

硫酸銅水溶液中短パルスレーザー照射による局所的 Cu 析出

東京農工大学 ○藪内伶旺, 小玉侑平, 宮地悟代, ◎夏恒

要旨

レーザーめっきにおいて、高精度化及び微細化のため、素材表面への熱影響を抑制できる短パルスレーザーを用いた微細な局部めっきが期待されている。そこで本研究では、硫酸銅水溶液中短パルスレーザー照射による局所的な銅の析出を目的とし、パルス幅及び基板表面形状による影響について検討し、電解援用による銅析出の促進を試みた。その結果、電解を援用することでフェムト秒レーザーによる局所的銅めっきに成功した。

1. 緒言

近年、素材表面に新たな機能を付与する表面処理方法としてめっき法が工業的に注目されている。めっき被膜により、機械的強度や電気的特性、化学的特性などの表面機能を向上できる。しかし、従来の電解めっきは電極配置によりめっきの付きまわりが変化することや電解液に接している部分全体で反応が起こるため、微細な局部めっきが困難であることなど問題がある。また、無電解めっきは、めっきの析出速度が遅いことや機械的特性に優れた被膜を得るためには添加剤が必要であること、局所的なめっきが困難であるという課題がある¹⁾。そこで、めっき液中に浸した材料表面にレーザーを集光照射することにより、局部的かつ高速に金属を析出させる手法であるレーザーめっき法について研究が行われている²⁾。この手法は、高速で選択的に金属を析出させることが可能であるため、微小回路を有する電子部品の作製や回路修正などへの応用が期待されている³⁾。特に、短いパルス幅のレーザーによる局所的めっきは、素材表面への熱影響を抑制できることから、電子デバイスの分野を中心に低損傷・微細加工技術としてその応用が期待されている⁴⁾。

そこで本研究では、硫酸銅水溶液中短パルスレーザー照射による局所的な銅の析出を目的とする。フェムト秒とピコ秒のパルス幅のレーザーを用いて硫酸銅水溶液中で照射実験を行い、銅の析出に対するパルス幅および基板表面形状による影響を検討し、また、銅の析出を促進するため、電解援用フェムト秒レーザー法を提案し、局所的な銅の析出を試みた。

2. パルス幅変化による銅粒子析出への影響

2.1 実験方法

本実験で使用した実験装置の概略図を図1に示す。フェムト秒レーザー照射には波長 800 nm、パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 10 Hz の Ti:sapphire レーザ発振器を使用した。また、ピコ秒レーザー照射には波長 1064 nm、パルス幅 20 ps、繰り返し周波数 50 Hz の Nd:YAG レーザ発振器を使用した。発振器より放出された直線偏光のレーザーの光量を偏光板で調整し、焦点距離 100 mm の集光レンズを用いて、硫酸銅水溶液中に浸漬した母材表面に集光照射した。なお、レーザーは走査せず定点照射した。表1に実験条件を示す。5 wt%の硫酸銅水溶液中で照射回数とエネルギー密度を変化させて照射実験を行い、銅析出に対するパルス幅の影響に関して検証した。

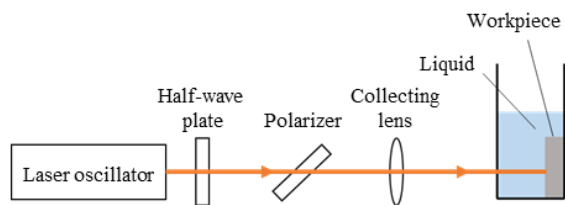


Fig. 1 Schematic of experimental setup

Table 1 Experimental conditions with different pulse durations

Wavelength	800 nm	1064 nm
Pulse duration	100 fs	20 ps
Repetition rate	10 Hz	50 Hz
Number of pulses p	10–1000	
Fluence f	0.05–1.01 J/cm ²	
Workpiece	SUS304	
Liquid	5 wt% CuSO ₄ solution	

2.2 実験結果

図2,3にフェムト秒レーザー及びピコ秒レーザーによる照射面の走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)像とエネルギー分散型 X 線分析装置(Energy-dispersive X-ray spectroscopy: EDX)による銅のマッピング像をそれぞれ示す。パルス幅がフェムト秒の場合、照射面に銅粒子があまり確認されないが、ピコ秒の場合、照射面全体で銅粒子が確認できる。これは、パルス幅の拡大に伴い、試料に対する熱的影響が大きくなり、試料表面で温度が上昇したことで、銅粒子の析出が促進されたことが考えられる。

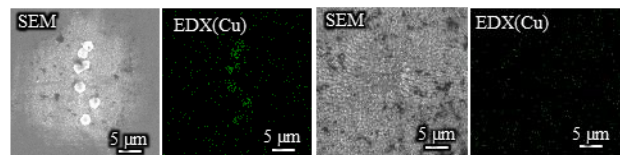


Fig. 2 SEM and EDX images of irradiated surfaces with fs laser

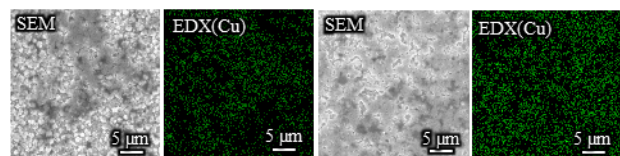


Fig. 3 SEM and EDX images of irradiated surfaces with ps laser

また、ピコ秒レーザー照射において、エネルギー密度及び照射回数の増加に伴い、析出される銅粒子が増加することが確認された。これは、エネルギー密度及び照射回数の増加に伴い、試料表面に蓄積される熱が増加し、温度上昇が促進され、硫酸銅水溶液中の銅イオンが還元されやすくなったことが考えられる。

3. レーザーめっきに対する母材表面形状の影響

3.1 実験方法

めっきの密着力を向上させる手法として、母材表面に凹凸を付与し、アンカー効果を利用する方法がある⁵⁾。また、パルス幅がフェムト秒からピコ秒のレーザーを材料表面に照射することでナノ周期構造を創成できることが知られている。そこで、空气中レーザー照射により母材表面にナノ周期構造を創成し、創成した構造に対して硫酸銅水溶液中でレーザー照射を行い、母材表面形状が銅粒子析出に及ぼす影響について検討した。実験装置は前章で示したフェムト秒レーザー装置を使用した。まず、図4に示すナノ周期構造を創成し、その後、創成した構造に対して硫酸銅水溶液中でエネルギー密度 0.05–1.01 J/cm²、照射回数 5–500 回でレーザー照射を行った。

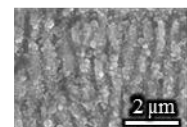


Fig. 4 SEM images of nanostructures

3.2 実験結果

図5にナノ周期構造上に硫酸銅水溶液中でレーザー照射を行った照射痕の中心部の SEM 像を示す。また、図6にエネルギー密度 0.21 J/cm²、照射回数 5 回の照射痕中心部の EDX による銅のマッピング像を示す。図2と比較すると、平面に対する照射よりもナノ周期構造に対して照射した方が、より多くの銅粒子を析出できることが確認できる。また、エネルギー密度及び照射回数の増加に伴い、中心部で粒子の析出量が減少し、図7に示すように照射痕周辺部に粒子が析出していることが確認できる。この原因として、照射回数の増加とともに中心部に付着していた粒子の溶解・蒸発・飛散が促進されることが考えられ⁶⁾。ま

た、エネルギー密度の増加に伴い、アブレーションが大きくなり、ナノ周期構造が消失することで付着性が低下すること、及び粒子が飛散しやすくなることが考えられる。また、照射回数及びエネルギー密度の増加に伴い、溶液温度の上昇が促進され、気泡が発生し、レーザー照射が阻害されることも原因の一つとして考えられる²⁾。以上より、母材表面での凹凸であるナノ周期構造により、構造が破壊されない低エネルギー密度及び低照射回数の条件で、電界強度の増加⁷⁾及び粒子の密着性向上により、銅の析出が増加することが分かった。

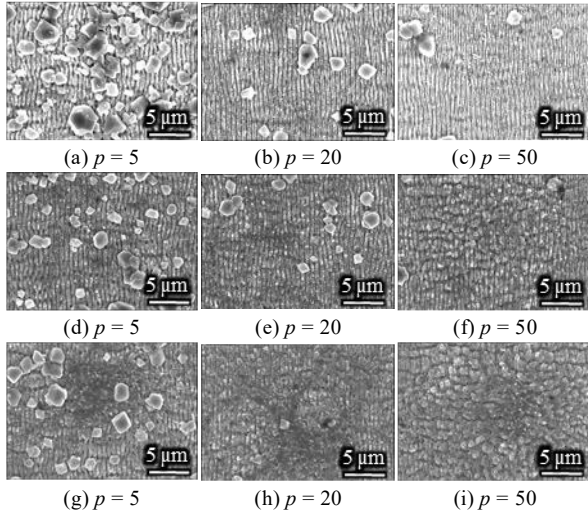


Fig. 5 SEM images of irradiated surfaces on periodic surface at (a)–(c) $f = 0.21 \text{ J/cm}^2$, (d)–(f) $f = 0.30 \text{ J/cm}^2$, (g)–(i) $f = 0.49 \text{ J/cm}^2$

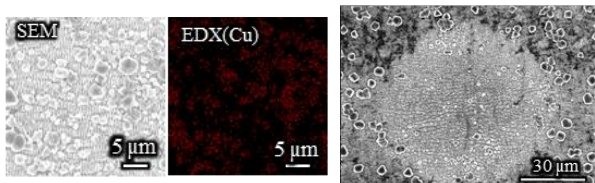


Fig. 6 EDX image of irradiated area at $f = 0.21 \text{ J/cm}^2$, $p = 5$ Fig. 7 SEM image of irradiated area at $f = 0.21 \text{ J/cm}^2$, $p = 50$

4. 電解援用レーザーめっき

4.1 実験方法

電解を援用することで、レーザー照射による金属粒子の析出が促進されると考え、電解援用フェムト秒レーザー照射を提案した。そこで、電解のみではめっきが起こらない低い電流を流しながらレーザー照射を行い、局所的な銅の析出を試みた。実験装置の概略図を図8に示す。試料を陰極に、導電性ガラスを陽極に接続して、0.015 Aの電流を流しながらレーザー照射を行った。5 wt%の硫酸銅水溶液を使用し、エネルギー密度を0.21–1.01 J/cm²、照射回数を10–500回とした。また、より多くの粒子を析出するため、前章で示したナノ周期構造に対して照射実験を行った。

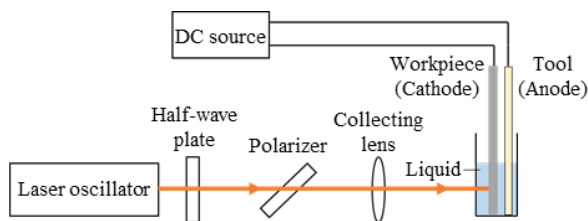


Fig. 8 Schematic of experimental setup with laser and ECM

4.2 実験結果

図9に電解援用レーザー照射による照射痕のSEM像を示す。また、図10にEDXによる照射痕中心部の銅のマッピング像を示す。図9(c)及び図10(a)より、レーザー照射部全体に銅が析出していることが確認できる。これは、電解を援用して電流を流すことによりレーザー照射部で母材表面の電界強度がより高くなり、電子のイオン化が促進され、レーザー照射部で銅の析出が促進されたことが考えられる。また、エネルギー密度の増加とともに

に中心部に析出される銅粒子が減少し、レーザー照射痕の周辺部でのみ析出が確認できる。この原因として、本研究で使用したレーザーはガウシアンビームであり、エネルギー密度の増加に伴い、エネルギー密度の高い中心部で粒子が多く飛散し、エネルギー密度の低い端部でのみ析出されたことが考えられる。

以上より、電解援用により金属析出が促進されることがわかり、電解援用フェムト秒レーザー照射により局所的Cu析出が可能であることがわかった。

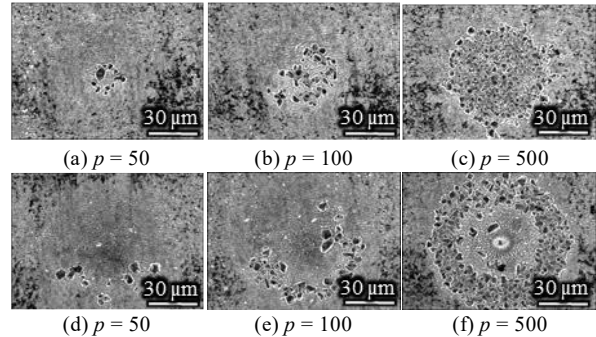


Fig. 9 SEM images of irradiated surfaces with electroplating at (a)–(c) $f = 0.21 \text{ J/cm}^2$ and (d)–(f) $f = 0.49 \text{ J/cm}^2$

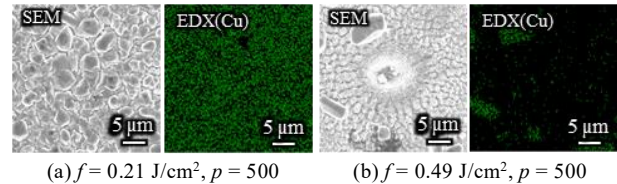


Fig. 10 SEM and EDX images of central area of irradiated surfaces with electroplating

5. 結言

局所的金属めっきを実現するため、熱影響の少ない短パルスレーザーを用いて硫酸銅水溶液中でレーザー照射を行い、パルス幅や母材表面形状が銅析出に及ぼす影響について検討した。さらに、電解を援用した短パルスレーザー照射を試みた。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) パルス幅を短くすると母材に対する熱的影響が減少し、母材表面での温度上昇が抑制されて銅粒子の析出が減少する。
- 2) ナノ周期構造を付与することにより、銅粒子の密着性が向上し、銅粒子の析出量が増加する。
- 3) 電解を援用することにより、レーザー照射部で電界強度が高くなり、電子のイオン化が促進され、フェムト秒レーザーによる局所的な銅の析出が可能である。

謝辞

本研究は科学研究費基金若手研究課題番号20K14620の支援の下に実施された。

参考文献

- 1) 森河務：防錆・防食のためのめっきの基礎知識，<http://triosaka.jp/c/content/files/archives/Corr.pdf>.
- 2) 坂田隆博，本間英夫：電解併用無電解銅めっき表面技術，Vol. 40, No. 3, pp. 488–489, 1989.
- 3) 永峰聡，小早川絢一，佐藤祐一：レーザー照射による金の無電解めっき，回路実装学会誌，Vol. 12, No. 7, pp. 497–502, 1997.
- 4) 伊藤慶子，井上正巳，森安雅治：波長の異なる短パルスレーザーによる高分子材料のアブレーション特性，高分子論文集，Vol. 48, No. 11, pp. 725–735, 1991.
- 5) 別所毅：自動車におけるプラスチックめっきの動向，表面技術，Vol. 59, No. 5, p. 305, 2008.
- 6) 大村悦二，福本一郎，宮本勇：レーザーアブレーションにおける蒸発粒子の飛散，精密工学会誌，Vol. 67, No. 11, pp. 1884–1890, 2001.
- 7) S. Kodama, H. Yamaguchi, K. Shimada, M. Mizutani, T. Kuriyagawa: Control of short-pulsed laser induced periodic surface structures with machining-picosecond laser nanotexturing with magnetic abrasive finishing-, Precision Engineering, Vol. 60, pp. 428–436, 2019.