなアスペクト比を有する金属微細構造を形成できることに特徴を持つが、従来、二次元的な微細加工を行う方法として発展してきたため、曲面や段差を有する材料上に応用することは困難である。この観点から、フォトマスクを用いず、加工点を制御することにより三次元の微細構造体を形成するマスクレスプロセスの研究が行われている。レーザーやイオンビームを用いて局部金属・有機物析出を行う方法^{3) ~6)}、微小電極および SPM による局部電気めっきを利用した方法^{7) ~9)}などが提案されており、いずれの方法も、フォトリソグラフィと比較して簡単なプロセスで三次元の微細構造体を作製することが可能である。

著者は、第2章から第5章において、レーザー照射と電気化学的手法を組み合わせた微細金属構造体作製法を検討してきた。すなわち、アノード酸化/レーザー照射/電気化学的手法の連続プロセスにより、アルミニウム表面に微細な金属パターンを形成したり、素地金属に微細な加工を施すことが可能であることを見出した。一方で、この方法は、レーザービームもしくは加工対象材料の位置を任意に移動させることにより、三次元微細加工に応用することが可能であると考えられる。

本章においては、アルミニウムロッド、チューブおよび角棒にアノード酸化皮膜を化成したのち、三次元レーザー照射、Ni 電気めっきおよび素地金属溶解の連続プロセスを行うことにより、三次元形状を有する Ni 微細構造体の試作を試みた。

6-2. 実験方法

6-2-1. 試料の前処理

本章においては、以下の4種類のアルミニウム試料を用いた。(a) アルミニウム板 (純度 99.99 wt%、厚さ 400 μm 、面積 $20 \times 18 \text{ mm}^2$ (枝付き)、日本軽金属)、(b) アルミニウム棒 (純度 99.99 wt%、直径 2~10 mm、長さ 30 mm、高純度化学研究所)、(c) アルミニウム管 (純度 99.5 wt%、内径 1.6 mm、外径 2.0 mm、長さ 35 mm、ニラコ)、(d) アルミニウム角棒 (純度 99.8 wt%、縦横 $2.0 \times 2.0 \text{ mm}$ 、長さ 35 mm、ニラコ) 上述の試料をエタノール中で超音波洗浄したのち、 $13.6 \text{ kmol m}^{-3}\text{-CH}_3\text{COOH} / 2.56 \text{ kmol m}^{-3}\text{-HClO}_4$ 混合溶液中 (283 K) で 28 V の定電圧を印可し、電解研磨を行った。

6-2-2. アノード酸化

研磨試料を $0.16 \text{ kmol m}^{-3}\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 (293 K) に浸漬して 100 Am^2 の定電流アノード酸化を 10~240 min 行い、試料表面にポーラス型アノード酸化皮膜を化成した。アノード酸化におけるアノード電流 (i_a) の時間変化を追跡した。なお、アルミニウム管のアノード酸化においては、管内部のアノード酸化皮膜形成を避けるために、試料の先端をシリコン樹脂 (KE45W、信越化学) により封じた。その後、一部の試料においては、沸騰 2 回蒸留水中で封孔処理を施した。

アノード酸化皮膜の絶縁性を調査するために、酸化皮膜化成試料を $0.312 \text{ kmol m}^{-3}\text{-NiSO}_4 / 0.40 \text{ kmol m}^{-3}\text{-H}_3\text{BO}_3$ 混合溶液 (以下、Ni めっき溶液とよぶ、 $\text{pH} = 3.4$, 293 K) に浸漬したのち、 $-1.0 \sim -1.2 \text{ V}$ の定電位カソード分極を $t_c = 15 \text{ min}$ 行い、カソード電流 (i_c) の時間変化を追跡した。カソード分極においては、対極に白金板、参照電極に銀/塩化銀電極を用い、マグネチックスターラーを用いて溶液を攪拌した。

6-2-3. 三次元 Ni 微細構造体の試作

図 6-1 は、レーザー照射装置の模式図を示している。基本的な装置の構成は、

第2章と同様であるが、レーザーの集光レンズには、焦点距離 $f = 60 \text{ mm}$ の平凸レンズ (SLQ-15-60P, シグマ光機) を用いた。また、セルの上部に自動回転ステージ (SKIDS-60YAW(θ z), シグマ光機) を取り付け、回転ステージ中央部の貫通孔から酸化皮膜化成試料を吊り下げた。試料を Ni めっき溶液を満たしたセル中に浸漬し、レーザービームの焦点位置または 5 mm のデフォーカシング位置に保持したのち、レーザーパワー $P = 0.13 \sim 0.66 \text{ mW}$ 、試料上昇速度 $v_x = 40 \sim 100 \mu\text{m s}^{-1}$ 、 θ ステージ回転速度 $v_\theta = 2.5 \sim 10.0 \text{ degree s}^{-1}$ の条件でレーザービームをらせん状に照射して酸化皮膜を連続的に破壊・除去した。

レーザー照射ののち、ただちに -1.2 V (vs. Ag/AgCl) の定電位カソード分極を 15 min 行い、レーザー照射部に Ni を電析させた。その後、Ni 電析出試料を $1.0 \sim 3.0 \text{ kmol m}^{-3}$ -NaOH 溶液 (室温) 中に浸漬し、素地のアルミニウム金属およびアノード酸化皮膜を溶解・除去することにより、三次元形状を有する Ni 微細構造体を試作した。図 6-2 に上述の方法によって三次元 Ni 微細構造体を作製する手順を模式的に示した。

アノード酸化、レーザー照射、Ni 電気めっきおよび素地金属/酸化皮膜溶解の各プロセスにおける試料の表面および断面の様子を、共焦点走査型レーザー顕微鏡 (SCLM : 1SA21, LASERTEC) および電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM : JSM-6300F, JEOL) により観察した。なお、断面観察においては、試料をエポキシ樹脂に埋め込んだのち、機械研磨およびバフ研磨を行った。

6-3. 実験結果および考察

6-3-1. アルミニウム棒のアノード酸化における皮膜の成長挙動

図 6-3 は、直径 $D_{Al} = 5.0 \text{ mm}$ のアルミニウム棒を 0.16 kmol m^{-3} - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液に浸漬し、 100 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 240 mm まで行ったさいの、試料の断面 SCLM 写真を示している。図中、下の白い部分がアルミニウム素地金属、中央の灰色の部分がポーラス型アノード酸化皮膜、上の部分がエポキシ樹脂である。アノード酸化皮膜の厚さは、酸化時間 (t_a) とともに増大し、 $t_a = 60 \text{ min}$

までは極めて均一な酸化皮膜が形成されていることがわかる。 $t_a = 120 \text{ min}$ になると、酸化皮膜にクラックが生じ、酸化時間の増大とともにクラックの長さおよび幅が増大する。SCLM による観察から、アルミニウム棒状試料の長さ方向に沿ってクラックが生じており、その数は、 $t_a = 120 \text{ min}$ 以上のいずれの場合においても 20 本程度であることがわかった。一方、同様の条件でアルミニウム板をアノード酸化した場合には、このようなクラックの形成は認められなかった。棒状試料のアノード酸化によって酸化皮膜にクラックが生じる理由は、酸化時間の増大とともにアルミニウム素地金属／アノード酸化皮膜界面の面積が減少し、酸化皮膜に引っ張り応力が強く働くためと考えられる。SCLM による観察から、いずれの D_{Al} のアルミニウム棒状試料およびアルミニウム板においても、アノード酸化皮膜の成長速度は、 $18 \mu\text{m/hr}$ であることがわかった。

図 6-4 は、アルミニウム棒状試料を 240 min アノード酸化したさい、酸化皮膜に生じたクラックの先端部の拡大 FE-SEM 写真を示したものである。下の黒い部分がアルミニウム素地金属、左右の灰色の部分が多孔質アノード酸化皮膜、中央の溝の部分がクラックであり、クラック内部に存在する析出物は、試料をエポキシ樹脂に埋め込んださい、クラック内部で硬化した樹脂である。クラック先端部の幅は約 800 nm であり、クラックの下のアルミニウム素地金属が半円状に溶解していることがわかる。これは、長時間のアノード酸化により皮膜にクラックが生じると、溶液とアルミニウム素地金属が接触することにより局部的な電流の集中が生じ、クラック先端部のアルミニウム素地金属が溶解したものと考えられる。

図 6-5 は、 $D_{Al} = 2.0 \sim 10.0 \text{ mm}$ のアルミニウム棒およびアルミニウム板を $0.16 \text{ kmol m}^{-3} \text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液に浸漬し、 100 Am^2 の定電流アノード酸化を行ったさいの、試料のアノード電位 (E_a) の時間変化を示したものである。いずれの試料においても、 E_a は初期に急激に増大し、70V の値を示したのち、 $t_a = 30 \text{ min}$ 程度まではおよそ 45~50V の定常値を示す。その後、 E_a は t_a とともに増大する。 E_a 値の増大速度は、アルミニウム板よりもアルミニウム棒が大きく、また、アルミニウム棒の直径が小さいほど大きいことがわかる。上述の挙動は、次のように説明できる。すなわち、しゅう酸溶液中でアルミニウムのアノード酸化を

行くと、初期においては、ち密なバリアー型酸化皮膜が生成し、 E_a は急激に増大する。バリアー層がある厚さになると、酸化皮膜の局所的な溶解が起こり、無数の微細な孔が発生する（ポーラス型酸化皮膜）。その後、アルミニウム素地金属／バリアー型皮膜界面における酸化皮膜の生成と、微細孔中における酸化皮膜の溶解が等しい速度で起こり、バリアー層の厚さは一定に保たれたまま、ポーラス層の厚さが増大する¹⁰⁾。このさい、アノード電場は、細孔の底部と素地金属との間の層、すなわちバリアー層にかかる。図 6-5 において、45~50V の定常値を示した範囲では、バリアー層が一定の厚さを保ちながら、多孔質酸化皮膜が成長しているものと考えられる。さらなるアノード酸化により、ポーラス層の厚さが増大すると、溶液中のしゅう酸イオンおよび H^+ イオンと、溶解した Al^{3+} イオンの微細孔における拡散が困難になり、微細孔低部での酸化皮膜の溶解速度がしだいに遅くなる。この結果、バリアー層がアノード酸化時間とともに厚くなり、図 6-5 に示したように E_a が増大する^{11), 12)}。 D_{Al} が小さいほど電位の増大速度が大きい理由は、酸化皮膜の成長とともに、酸化皮膜とアルミニウム素地金属との界面の面積が減少し、その程度は、 D_{Al} が小さいほど大きいためである。図中、 $D_{Al} = 2.0$ mm の電位変化曲線において、 E_a がわずかに減少している部分が見られるが、これは、酸化皮膜にクラックが生じたことによるものと考えられる。

図 6-6 は、アルミニウム棒をしゅう酸溶液中に浸漬したのち、 100 Am^{-2} の定電流アノード酸化を行ったさい、酸化皮膜に生じるクラックの有無と、アルミニウム棒の直径 D_{Al} および酸化皮膜の厚さ δ との関係を示したものである。図中、○印は酸化皮膜にクラックが無いことを表し、×印は酸化皮膜にクラックが生じたことを意味している。 D_{Al} の減少とともに、酸化皮膜にクラックが生じる δ が小さくなることがわかる。これは、 D_{Al} が小さいほど、酸化皮膜に強い引っ張り応力が働くためである。

図 6-3 から図 6-6 より、アルミニウムの棒状試料を用いてアノード酸化を行くと、ある δ において、酸化皮膜にクラックが生じ、 δ の増大とともにクラックが大きくなることがわかった。図 6-2 に示したプロセスを用いて三次元微細構造体を作製するためには、酸化皮膜に上述のようなクラックが生じることは

好ましくない。従って、以降の実験においては、 $\delta = 9 \mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜を化成したアルミニウム棒および管を用いて三次元微細構造体作製を試みた。

6-3-2. アルミニウム曲面上への局部 Ni めっき

直径 $D_{Al} = 5.0 \text{ mm}$ のアルミニウム棒に厚さ $9 \mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜を化成したのち、Ni めっき溶液中で $E_c = -1.0 \sim -1.2 \text{ V}$ の定電位カソード分極を $t_c = 15 \text{ min}$ 行くと、酸化皮膜上に局所的な Ni 粒子の析出が観察された。これに対し、酸化皮膜化成試料に封孔処理を施した場合には、いずれの電位においても試料上に Ni の析出は観察されず、カソード電流 i_c も測定されなかった。これは、第 3 章において説明した理由による。すなわち、酸化皮膜中に存在する欠陥部が封孔処理により補修され、絶縁性が向上したためであると考えられる。

図 6-7 (a) は、上述の封孔処理を施したアノード酸化皮膜化成試料を Ni めっき溶液中に浸漬したのち、レーザーパワー $P = 1.0 \text{ mW}$ 、試料上昇速度 $v_x = 50 \mu\text{m s}^{-1}$ 、 θ ステージ回転速度 $v_\theta = 2.5 \text{ degree s}^{-1}$ の条件でレーザービームをらせん状に照射したさいの、試料の表面 SCLM 写真を示している。図中の黒い部分がレーザー照射部であり、酸化皮膜が約 $40 \mu\text{m}$ のライン幅で連続的に破壊・除去されていることがわかる。レーザー照射部周囲の酸化皮膜が一部剥離している様子が観察されるが、大きなクラックは存在せず、ほぼ均一な皮膜除去ラインが形成されている。レーザー顕微鏡による深さプロファイルから、皮膜除去ラインの溝の深さは、約 $10 \mu\text{m}$ であることがわかった。このレーザー照射試料を用い、 $E_c = -1.2 \text{ V}$ の定電位カソード分極を $t_c = 15 \text{ min}$ 行ったさいの試料の表面 SCLM 写真が図 6-7 (b) である。レーザー照射部に形成された皮膜除去ラインを Ni 金属が満たしており、レーザー照射部以外のアノード酸化皮膜上には Ni が電析していないことがわかる。

6-3-3. 三次元 Ni 微細構造体の試作

図 6-8 は、図 6-2 に示した手順、すなわちアノード酸化、レーザー照射、Ni 電気めっき、およびアルミニウム素地金属／アノード酸化皮膜の溶解除去の連続プロセスを用いることにより作製した三次元 Ni 微細構造体の FE-SEM 写真

を示している。図 6-8 (a) および図 6-8 (b) に示した微細構造体の作製においては、試料としてアルミニウム管を用い、図 6-8 (c) の場合には、アルミニウムの角棒を用いた。図 6-8 (a) は、アルミニウム管にアノード酸化皮膜を化成したのち、ライン幅 $40\ \mu\text{m}$ 、ギャップ $50\ \mu\text{m}$ のらせん状皮膜除去ラインを形成することにより作製した微細 Ni スプリングであり、直径 $2\ \text{mm}$ の微細なコイル状構造体が形成されている。微細スプリングの Ni ラインの間隔が若干不規則になっていることがわかるが、これは、アルミニウム素地金属およびアノード酸化皮膜を溶解したさい、金属電析層の内部応力および構造体の自重により、微細スプリングが変形したためと考えられる¹³⁾。図 6-8 (b) は、上述の Ni 微細スプリングに垂直な Ni ラインを 8 本形成することにより得られたかご状の微細構造体を示している。ライン幅 $40\ \mu\text{m}$ 、ギャップ $50\ \mu\text{m}$ の Ni ラインからなる直径 $2\ \text{mm}$ の微細構造体が形成されており、Ni ラインの間隔は極めて規則的であることが明らかである。これは、垂直な Ni ラインを形成することにより、構造体変形の自由度が失われたためである。図 6-8 (c) は、アルミニウムの角棒を用い、上述のレーザー照射および電気めっきを行うことにより作製した角柱状の Ni 微細構造体である。エッジ部においても、欠陥の無い Ni ラインが形成されていることがわかる。図 6-8 (a) ~ (c) より、Ni 電析試料を $1.0\sim 3.0\ \text{kmol m}^{-3}\text{-NaOH}$ 溶液に浸漬することにより、素地のアルミニウム金属およびアノード酸化皮膜が完全に溶解していることが明らかである。

図 6-9 は、図 6-8 と同様のプロセスを用いることにより作製したチューブ状の Ni 微細構造体の FE-SEM 写真を示している。図 6-9 (a) は、レーザー照射のさい、酸化皮膜を連続的に破壊・除去することにより得られた微細 Ni チューブを示しており、肉厚 $10\ \mu\text{m}$ 、高さ $1.6\ \text{mm}$ の Ni 管状構造体が形状を損ねることなく形成されていることがわかる。図 6-9 (b) は、レーザービームの照射を任意に制御することにより作製した微細 Ni リングであり、リング表面に開口部を有していることがわかる。図 6-9 (c) は、直径 $2.0\ \text{mm}$ の微細 Ni プーリーを示しており、深さ $80\ \mu\text{m}$ の谷構造を有している。この構造体は、レーザー照射のさい、レーザーパワーを局部的に増大し、アルミニウム素地金属を深く掘り込むことにより作製した。図 6-9 (c) より明らかなように、素地金属の微

細加工を利用することにより、さらに複雑な三次元形状を有する微細構造体を作製することができる。

図 6-10 は、図 6-8 (b) に示したかご状の微細 Ni 構造体の拡大 FE-SEM 写真を示したものであり、写真撮影においては、(a) 微細構造体の外側および (b) 微細構造体の内側に焦点を合わせた。図 6-10 (a) より、構造体表面の Ni ラインは、10~20 μm 程度の Ni 粒子からなり、凹凸が激しいことがわかる。これは、第 2 章において述べたように、本研究において用いた Ni めっき溶液が各種添加剤を含んでいないことによるものである。一方、図 6-10 (b) から、構造体内部の Ni ラインの表面は、図 6-10 (a) に比べて均一であることがわかる。これは、レーザー照射によって水溶液中に露出したアルミニウム素地金属が、図 6-7 (a) に示したような形状を有するためである。

図 6-8 から図 6-10 より、試料の形状に沿ってレーザービームを連続的に照射し、酸化皮膜除去ラインを形成したのち、Ni 電気めっきおよび素地金属/酸化皮膜溶解の連続プロセスによって三次元形状を有する微細な Ni 構造体を形成できることがわかった。上述の金属微細構造体は、マイクロヒーターやマイクロコイル、マイクロイオンゲージ、マイクロプリーなどに応用することができる。本章において開発した三次元微細構造体作製法を用いることにより、従来のフォトリソグラフィでは困難な各種三次元微細機械・電子デバイスを作製することが可能であると考えられる。

6-4. 結論

新規な三次元微細金属構造体作製法を開発するために、曲面を有するアルミニウム試料上のアノード酸化皮膜の成長挙動およびアノード酸化、レーザー照射、電気めっき、素地金属/酸化皮膜溶解の連続プロセスによる三次元 Ni 微細構造体の試作を試みた結果、次の結論を得た。

- (1) 直径 2~10 mm のアルミニウム棒状試料をしゅう酸溶液中に浸漬し、定

電流アノード酸化を行うと、初期においては欠陥部の無い均一な酸化皮膜が形成される。酸化皮膜の成長速度は、いずれの直径においても等しい。

(2) アノード酸化時間が増大し、酸化皮膜がある厚さに成長すると、皮膜にクラックが生じ、酸化時間とともにクラックが大きくなる。皮膜にクラックが生じる膜厚は、アルミニウム棒の直径とともに小さくなる。

(3) アルミニウム棒状試料を用い、アノード酸化、レーザー照射、Ni 電気めっき、およびアルミニウム素地金属/酸化皮膜溶解の連続プロセスを行うことにより、三次元形状を有する Ni 微細構造体を作製することができる。

参考文献

- 1) L. T. Romankiw ; *Electrochim. Acta*, **42**, 2985 (1997)
- 2) D. Landolt ; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, S9 (2002)
- 3) S. Matsui, T. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda, and Y. Haruyama ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B18**, 3181 (2000)
- 4) S. Maruo and K. Ikuta ; *Sensors and Actuators*, **A100**, 70 (2002)
- 5) M. E. Gross, A. Appelbaum, and P. K. Gallagher ; *J. Appl. Phys.*, **61**, 1628 (1987)
- 6) E. Makino and T. Shibata ; *J. Microelectromech. Syst.*, **8**, 177 (1998)
- 7) J. D. Madden and I. W. Hunter ; *J. Microelectromech. Syst.*, **5**, 24 (1996)
- 8) E. M. El-Giar, R. A. Said, G. E. Bridges, and D. J. Thomson ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 586 (2000)
- 9) P. Mesquida and A. stemmer ; *Microelectronic Engineering*, **61-62**, 671 (2002)
- 10) 甲田満、高橋英明、永山政一 ; 金属表面技術、**28**、584 (1977)
- 11) 今村武夫、星野重夫、松本誠臣 ; 金属表面技術、**28**、22 (1977)
- 12) 今村武夫、星野重夫、松本誠臣 ; 金属表面技術、**28**、101 (1977)
- 13) 津留豊 ; 表面技術、**51**、361 (2000)

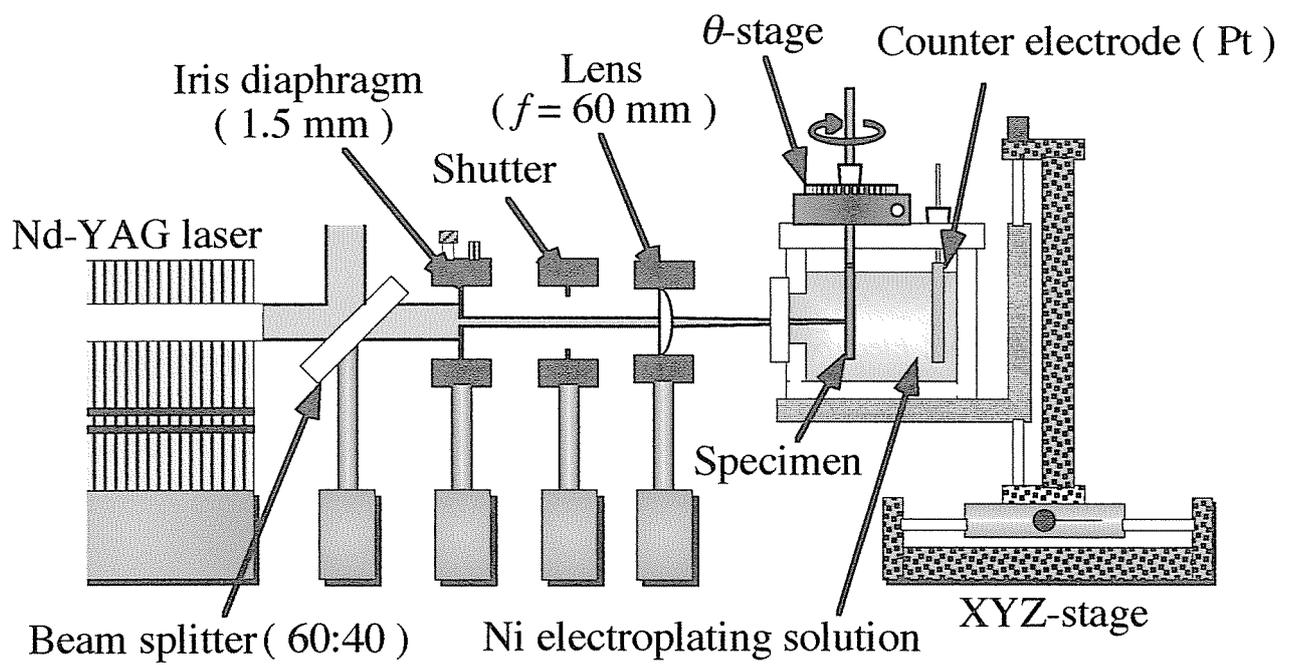


Figure 6-1. Schematic model of three-dimensional laser irradiation setup.

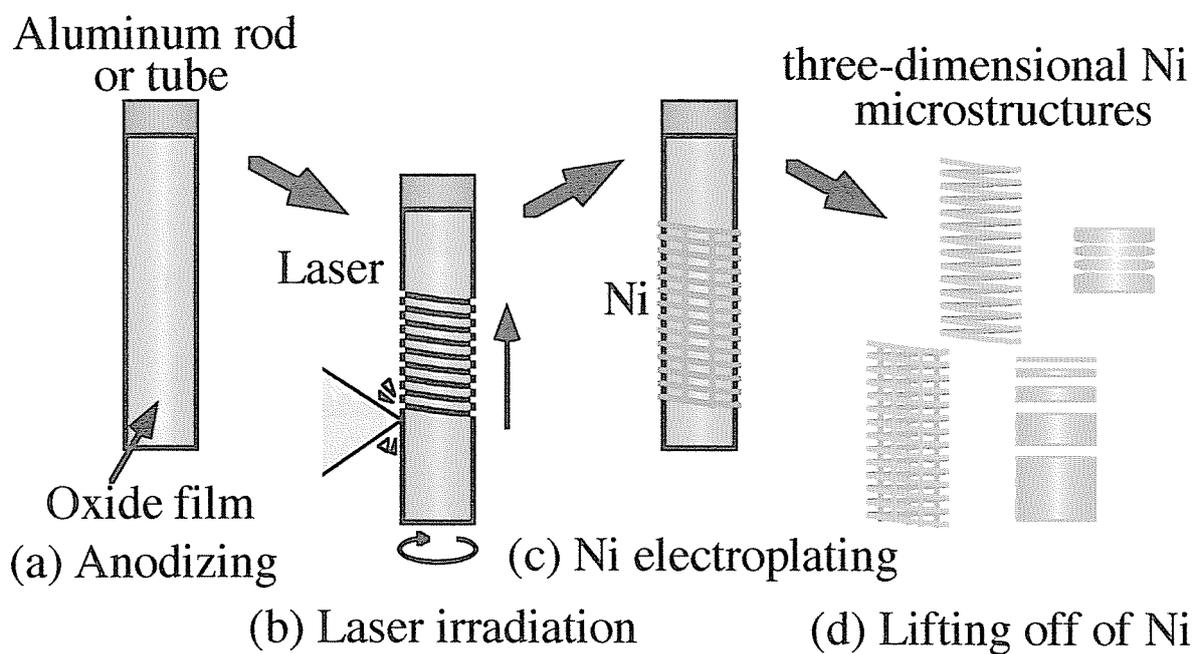


Figure 6-2. Fabrication of three-dimensional Ni microstructure by consecutively anodizing, laser irradiation, Ni electroplating, and dissolution of aluminum substrate and oxide film.

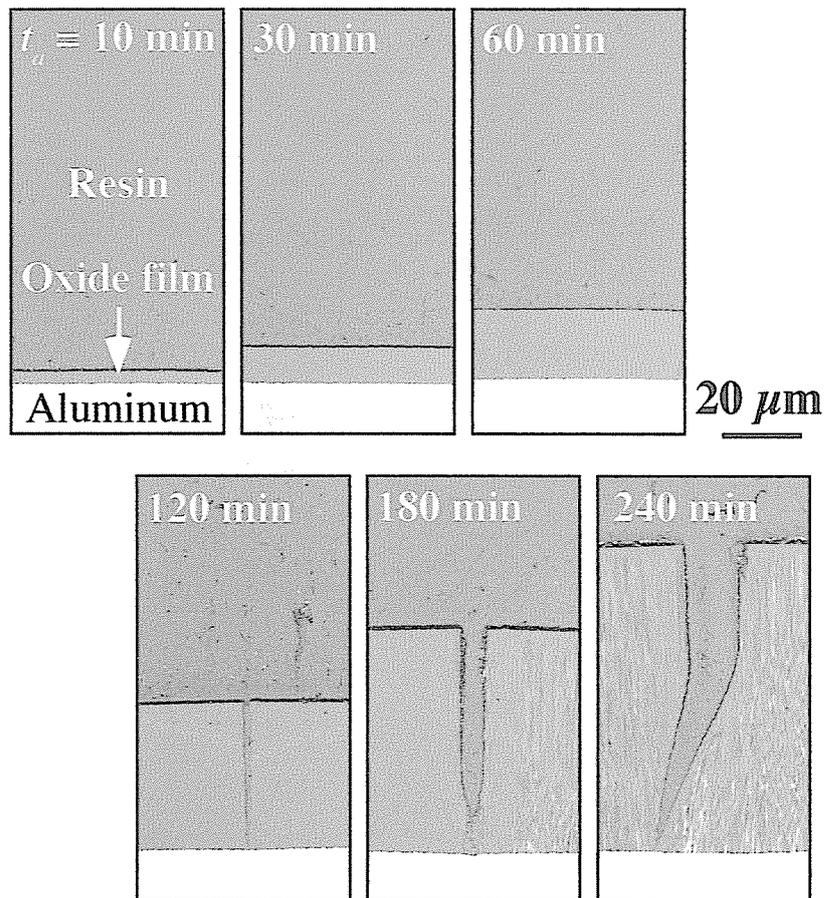


Figure 6-3. SCLM two dimensional contrast images of the vertical cross section of the 5 mm diameter aluminum cylindrical rod after anodizing in oxalic acid solution for 10 to 240 min.

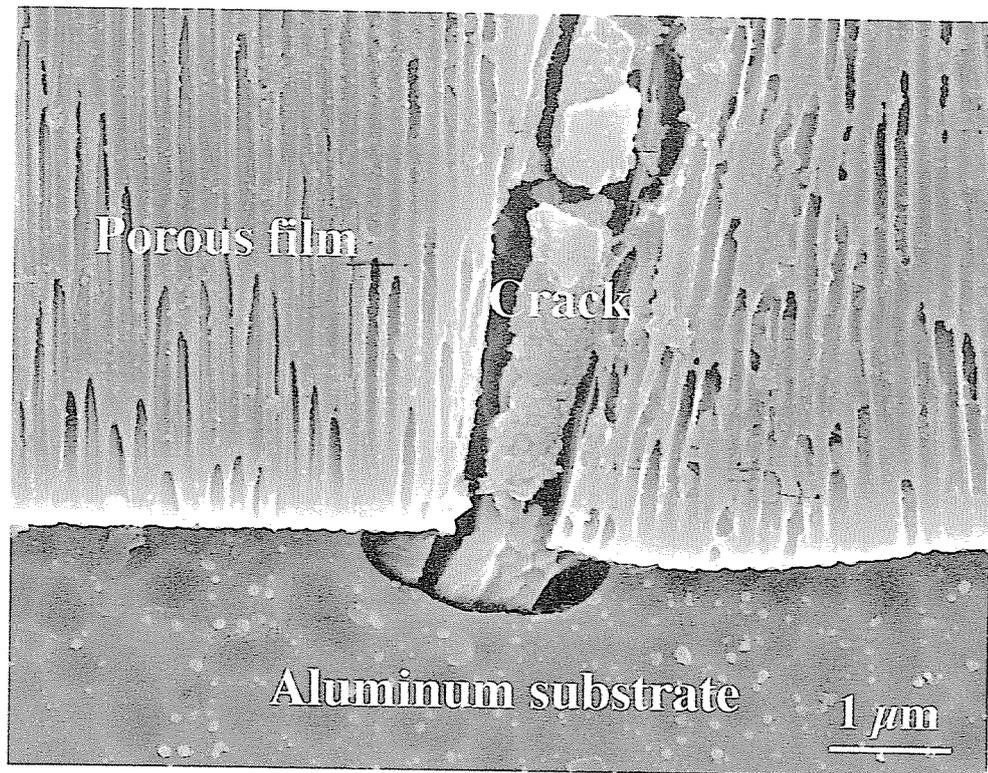


Figure 6-4. FE-SEM image of the vertical section of the aluminum specimen anodized for 240 min.

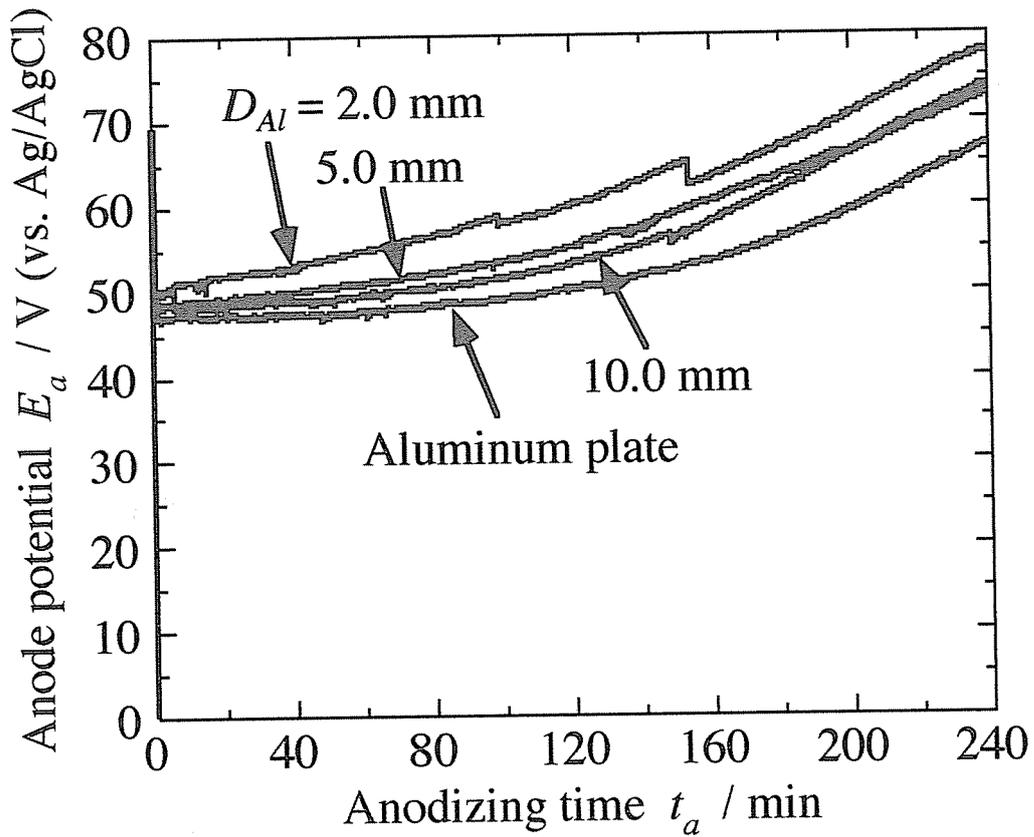


Figure 6-5. Change in anode potential, E_a , with time, t_a , during anodizing in oxalic acid solution at 293 K and 100 A m^{-2} , obtained for aluminum cylindrical 2 to 10 mm diameter rods and aluminum plate.

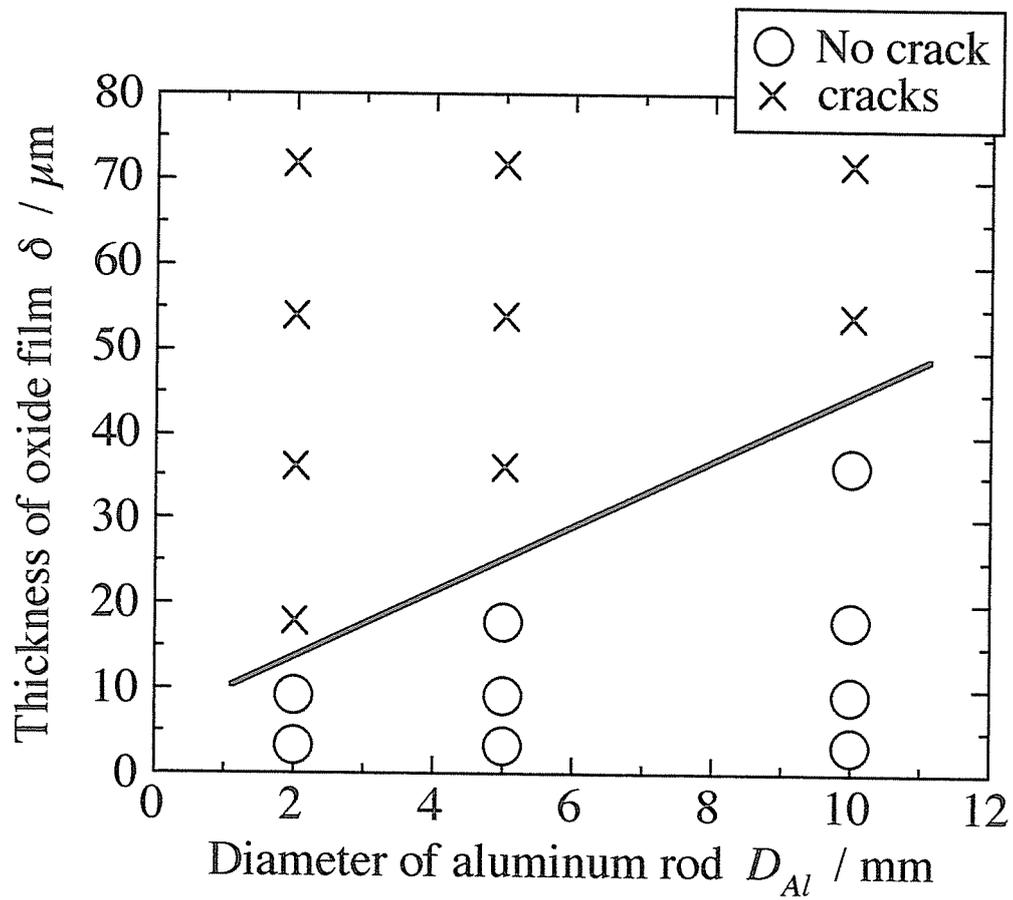
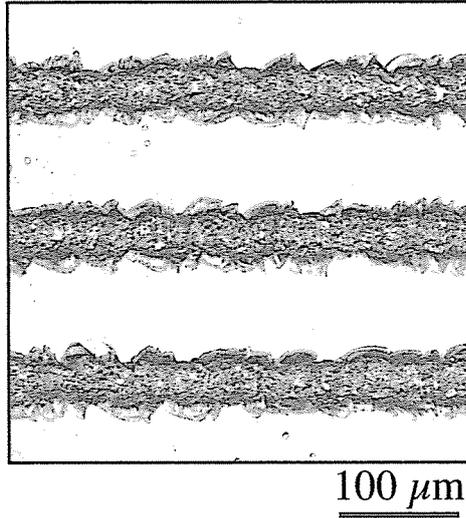


Figure 6-6. Domain diagram of crack formation as functions of anodic oxide film thickness, δ , and diameter of the cylindrical rod specimen, D_{Al} .

(a) Laser irradiation



(b) Ni electroplating

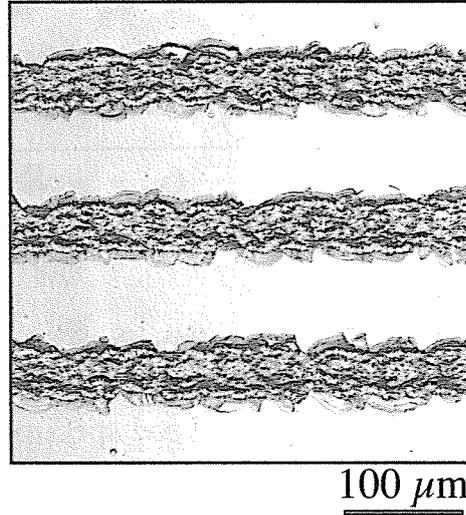


Figure 6-7. SCLM image of the surface of a cylindrical aluminum rod after (a) laser irradiation and (b) Ni electroplating.

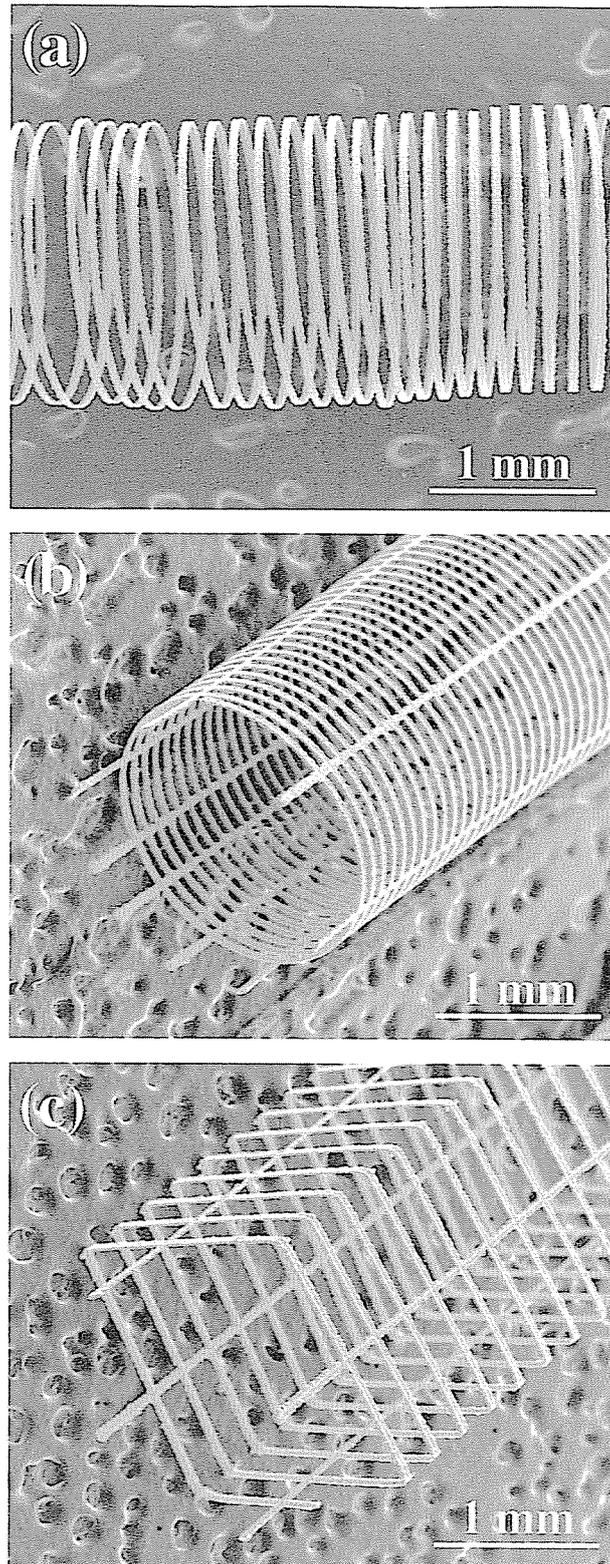


Figure 6-8. FE-SEM images of the three-dimensional Ni microstructures fabricated via anodizing, laser irradiation, electroplating, and aluminum substrate and oxide film dissolution; (a) micro-spring, (b) cylindrical net-work microstructure, and (c) prismatic net-work microstructure.

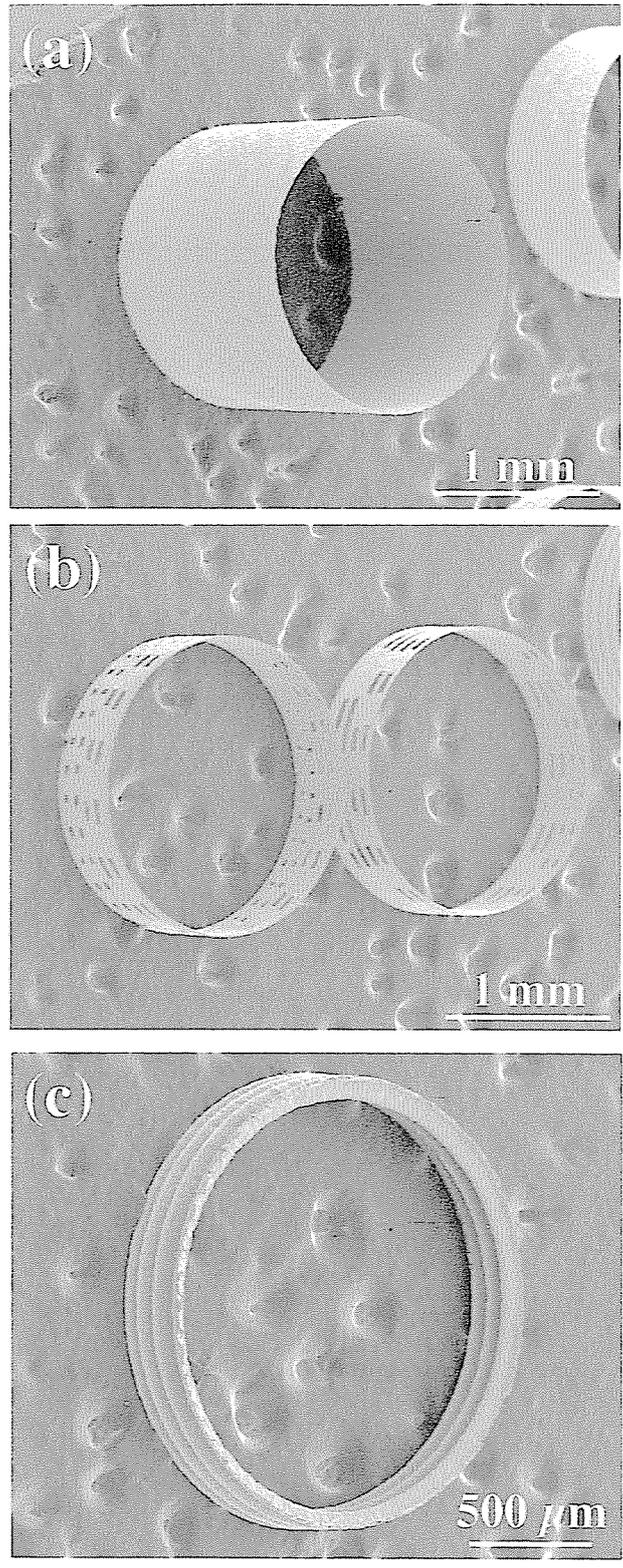


Figure 6-9. FE-SEM images of the three-dimensional Ni microstructures fabricated via anodizing, laser irradiation, electroplating, and aluminum substrate and oxide film dissolution; (a) micro-ring, (b) micro-ring with gaps, and (c) micro-bellows.

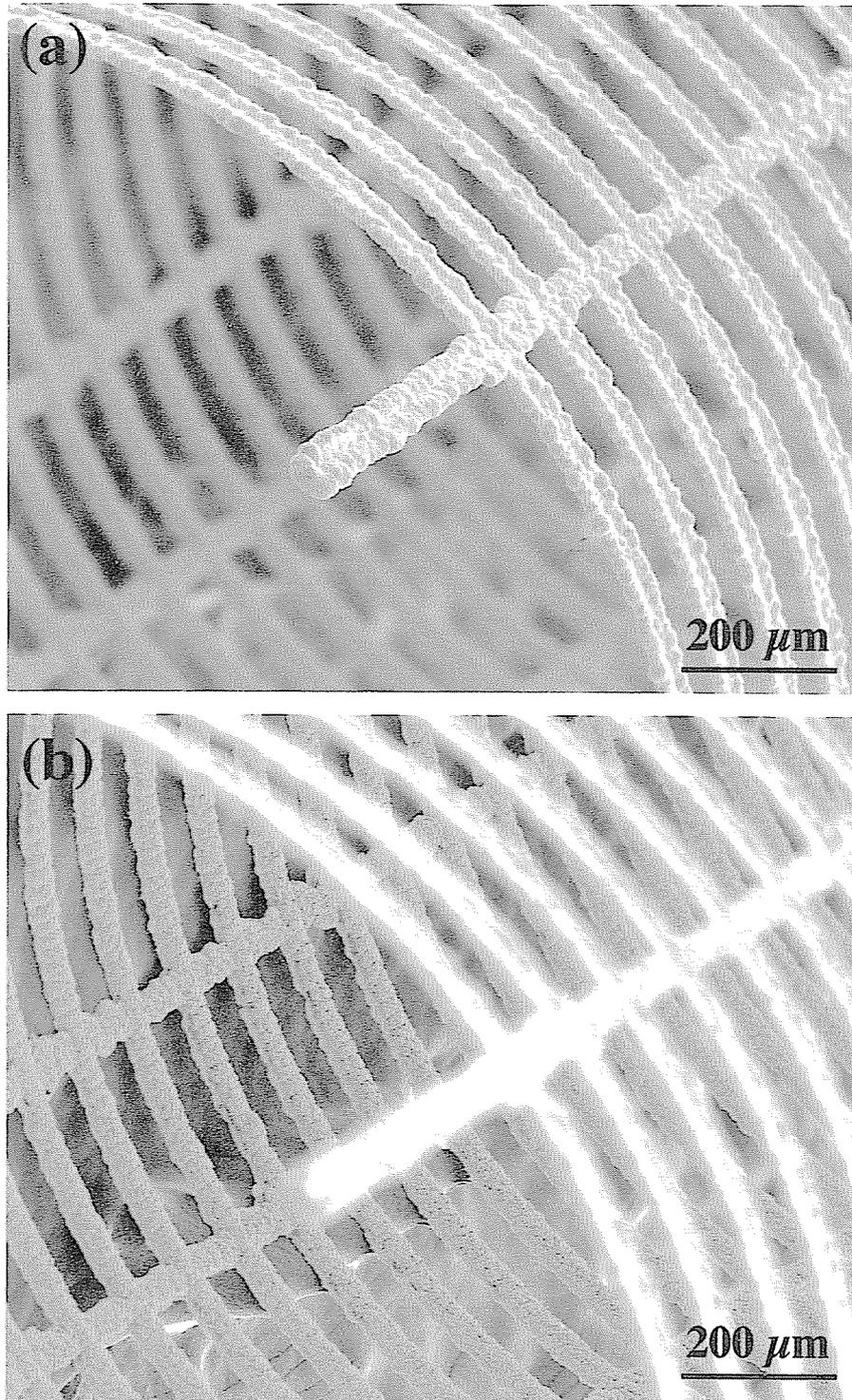


Figure 6-10. High magnification FE-SEM images of the Ni cylindrical microstructure, focusing (a) the outer surface and (b) the inner surface.

第7章 総括

金属や半導体表面の微細加工は、電子デバイスやマイクロマシンなどの製造分野と関連して極めて重要である。このような微細構造体形成を実現するための局部マイクロマシニング技術および局部電析技術に関する研究開発が、現在活発に行われている。従来の微細構造体形成技術は、フォトリソグラフィーを用いた微細パターン形成が主流であり、このプロセスを用い、電気的および機械的な機能を付加した微小電気機械素子の開発が注目を集めている。しかしながら、フォトリソグラフィーの技術は、曲面を含む複雑な形状を有する材料上にパターンニングを施すことが極めて困難であり、多品種・少量の微細構造体作製には向いていないという問題点を有する。このような観点から、フォトマスクを用いず、加工点を制御することにより微細構造体を形成するマスクレスプロセスの研究が行われている。レーザー加速めっきによる局部金属パターンニング、微小電極による局部電気めっきを利用した金属構造体形成法、SPM を用いたナノスケールの微細パターンニング法などが提案されているが、これらの方法を用いて三次元的なパターンニングを試みた研究報告はあまり無く、応用デバイスの試作もほとんど行われていない。

本論文においては、微細金属構造体を作製するための新しい方法として、アルミニウムのアノード酸化、レーザー照射および電気めっきを組み合わせたマスクレスプロセスの開発を試みた。すなわち、この方法は、絶縁性に優れたアノード酸化皮膜をアルミニウム上に化成したのち、これを水溶液中に浸漬し、レーザー照射を行うと、レーザーアブレーションにより照射部のアノード酸化皮膜が局部的に破壊・除去される。その後、電気めっきや電解エッチングなどの電気化学的手法を用い、皮膜除去部のみに金属を電析させたり、素地金属を選択的に溶解する方法である。本手法によるアルミニウム表面の微細パターンニング・マイクロマシニング法の確立を目指すとともに、三次元微細金属構造体の作製を試みた。

本論文は、7つの章から成っている。

第1章は序論であり、微細構造体作製を実現するための各種マイクロファブ

リケーション技術を概説し、それら微細加工プロセスの問題点を提起するとともに、本研究の目的について述べた。

第2章においては、アルミニウムアノード酸化、レーザー照射、Ni 電気めっき、絶縁板接着およびアルミニウム素地/酸化皮膜溶解の連続プロセスによる微細プリント配線板の試作を試みた。アノード酸化皮膜化成試料を電気めっき溶液中に浸漬したのち、焦点距離 20 mm の平凸レンズを用いてレーザービームをライン照射すると、酸化皮膜が連続的に破壊・除去され、最小 10 μm のライン幅を有する微細な皮膜除去ラインを形成できることがわかった。石英光学窓および水溶液におけるレーザービームの屈折率を考慮することにより、レーザーの実際の焦点距離が理論的に計算できることを見い出した。皮膜除去部のみに Ni を電析させたのち、NaOH 溶液を用いて素地のアルミニウム金属およびアノード酸化皮膜を溶解・除去することにより、ライン幅 15 μm 、線間隔 25 μm の微細な金属ラインを有する模擬プリント配線板の試作に成功した。

第3章においては、レーザー照射における光学系を種々工夫することにより、ライン幅数 μm の微細な皮膜除去ラインを形成することを試みた。焦点位置におけるレーザーのビーム径を小さくするためには、(1) 焦点距離の短い集光レンズによりレーザーを集光すること、および(2) レンズ集光前のレーザービーム径を増大する必要がある。上述の光学系の改良により酸化皮膜がどのように破壊・除去されるかを詳細に調べた。レーザービームの直径を機械的な絞りにより 1.5 mm に調整したのち、焦点距離 10 mm の平凸レンズを用いてレーザービームを酸化皮膜化成試料に照射すると、酸化皮膜は円形に破壊・除去されず、皮膜除去部が不規則な形状となることがわかった。これは、レンズ集光前のレーザービームの直径が大きく、平凸レンズの収差の影響を強く受けたためと考えられた。そこで、ビームの直径を 1.0 mm に減少させたのち、同様のレーザー照射を行うと、レンズの収差の影響が軽減され、酸化皮膜が円形に破壊・除去されるとともに、直径 5.5 μm の微細な皮膜除去スポットが形成できることを見い出した。さらに、ビームエキスパンダーを用いてレーザービームの径を 25.0 mm に増大したのち、収差補正された焦点距離 80 mm のダブルレットレンズを用いてレーザー照射を行うと、直径 3 μm の皮膜除去スポットを形

成できることが明らかになった。以上の実験結果を考慮し、アノード酸化、レーザー照射、Ni 電気めっき、絶縁板接着およびアルミニウム素地／酸化皮膜溶解の連続プロセスを用いることにより、ライン幅 4 μm の微細金属ラインを有する模擬プリント配線板が作製できることを見い出した。

第4章においては、厚いアノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料に、焦点距離 20 mm の平凸レンズを用いてレーザービームを照射したさいの、酸化皮膜の破壊挙動を調査し、高アスペクト比の酸化皮膜除去ライン形成を試みた。レーザー照射による酸化皮膜の破壊は、皮膜厚さ 18 μm を境に大きく異なることがわかった。すなわち、皮膜厚さが 18 μm 以下の場合には、アルミニウム素地金属のレーザーアブレーションにより酸化皮膜の破壊が生じるのに対し、皮膜厚さが 18 μm 以上においては、サーマルショック機構により、上層部から皮膜の破壊が徐々に進行したのち、照射部の皮膜厚さが 18 μm に到達すると、素地金属のレーザーアブレーションが起こり、残存する酸化皮膜の急激な破壊・除去が起こることを見い出した。また、レーザー照射を長時間行うと、照射部周囲の素地金属が盛り上がり、酸化皮膜にクラックが生じることがわかった。これらの実験結果を考慮し、上述の連続プロセスを用いることにより、ライン幅 30 μm 、厚さ 8 μm を有する模擬プリント配線板を形成することが可能となった。

第5章においては、アノード酸化皮膜化成、レーザー照射および電気化学的手法を用いることにより、アルミニウム表面上に微細な孔および溝を形成することを試み、従来の機械的な方法では困難なアルミニウムのバルクマイクロマシニング法の開発を目的とした。酸化皮膜化成試料を水溶液中に浸漬してレーザービームを照射することにより、析出物の汚染の無い、鋭角状の細孔を形成できることを見い出した。また、レーザー照射と電解エッチングを組み合わせることにより、半球状の細孔を形成することができた。さらに、レーザービームをライン状に照射したのち、金属露出部のみに局所的なアノード酸化を行い、酸化皮膜を溶解することにより、ライン幅 30 μm 、深さ 20 μm を有する微細な溝をアルミニウム表面上に形成できることを見い出した。

第6章においては、三次元形状を有するアルミニウム試料を用いてアノード

酸化、レーザー照射、電気めっきおよび素地金属／酸化皮膜溶解の連続プロセスを行うことにより、三次元微細金属構造体の試作を試みた。アルミニウム棒状試料にアノード酸化を行うと、ある酸化時間において、酸化皮膜にクラックが生じ、酸化時間とともにクラックが大きくなることがわかった。これは、酸化皮膜に強い引っ張り応力が働いたためであると推察された。クラック形成の無いアノード酸化皮膜化成試料にレーザー照射および Ni 電気めっきを行い、金属パターンを形成したのち、試料を水酸化ナトリウム溶液中に浸漬すると、素地のアルミニウムおよびアノード酸化皮膜が溶解し、微細 Ni 構造体を分離することができた。この方法を用い、マイクロコイルやマイクロプリーなどの三次元金属構造体が形成できることを述べた。

第7章は、総括である。

上述のごとく、本論文は、アノード酸化／レーザー照射／電気化学表面処理を用いたマスクレス微細加工により、微細プリント配線板や三次元微細金属構造体が作製できることを明らかにするとともに、アルミニウム表面のバルクマイクロマシニングが可能であることを見出した。この新しい加工法を用いることにより、従来の方法では困難な三次元電子・機械デバイスを製造することができる。また、金属のみならず、セラミックスや有機高分子からなる構造体、あるいはそれらの複合構造体の作製にも応用が可能であり、その進展が期待される。

謝辞

本論文を作製するにあたり、終始熱心な御指導と御助言をいただいた北海道大学大学院工学研究科 分子化学専攻 界面制御工学講座 高橋英明教授に深く感謝いたします。高橋先生には、学部4年次から6年間にわたり、研究に対する姿勢から理念までを御教授いただきました。また、自由な研究環境を与えて下さったおかげで、楽しみながら研究が遂行できたことは喜びにたえません。

本論文に対して有益な御助言および御指導を賜りました北海道大学大学院工学研究科 分子化学専攻 界面制御工学講座 瀬尾眞浩教授、成田敏夫教授ならびに大塚俊明教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究を遂行するにあたり、御助言および御指導を賜りました北海道大学大学院工学研究科 分子化学専攻 界面制御工学講座 黒川一哉助教授ならびに坂入正敏助手に深く感謝いたします。

レーザー照射装置の光学系について、数多くの有益な御助言を賜りました北海道大学大学院工学研究科 量子物理工学専攻 波動量子物理工学講座 岡和彦助教授、分析機器の使用を快諾していただいた北海道大学大学院工学研究科 電子情報工学専攻 物質情報エレクトロニクス講座 牧野英司助教授（現弘前大学理工学部 知能機械システム工学科 教授）、および北海道大学大学院工学研究科 物質工学専攻 機能材料化学講座 清野肇助手に感謝いたします。また、金めっき溶液を提供していただいたエヌ・イー ケムキャット株式会社の松澤繁光氏に感謝いたします。

当研究室の渡辺恵司博士には、本論文を作製するにあたり、多大な御助言を賜りました。また、本研究を遂行するにあたっては、当研究室の多くの方々から有益な御助言をいただきました。心より御礼申し上げます。

最後に、本研究を遂行するための機会を与えて下さった両親に深く感謝いたします。

研究業績目録

【原著論文】

- 1) アルミニウムのアノード酸化／レーザー照射／電気めっきを用いた微細回路板の作製 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術、**50**、829-835 (1999)
- 2) Fabrication of Micropores and Grooves on Aluminum by Laser Irradiation and Electrochemical Technique T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, and N. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C740-C745 (2001)
- 3) アルミニウムのアノード酸化とレーザー照射を用いた微細プリント配線板の作製 - パターン形成における酸化皮膜の厚さの影響- 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術（掲載決定、2003年2月掲載予定）
- 4) Fabrication of Nickel Micro-pattern on Insulating Board by Anodizing / Laser Irradiation / Electrodeposition T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, and N. Katayama, *Surface and Coatings Technology*, (in press)
- 5) Three-dimensional Microstructure Fabrication with Aluminum Anodizing, Laser Irradiation, and Electrodeposition T. Kikuchi, M. Sakairi, and H. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.*, (投稿中)

【総説・解説論文】

- 1) Al アノード酸化とレーザー照射を利用した金属微細構造の作製 -新 LIGA プロセスを目指して- 菊地竜也、しよ松竹、加藤善大、坂入正敏、高橋英明；表面技術、**50**、697-704 (1999)
- 2) アノード酸化を基礎とする新規なアルミニウム表面改質・加工技術 -機能性表面の創成を目指して- 高橋英明、坂入正敏、しよ松竹、渡辺恵司、菊地竜也、三輪浩二、加藤善大、上西早苗；軽金属、**50**、544-551 (2000)
- 3) アノード酸化・レーザー照射・電気化学的手法によるアルミニウムの表面マイクロテクノロジー 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明；表面技術、**52**、84-85 (2001)
- 4) アルミニウムのアノード酸化を利用したプリント配線板の作製 高橋英明、坂入正敏、菊地竜也；表面科学、**22**、370-375 (2001)
- 5) Local surface modification of aluminum by laser irradiation T. Kikuchi, S. Z. Chu, S. Jonishi, M. Sakairi, and H. Takahashi, *Electrochim. Acta*, **47**, 225-234 (2001)

【国際会議プロシーディング】

- 1) Laser-Assisted Metal Deposition on Aluminum Surface S. Z. Chu, J. Wakabayashi, Z. Kato, T. Kikuchi, M. Sakairi, and H. Takahashi, *Proc. Intern. Symp. of Environmental-Conscious Innovative Material Processing with Advanced Energy Sources*, **22**, 224-231 (1999)
- 2) Fabrication of Fine Pattern Coils by Anodizing, Laser Irradiation, and Metal Deposition T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, and N. Katayama, *Proc. 8th Intern. Symp. on the Passivity of Metals and Semiconductors (Electrochemical Society Proceedings)*, **99-42**, 923-929 (2001)
- 3) Fabrication of Pits and Grooves on Aluminum by Laser Irradiation and Electrochemistry T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, and N. Katayama, *Proc. Second Intern. Symp. on Pits and Pores: Formation, Properties, and Significance for Advanced Materials (Electrochemical Society Proceedings)*, **2000-25**, 238-248 (2001)
- 4) Fabrication of Independent Nickel Microstructures with Anodizing of Aluminum, Laser Irradiation, and Electrodeposition. T. Kikuchi, M. Sakairi, and H. Takahashi, *Proc. Symp. for the Commemory of 50th Aniversary of Foudetion of University of Science and Technology*, (投稿中)

【口頭発表】

- 1) レーザー照射/Ni めっきによるアルミニウム表面の微細パターンニング 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；日本化学会北海道支部 1998 年夏季研究発表会（釧路市生涯学習センター）、1998 年 7 月
- 2) アノード酸化/レーザー照射/電気めっきによる微細デバイスの作製 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第 98 回講演大会（秋田市文化会館）、1998 年 10 月
- 3) Laser-Assisted Metal Deposition on Aluminum Surface S. Z. Chu, J. Wakabayashi, Z. Kato, T. Kikuchi, M. Sakairi, and H. Takahashi, *Intern. Symp. on Environmental-Conscious Innovative Material Processing with Advanced Energy Sources (kyoto, Japan) 1998.10*
- 4) レーザー照射/金めっきを用いたアルミニウムの局部表面改質 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；日本化学会、日本分析化学会、日本エネルギー学会、触媒学会北海道支部 1999 年冬季研究発表会（北海道大学学術交流会館）、1999 年 2 月
- 5) レーザー照射/金めっきを用いたアルミニウム表面の微細パターンニング 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第 99 回講演大会（関東学院大学六浦キャンパス）、1999 年 3 月

- 6) Fabrication of Fine Pattern Coil by Anodizing, Laser Irradiation, and Metal Deposition T. Kikuchi, M. Sakairi, and H. Takahashi, The 8th Intern. Symp. on the Passivity of Metals and Semiconductors (Jasper, Canada) 1999.5
- 7) レーザー照射／電気化学によるアルミニウム表面の微細加工 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第 100 回講演大会（名古屋市工業研究所）、1999 年 10 月
- 8) レーザー照射を用いたアルミニウム表面の局部電解エッチング 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；電気化学会、腐食防食協会、表面技術協会 3 学協会北海道支部研究発表会（北海道大学工学部）、2000 年 1 月
- 9) アルミニウム表面の局部マイクロエッチング 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第 101 回講演大会（東京理科大学野田キャンパス）、2000 年 3 月
- 10) Patterning of the Surface of Aluminum by Laser Irradiation and AFM Probe Processing T. Kikuchi, Z. Kato, S. Z. Chu, S. Jonishi, M. Sakairi, and H. Takahashi, Intern. Symp. On Electrochem. of Ordered Interface (Sapporo, Japan) 2000.8
- 11) Local Surface Modification of Aluminum by Laser Irradiation T. Kikuchi, S. Z. Chu, S. Jonishi, M. Sakairi, and H. Takahashi, The 3rd Intern. Symp. on Electrochem. Micro. Tech. (Garmisch Partenkirchen, Germany) 2000.9
- 12) レーザー照射によるアルミニウム表面のパターニング -パターンの精緻さに及ぼすレーザー照射条件の影響- 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第 102 回講演大会（北海道大学工学部）、2000 年 9 月
- 13) Fabrication of Pits and Grooves on Aluminum by Laser Irradiation and Electrochemistry T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, and N. Katayama. Second Intern. Symp. on Pits and Pores:Formation, Properties, and Significance for Advanced Materials (Phoenix, USA) 2000.10
- 14) アルミニウム表面のレーザー加工 -微細パターン形成におけるレーザー照射条件の検討- 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；日本化学会、日本分析化学会、日本エネルギー学会、触媒学会北海道支部 2001 年冬季研究発表会（北海道大学学術交流会館）、2001 年 2 月
- 15) アノード酸化とレーザー照射によるアルミニウム表面の微細加工 -微細パターン形成における酸化皮膜の厚さの影響- 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第 103 回講演大会（日本工業大学）、2001 年 3 月
- 16) Effect of Laser Irradiation Condition on the Fabrication of Microstructure on Aluminum via Anodizing, Laser Irradiation, and Electroplating T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y.

- Abe, and N. Katayama. Joint International Meeting of the Electrochemical Society (200th) and International Society of Electrochemistry (52nd) (San Francisco, USA) 2001.9
- 17) アノード酸化／レーザー照射によるアルミニウムの微細加工 -ダブルレットレンズを用いた極微細パターンの形成- 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；2001年電気化学秋季大会（東京理科大学神楽坂キャンパス）、2001年9月
 - 18) レーザー照射と電気化学的手法を用いたアルミニウム表面の微細加工 -収差補正レンズによるパターン微細化の検討- 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；日本化学会、日本分析化学会、日本エネルギー学会、触媒学会北海道支部 2002年冬季研究発表会（北海道大学学術交流会館）、2002年2月
 - 19) レーザー照射と電気めっきを用いたアルミニウム曲面上への三次元微細構造体形成 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第105回講演大会（茨城大学日立キャンパス）、2002年3月
 - 20) Micro- and Nano- Patterning of the Aluminum Surface by Anodizing, Laser Irradiation, and AFM Probe Processing H. Takahashi, M. Sakairi, T. Kikuchi, and Z. Kato. Symp. 2002 on New Functional Material (Teajon, Korea) 2002.5
 - 21) Micro-patterning of Curved Surface of Aluminum by Laser Irradiation and Metal Deposition T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, and N. Katayama. 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Dusseldorf, Germany) 2002.9
 - 22) アノード酸化／レーザー照射／電気めっきを用いた三次元マイクロ Ni 構造体の試作 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第106回講演大会（甲南大学）、2002年9月
 - 23) レーザー照射と電気化学的手法を用いた三次元金属・有機物構造体の作製 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、阿部芳彦、片山直樹；表面技術協会第107回講演大会（工学院大学）、2003年3月発表予定

【ポスター発表】

- 1) レーザー照射／電気化学によるアルミニウム表面のマイクロファブリケーション 菊地竜也、坂入正敏、高橋英明；電気化学会北海道支部若手研究者発表会（北海道大学学術交流会館）、2000年6月
- 2) Fabrication of Nickel Micro-pattern on Insulating Board by Anodizing / Laser Irradiation / Electrodeposition T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, and N. Katayama. Frontiers of Surface Engineering 2001 (Nagoya, Japan) 2001.10

【特許】

- 1) 高橋英明、坂入正敏、菊地竜也、めっきによる三次元微細構造体の成形法、特願
2002-256335

以上