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*

*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)

Micro-Technology on Aluminum Surface with Anodizing, Laser Irradiation, and Electrochemical Technique

Tatsuya KIKUCHI*, Masatoshi SAKAIRI* and Hideaki TAKAHASHI*

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

Key Words : Aluminum, Anodizing, Laser Irradiation, Microfabrication

20 世紀の後半, 特にこの十数年の間に, シリコンテクノロジーに代表される微細加工技術は目覚ましい発展を遂げてきた。近年, 新聞やテレビにおいても, 「マイクロマシニング」「ナノテクノロジー」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, これらの微細構造作製法が支えていくと言われている。最近ドイツのガルミッシュ・パーテンキルヘンで開かれた第 3 回 International Symposium on Electrochemical Micro Technology においても表面マイクロテクノロジーに関する講演発表が多数あった。現在の微細加工の主流は, 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による微小構造体作製を組み合わせたマスクプロセスであるが, 近接場光, 走査トンネル顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡を用いる方法が用いられるようになるという。

著者らの研究室では, これまで, アルミニウムアノード酸化皮膜の構造解析や成長挙動を検討してきたが, 最近ではアノード酸化皮膜の特異な構造および性質を利用し, アルミニウム表面へ新しい機能性を発現させることを目標に研究を行っている。それらの研究の一環として, レーザー照射と電気化学とを組み合わせたアルミニウムの局部微細加工技術(マスクレスプロセス)を開発し, 各種微小機械・電子デバイスへの応用の可能性を探っている。

図 1 は, レーザー照射/電気化学を用いた微細加工法の基本工程の模式図を示している。まず, アルミニウム試料にバリエー型あるいはポラス型酸化皮膜を化成したのち, これを各種水溶液中に浸漬し, パルス YAG レーザー(第二次高調波)を照射する。このさい, 平凸レンズを用いて集光したレーザービームは, 非常に高いエネルギー密度を有し, 照射部の素地金属を融解・昇華させ, いわゆるレーザーアブレーションを引き起こす。レーザーアブレーションにより生ずる高圧プラズマが酸化皮膜を局部的に破壊・除去し, アルミニウム素地金属を水溶液中に露出させる。焦点距離の短いレンズを用いるほど, 焦点位置におけるスポットサイズが小さくなり, 酸化皮膜をより微細に破壊することが可能になるが, レンズと試料との間の距離を制御することが難しくなると同時に, レーザーパワーや照射時間など実験条件のより詳細な

検討が必要となる。XYZ ステージを用いて試料を任意に移動させながらレーザー照射を行うことにより, 微細なパターンニングを行うことができる。

数十 μm を越す厚い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すると, レーザー照射部周辺のアノード酸化皮膜に多数のクラックが発生する。これは局部めっきおよび局部無電解めっきが目的の際には, 望ましくない。このような場合には, アノード酸化皮膜をアリザリンレッド-S などにより染色すると効果がある。すなわち, 染色により, アノード酸化皮膜がレーザービームを吸収するため, 皮膜の熱衝撃破壊が誘起され, 素地金属のレーザーアブレーションが防止される。

図 1 (a) および (b) に示したように, レーザー照射ののち, 電気めっきあるいは無電解めっきすることにより, 局部的に金属を

図 1 レーザー照射/各種電気化学的手法を用いた微細加工プロセス

- (a) 電気めっき/絶縁板接着による模擬配線板の作製
- (b) 無電解めっきによる金属パターンの形成
- (c) 泳動電着による局部有機膜析出
- (d) 電解エッチングによるマイクロポアの形成
- (e) 再アノード酸化/化学溶解によるマイクロ溝の形成

図2 図1のプロセス(a)により得られたNiファインパターンコイルの表面SEM写真

析出させることができる^{2),3)}。通常のバリアー型皮膜やポーラス型皮膜内部には、欠陥部が数多く存在するので、電気めっきあるいは無電解めっきの際、レーザーが照射されていない皮膜上にも金属が析出する。そこで、ポーラス型皮膜を化成したのち、沸騰蒸留水中に15分間浸漬すると、水和酸化物の形成反応によって欠陥が補修され、極めて絶縁性の良い酸化皮膜を得ることができる⁴⁾。この試料を用いてレーザー照射/電気めっき・無電解めっきを行うことにより、アルミニウム上への局部金属めっきがより確かなものとなる。

著者らは、上述のパターニング技術をプリント配線基板などの電子デバイスへ応用することを考えている⁵⁾。レーザー照射と金属めっきによりアルミニウム表面上に形成したパターンを、エポキシ樹脂やポリイミドフィルムなどに貼り付けたのち、素地のアルミニウムを溶解・除去すると、絶縁板上に金属配線を転写することができる。図2は、上述の方法を用いてエポキシ樹脂上に形成したNiファインパターンコイルのSEM写真であり、ライン幅15μm、ギャップ25μmを有するコイルパターンが得られていることがわかる。

図1(c)に示したように、アノード酸化およびレーザー照射ののち、レーザー照射部に電着塗装を行うと、局部的に有機膜をコーティングすることができる⁶⁾。著者らの研究室では、アクリル樹脂をコーティングしてパターンを形成することに成功しており、将来印刷、電子部品への応用を目指している。

アルミニウムは、比較的柔らかく、機械的方法によりその表面に微細な加工を施すことは困難である。図1(d)および(e)に示したように、レーザー照射ののち、エッチングや再アノード酸化/酸化皮膜溶解によってアルミニウム素地金属上に微細な孔や溝を形成することができる。レーザー照射/エッチングの場合には、レーザー照射試料を、NaCl溶液中で電解エッチングすることにより、レーザー照射部のみのアルミニウム素地金属を選択的に溶解することができる。また、レーザー照射/再アノード酸化/酸化皮膜溶解の場合には、バリアー型酸化皮膜化成試料にレーザー照射によりパターンを施したのち、しゅう酸などの酸性水溶液中で再びアノード酸化すると、レーザー照射部のみにポー

図3 空気中および水溶液中でレーザー照射を行った試料の表面SEM写真

ラス型酸化皮膜を成長させることができる。その後、試料をクロム酸/リン酸混液に浸漬することにより酸化皮膜のみが溶解し、アルミニウム表面上に微細な溝が形成される。

レーザー照射を用いてアルミニウムに孔を形成することも可能である。従来の気相レーザー加工においては、レーザー照射部周辺に金属粒子が付着し、汚染の原因となっていた。図3は、アルミニウム試料を空気中および水溶液中に保持し、レーザーパワー10mW、照射時間240sの条件でレーザービームをスポット照射した際の試料表面のSEM写真を示している。空気中でレーザー照射を行った場合には、レーザー照射部周辺に微粒子が析出・堆積しているのが観察される。これはレーザー照射により蒸発したアルミニウムが空気中の酸素と反応して酸化アルミニウム微粒子となり、それが付着したものと考えられる。一方、水溶液中でレーザー照射を行った場合には、レーザー照射部周辺に微粒子は観察されず、素地金属に均一な孔が形成されていることがわかる。これは、素地金属から離脱した金属・酸化物微粒子が対流により溶液沖合いへ運ばれるためである。

本稿においては、著者らの研究室で開発した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微細加工について簡単に述べてきた。今後は、レーザースポットサイズの縮小によるパターンの微細化や金属めっき層の均一電着条件などをさらに探索するとともに、管の内壁・外壁あるいは球面などのアルミニウム曲面のパターニングおよび3次元微細構造体形成を試みていきたいと考えている。

(2000-9-28 受理)

文 献

- 1) 高橋英明, 坂入正敏, 大平佳孝, 加藤善大; 日本材料学会腐食防食部門委員会研究集会資料, 47, 34 (1998)
- 2) 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), 49, 1227 (1998)
- 3) S. Z. Chu, M. Sakairi, H. Takahashi, and Z. X. Qui; *J. Electrochem. Soc.*, 146, 537 (1999)
- 4) 高橋英明, 温井勝敏, 若林 潤; まてりあ, 34, 1276 (1995)
- 5) 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)
- 6) 高橋英明, 坂入正敏, 菊地竜也, 上西早苗; 日本材料学会腐食防食部門委員会研究集会資料, 50, 10 (2000)