レーザー照射および局部 Ni めっきによる アルミニウム表面のパターニング

I. レーザー照射によるアノード酸化皮膜の破壊挙動

坂入正敏*, 若林 潤**, 高橋英明*, 阿部芳彦***, 片山直樹***

Patterning of Aluminum Surface with Laser Irradiation and Nickel Electrodeposition

I. Removal of Anodic Oxide Films by Laser Irradiation

Masatoshi SAKAIRI*, Jun WAKABAYASHI**, Hideaki TAKAHASHI*,
Yoshihiko ABE*** and Naoki KATAYAMA***

Fabrication of fine pattern on an aluminum surface with pulsed YAG laser irradiation and subsequent nickel plating has been reported in two consecutive papers. The first paper studies anodic oxide film removal from aluminum by laser irradiation.

Aluminum specimens covered with porous anodic oxide films were irradiated with one YAG laser pulse in air and in Ni^{2+} ion solutions to examine the effect of laser power, P , defocusing distance, Δx , and irradiation atmosphere on the size of film removed area.

Anodic oxide films were thoroughly removed by laser irradiation at $P > 2 \text{ mW}$ in both air and a solution, when the specimen was placed near the focal plane of the laser beam. The size of film removed area increased with increasing P and showed a minimum on the focal plane ($\Delta x = 0$), indicating 40-300 μm diameter, larger in solution than in air.

Oxide film removal by laser irradiation is discussed, focusing on laser ablation of the metal substrate.

Key Words: Aluminum, Anodic Oxide Film, Laser Nickel Plating, Patterning

1. 緒 言

各種レーザー発振装置の開発・普及に伴い、最近、材料の表面処理・改質や局部現象の解明にレーザーが広く用いられるようになってきた。電極界面現象の研究にレーザーを用いた例として、Poonら¹⁾やJaworskiら²⁾のグラッシーカーボン電極についての研究がある。Oltraら^{3), 4)}は、特別に工夫した電極を用いてレーザーにより酸化皮膜を局部的に破壊し、その後の定電位における電流変化や自然浸漬状態での電位変化を測定している。また、板垣ら⁵⁾やOltraら⁶⁾はレーザーによる皮膜除去とチャンネルフロー電極とを組み合わせることにより、金属の再不動態化過程について報告している。前田ら⁷⁾はアノード分極条件下においてレーザーを照射すること

により、局部的にエッチングができることを利用し、ステンレス鋼やチタン上に模様を描くことを試みている。

めっきにレーザーを適用した例として、レーザー加速めっきが挙げられる。Gutfeldら⁸⁾は、W, Mo, Ni 薄膜を蒸着したガラス板を Cu^{2+} などを含む溶液中でカソード分極し、これにレーザーを照射すると、照射部のみに極めて高速で電析が起こることを報告している。Puipeら⁹⁾によれば、このように電析速度が極めて高くなるのは、レーザー光が表面で吸収され、その結果発生した熱によりレーザー照射部の温度が局部的に上昇するためである。そのため、熱伝導の良い試料にめっきする場合には、めっきスポットが大きくなる傾向がある^{10), 11)}。牧野ら¹²⁾はArレーザーによりAuのレーザー加速めっきについて詳細に調べており、また佐藤ら¹³⁾はめっき溶液にTlClを少量添加することにより前処理なしでレーザー照射部にPdめっき層を得られることを報告している。矢部ら¹⁴⁾、Dupuisら¹⁵⁾およびShaffevら^{16), 17)}はレーザー照射を局部無電解めっきに適用した結果を報告している。

アルミニウム上への直接電気めっきは、表面に存在する酸化皮膜のため困難であり、そのため、中間処理としてジンケート処理を行うのが通常である。高橋ら¹⁸⁾は、アルミニウム上への直接電気めっきをする観点から、

* 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)

Graduate School of Eng., Hokkaido Univ. (N13W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

** 北海道大学 工学部 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Fac. of Eng., Hokkaido Univ. (N13W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

*** 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)

Hokkaido Industrial Research Inst. (N19W11, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0819)

Fig. 1 Schematic model of localized Cu plating on aluminum by laser irradiation and the subsequent cathodic polarization.

従来の方法と異なった、レーザーを用いた局部めっき技術の開発を試みている(図1)。すなわち、アノード酸化皮膜に覆われたアルミニウムを銅めっき溶液中に浸漬し、光学窓を通してレーザー照射を行うと、皮膜が局部的に破壊・除去されるとともに、 Cu^{2+} イオンと素地金属との反応により Cu 金属の微小粒子が析出する。この試料を直ちにカソード分極すると、レーザー照射部のみに銅めっき層が生成する。この方法の特徴は、1) ジンケート処理のような前処理を行わずに、2) アルミニウム上の任意の場所に局部的な Cu めっきが可能であることである。

本研究は、二つの報文からなっており、第1報においては、ポーラス型アノード酸化皮膜に覆われたアルミニウムにレーザーを照射したさいのアノード酸化皮膜のはく離挙動を報告するとともに、その機構について検討を加えた。第二報においては、アノード酸化皮膜のはく離部に局部的にニッケルめっき層の形成を試みるとともに微細パターン作製の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料、前処理および溶液の調製

試料: アルミニウム板(純度99.99wt%, 厚さ400 μm)から20×20mm(柄付き)に切り出し、純水およびエタノール中で超音波洗浄後、 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HClO}_4$ 混合溶液中で電解研磨した。その後、試料を353Kの0.2 kmolm^{-3} - CrO_3 /0.54 kmolm^{-3} - H_3PO_3 混合溶液中に600s浸漬し、電解研磨により生じた皮膜を溶解、除去した。

アノード酸化: 研磨試料を10wt%- H_2SO_4 溶液(293K)

中に浸漬して15Vの定電位アノード酸化を1800s行い、多孔質アノード酸化皮膜を形成した。その後、試料を沸騰蒸留水中に900s浸漬して封孔処理を施した。

溶液の調製: レーザー照射に用いた溶液は、(続報で用いる) Ni めっき溶液であり、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および H_3BO_3 を用いて H_3BO_3 濃度 $C_B = 0.40\text{kmolm}^{-3}$ 、 Ni^{2+} イオン濃度 $C_{\text{Ni}} = 0.125 \sim 0.625\text{kmolm}^{-3}$ になるように調製した(以後、Ni-溶液とよぶ)。Ni-溶液のpHは C_{Ni} によらず約3.4であった。なお、Ni-溶液は、すべて特級試薬を二回蒸留水に溶解して調製し、レーザー照射実験には $C_{\text{Ni}} = 0.625\text{kmolm}^{-3}$ の溶液を、溶液の吸光度の測定には、 C_{Ni} の異なる溶液を用いた。

2.2 レーザーの照射

図2は、レーザー照射装置の模式図を示している。用いたレーザーは、パルスNd-YAGレーザー(Spectra-Physics Co., GCR-130-10)で、周波数: $\nu = 10\text{Hz}$ 、波長: $\lambda = 532\text{nm}$ (二次高調波)、パルス幅: $\tau_p = 8\text{ns}$ 、ビーム直径: $D = 6\text{mm}$ 、空間プロファイル: $>70\%$ Gaussian フィットおよびビーム広がり角: $\theta < 0.5\text{mrad}$ の特性をもつ。レーザービームの直径は、集光レンズとレーザー発振機との中間に挿入した機械的な絞り(図2参照)を用いて調整し、 $D = 1.5$ および 6.0mm の二種類を用いた。また、焦点距離6cmの単凸レンズ(直径30mm)によりレーザービームを試料上に焦点を結ばせ、また試料の位置を移動してレーザービームのデフォーカシング(焦点はずし)を行った。なお、試料の位置の移動は、溶液セルを支持している三次元XYZステージをコンピュータでx軸方向に移動させながら行った。

溶液を入れないセルあるいはNi-溶液を満たしたセル中に、アノード酸化皮膜化成試料を保持したのちレーザーパワー($P = 1\text{--}200\text{mW}$)、ビーム径($D = 6.0$ または 1.5mm) および焦点はずし距離($\Delta x = -2 \sim +2\text{mm}$)を種々変化させてレーザービームを1パルスだけ石英窓を通して照射し、レーザーにより破壊・除去された皮膜の形状を走査型電子顕微鏡により観察した。なお、レーザー光のエネルギーは、パワーメーター(30A・P, Ophir Optonics Co.)により測定した。

2.3 溶液による光の吸収特性の測定

各ニッケル濃度におけるNi-溶液の吸光度(A)を1.0cmの吸光セルを用い、吸光度計により $\lambda = 400 \sim 650\text{nm}$ の範囲で測定した。また、 $\lambda = 532\text{nm}$ における吸光度と C_{Ni} との関係を調べ、Ni-溶液のモル吸光係数を求めた。

溶液中で除去された酸化皮膜は、溶解せずに微小片として浮遊し、レーザービームを散乱してその強度を低下させると考えられる。そこで、 $C_{\text{Ni}} = 0.625\text{kmolm}^{-3}$ のNi-溶液(約80mL)の中でレーザーによりアノード

Fig. 2 Schematic model of laser irradiation setup.

Fig. 3 Relationship between the absorbance of Ni electroplating solutions, A , and the wave length, λ , at different Ni concentration.

酸化皮膜を種々の面積除去した後、十分にかく拌して $\lambda = 532\text{nm}$ における吸光度 (A) を吸光度計により測定した。

3. 結果

3. 1 めっき溶液によるレーザー光の吸収と散乱

図3に、 $C_{\text{Ni}} = 0.156, 0.312$ および 0.625mol/dm^3 のNi-溶液の吸光度と波長の関係を示す。いずれの溶液においても吸光度は約500nmで最小値を示す。532nmにおいても比較的吸光度が小さく、本研究で用いたレーザー光 ($\lambda = 532\text{nm}$) は、Ni-溶液にあまり吸収されず、試料に照射できることがわかる。 $\lambda = 532\text{nm}$ における吸光度は溶液中の Ni^{2+} イオン濃度に比例して増加し、モ

ル吸光係数は約 $0.109 (\text{m}^3\text{kmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$ であった。本研究において用いた電解セルにおいては、石英窓と試料との距離が約1cmであり、 $C_{\text{Ni}} = 0.625\text{mol/dm}^3$ 溶液の場合には、照射されたレーザー光の7%が溶液に吸収されると見積られる。

アノード酸化皮膜に覆われた試料にNi-溶液中でレーザー照射を行うと、照射のさい照射部付近の溶液が一瞬濁るのが観察された。これは、レーザー照射により破壊・除去されたアノード酸化皮膜が、きわめて小さな薄片となって溶液中に移行するためであると考えられる。そこで、アノード酸化皮膜の除去面積と溶液の吸光度との関係を調べた結果を図4に示す。除去面積の増大とともに溶液の吸光度が徐々に増大することがわかる。これは、溶液中に移行した酸化物薄片により光が散乱するためであるが、除去面積が 50mm^2 に達するごとに溶液を交換することにより、試料に到達するレーザーエネルギーの減衰を小さくできると考えられる。

3. 2 皮膜除去面積に及ぼすスポット照射条件の影響

図5に、a) 空気中およびb) $C_{\text{Ni}} = 0.625\text{kmolm}^{-3}$ のNi-溶液中において、アノード酸化試料にレーザー光を1パルス、 $P = 15\text{mW}$ 、 $D = 1.5\text{mm}$ 、 $\Delta x = 0$ の条件で照射したさいの皮膜除去部表面のSEM写真を示す。いずれの場合にも皮膜の除去された部分はほぼ円形であり、その周りの酸化皮膜に放射状にクラックが発生しているのが観察される。また、皮膜が破壊・除去された部分の素地金属を高倍率で観察すると、素地金属の溶解した形跡が観察された。除去された円形部分の直径を除去部直径 d とすると、 d の値は、空気中で照射した場合は $50\mu\text{m}$ 、Ni-溶液中においては $80\mu\text{m}$ であり、空気中でレーザー照射を行った方が、皮膜除去面積が小さいこと

Fig. 4 Change in the absorbance, A , at $\lambda = 532\text{nm}$ with area of film removal, S , in 0.625kmolm^{-3} -Ni electroplating solution. The solution volume is 4.5mL . Anodizing was carried out in $10\text{wt}\%$ - H_2SO_4 solution for 30min at 293K and 15V , and then sealing in boiling distilled water for 900s .

がわかる。

図6は、試料の表面の位置をレーザービームの焦点位置から移動させたさいの移動距離 (Δx) により、除去部直径 d がどのように変化するかを示したものである。a) は $D = 6.0\text{mm}$, $P = 150\text{mW}$ とした場合であり、b) は、 $D = 1.5\text{mm}$, $P = 15\text{mW}^*$ とした場合の結果である。いずれの場合においても、 $\Delta x = 0$ において d の値は最小となる。すなわち、試料を焦点位置に保持したさいに除去部直径は最小となり、試料を前方および後方のいずれかの方向に移動させ、デフォーカシング操作を行うことにより除去部の直径は増大することがわかる。いずれの条件においても、Ni-溶液中でレーザー照射を行った場合の除去直径は、空気中で行った場合に比べて若干大きな値を示し、例えば a) の場合には、それぞれ 130 および $90\mu\text{m}$ を示す。また、集光前に絞りを挿入し、 D 値を小さくすることにより、 d は小さくなり、 Δx に対する依存性も小さくなることが明らかである。すなわち、b) の場合の d の最小値は、約 $50\mu\text{m}$ を示す。

図7は、大気およびNi-溶液中においてレーザーを照射したさいの除去部直径 (d) に対するレーザーパワー (P) の影響を示している。a) は、 $D = 6\text{mm}$, $\Delta x = -2.0\text{mm}$ の条件で得られたものであり、b) は、 $D = 1.5\text{mm}$, $\Delta x = 0\text{mm}$ の条件で得られたものである。

* 1 絞りを挿入して $D = 1.5\text{mm}$ とすると、 $D = 6.0\text{mm}$ の場合に比べてレンズへの投影面積は $1/16$ となるが、レーザービームのエネルギーの空間分布がガウス分布であるので、ビームエネルギーは $1/10$ となる。

Fig. 5 SEM images of film removed area obtained for specimens with laser irradiation with the laser power, $P = 15\text{mW}$, the beam diameter, $D = 1.5\text{mm}$, the displacement of specimen, $\Delta x = 0\text{mm}$, with respect to the focal plane of focused laser beam a) in air and b) in Ni-plating solution. Anodizing and sealing conditions are as in Fig. 4.

$D = 6\text{mm}$ の場合には、大気およびNi-溶液のいずれにおいても、 d は $P > 25\text{mW}$ において P の増大とともに急激に増大するが、 100mW をこえるとその値はほぼ一定になる。 $D = 1.5\text{mm}$ の場合には、 $P > 2\text{mW}$ において皮膜の破壊・除去が観察され、 P の増大とともに d は徐々に増大するが、Ni-溶液の方がその傾向は顕著である。図7より、絞りをを用いて $D = 1.5\text{mm}$ とし、 2mW の小さなレーザーパワーを用いれば、照射雰囲気によらず、約 $40\mu\text{m}$ ϕ の小さな面積の皮膜除去が可能であることがわかる。

Fig. 6 Δx dependence of the diameter of film-removed area, d , produced by laser irradiation with a) $D = 6.0\text{mm}$ and $P = 150\text{mW}$, and b) $D = 1.5\text{mm}$ and $P = 15\text{mW}$. Anodizing and sealing conditions are as in Fig. 4.

Fig. 7 Effect of laser power, P , on the diameter of film-removed area, d , produced by laser irradiation with a) $D = 6\text{mm}$ and $\Delta x = -2.0\text{mm}$, and b) $D = 1.5\text{mm}$ and $\Delta x = 0\text{mm}$. Anodizing and sealing conditions are as in Fig. 4.

4. 考 察

4. 1 レーザー照射による皮膜の破壊・除去機構

前述のように、レーザー照射によりアルミニウムアノード酸化皮膜は、破壊・除去されるが、どのようなメカニズムによって皮膜の破壊・除去が起こるのであろうか。以下にその機構について述べる。図5に示したように、皮膜除去部の素地金属の表面には、溶融したような痕跡が見られ、レーザー照射により、その部分は相当高い温度まで熱せられたことが推察される。金属に高いエネルギー密度の光が照射されると、その部分が急速に熱せられ、プラズマが発生して原子やイオンなどが瞬間的に放出される、レーザーアブレーション (laser ablation) と呼ばれる現象が起こることが知られている。本実験条

件下において、レーザーアブレーションが可能であるかどうかを以下に検討する。アルミニウムのアノード酸化皮膜は、無色透明であるので、レーザー光を吸収しないと考えられる。また、レーザーが照射された部分と、照射により破壊・除去された円形部分とが一致すると仮定すると、1パルスの照射により素地金属表面で瞬間的に吸収されたレーザー光のエネルギー密度 (P_{ad}) は、次式により表わされる。

$$P_{ad} = 4(1-\alpha)(1-\gamma) \cdot P_p / [\pi \cdot d^2 \cdot \tau_p] \cdots \cdots (1)$$

ここで、 α は、レーザー照射のさいの溶液による吸収率、 γ は、アルミニウム素地金属のレーザー光に対する反射率、また、 P_p は、レーザー光の1パルス当たりのエネルギーである。 $D = 1.5\text{mm}$ 、 $P = 2\text{mW}$ のとき $d =$

40 μm であるため (図7参照), $\alpha=0.07$ (図3参照), $\gamma=0.8^{(9)}$, $P_p=0.2\text{mJ/パルス}$ ($=2\text{mW}/10\text{Hz}$), $\tau_p=8\text{ns}$ を(1)式に代入すると $P_{ad}=3.7\times10^{12}\text{Wm}^{-2}$ が得られる。

レーザーアブレーションを起こすために必要な最小のエネルギー (P_{ab})は, 次式で表わされる²⁰⁾。

$$P_{ab}=2L\rho k^{0.5}\tau_p^{-0.5}\cdots\cdots\cdots(2)$$

ここで, L , ρ , k はそれぞれ金属の蒸発潜熱, 密度および熱拡散定数である。アルミニウムの場合には, $L=10.8\times10^6\text{Jkg}^{-1}$, $\rho=2700\text{kgm}^{-3}$, $k=1.0\times10^{-4}\text{JmK}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり, $\tau_p=8\text{ns}$ を(2)式に代入すると, $P_{ab}=6.5\times10^{12}\text{Wm}^{-2}$ となる。本実験においては, P_{ad} が P_{ab} に比べて若干小さいが, レーザービームのエネルギー密度がガウス分布を示すことを考慮すれば, レーザービーム中心部では, レーザーアブレーションが起こっている可能性が高い。

アブレーションが起こると瞬間的な金属の蒸発により素地金属/皮膜界面に大きな圧力が発生すると考えられる。素地金属/皮膜界面に発生する圧力 p は次式で表わされる²¹⁾。

$$p=P_{ad}^2/\{\rho[L+C(T_v-T_o)]^2\}\cdots\cdots\cdots(3)$$

ここで T_v , T_o , C はそれぞれアルミニウムの沸点, 初期温度および熱容量である。(3)式に $P_{ad}=4.0\times10^{12}\text{Wm}^{-2}$, $\rho=2700\text{kgm}^{-3}$, $L=10.8\times10^6\text{Jkg}^{-1}$, $C=11750\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $T_v=2790\text{K}$, $T_o=298\text{K}$ を代入すると, $p=3.7\times10^6\text{Pa}$ が得られる。Hoshinoら²²⁾は, アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜の破壊圧力を $2\times10^5\text{Pa}$ と報告しており, 本研究における皮膜の破壊・除去は, レーザーアブレーションによって発生した高い圧力によるものと推察される。

レーザーアブレーションによって生成したガス状 Al は, 溶液により急激に冷却され, 固体微粒子として破壊・除去された酸化物皮膜細片とともに溶液中に移行すると考えられる。

4. 2 レーザー照射面積と P , Δx および D との関連性

図6および7より, スポット照射によりアノード酸化皮膜が除去される部分は, ほぼ円形とみなすことができる。その平均直径 (d) は, 照射雰囲気 (大気中あるいは Ni 溶液中), レーザーパワー (P), 焦点位置からのずれ (Δx) およびビーム直径 (D) との間に次の関係が得られた。

- i) d はいずれの照射条件においても, 大気中で照射した方が, Ni 溶液中で行う場合に比べて小さい。
- ii) d はいずれの照射条件においても, D が大きいほど大きい。
- iii) d は, $\Delta x=0$ のとき, もっとも小さく, プラス, マイナス側いずれの方に Δx が増加しても増加する。

d の Δx 依存性は, D が大きいほど大きい。

- iv) d は, P の増大とともに増大するが, ある程度増大すると飽和する傾向がある。

レーザー光を焦点距離が f の凸レンズを用いて集光させた場合, 焦点位置における最小レーザービーム径 ($2r_{\min}$) は, 次式で表わされる^{23), 24)}。

$$2r_{\min}=f\theta\cdots\cdots\cdots(4)$$

ここで, θ は, レーザービームの広がり角である。 $f=60\text{mm}$ および $\theta=0.5\times10^{-3}$ を代入すると, $2r_{\min}=30\mu\text{m}$ と計算できる。 $D=1.5\text{mm}$ のビームを大気中で照射した場合, $\Delta x=0$ において, $d=50\mu\text{m}$ であり (図6参照), この値は, (4)式により計算される最小レーザービーム径より若干大きい。レンズの収差および試料表面の歪みなどを考慮すれば, 試料を焦点位置においた場合, 試料に照射されるビーム径は, もう少し大きいはずであり, レーザー照射により除去される部分の大きさと, 実際に試料表面に照射されるレーザービームの大きさは, この場合ほぼ等しいと考えられる。

レンズで集光したレーザービームを光学窓を通して Ni 溶液中に入射させるとレーザービームが屈折し, 大気中に比べて焦点距離 f が長くなる。つまり, (4)式において, f の大きなレンズを用いたことに相当し, 最小ビーム径が増大することになる。これが, i) の原因と考えられる。

D が大きいと, レンズによる球面収差が無視できず, 最小レーザービーム径は大きくなる。これが, ii) の主な原因と考えられる。さらに, $D=6\text{mm}$ の場合には, $D=1.5\text{mm}$ の場合に比べてレーザーパワーが約10倍大きく, 素地金属における熱の伝搬による d の増大の影響も無視できないと考えられる。一般に, D が大きいとレンズの焦点深度が浅くなり, Δx がプラス, マイナスのいずれに変化しても, ビーム径は容易に大きくなる。これが, iii) の原因と考えられる。iv) のレーザーパワー依存性は, レーザー照射部よりの熱の伝搬面積が距離の2乗に比例して増大するためと考えられる。

上述のように, レーザ照射による微細加工を目的にする場合, レーザー照射を大気中で行った方が小さな d が得られるが, レーザー照射中および保持時間中にレーザー照射部に酸化皮膜が生成し, その後の Ni めっきを抑制する (続報にて詳述する)。また, 本研究においては, 測定していないが, Ni 電析層と素地金属との密着性も, 大気中で照射した場合には, 自然酸化皮膜の生成のためあまり良くないと予想される。逆に溶液中で照射した場合には, Ni^{2+} イオンと素地金属との酸化還元反応 ($3\text{Ni}^{2+}+2\text{Al}=3\text{Ni}+2\text{Al}^{3+}$) によって, 試料表面に析出する Ni 微粒子が核となり, その後の Ni めっき速度を促進するとともに, めっき層と素地金属との密着性を向上させることが期待できる。

絞りを用いてレンズに入射する光束を細くすると、皮膜除去面積も小さくなるに加え、 d の Δx 依存性も小さくなるので、微細なパターンを精度良く製作するためには、 D を小さくすることは必須である。しかし、あまり小さくしすぎると、レーザーパワーが極端に小さくなるだけでなく、回折作用により最小ビーム径も逆に大きくなる。絞りの使用にさいは注意が必要と思われる。

5. 結 論

レーザー照射とNi電気めっきを組合わせた新しい微細パターン作製法を開発するための照射条件について検討を行った結果、次の結論を得た。

- (1) アノード酸化皮膜は、あるしきい値を越えるパワーで試料にレーザーを照射することにより除去される。皮膜の破壊・除去は、レーザーアブレーションによって発生したアノード酸化皮膜／素地金属界面における高い圧力による。
- (2) レーザー光を絞ってから集光して照射することにより、皮膜除去面積を小さくすることができるとともに、デフォーカシングによる皮膜除去面積の変化を小さくすることができる。

謝 辞

本研究は、(財)軽金属奨学会、(財)北海道科学・産業技術振興財団および平成9年度文部省科学研究費重点領域研究(2)A-02(課題番号:09237205)からの研究費により行われたものである。ここに感謝の意を表する。

(Received June 10, 1998 ; Accepted September 7, 1998)

文 献

- 1) M. Poon and R. L. McCreedy ; *Anal. Chem.*, **58**, 2745 (1986)
- 2) C. Layer, I. A. Effects, R. K. Jaworski and R. L. McCreedy ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1360 (1993)

- 3) R. Oltra, G. M. Indrianjafy and M. Keddad ; *Materials Science Forum*, **44 & 45**, 259 (1989)
- 4) R. Oltra, G. M. Indrianjafy and R. Roberge ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 343 (1993)
- 5) 板垣昌幸, R. Oltra ; *電気化学*, **63**, 66 (1996)
- 6) R. Oltra, G. M. Indrianjafy, M. Keddad and H. Takenouchi ; *Corros. Sci.*, **35**, 927 (1993)
- 7) 前田重義 ; *レーザー研究*, **18**, 289 (1990)
- 8) R. J. von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher and S. E. Blum ; *Appl. Phys. Lett.*, **128**, 2539 (1983)
- 9) J. Cl. Puippe, R. E. Acosta and R. J. von Gutfeld ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2539 (1981)
- 10) H. K. Kuiken, F. E. P. Mikkers and P. E. Wiernga ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 554 (1983)
- 11) M. Cm Hsiano and C. C. Wan ; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2273 (1991)
- 12) 牧野英司, 矢崎 健, 石井 遊, 柴田隆行, 池田正幸, 天日克也 ; *表面技術*, **43**, 689 (1992)
- 13) 佐藤祐一, 瀬 正和, 吉田昌弘, 西山 卓, 小早川絃一, 天日克也 ; *表面技術*, **46**, 375 (1995)
- 14) 矢部 明 ; *日本金属学会会報*, **32**, 696 (1993)
- 15) O. Dupuis, J. Ph. Soumillion and H. Sendrowicz ; *Appl. Surface Sci.*, **62**, 269 (1992)
- 16) S. M. Pimenov, G. A. Shaffev, A. A. Smolin, V. I. Konov, V. A. Laptev and E. N. Loubnin ; *Diamond Films and Technology*, **3**, 241 (1994)
- 17) G. A. Shaffev, S. M. Pimenov and E. N. Loubnin ; *Appl. Surface Sci.*, **86**, 392 (1995)
- 18) 高橋英明, 温井勝敏, 若林 潤 ; *まてりあ*, **34**, 1276 (1995)
- 19) J. F. Ready ; "Industrial Application of Lasers", Academic Press, New York (1978)
- 20) C. B. Scruby and L. E. Drain ; "LASER ULTRASONICS-TECHNIQUES AND APPLICATIONS-", Adam Hilger, New York (1990)
- 21) C. B. Scruby, R. J. Dewhurst, D. A. Hutchines and S. B. Palmer ; *J. Apply. Phys.*, **53**, 6210 (1980)
- 22) S. Hoshino, K. Suzuki and K. Nakane ; *Trans IMF*, **75**, 134 (1997)
- 23) 飯島徹穂, 城 和彦, 大竹祐吉 ; "レーザー技術活用マニュアル" 工業調査会 (1994)
- 24) 大竹祐吉 ; "レーザーの使い方と留意点" オプトニクス社 (1993)