研究論文

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**

*北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

**北海道立工業試験場 (〒060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 11 丁目)

Fabrication of Micro-Printed Circuit Board by Aluminum Anodizing and Laser Irradiation —Influence of Thickness of Oxide Film on Formation of Pattern—

Tatsuya KIKUCHI*, Masatoshi SAKAIRI*, Hideaki TAKAHASHI*,
Yoshihiko ABE** and Naoki KATAYAMA**

*Graduate School of Engineering, Hokkaido University (N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

**Hokkaido Industrial Research Inst. (N 19 W 11, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0819)

An aluminum specimen covered with porous type oxide films with 3 to 54 μm thickness was irradiated by a pulsed Nd-YAG laser through a convex lens with 20 mm focal length in a solution to examine the mode of oxide film removal by laser irradiation. A prototype printed circuit board was fabricated using laser irradiation and Au electroplating. Thin oxide films were removed instantaneously after laser irradiation onset by the laser ablation mechanism. Thick oxide films were destructed initially from the upper part of the oxide films by the thermal shock mechanism, and then by the laser ablation mechanism. Further laser irradiation after the film removal caused the formation of many cracks in the oxide film surrounding the irradiated area. By scanning a laser beam over a specimen covered with oxide films with 9 μm thickness, the oxide film was removed uniformly with a 30 μm line width. Fine pattern coils of 30 μm wide Au lines were fabricated on the insulating board by consecutive processes of aluminum anodizing, laser irradiation, Au electroplating, resin attaching, and removal of aluminum substrate and oxide film.

Key Words: Aluminum, Anodizing, Laser Irradiation, Electroplating, Printed Circuit Board

1. 緒 言

近年、マイクロマシンの作製や電子デバイスの超微細化を実現するための局部めっき技術に関する研究・開発が活発に行われている。現在の微細金属構造体作製技術は、フォトリソグラフィを用いた微細パターン形成が主流である^{1),2)}。この技術は、フォトレジストを紫外光や X 線などを用いて露光し、レジストパターンを形成したのち、金属を電析させることにより、微細な金属構造体を得る方法である^{3)~7)}。特に、直進性や透過性に優れている X 線を用いてリソグラフィを行う LIGA (Lithographie, Galvanoformung und Abformung) プロセスは、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。この LIGA 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 (MEMS: Micro-Electro-Mechanical Systems) の開発が注目されている。

上述のようなフォトリソグラフィを用いる方法は、マスクを用いてパターンを転写することから、一般に「マスクプロセス」と呼ばれており⁸⁾、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、曲面を有する材料上にパターンを施すことが困難であるといった問題点を有する。

このような観点から、フォトリソグラフィを用いず、加工点を制御することにより微細金属パターンを形成する「マスクレスプロセス」の研究が行われている。金やパラジウムなどの有機物を基板に塗布したのち、レーザー照射を用いて有機物を局部的に熱分解し、金属パターンを形成する方法^{9),10)}や、レーザー加速めっきによる局部金属パターニング¹¹⁾、微小電極による局部電気めっきを利用した三次元金属構造体形成法^{12),13)}、SPM を用いたナノスケールの局部金属析出法^{14)~16)}などが報告されている。また、レーザーを用いたマスクレスプロセスは、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^{17)~21)}。

著者らは、微細金属構造体を作製する方法として、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を提案している^{22)~26)}。この方法は、以下のプロセスによる。すなわち、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 Cu^{2+} , Ni^{2+} などの各種金属イオンを含む水溶液中に浸漬し、

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、皮膜除去部のみに電気めっきや無電解めっきを用いて金属を析出させることにより、微細な金属構造体パターンニングを行う方法である。この方法は、絶縁性に優れたアノード酸化皮膜を試料表面に化成したのち、レーザーを用いてテンプレートパターンを形成することに特徴を有し、フォトリソグラフィと比較して簡単なプロセスで絶縁層を形成することが可能である。これまでの研究において、短焦点距離凸レンズ、ダブルレットレンズ、ビームエキスパンダーなどを使用し、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の比較的薄い酸化皮膜のレーザー照射による破壊挙動を詳細に調査することにより、ライン幅 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さ 500 nm の金属析出微細パターンを形成することに成功している。また、この金属パターン電析試料を有機樹脂板上に転写することにより、微細な模擬プリント配線板を作製できることを見出ししている^{27)~29)}。この模擬配線板において、金属配線に大きな電流を流すには、めっき層の厚膜化が不可欠であり、上述の方法によりこれを実現するためには、厚いアノード酸化皮膜をテンプレートとして用いる必要がある。著者らは、これまでの予備的研究において、アルミニウム試料に $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の比較的厚いアノード酸化皮膜を化成したのち、レーザービームを照射することにより、ライン幅約 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、深さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ の連続的な皮膜除去ラインが形成できることを見出ししている³⁰⁾。しかし、上述の光学系の改良により、スポットサイズを小さくしたレーザービームを照射したさい、このような比較的厚い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。

本研究においては、 $3\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 厚さ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 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、ライン幅 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の金属電析層を有する模擬プリント配線板試作を試みた。

2. 実験方法

2.1 試料の前処理

純度 $99.99\text{ wt}\%$ 、厚さ $400\text{ }\mu\text{m}$ 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、エタノール中で超音波洗浄を行ったのち、 $13.6\text{ kmolm}^{-3}\text{-CH}_3\text{COOH}/2.56\text{ kmolm}^{-3}\text{-HClO}_4$ 混合溶液中(283 K)で 28 V の定電圧を印加し、電解研磨を行った。その後、試料を $0.2\text{ kmolm}^{-3}\text{-CrO}_3/0.54\text{ kmolm}^{-3}\text{-H}_3\text{PO}_4$ 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 アノード酸化

研磨試料を $0.16\text{ kmolm}^{-3}\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中(293 K)に浸漬して 100 Am^{-2} の定電流アノード酸化を $10\sim 180\text{ min}$ 行い、厚さ $3\sim 54\text{ }\mu\text{m}$ 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 $0.029\text{ kmolm}^{-3}\text{-アリザリンレッド S}$ 溶液中(323 K)に 5 min 浸漬して酸化皮膜を着色したのち、沸騰 2 回蒸留水に 15 min 浸漬して封孔処理を施した。

2.3 レーザースポット照射による皮膜破壊挙動の追跡

図 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、波長 532 nm 、パルス幅 8 ns 、ビーム直径 9 mm 、ビーム広がり角 $<0.5\text{ mrad}$ の特性を持っている。レーザービームのエネルギーを、ビームスプリッター ($90:10$, 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、 $P=0.2\sim 5.0\text{ mW}$ 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 (30 A-P , Ophir Optonics Co.) を用いることにより測定した。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 ($\Sigma-64$, 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 $f=20\text{ mm}$ の平凸レンズ (SLQ-15-20 P, シグマ光機) を用いた。

レーザー照射に用いた水溶液は、 $0.5\text{ kmolm}^{-3}\text{-H}_3\text{BO}_3/0.05\text{ kmolm}^{-3}\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合溶液 (以下、ボレート溶液とよぶ。pH=7.4, 293 K) である。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-

Fig. 1 Schematic model of laser irradiation setup.

6300 F, 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かく拌した。

2. 4 微細模擬配線板の作製

アノード酸化皮膜化成試料を金めっき溶液中 (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、 $P=0.2\sim0.6\text{ mW}$ 、レーザー走査速度 $v=1.5\sim12.0\mu\text{ms}^{-1}$ 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。ライン照射における試料の移動は、三次元 XYZ ステージをステップモーターを用いて駆動させることにより行った。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 kmolm^{-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 kmolm^{-3} 溶液に変えた。図 2 に上述の方法によって模擬配線板を作製する手順を模式的に示した。

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

3. 実験結果

3. 1 スポット照射における酸化皮膜の除去挙動

図 3 は、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 $50\mu\text{m}$ の円形状にはく離している (図 3-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 3-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、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増大する。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

Fig. 3 FE-SEM images of the specimen surface irradiated with the laser for a) $t_i=0.1\text{ s}$, 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 $P=5.0\text{ mW}$ in a neutral borate solution. Porous type oxide films with $9\mu\text{m}$ thickness were formed in the specimens by anodizing in $0.16\text{ M-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution for 30 min.

Fig. 4 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 $0.16\text{ M-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution for 180 min.

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は、 $\delta = 54\mu\text{m}$ の酸化皮膜化成試料に、図3と同じ条件でレーザービームをスポット照射したさいの試料表面SEM写真を示している。 $t_i = 0.1$ 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はく離しているのが観察される。 $t_i = 0.5$ 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。 $t_i = 5.0$ 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3および図4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、クラックの発生をともなう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

Fig. 5 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 .

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5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 $P = 0.6$ 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 $-0.4 \sim -0.8$ 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 $E_r = -1.5$ 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6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、皮膜除去のメカニズムが $\delta = 18\mu\text{m}$ を境にして異なることを示唆している。上述のレー

[†] ポーラス型アノード酸化皮膜は、多くの欠陥部を含み、それらの一部は、封孔処理後も残存する。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、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 が上昇するわけである。

^{††} 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する。

Fig. 6 Relationship between induction time, t_{in} , for the rest potential drop and thickness of the porous type oxide film, δ .

Fig. 7 FE-SEM images of a) the surface and b) the cross-section of specimens irradiated with laser beam in Au electroplating solution.

Porous oxide films with $9 \mu\text{m}$ thickness were formed by anodizing in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution at 293 K.

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。

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7は、厚さ $9 \mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜化成試料を焦点位置に保持したのち、Auめっき溶液中において、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

Fig. 8 Changes 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.

The condition of film formation as in Fig. 7.

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。 $P = 0.2 \text{ mW}$ 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 程度の疑似ペーマイト層³¹⁾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。 $P = 0.4 \text{ mW}$ 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 $30 \mu\text{m}$ 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 $14 \mu\text{m}$ 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はく離していることがわかる。厚さ $18 \mu\text{m}$ 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8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

Fig. 9 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.

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。 $P = 0.20$ 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 9 は, $\delta = 9$ μm 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 45 min および 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, 酸化皮膜が極めて良好な絶縁性を有していることがわかった。

図 10 は, 図 9 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

Fig. 10 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.

Fig. 11 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.

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 9 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 11 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, 図 2 に示した手順を用いること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 μm , 厚さ 8 μm を有する微細 Au めっき層が 30 μm 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 7 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

Fig. 12 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.

密着性は、極めて優れていた。

4. 考 察

4. 1 レーザースポット照射による酸化皮膜除去のメカニズム

図3～6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12)。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。皮膜の厚さが $18\mu\text{m}$ より薄い場合(図12-a)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。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)³²⁾。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を破壊・除去すると考えられる。すなわち、図3および図5に示したように、皮膜の局所的な破壊・除去

Fig. 13 Schematic model of crack formation in the anodic oxide film during laser irradiation.

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_r が急激に低下することになる。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12-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。したがって、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、急激な体積膨張をともなう熱衝撃波を発生する(サーマルショック)。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5における E_r の低下が観察されまでの誘導期間(t_{in})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_{in} 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. 2 レーザー照射によるクラック発生メカニズム

図3および図4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13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。この結果、酸化皮膜は円形状にはく離・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。したがって、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ながら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7に示したように、ライン照射の場合には、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 μm にわたって酸化皮膜上部のはく離が観察される。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、素地金属の押し上げ効果が持続せず、次々に生成するクラック同士が結合して皮膜のはく離を形成すると考えられる。

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 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れ、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。

謝 辞

本研究は、軽金属奨学会および平成12年度文部科学省科学研究費補助金(特別研究員奨励費)からの研究費により行われたものである。また、エヌ・イー ケムキャット(株)の松澤繁光氏にAuめっき溶液を御提供して頂いた。ここに深い感謝の意を表する次第である。

(Received August 5, 2002 ; Accepted November 12, 2002)

文 献

- 1) L. T. Romankiv ; *Electrochim. Acta*, **42**, 2985 (1997)
- 2) D. Landolt ; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, S 9 (2002)
- 3) V. D. Samper, A. J. Sangster, U. Wallrabe, R. L. Reuben, and J. K. Grund ; *J. Microelectromech. Syst.*, **7**, 423 (1998)
- 4) 高田博史, 平田嘉裕, 奥山 浩, 沼澤稔之 ; 電気学会論文誌 C, **116**, 1134 (1999)
- 5) S. D. Leith and D. T. Schwartz ; *J. Microelectromech. Syst.*, **8**, 384 (1999)
- 6) 川畑達央 ; 表面技術, **50**, 956 (1999)
- 7) H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrmi, J. Brugger, P. Vettiger, and P. Renaud ; *Sensors and Actuators A*, **64**, 33 (1998)
- 8) 牧野英司 ; 表面技術, **50**, 950 (1999)
- 9) M. E. Gross, A. Appelbaum, and P. K. Gallagher ; *J. Appl. Phys.*, **61**, 1628 (1987)
- 10) E. Makino and T. Shibata ; *J. Microelectromech. Syst.*, **8**, 177 (1998)
- 11) 牧野英司, 高木 修, 柴田隆行 ; 表面技術, **51**, 199 (2000)
- 12) J. D. Madden and I. W. Hunter ; *J. Microelectromech. Syst.*, **5**, 24 (1996)
- 13) E. M. El-Giar, R. A. Said, G. E. Bridges, and D. J. Thomson ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 586 (2000)
- 14) Z. Kato, M. Sakairi, and H. Takahashi ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C 790 (2001)
- 15) W. Schindler, D. Hofmanm, and J. Kirsner ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C 124 (2001)
- 16) D. M. Kolb, R. Ullmann, and J. C. Ziegler ; *Electrochim. Acta*, **43**, 2751 (1998)
- 17) 大家利彦, 矢野哲夫, 米田理史, 勝村宗英 ; までりあ, **36**, 781 (1997)
- 18) W. Pfleging, A. Ludwig, K. Seemann, R. Preu, H. Mackel and S. W. Glunz ; *Applied Surface Science*, **154-155**, 633 (2000)
- 19) V. Kripesh, W. Gust, S. K. Bhatnagar, and H. Osterwinter ; *Materials Letters.*, **44**, 347 (2000)
- 20) 池野順一 ; 精密工学会誌, **68**, 193 (2002)
- 21) 池田正幸 ; 精密工学会誌, **65**, 1539 (1999)
- 22) S. Z. Chu, M. Sakairi, H. Takahashi, and Z. X. Qui ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 537 (1999)
- 23) S. Z. Chu, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Shimamura, and Y. Abe ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2181 (2000)
- 24) 高橋英明, 温井勝敏, 若林潤 ; までりあ, **34**, 1276 (1995)
- 25) 坂入正敏, 若林 潤, 高橋英明, 阿部芳彦, 片山直樹 ; 表面技術, **49**, 1220 (1998)
- 26) 坂入正敏, 若林潤, 高橋英明, 阿部芳彦, 片山直樹 ; 表面技術, **49**, 1227 (1998)
- 27) T. Kikuchi, S. Z. Chu, S. Jonishi, M. Sakairi, and H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **47**, 225 (2001)
- 28) 高橋英明, 坂入正敏, 菊地竜也 ; 表面科学, **22**, 370 (2001)
- 29) 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 (1999)
- 30) M. Sakairi, Z. Kato, and H. Takahashi ; *J. Electrochem. Soc.*, Submitted (2002)
- 31) 甲田 満, 高橋英明, 永山政一 ; 表面技術, **33**, 242 (1982)
- 32) A. Cortona and W. Kautek ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5283 (2001)