

学位論文題名

Local Deposition of Ni-P and Cu on Aluminum
by Anodizing, Laser Irradiation, and Electroless Plating(アノード酸化/レーザー照射/無電解めっきによる
Al上へのNi-PとCuの局部析出に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、エレクトロニクス製品、あるいは機械製品の軽少短薄化が進行し、それらに用いるプリント配線基板などのデバイスもその小型化が強く望まれている。これらデバイス製造における先端技術の中で、金属の局部めっきの手法が、要素技術の一つとして数多く用いられている。この目的のため最近では、LIGA と呼ばれる光リソグラフィーおよび局部めっきの技術が利用されているが、この手法は、複雑で数多くのプロセスを含み、有機レジストの薬品によるダメージなどの問題を有している。また、最近開発されたレーザー加速めっきの技術は、めっきパターンの厚膜化などに難点がある。

本研究は、上記の方法とは異なる方法でアルミニウム上へ金属パターンを描く方法を提案したものである。すなわち、アルミニウムをアノード酸化して表面にアノード酸化皮膜を形成したのち、金属イオンを含む溶液中に浸漬してレーザーを照射すると、照射部のアノード酸化皮膜が除去され、その後無電解めっきを施すことにより局部的な金属析出が可能になる。本研究の特徴は、アルミニウムアノード酸化皮膜が“型”として作用するとともに、レーザー照射のさいに析出する金属微粒子が無電解めっきのさいに金属の析出“核”として作用することである。すなわち、この方法によりジンケート処理などの中間処理を施すことなくきわめて簡便なプロセスにより、アルミニウム上に任意の金属パターンを描くことができ、本研究の成果は新しい表面処理基盤技術として利用されることが期待される。本研究は六章からなっている。

第一章は序論であり、従来の金属パターンの形成法の概略を述べるとともに、本研究の着想および目的について述べている。

第二章においては、アノード酸化、レーザー照射および無電解めっきの連続プロセスにより Ni-P を局部的に析出させるためのめっき条件を検討している。まず、アルミニウム上に多孔質アノード酸化皮膜を形成したのち、熱水封孔処理を施し、これを $\text{Ni}^{2+} / \text{H}_2\text{PO}_2^-$ イオンを含む溶液中に浸漬して Nd-YAG パルスレーザー二次高調波を照射することにより、アノード酸化皮膜を破壊・除去した。その後、 $\text{Ni}^{2+} / \text{H}_2\text{PO}_2^-$ イオンを含む溶液中で、温度および溶液中の Pb^{2+} イオン濃度を種々変化させて無電解めっきを行い、その最適条件に

ついて検討して次のことを明らかにした。Ni-P の析出速度は、温度とともに増大するが、 Pb^{2+} イオン濃度の増大とともに減少する。 Pb^{2+} イオン濃度が低い場合には、レーザー照射部のみならず、レーザー照射部周辺のアノード酸化皮膜上に Ni-P が析出するが、高濃度になると、レーザー照射部の一部のみで析出するようになる。すなわち、Ni-P がレーザー照射部全体に均一に析出する条件としては、温度 85～95 °C、 Pb^{2+} 濃度 0.5～1.5 ppm が妥当であることを明らかにするとともに、 Pb^{2+} イオンは、Ni-P めっき層表面の凹凸を低減し、層中の P 濃度を若干減少させる作用を有することを見出した。

第三章においては、レーザー照射のさいの金属微粒子の析出挙動および無電解 Ni-P めっきのさいの析出金属微粒子の触媒作用について述べている。すなわち、 Ni^{2+} 、 $Ni^{2+} / H_2PO_2^-$ 、 Pd^{2+} および Cu^{2+} 溶液中にアノード酸化試料を保持し、レーザー照射のさいの試料の浸漬電位変化を観察するとともに、X 線光電子分光分析、EPMA、透過電子顕微鏡観察および質量分析を行って次のことを明らかにした。いずれの溶液中においても Ni、Ni-P、Pd および Cu 微粒子がそれぞれ析出し、それらの大きさは 3～5 nm である。レーザー照射のさいに析出した Ni、Ni-P および Pd は無電解 Ni-P めっきのさい触媒核として作用するが、Cu は触媒核としての作用を有しない。Ni、Ni-P および Pd のうち、Pd がもっとも強い触媒作用を示すが、レーザー照射部の周辺部分にも Ni-P の析出を引き起こす。また、Ni 粒子の触媒作用は弱く、レーザー照射部の一部のみで Ni-P の析出を引き起こす。すなわち、レーザー照射部全体に Ni-P を均一に析出させるためには、 $Ni^{2+} / H_2PO_2^-$ 溶液中でレーザー照射をすることが最も妥当であることを見出した。

第四章においては、アノード酸化、レーザー照射および無電解めっきの連続プロセスにより、レーザー照射部のみで Cu を析出させる方法について述べており、次のことを明らかにした。レーザー照射のさいに析出する金属微粒子は、無電解 Cu めっきのごく初期においてのみ触媒核として作用し、金属微粒子をさせなくても、ある誘導期間を経たの皮膜除去部に Cu の析出がおこる。無電解めっきの溶液に Pb^{2+} イオンあるいはチオ尿素を添加剤として加えると、析出 Cu 層は緻密となり、表面の凹凸が減少する。また、 $H_2PO_2^-$ イオンを還元剤として用いる無電解 Cu めっきにおける Ni^{2+} イオンの作用機構について実験データをもとに議論している。

第五章においては、二および三章で述べた Ni-P の局部無電解めっき法を各種のアルミニウム合金に適用するとともにレーザー照射のさいの温度の効果について検討し、次のことを明らかにした。高純度 Al、市販純 Al、Al-Mg、Al-Cu、Al-Si 合金いずれにおいても、局部 Ni-P めっきが可能であり、合金試料上のメッキ速度は、高純度 Al 上のそれに比べて大きい。後者の理由として、試料表面に露出した合金元素が、無電解めっきのさい触媒核として作用するためと推測した。また、レーザー照射のさいの溶液の温度を高くすると、析出金属微粒子の量は増大し、無電解メッキ速度を増加させることを見出した。

第六章は結論である。

以上、本論文においては、アノード酸化、レーザー照射および無電解めっきの連続プロセスにより、アルミニウムおよびその合金上に Ni-P および Cu を局部的に析出させる方法を開発し、この方法の工業的応用の可能性についても言及している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 瀬 尾 真 浩
副 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 大 塚 俊 明

学 位 論 文 題 名

Local Deposition of Ni-P and Cu on Aluminum by Anodizing, Laser Irradiation, and Electroless Plating

(アノード酸化／レーザー照射／無電解めっきによる
Al上へのNi - PとCuの局部析出に関する研究)

近年、エレクトロニクス製品、あるいは機械製品の軽少短薄化が進行し、それらに用いるプリント配線基板などのデバイスもその小型化が強く望まれている。これらデバイス製造における先端技術の中で、金属の局部めっきの手法が、要素技術の一つとして数多く用いられている。この目的のため最近では、光リソグラフィーおよび局部めっきの技術が利用されているが、この手法は、複雑で数多くのプロセスを含み、有機レジストの薬品によるダメージなどの問題を有している。また、最近開発されたレーザー加速めっきの技術は、めっきパターンの厚膜化などに難点がある。

本研究は、上記の方法とは異なる方法でアルミニウム上へ金属パターンを描く方法を提案したものである。すなわち、アルミニウムをアノード酸化して表面にアノード酸化皮膜を形成したのち、金属イオンを含む溶液中に浸漬してレーザーを照射すると、照射部のアノード酸化皮膜が除去され、その後無電解めっきを施すことにより局部的な金属析出が可能になる。すなわち、この方法によりジンケート処理などの中間処理を施すことなくきわめて簡便に、アルミニウム上に金属微細パターンを描くことができる。本研究は六章からなっている。

第一章は序論であり、従来の金属パターンの形成法の概略を述べるとともに、本研究の着想および目的について述べている。

第二章においては、アノード酸化、レーザー照射および無電解めっきの連続プロセスにより Ni-P を局部的に析出させるためのめっき条件を検討している。まず、アルミニウム上に多孔質アノード酸化皮膜を形成したのち、熱水封孔処理を施し、これを $\text{Ni}^{2+} / \text{H}_2\text{PO}_2^-$ イオンを含む溶液中に浸漬して Nd-YAG パルスレーザー二次高調波を照射することにより、アノード酸化皮膜を破壊・除去した。その後、 $\text{Ni}^{2+} / \text{H}_2\text{PO}_2^-$ イオンを含む溶液中で温度および溶液中の Pb^{2+} イオン濃度を種々変化させて無電解めっきを行い、次の三点を明

らかにしている。すなわち、1) Ni-P の析出速度は、温度とともに増大するが、 Pb^{2+} イオン濃度の増大とともに減少する。2) Pb^{2+} イオン濃度が低い場合には、レーザー照射部のみならず、レーザー照射部周辺のアノード酸化皮膜上に Ni-P が析出するが、高濃度になると、レーザー照射部の一部のみ析出ようになる。 Pb^{2+} イオンは、Ni-P めっき層表面の凹凸を低減し、層中の P 濃度を若干減少させる作用を有する。3) 無電解局部 Ni-P めっきの最適条件としては、温度 85～95 °C、 Pb^{2+} 濃度 0.5～1.5 ppm が妥当である。

第三章においては、 Ni^{2+} 、 $Ni^{2+} / H_2PO_2^-$ 、 Pd^{2+} および Cu^{2+} 溶液中にアノード酸化試料を保持してレーザー照射したさいのさいの試料の金属微粒子の析出挙動および析出金属粒子の無電解 Ni-P めっきのさいの触媒作用について調べ、次の三点を明らかにしている。すなわち、1) いずれの溶液中においても Ni、Ni-P、Pd あるいは Cu 微粒子がそれぞれ析出し、それらの大きさは 3～5 nm である。2) レーザー照射のさいに析出した Ni、Ni-P および Pd 粒子は無電解 Ni-P めっきのさい触媒核として作用するが、Cu は触媒核としての作用を有しない。3) Ni、Ni-P および Pd のうち、Pd がもっとも強い触媒作用を示すが、レーザー照射部の周辺部分にも Ni-P の析出を引き起こし、局部無電解めっきのもくてきには、 $Ni^{2+} / H_2PO_2^-$ 溶液中でレーザー照射をすることが最も妥当である。

第四章においては、アノード酸化、レーザー照射および無電解めっきの連続プロセスによる局部 Cu 析出について検討しており、次の点を明らかにしている。すなわち、1) レーザー照射のさいに析出する金属微粒子は、無電解 Cu めっきのごく初期においてのみ触媒核として作用する。2) 無電解めっきの溶液に Pb^{2+} イオンあるいはチオ尿素を添加剤として加えると、析出 Cu 層は緻密となり、表面の凹凸が減少する。

第五章においては、二および三章で述べた Ni-P の局部無電解めっき法を各種のアルミニウム合金に適用するとともにレーザー照射のさいの温度の効果について検討し、次のことを明らかにした。すなわち、1) 高純度 Al、市販純 Al、Al-Mg、Al-Cu、Al-Si 合金いずれにおいても、局部 Ni-P めっきが可能であり、合金試料上のメッキ速度は、高純度 Al 上のそれに比べて大きい。後者の理由として、試料表面に露出した合金元素が、無電解めっきのさい触媒核として作用するためである。2) レーザー照射のさいの溶液の温度を高くすると、析出金属微粒子の量は増大し、無電解メッキ速度が増加する。

第六章は結論である。

これを要するに、著者は、アノード酸化、レーザー照射および無電解めっきの連続プロセスにより、アルミニウムおよびその合金上に Ni-P あるいは Cu を局部的に析出させる新しい方法を開発したものであり、金属表面処理工学および微細デバイス工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。