

# レーザー照射と電気化学による次世代 AI 配線板形成法の開発

北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門

准教授 菊地竜也

(平成 21 年度一般研究開発助成 AF-2009202)

キーワード：アルミニウム、アノード酸化、レーザー加工、電気化学

## 1. 研究の目的と背景

近年、パソコンやデジタル家電に代表される電子機器の高性能化、小型化および軽量化に伴い、それらに用いられるプリント配線基板の導体および導体間のさらなる微細化が求められている。プリント配線板は、通常、銅箔の局部エッチングにより作製されているが、この作製プロセスにおいては、化学エッチング、ドリル加工、レーザー加工、無電解めっきおよび電気めっきなどの表面処理法が複雑に存在しており、より簡便なプリント配線板作製法の開発が強く望まれている。

報告者らはこれまでの研究において、アルミニウムのアノード酸化、レーザー照射および電気化学的手法を融合した新規な微細構造体作製法の開発に取り組んできた。アノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料にパルス Nd-YAG レーザーを照射すると、レーザーアブレーションによって照射部の酸化皮膜が局部的に破壊・除去される。このさい、レーザー照射部のアルミニウム素地金属が表面に露出するので、電気めっき、無電解めっき、電着塗装および電解エッチングなどの電気化学的表面処理を行うことにより、各種金属・酸化物・有機化合物の微細パターンニングが可能となる。これまでの研究において、従来の手法では作製することが困難である、三次元微細金属・有機物構造体やマイクロアクチュエーターなどの試作に成功している<sup>1)~5)</sup>。

一方、著者らは、レーザー照射により酸化物を局部的に除去したアルミニウム試料を、酸性水溶液中に浸漬して再びアノード酸化を行うと、レーザー照射部からアノード酸化皮膜が局部的に成長することを見いだしている<sup>6)</sup>。この局部アノード酸化皮膜化成法を発展させることにより、アルミニウム（導体）およびアノード酸化皮膜（絶縁体）からなるプリント配線板が作製できるものと予想される。アルミニウムおよびその酸化物からなる配線板を作製する大きな利点として、(1) 重量当たりの電気導性は、銅よりもアルミニウムが優れること、(2) コストの低下が予想されること（ドリル加工レス、めっきレス、アルミニウム安）、(3) 酸化物の熱伝導率は、従来使用されている樹脂に比べて大きいこと、(4) 酸化物の熱膨張係数は、従来の樹脂に比べて小さいこと、などがあげられ、多くのメリットを享受できよう。このよ

うな局部アノード酸化により、アルミニウムおよびその酸化物からなる配線構造を構築する試みは例が無く、極めてチャレンジ性の高い研究開発である。

本研究においては、アルミニウムのアノード酸化とレーザー照射からなる簡単なプロセスにより、アルミニウムおよびその酸化物から構成される模擬プリント配線板の作製を試みた。

## 2. 実験方法

図 1 は、本研究の微細加工プロセスを模式的に示したものである。試料として、純度 99.99 wt% のアルミニウム板（厚さ 350  $\mu\text{m}$ 、日本軽金属）を用いた。アルミニウム試料をエタノール中で超音波洗浄したのち、13.6 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  / 2.56 M  $\text{HClO}_4$  混合水溶液中に浸漬してセル電圧 28 V の定電圧アノード分極を行い、電解研磨を施した。電解研磨試料を 0.15 M  $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  / 0.10 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  /  $4.8 \times 10^{-3}$  M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  /  $9.5 \times 10^{-3}$  M  $(\text{COOH})_2$  混合水溶液（以下、エマタール浴と呼ぶ、温度  $T = 293 \sim 323$  K）中に浸漬し、20  $\text{mA cm}^{-2}$  の定電流アノード酸化を  $t = 20$  min 行い、試料表面に厚さ 10  $\mu\text{m}$  のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した（図 1 a）。アノード酸化ののち、試料を沸騰 2 回蒸留水中に  $t = 15$  min 浸漬して封孔処理を施した。

アノード酸化皮膜化成試料を 2 回蒸留水中に浸漬したのち、パルス Nd-YAG レーザーを照射し、アノード酸化皮膜を局部的に破壊・除去した（図 1 b）。用いたレーザーは、波長 532 nm、周波数 10 Hz、パルス幅 8 ns の特性を有し、焦点距離 60 mm の平凸レンズを用いてレーザー集光した。レーザー照射においては、レーザーパワーを  $P = 2$  mW、レーザー走査速度を  $v = 50$   $\mu\text{m/s}$  に調整し、平凸レンズの焦点位置に試料を保持して直線状のレーザー照射を行うことにより、幅 70  $\mu\text{m}$  の酸化皮膜除去パターンを形成した。

レーザー照射試料を再びエマタール浴中に浸漬したのち、 $V = 120$  V の定電圧アノード酸化を  $t = 24$  h まで行い、レーザー照射部にアノード酸化皮膜を成長させた（図 1 c）。一部の試料においては、電解研磨したアルミニウム板に同様の定電圧アノード酸化を行い、酸化皮膜の成長挙動や体積膨張率を比較・検討した。アノード酸化ののち、SiC 紙を用いた湿式機械研磨により、初期に形成さ

れたアノード酸化皮膜を除去し、アルミニウムおよびアノード酸化皮膜からなる微細パターンを試作した (図 1 d)。

それぞれの過程における試料の表面および断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子プローブ微小分析装置 (EPMA) により観察・分析した。

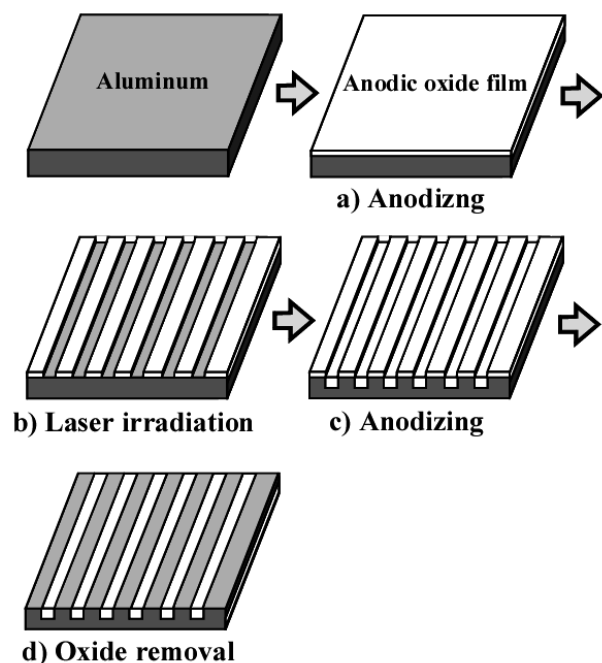


図 1 模擬配線板作製プロセスの模式図

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 エマタール皮膜の体積膨張に関する検討

アルミニウム上にポーラス型アノード酸化皮膜を化成する水溶液として 1933 年に開発されたエマタール浴は、しゅう酸チタンカリウム、ほう酸、クエン酸およびしゅう酸からなる水溶液であり、灰白色の外観を有するアノード酸化皮膜を化成できる。エマタール浴を用いたアノード酸化に関する研究論文は極めて少ないが、皮膜中にチタンの水酸化物が含まれること、ポーラス層の細孔が枝分かれ構造を有することなどが報告されている。さらに特徴的なことは、酸化皮膜があまり体積膨張を示さず、アノード酸化前後の表面位置に変化が生じないと報告されていることである。すなわち、エマタール浴により形成されたアノード酸化皮膜の体積膨張率は、1 に近い値であることが予想される。

図 2 は、電解研磨したアルミニウム試料をエマタール浴 ( $T = 293 \sim 323 \text{ K}$ ) 中に浸漬し、 $V = 120 \text{ V}$  の定電圧アノード酸化を  $t = 24 \text{ h}$  まで行ったさいの、生成した酸化皮膜の体積膨張率 ( $R$ ) を示している。ここで、 $R$  の測定においては、形成された酸化皮膜の厚さを  $\delta_0$ 、アノード

酸化前のアルミニウム素地金属の表面位置から酸化皮膜/素地金属界面までの距離を  $\delta_d$  とし、次の式を用いて算出した。

$$R = \delta_0 / \delta_d \quad (1)$$

すなわち、 $R$  の値が 1 に近いほど、アノード酸化により形成された酸化皮膜が体積膨張していないことを示す。 $T = 293 \text{ K}$  においては、アノード酸化初期に  $R = 1.6$  程度の体積膨張を示すが、 $R$  の値はアノード酸化時間とともに減少することがわかる。 $T$  が  $323 \text{ K}$  になると、いずれの  $t_a$  においても  $R$  の値は減少し、 $t_a = 8 \text{ h}$  以上においては  $R = 1.06 \sim 1.11$  を示す。図 2 より、エマタール浴を用いたアノード酸化においては、酸化皮膜の体積膨張の程度は一定値を示さず、水溶液温度およびアノード酸化時間により変化することが明らかである。

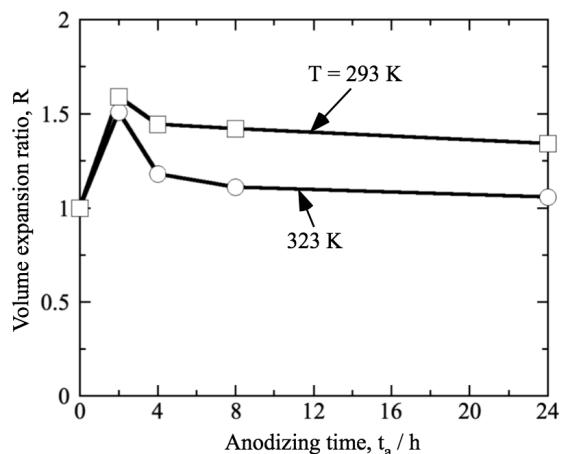


図 2 エマタール浴を用いてアノード酸化を行ったさいの体積膨張率 ( $R$ ) とアノード酸化時間 ( $t$ ) との関係

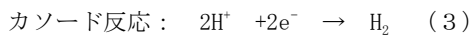
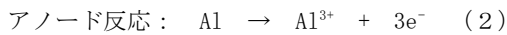
ポーラス型酸化皮膜の化成においては、長時間のアノード酸化によってポーラス層最表面の酸化皮膜が溶解することが知られている。これは、アルミニウムの酸化物が両性酸化物であり、酸性水溶液中に化学溶解するためである。図 2 において  $R$  の値がアノード酸化時間とともに減少する理由は、上述のポーラス層の化学溶解によることが疑われる。そこで、厚さ  $24 \mu\text{m}$  のアノード酸化皮膜をエマタール浴により化成したのち、試料を  $323 \text{ K}$  のエマタール浴に長時間浸漬し、断面観察を行ったところ、全浸漬時間が  $16$  時間をこえるとポーラス層の細孔に若干の化学溶解が観察されたが、完全な化学溶解、すなわち酸化皮膜の厚さが減少するほどの溶解は認められなかった。この実験結果より、図 2 における  $R$  の変化は、バリアー層において生成するアノード酸化皮膜の成長挙動の変化に対応することがわかった。以上の検討結果より、図 1 において提案した模擬配線板作製プロセスを用い、

体積膨張のほとんど無いアノード酸化皮膜微細パターンニングを施すことができると考えられる。

### 3・2 アノード酸化皮膜の化学的耐食性の検討

図1において提案した微細配線形成法においては、初期に化成したアノード酸化皮膜をレジストとして用いることにより、酸化皮膜の微細パターンニングを施すので、この酸化皮膜が化学的に耐食性を持つことが重要である。本研究においては、この耐食性を評価するために、電気化学的な自然浸漬電位の測定を用いた。

アノード酸化皮膜化成試料を酸性水溶液中に浸漬したさい、測定される自然浸漬電位は、アノード反応であるアルミニウムの溶解反応(2式)とカソード反応である水素ガス発生反応(3式)の混成電位に対応する。



アノード酸化皮膜は $\text{H}^+$ 透過性を有することが広く知られており、水溶液のpHに大きな変化が生じない限り、(3)式のカソード反応量は変わらないものと考えられる。一方、(2)式のアルミニウム溶解反応は、アノード酸化皮膜中の極微細な欠陥部を通して生起するので、上述の自然浸漬電位(混成電位)の変化は、アノード反応量の増減に対応する。すなわち、アノード酸化皮膜が化学的に溶解し、素地金属が水溶液に露出する面積が増大すると、自然浸漬電位は低下する。

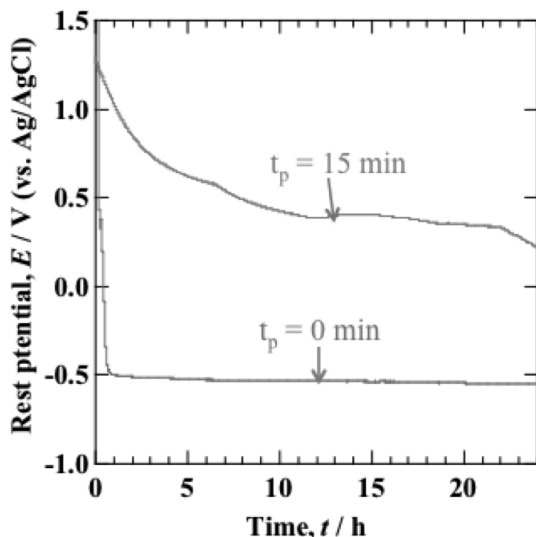


図3 酸化皮膜化成試料をエマタール浴に浸漬したさいの自然浸漬電位(E)の時間(t)変化

図3は、5 min アノード酸化を行った酸化皮膜化成試料をエマタール浴中(293 K)に浸漬し、自然浸漬電位(E)測定を24 hまで行ったさいのEの時間(t)変化を示し

ている。封孔処理を施していない試料( $t_p = 0$  min)の場合には、Eの値は浸漬初期に急激に低下したのち、-0.5 V程度の定常値を示していることがわかる。一方、封孔処理試料( $t_p = 15$  min)においては、Eの低下は比較的緩やかであることが明らかである。すなわち、封孔処理によってエマタール浴中における酸化皮膜の耐食性が向上したと考えられる。また、Eの低下速度は、エマタール浴中の温度とともに増加することがわかった。これは、エマタール浴の温度が高くなると、アノード酸化皮膜が化学的に溶解し、欠陥部の量が増大したものと考えられる。アノード酸化時間を増大して同様の浸漬電位測定を行うことにより、酸化皮膜の耐食性はさらに向上することがわかった。以降の実験においては、全ての試料において封孔処理を施した。

### 3・3 レーザー照射による酸化皮膜の微細パターンニングと局部アノード酸化皮膜の化成

図4a)は、厚さ10  $\mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜を化成した試料を2回蒸留水中に浸漬し、 $P = 2$  mW、 $v = 50$   $\mu\text{m/s}$ のライン状レーザー照射を行ったさいの、試料の縦断面SEM写真を示している。図中、上部の黒い部分がエポキシ樹脂、中央の左右に層状に存在する膜が化成したアノード酸化皮膜、下部の灰色の部分がアルミニウム素地金属である。レーザー照射によってアノード酸化皮膜が完全に破壊・除去され、アルミニウム素地金属が露出していることが明らかである。

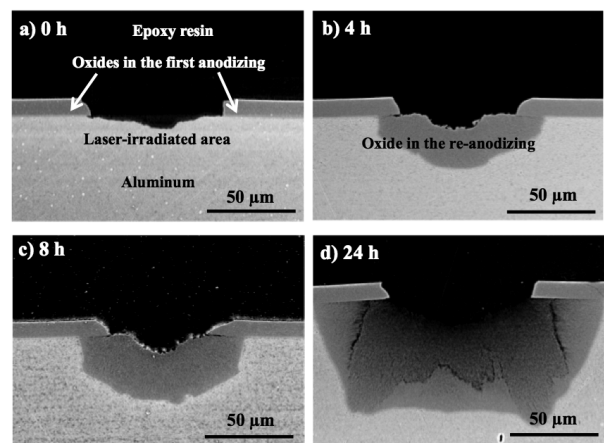


図4 レーザー照射試料および局部アノード酸化試料の縦断面SEM写真

エマタール浴を用いて化成したアノード酸化皮膜は薄い白色を呈するが、レーザー光は完全に吸収されず酸化皮膜を透過し、酸化皮膜/素地金属界面に到達する。このさい、レーザー光のエネルギーの一部をアルミニウム

が吸収し、瞬間的な溶融・蒸発・プラズマ化が生じる（レーザーアブレーション）。レーザーアブレーションにより、酸化皮膜／素地金属界面に極めて大きな圧力が生じ、酸化皮膜が物理的に破壊される。レーザーアブレーションにより除去された酸化皮膜は、レーザー照射部周囲に付着・体積してデブリとなるが、同様のレーザー照射を水溶液中で行うと、破壊された酸化物は水溶液中でただちに凝固し、水溶液沖合いに移行するので、照射部周囲の汚染が生じない。レーザー照射により形成される皮膜除去部の大きさは、レーザーパワー、照射回数および照射光学系により制御される。

図4b)は、上述のレーザー照射試料を323 Kのエマター浴中に浸漬して120 Vの定電圧アノード酸化を4 h行ったさいの、試料の縦断面SEM写真を示している。レーザー照射部からアノード酸化皮膜が等方的に成長している様子が観察される。レーザー照射部以外にアノード酸化皮膜の成長は認められないことから、初期に形成されたアノード酸化皮膜は良好な化学的耐食性を有していることが明らかである。アノード酸化時間の増大により、局部的に形成されたアノード酸化皮膜が大きく成長するが(図4c)、酸化時間が24 hになると、局部アノード酸化皮膜とエポキシ樹脂の界面が明確ではなくなるとともに、酸化皮膜がポーラス状になっている様子が観察される(図4d)。これは、長時間のアノード酸化により、ポーラス型アノード酸化皮膜の上部が化学的に溶解したためであると予想される。図4の実験結果より、レーザー照射を施したアルミニウム試料を用いて再びアノード酸化することにより、局部的なアノード酸化皮膜を化成できることがわかった。

### 3・4 アルミニウムおよびその酸化物からなる模擬配線板の作製

図5は、図1に示したプロセスを用いてエマター浴により作製した、アルミニウムおよびその酸化物からなる微細配線の電子線プローブ微小分析(EPMA)像を示したものである。微細配線形成においては、レジストとして用いたアノード酸化皮膜を機械的な研磨により除去した(図1d))。図5中、a)がAl、b)がOの組成分析像を示しており、アルミニウム(導体)およびアノード酸化皮膜(絶縁体)がおおよそ100 μmのラインアンドスペースで形成されていることがわかる。それぞれのラインの幅が場所により若干変化している様子が観察されるが、これはレーザー照射において、円形のレーザービームをパルスステージにより走査したためである。より精緻なパルスステージの利用および絞りをを用いたビームプロファイルの制御により、直線状のパターニングが可能にな

ろう。著者らは、これまでの研究において、レーザー照射の光学系を種々改良することにより、10 μm以下のライン幅を有する皮膜除去部の作製に成功しており、上述のアルミニウム配線形成においても幅数 μm程度の微細ラインを作製することが可能であると予想される。

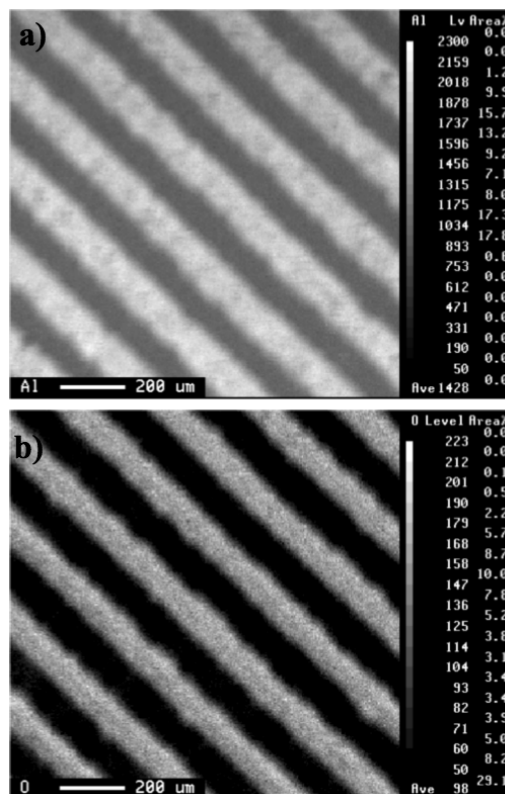


図5 アノード酸化とレーザー照射を用いた微細加工プロセスにより作製した、a) アルミニウムおよびb) その酸化物からなる微細配線のEPMA 元素マッピング像

これまでの研究結果より、アルミニウムのアノード酸化とレーザー照射を融合した新規な微細加工法により、アルミニウムおよびその酸化物からなる模擬配線板の試作に成功した。本研究においては、レジストとして封孔処理を施したアノード酸化皮膜を用いたが、フォトレジストを用いたリソグラフィーでも同様のパターニングが実現可能である。このさい、フォトレジストとアルミニウム素地との密着性が重要な検討課題となろう。局部アノード酸化においては、酸化皮膜の体積膨張の程度について、さらに詳細な検討が必要である。クロム酸を用いたアノード酸化は、細孔底部におけるアルミニウムの溶解が著しいことが知られており、体積膨張の少ない酸化物化成水溶液としての可能性が示唆される。アノード酸化条件の最適化により、体積膨張率が1を示すアノード酸化皮膜を化成することができるかもしれない。

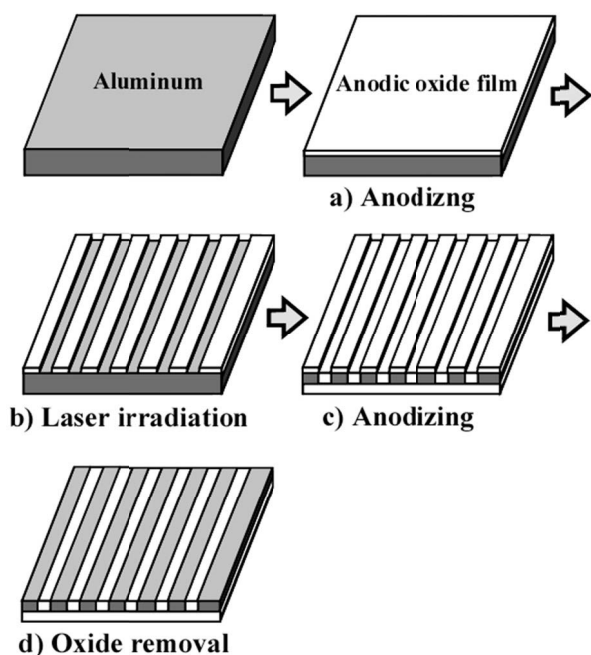


図6 アノード酸化皮膜を支持基板とした改良型微細配線形成プロセス

本研究から得られた知見を元に、工業的な応用を考慮した微細配線作製プロセスについて図6に示す。図1に示したプロセスと異なる点は、アルミニウム試料の裏面をアノード酸化し、このアノード酸化皮膜を支持基板とすることにある（図6c）。すなわち、絶縁体であるアノード酸化皮膜上に、導体のアルミニウム配線と絶縁体のアノード酸化皮膜が微細パターンニングされた構造を構築することができる。アノード酸化皮膜は、ある程度の曲げを許容し、フレキシブルであることが知られており、図6d)に示した配線板は、「新規なフレキシブル配線板」として応用できると予想される。

本研究においては、比較的長時間のアノード酸化により、厚いアノード酸化皮膜を化成し、その成長挙動を検討した。一方、アルミニウム素地の厚さが $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜の場合、アノード酸化時間を大幅に減少することが可能であり、体積膨張や局部酸化における等方的成長の影響は、かなり小さくなることが予想される。このようなサブミクロンオーダーの配線においては、ポーラス型酸化皮膜のみならず、バリアー型酸化皮膜を局部的に化成する手法が選択肢になるう。

#### 4. 結論

エマタール浴を用いてアノード酸化皮膜を化成したアルミニウム板にレーザー照射を行い、酸化皮膜を局部的に破壊・除去したのち、レーザー照射部から酸化皮膜を

局部的に成長させる新規な微細加工法を用い、アルミニウムとその酸化物からなる模擬配線板の作製を試みた結果、次の結論を得た。

- (1) エマタール浴を用いたアノード酸化皮膜の体積膨張率は、アノード酸化における温度およびアノード酸化時間に依存する。323 K のアノード酸化により、体積膨張率の小さいアノード酸化皮膜を化成できる。
- (2) 上述のアノード酸化皮膜はポーラス構造を有するため、化学的な耐食性が低い。一方、酸化皮膜を封孔処理することにより、良好な耐食性を持つアノード酸化皮膜が得られ、酸化時間の増大とともに耐食性は向上する。
- (3) アノード酸化、レーザー照射、再アノード酸化および表面皮膜除去の連続プロセスにより、ラインアンドスペースが $100\mu\text{m}$ のアルミニウム（導体）およびアノード酸化皮膜（絶縁体）からなる模擬配線板を作製できる。

#### 謝辞

本研究は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団（現公益財団法人天田財団）平成 21 年度一般研究開発助成（AF-2009202）からの研究費により行われた。また、本研究は、北海道大学大学院工学研究院修士課程の藤田哲君とともに遂行された。本研究の遂行においては、高橋英明先生（旭川工業高等専門学校長）、坂入正敏先生（北海道大学大学院工学研究院准教授）および中井通氏（イビデン（株））から数多くのご助言を頂戴した。ここに深い感謝の意を表する次第である。

#### 参考文献

- 1) T. Kikuchi, S. Z. Chu, S. Jonishi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **47**, 225 (2001).
- 2) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C567 (2003).
- 3) T. Kikuchi, H. Takahashi, T. Maruko ; *Electrochim. Acta*, **52**, 2352 (2007).
- 4) T. Kikuchi, Y. Akiyama, M. Ueda, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **52**, 4480 (2007).
- 5) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, N. Katayama ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C740 (2001).
- 6) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **54**, 7018 (2009).