

学位論文題名

Investigation on Anodic Alumina for Laser-assisted
Microfabrication, Selective Metallization,
and Synthesis of Aluminum Oxy-hydroxide Nanofiber

(アルミニウムアノード酸化皮膜上における
レーザー微細加工、局部メタリゼーション

およびアルミニウム水和酸化物ナノファイバー形成に関する研究)

学位論文内容の要旨

マイクロ・ナノテクノロジーと呼ばれる研究分野は、近年特に急成長を遂げ、活発に行われている学問分野である。我が国におけるナノテクノロジー関連製品に関する市場規模は、2010年で5兆5千億円、2015年には23兆円に達すると、予測されており、コンピューター、エレクトロニクス製品、太陽電池、医療機器など、これらの技術を利用した工業製品の発明が期待されている。表面マイクロ・ナノパターニングは、これらの中で極めて重要な基盤技術であり、フォトリソグラフィのほか、レーザー、電子線、トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡など各種直接描画手法に関する研究が数多く行われている。

アルミニウムの上に生成するアノード酸化皮膜は、ユニークな構造とともに、化学的に安定で、電気絶縁性を有するため、アノード酸化皮膜の細孔構造を利用したり、上記描画手法を利用した表面パターニングは、新しいマイクロ・ナノテクノロジーを切り開く緒端となると考えられる。

本研究は、レーザーマシニングによりアノード酸化皮膜の加工・パターニングをおこなうとともに、アノード酸化皮膜の細孔をテンプレートとしてアルミニウム水和酸化物ナノファイバーを作製し、新しいマイクロ・ナノテクノロジー技術を開発することを目的としている。

本論文は、7章からなり、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、マイクロ・ナノテクノロジー、表面パターニング技術およびアルミニウムアノード酸化皮膜膜を利用する技術の概要を述べるとともに、本研究の目的を記述している。

第二章においては、パルスNd-YAGレーザーの二次高調波(波長: 532 nm)をアノード酸化皮膜に照射して皮膜の一部のみを除去する方法について述べており、その概要は以下の通りである。すなわち、1) アリザリンレッドによる染色および沸騰蒸留水浸漬による封孔処理を行うことにより、レーザー光のエネルギーの大部分が、皮膜に吸収される。2) 染色・封孔処理したアノード酸化皮膜に覆われたアルミニウム試料に、パワーと走査速度を調整してレーザー光を照射すると、照射部の皮膜の上部が局部的に除去される。3) レーザー光照射による皮膜除去のモードは、二通りあり、パワーを弱くし、走査速度を速くすると、表面1~1.2 μmの厚さの皮膜が除去されるのに対し、高パワー・低走査速度の条件では、深さ10~25 μmの溝が生成する。4) 低パワー・高走査速度条件により、表面1~1.2 μmの厚さの皮膜が除去されるのは、封孔処理により生成する表面結晶性水和酸化物層と、アノード酸化により生成した内部層との密着性が比較的弱く、表面水和酸化物層のみが除去されるためである。

第三章においては、染色・封孔処理を施したアノード酸化皮膜のレーザー照射による局部除去挙動に対する素地金属の影響について調べており、素地金属より剥離したアノード酸化皮膜と素地金属がついている皮膜との皮膜除去挙動を比較した結果、次のことが明らかになった。すなわち、1) 低パワー・高走査速度条件でできる深さ1~1.2 μmの溝の生成挙動は、素地金属の有無に依存しない。しかし、2) 高パワー・低走査速度条件で生成する溝を形成するさい、素地金属が存在すると、溝に沿って生成する表面結晶性水和酸化物層の剥離幅が

大きいのに加えて素地金属のダメージが生起するのに対し、アノード酸化皮膜単独の場合には、その剥離幅が小さく、溝の深さ・幅が比較的均一となる。3) アノード酸化皮膜単独の場合に溝の加工精度が高いのは、素地金属から光の反射がなく、入射光と反射光の干渉がないためである。

第四章においては、電解研磨アルミニウム試料にレーザー光を照射し、レーザーアブレーションにより試料上に微細な溝およびチャンバーを形成したのち、アノード酸化を行い、アノード酸化皮膜を形成したさいの挙動について述べている。すなわち、1) レーザー光の照射により溝を形成するさい、高パワー・低走査速度で行うと、溝の周りの金属が変形し、溝に沿って両側が盛り上がる(高さ: 20 μm , 幅: 40 μm)。これは、レーザー光照射のさい、溝の内部のアルミニウムが溶融し、アブレーションにより溶液中に放出される金属微粒子の反作用により、溶融金属が、溝のふちに押し出されるためと推察される。2) レーザー照射ののち、アノード酸化皮膜を行うと、アノード酸化皮膜が試料上全体を均一に覆い、クラック、欠陥部は発生しない。3) レーザー照射、アノード酸化の連続工程ののち、アノード酸化皮膜を素地金属より剥離することにより、溝、チャンバーおよびマイクロドットアレイの形状を有するメンブレインを得ることができる。

第五章においては、アノード酸化皮膜上に金属を析出させる技術に関してのものであり、局部的に形成する手法および試料全体に形成する手法について述べている。アノード酸化皮膜上への金属の局部析出は、アノード酸化、染色、封孔処理、レーザー照射、無電解メッキの連続行程により可能となるが、そのメカニズムは以下のようなものである。アリザリンレッド染色溶液に微量の酢酸パラジウムを溶解させておくと、染色のさい皮膜表面および細孔内壁に酢酸 Pd が吸着する。その後、封孔処理により吸着酢酸 Pd は、表面結晶性水和酸化物層により隠されるが、レーザー光照射により水和酸化物層の除去により、局部的に露出することになる。レーザー光照射を、還元剤として次亜リン酸ソーダーを含む $Ni-P$ 無電解メッキ溶液中で行えば、露出した酢酸 Pd は、還元されて Pd 金属となり、これが、次の無電解めっき行程において析出核として作用する。全体均一金属層析出法は、アノード酸化皮膜化成試料および熱水処理による水和酸化皮膜化成試料を酢酸 Pd 溶液に浸漬し、引き上げ・乾燥の後、次亜リン酸ソーダー溶液中に浸漬すると、 Pd 金属微粒子が試料表面上に生成し、これが、次の無電解めっき行程において析出核として作用する。

第六章においては、アノード酸化皮膜ののちに行われる封孔処理により生成する水和酸化物を酸化皮膜および素地金属の優先溶解により取り出し、水和酸化物ナノファイバーを得る方法について述べている。ナノファイバーの直径は、アノード酸化のさいの電流密度および、アノード酸化後の化学溶解時間を変化させることにより、変化させることができる。

第七章は、総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 松 浦 清 隆
副 査 准教授 坂 入 正 敏

学 位 論 文 題 名

Investigation on Anodic Alumina for Laser-assisted Microfabrication, Selective Metallization, and Synthesis of Aluminum Oxy-hydroxide Nanofiber

(アルミニウムアノード酸化皮膜上における
レーザー微細加工、局部メタリゼーション

およびアルミニウム水和酸化物ナノファイバー形成に関する研究)

マイクロ・ナノテクノロジーと呼ばれる研究分野は、近年特に急成長を遂げ、コンピューター、エレクトロニクス製品、太陽電池、医療機器など、これらの技術を利用した工業製品の発明が期待されている。表面マイクロ・ナノパターニングは、これらの中で極めて重要な基盤技術であり、フォトリソグラフィーのほか、各種直接描画手法に関する研究が数多く行われている。

本研究は、レーザーマシニングによりアノード酸化皮膜の加工・パターニングをおこなうとともに、アノード酸化皮膜の細孔をテンプレートとしてアルミニウム水和酸化物ナノファイバーを作製し、新しいマイクロ・ナノテクノロジー技術を開発することを目的としている。

本論文は、7章からなり、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、マイクロ・ナノテクノロジー、表面パターニング技術およびアルミニウムアノード酸化皮膜を利用する技術の概要を述べるとともに、本研究の目的を記述している。

第二章においては、パルス Nd-YAG レーザーをアノード酸化皮膜に照射して皮膜の上部のみを局部的に除去する方法について調べ、以下のことを明らかにした。すなわち、1) アリザリンレッドによる染色および沸騰水浸漬による封孔処理により、レーザー光のエネルギーの大部分が、皮膜に吸収されるようになり、パワーと走査速度を調整することにより照射部の皮膜の上部が局部的に除去される。2) レーザー光照射による皮膜除去のモードは、二通りあり、低パワー・高走査速度の条件では、表面 1~1.2 μm の厚さの皮膜が除去されるのに対し、高パワー・低走査速度では、深さ 10~25 μm の溝が生成する。3) 低パワー・高走査速度条件における皮膜の除去は、封孔処理により生成する表面結晶性水和酸化物層が比較的容易に除去されるためである。

第三章においては、レーザー照射による皮膜除去挙動に対する素地金属の有無の影響について調べており、次のことを明らかにした。すなわち、1) 低パワー・高走査速度でできる深さ 1~1.2 μ

m の溝の生成挙動は、素地金属の有無に依存しない。2) 高パワー・低走査速度条件で深い溝を形成するさい、素地金属が存在すると、溝に沿って生成する表面結晶性水和酸化層の剥離幅が大きいのに加えて素地金属のダメージが生起する。3) アノード酸化皮膜単独の場合には、その剥離幅が小さく、溝の深さ・幅が比較的均一となる。これは、素地金属から光の反射がなく、入射光と反射光の干渉がないためである。

第四章においては、電解研磨アルミニウム試料にレーザー光を照射して試料上に微細な溝およびチャンバーを形成したのち、アノード酸化皮膜を形成したさいの挙動について調べた結果、次のことを明らかにした。すなわち、1) レーザー光の照射により溝を形成するさい、高パワー・低走査速度で行うと、溝の周りの金属が変形し、溝に沿って両側が盛り上がる。これは、レーザー光照射のさい、溝の内部のアルミニウムが溶融し、アブレーションにより溶液中に放出される金属微粒子の反作用による。2) レーザー照射ののち、アノード酸化皮膜を行うと、アノード酸化皮膜が試料上全体を均一に覆い、クラック、欠陥部は発生しない。

第五章は、アノード酸化皮膜上に金属を析出させることを試み、以下のことを明らかにしている。1) アノード酸化皮膜化成試料を微量の酢酸パラジウムを含むアリザリンレッド S 溶液中で染色し、封孔処理を行った後、低パワー・高走査速度でレーザー照射し、その後無電解ニッケルめっきを行うことにより、レーザー照射部のアノード酸化皮膜上に Ni を析出させることができる。2) アノード酸化皮膜化成試料を酢酸 Pd 溶液、次亜リン酸ソーダー溶液および無電解ニッケルめっき溶液中に順次浸漬することにより、Ni 層を試料全面に均一に析出させることができる。

第六章においては、アノード酸化皮膜ののちに行われる封孔処理により生成する水和酸化物を酸化皮膜および素地金属の優先溶解により取り出し、水和酸化物ナノファイバーを得る方法について述べている。ナノファイバーの直径は、アノード酸化のさいの電流密度およびアノード酸化後の化学溶解時間を変化させることにより、変化させることができる。

第七章は、本論文の総括である。

これを要するに、本論文は、レーザー照射/無電解めっきを組み合わせることにより、アルミニウムアノード酸化皮膜の微細パターンニングを行うとともに、アノード酸化皮膜の細孔中に水和酸化物ナノファイバーを形成・分離したもので、表面処理工学およびマイクロ・ナノテクノロジーの発展に貢献するところ大である。よって、著者は、博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。