

レーザアシスト無電解析出によるマスクレス局所成膜に関する研究

北垣 寛^{*1}
松田 実^{*2}
山田 章雄^{*3}
上條 栄治^{*4}

[要　旨]

黄銅材を基板としたYAGレーザアシスト無電解析出によるマスクレス部分めっきにおいて、レーザ照射出力・照射時間等の条件とめっきの析出傾向を検討した結果、ニッケル皮膜を毎分5μmの速度で直径0.9mm以下の範囲に析出できること。ニッケル皮膜上に金皮膜を毎分0.3μmで析出できることなどがわかった。

1. 緒　　言

マスクレスで微小範囲にめっき析出が可能なレーザアシストめっき技術は、多品種少量生産に適合した微細加工法のひとつとして検討されている^{1)~4)}。一方、表面処理工程においては、微細コネクタ等電子部品は立体的で複雑な形状のものが多く、現行のテープ等によるマスキング法に代替する新規部分めっき法に対するニーズが多い。

そこで、本実験では、電子部品への表面処理において本プロセスを適用することを目的に、レーザ照射条件とめっき皮膜の析出傾向の検討を行った。なお、基板には、電子部品材料として汎用的な銅と亜鉛の合金である黄銅をめっき析出の基板材料とした。一方、無電解ニッケルめっき液の還

元剤は黄銅に対して不活性であるためニッケル皮膜は析出しない。そこで、以下の実験では、電気化学的に銅よりも卑な金属である鉄の小片を黄銅基板に接触させてめっき液に浸漬した。これにより局部電池を形成し、反応開始のきっかけとする方法をとった（以下、接触法）。また、接触法を用いずに外部電源を使用することで電流を量量化し、析出反応を制御することも併せて検討した。さらに、無電解ニッケルめっき液及び無電解金めっき液を用いて、黄銅基板へのレーザアシスト無電解Auめっき及びのレーザアシスト無電解ニッケル・金の二層レーザめっきについても検討した。

2. 実験方法

実験には、ポンプでめっき液の循環・攪拌（毎分0.5~4L）ができる密閉式の反応槽を用い、耐熱ガラスを通してレーザ照射した。黄銅上に無電解ニッケルめっき反応を開始させるため、本実験では先述の接触法をとった（実験3. 1. 4は除く）。その際、20×3×0.5mmの鉄片を使用した。基板には、60mm×20mm厚さ0.5mmの黄銅板を用い

* 1 京都府中小企業総合センター 研究開発課
技師

* 2 京都府中小企業総合センター 研究開発課
主任研究員

* 3 上田鍍金株式会社

* 4 龍谷大学 理工学部

た。なお、基板は前処理として、60°Cに加熱したアルカリ性脱脂液に5分間浸漬し、表面が完全に濡れていることを確認した後、1:1塩酸溶液に30秒浸漬して酸化皮膜を除去した。レーザ光源には、最大出力100Wの連続発振YAG (Yttrium Aluminum Garnet) レーザ発振器（波長1.06 μm マルチモード 東芝社製）を使用し、レーザ光を光ファイバー（コア径600 μm）で伝達し、レンズで集光しめっき液中の基板に照射した。なお、焦点距離はビーム径が最小のφ0.6mmとなるように調整した。無電解Niめっき液はニムデン NEL Ver.3（上村工業社製）。また、無電解Auめっき液は置換型のOPCムデンゴールド（上村工業社製）を用いた。各条件で析出した皮膜の膜厚は、蛍光X線膜厚計（セイコーインスツルメンツ社製SFT-3200）にて測定した。

3. 結果と考察

3. 1 黄銅基板へのレーザアシスト無電解ニッケルめっき

3. 1. 1 レーザ出力等の析出速度に与える影響

レーザ照射条件を連続照射で出力を22~37A、

照射時間を10~100秒の範囲で変化させ、黄銅基板上にニッケル皮膜を析出させた時の析出厚さを図1(a)及びその外観を図2(a)に示す。低いレーザ出力(16W)ではほとんど析出反応は起こらなかった。一方、レーザ出力76Wでの析出速度は毎分2.5 μmであり、同条件で鉄基板に析出させた場合と比較して約半分の速度であった。これは鉄に対して黄銅はレーザ光の反射率が高いために熱の発生効果が低いためと思われる。また、析出皮膜の大きさは、直径0.5mm~0.9mmで、鉄基板に比べやや広く析出することがわかった。これは黄銅の熱伝導率が鉄材に対して約3倍高いことから、レーザ照射領域よりも広い範囲がめっき析出温度に達したものと考えられる。次に、レーザ照射条件をQスイッチによるパルス照射に変更して、同様にニッケル皮膜を析出させた結果を図1(b)に示す。全体的には析出速度は遅くなる傾向にあるが、連続照射では皮膜が析出しなかった低出力のレーザ条件(32W、10秒)で反応が起こるとともに、最大析出速度はレーザ出力76Wで毎分5 μmであった。パルス照射により瞬間に高温に変化させたことによる効果によるものと考えられるが、そのメカニズムは今後の検討課題である。

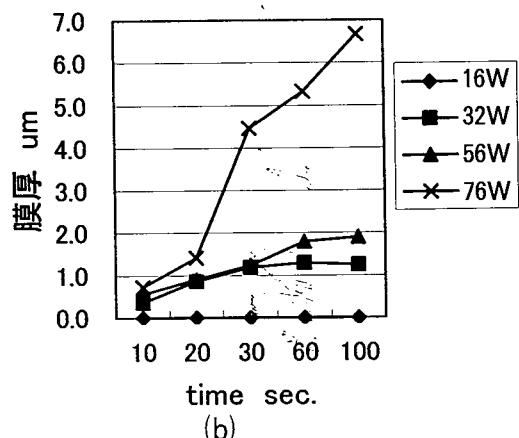
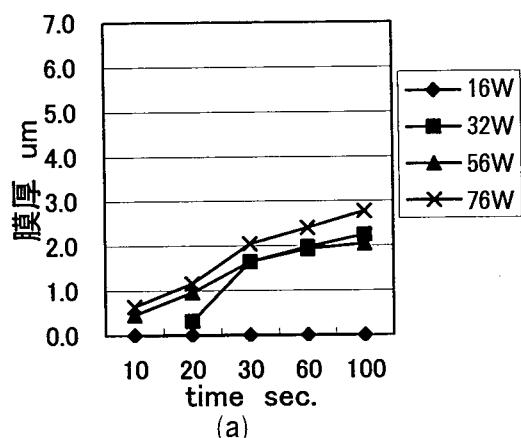


図1 レーザ照射により黄銅基板上に析出したニッケル皮膜厚さ
(a) 連続照射 (b) パルス照射

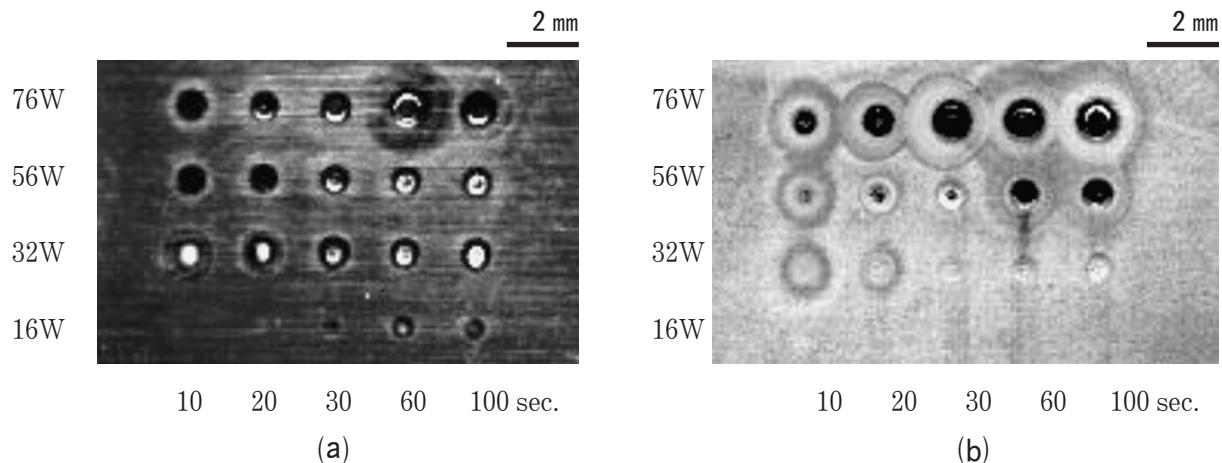


図2 レーザ照射により黄銅基板上に析出したニッケル皮膜形状
(横軸: レーザ照射時間 縦軸: レーザ出力)
(a) 基板エッチングなし (b) 基板エッチングあり

3. 1. 2 基板表面状態の皮膜形状に与える影響

50°Cに加熱したソフトエッティング溶液（メルテックス社製メルプレートAD-331に硫酸ニッケルを添加）に基板を浸漬することにより、表面を鏡面状から梨地状に変化させた場合のニッケル皮膜の外観を図2(b)に示す。

皮膜の析出速度に大きな変化はなかったが、エッティングをした基板ではレーザ照射径よりもニッケル皮膜が広がることがわかった。この傾向は無攪拌でレーザめっきをした時にも見られることから、表面を粗雑化することで、析出反応が起こっているレーザ照射部でのめっき液の流速が低下したために基板の冷却効果が低下したことが原因ではないかと考えられる。

3. 1. 3 レーザ照射径を変化させた場合の影響

集光レンズと基板間の距離を近づけて焦点をずらすことにより、レーザ照射径を直径0.6mmから1.5mm程度に大きくして析出させた結果を図3に示す。

レーザ照射径が直径0.6mmでは中央がくぼんだ

ドーナツ状の皮膜が見られたのに対し、照射径が1.5mmでは平坦な形状が見られた。

レーザ照射径が小さい条件ではエネルギー密度が高く、めっき液が激しく沸騰する。このため中央部分へのイオン供給が不足するとともに、めっき液の激しい沸騰によりレーザ光が散乱してしまい、中央部の析出反応が妨げられたことが原因として考えられる。それに対して照射径を大きくした条件では、エネルギー密度が低下し、加熱による攪拌効果とイオン供給のバランスがとれるため、平坦な析出形状になると考えられる。この場合、析出効速度が約20%低下していることがわかった。

3. 1. 4 外部電源による析出反応の制御

接触法による電位差を利用しためっき法では起電力が定量的ではなく、効果も必ずしも安定しない。そこでめっき槽にTi-Pt製の不溶性電極を取り付け、外部電源を用いて金属析出を制御することを試みた。電流密度を20mA/dm²、40mA/dm²、60mA/dm²の3条件として、レーザめっきを行った。いずれの電流条件においても、レーザ照射箇所以外で析出が進行してしまった。また、電流条件が20mA/dm²以下では析出反応が起こらなかっ

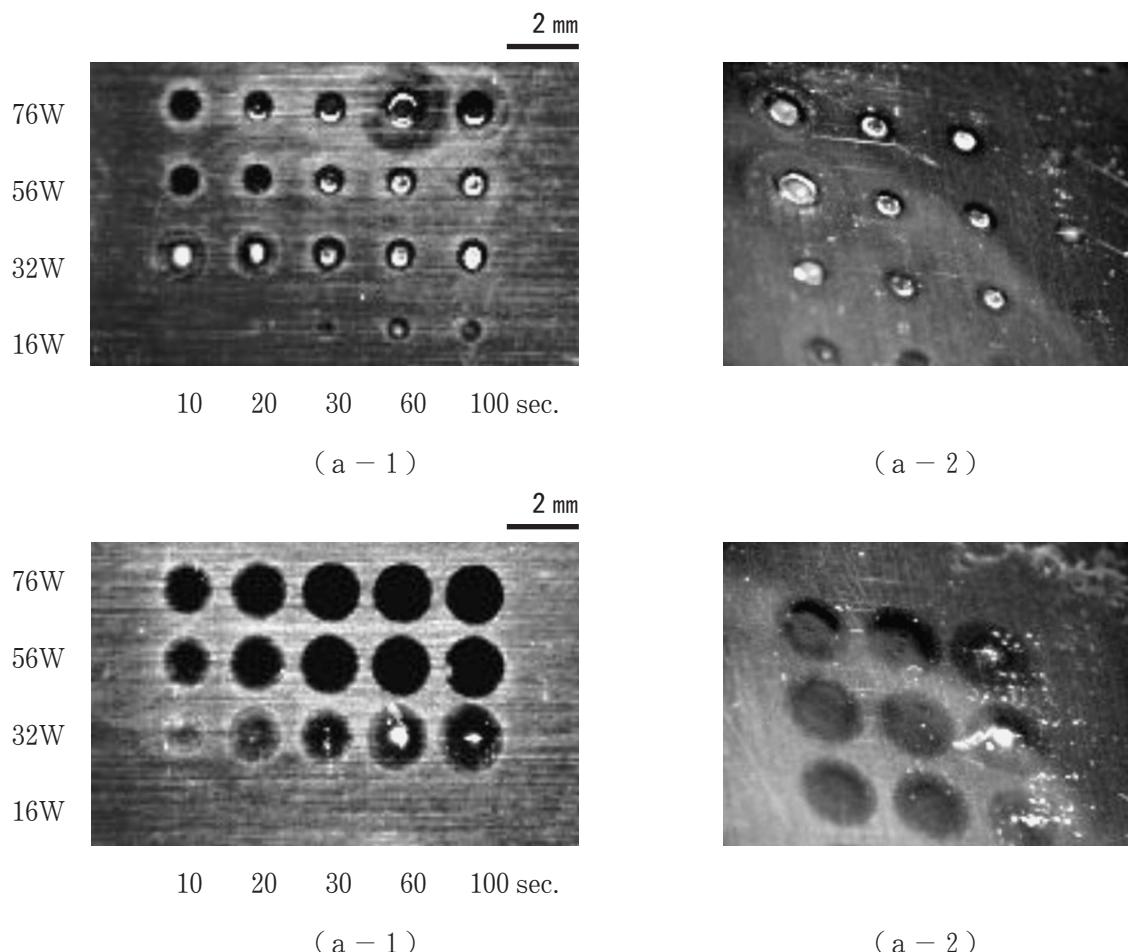


図3 レーザ照射径を変化させた場合の黄銅基板上のニッケル皮膜形状
(横軸: レーザ照射時間 縦軸: レーザ出力)

(a-1) 照射径: 0.6mm (a-2) 同左を斜めより撮影
(a-1) 照射径: 1.5mm (a-2) 同左を斜めより撮影

た。これらの結果はパルス照射でも同様であった。通常の方法では析出が起こらない程度の微弱な電流を加え、レーザで反応を加速させることで、レーザ金めっきの反応性安定化や、ニッケルおよび金めっきの析出形状を起電力の側から制御することを期待していたが、今回の実験では良好な結果を得ることはできなかった。

3. 2 黄銅基板へのレーザアシスト無電解

Au・Niめっき

黄銅基板に対して直接レーザ金めっきを行ったところ、基板全体に析出し良好な結果を得ることができなかった。これは、黄銅基板が熱の伝導性が高いために、レーザによる過熱が、基板全体に

拡散してしまったために、レーザ照射部以外にも広く析出反応が進行していくと考えられる。そこで、あらかじめ黄銅基板上にレーザ（出力56W、照射時間60秒）でニッケルを析出させた後、めっき液を変更してレーザで金めっきを試みた。その結果、黄銅基板に直接行った場合のような広がりではなく、ニッケル皮膜上にのみ金を析出することができた。これはニッケルが黄銅に比較して、熱伝導率が低いために、熱の拡散が制限されたためと思われる。この際の金の析出厚さを図4に示す。連続照射で毎分約 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 、パルス照射で毎分約 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ の析出が得られていることがわかる。これは通常の温浴による方法と比較すると約50倍の速さである。

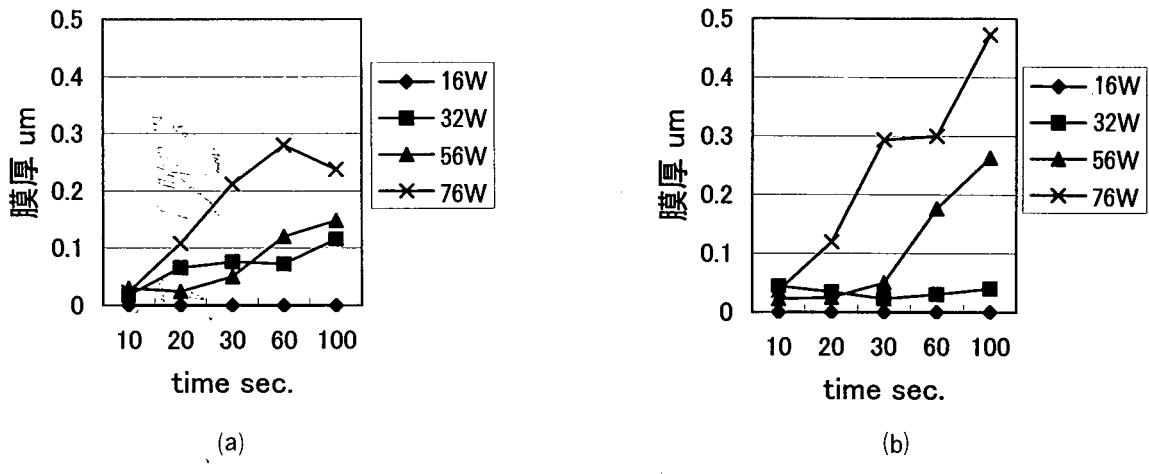


図4 ニッケルめっき上にレーザにより析出した金皮膜厚さ（黄銅基板）
(a) 連続照射 (b) パルス照射

4. 結 言

黄銅材を基板としたレーザアシスト無電解析出によるマスクレス部分めっきにおいて、レーザ照射条件とめっきの析出傾向を検討した結果、以下のような結論が得られた。

1) 接触法を併用することにより、黄銅基板上に部分選択的にニッケル皮膜を析出することができた。レーザを連続照射させた場合には、最大析出速度は毎分 $2.5 \mu\text{m}$ で、析出物の大きさは直径 $0.5\text{mm} \sim 0.9\text{mm}$ であった。パルス照射させた場合に最大析出速度は毎分 $5.0 \mu\text{m}$ と高速化できることがわかった。

2) 黄銅基板表面をエッチングにより梨地状にした場合、析出速度に大きな変化はなかったが、エッチングしない場合と比較して大きな範囲にめっきが広がることがわかった。レーザ照射部でのめっき液の流速が低下したために基板の冷却効果が低下したことが原因ではないかと考えられる。

3) 集光レンズと基板間の距離を近づけてレーザ照射径を広くした場合、析出物は平坦な形状となった。これはレーザのエネルギー密度

が低下し、加熱による攪拌効果とイオン供給のバランスがとれたためと思われる。

- 4) 接触法を用いずに外部電源を用いて金属析出を制御することを試みたが、析出が広がってしまい良好に析出することができなかった。
- 5) 黄銅基板上に、あらかじめレーザニッケルめっきを施した後、めっき液を変更して、レーザで金めっきを施したところ、ニッケル上にのみ Au を析出することができた。これはニッケルが黄銅に比較して、熱伝導率が低いために、熱の拡散が制限されたためと思われる。

（文 献）

- 1) J. Cl. Puippe, R. E. Acosta and R. J. von Gutfeld: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), 2539
- 2) 西川治良、黒田和也、南晋一；表面技術、40、675 (1989)
- 3) 永峰聰、小早川紘一、佐藤裕一；表面技術、49、1305 (1998)
- 4) 牧野英司、高木修、柴田隆行；表面技術、51、199 (2000)