

YAGレーザーを用いた表面加工装置の試作（ ）

レーザーのパルス化が無電解ニッケルめっき皮膜の析出に与える影響について

北 垣 寛^{*1}
中 村 知 彦^{*2}
松 田 実^{*3}
松 本 賢 治^{*4}

【要 旨】

YAGレーザーによりマスクレスで微小範囲に無電解ニッケルめっき皮膜を析出させる場合、レーザー発振器の試作改造により、レーザー照射条件を連続照射からパルス照射にすることで、析出皮膜の形状は平滑で凹凸の少ないものが得られた。また、析出物中のリン含有率は2%と連続照射の場合の約半分で、ピッカース硬度については、リン含有率が少ないにも関わらず通常の無電解ニッケルめっきとほぼ同等の硬さが得られた。

1 緒 言

レーザービームは高いエネルギー密度を利用して金属やセラミックスの切断や切削などの加工に利用されている。一方、めっき技術は代表的な表面処理技術として装飾や防食、さらには電子材料への機能めっきなど工業的に広く用いられている。めっき時にレーザーを併用して照射し、必要な部分にのみ皮膜を析出させる加工技術や加速化などの研究^{1)~5)}が進展しており、めっき加工への高付加価値化技術として注目されている。

我々はこれまでに電子材料へのテープ等によるマスクング方法では困難な微細なスポットめっきへの応用を目的に、スチール、黄銅及びポリイミド基板上に、YAGレーザーにより微小範囲にマ

スクレスで無電解ニッケルめっき皮膜を形成する研究に取り組み、レーザー照射出力が析出速度に与える影響などについて報告した^{6)~8)}。

本報では、レーザーの照射条件を連続照射及びパルス照射とした場合、これら条件が析出物の形態及び物性に与える影響について検討を行ったので報告する。

2 実験方法

YAGレーザー発振器及び反応槽は前報¹⁾と同じものを用いた。レーザー照射条件は、常に一定のレーザー出力を維持する連続照射に加え、レーザー共振器内に超音波変調器を組み込む改造によりレーザー光を断続的・極短時間に高出力のレーザー光を繰り返し発振するパルス照射での実験を行った。パルス条件は1秒間当たりのパルス繰り返し数(以下、周波数という)を5 kHz、15 kHz、25 kHz、50 kHzとして実験を行った。なお、各周波数条件での1パルスの照射時間及び1秒間当たりのエネルギー(J/秒)、即ち平均出力(W)の測定結果から算

*1 研究開発課 技 師

*2 研究開発課 主 査

*3 研究開発課 主任研究員

(現在 企画総務課 企画調査係長)

*4 研究開発課 主任研究員

表1 実験条件

YAGレーザー	照射条件	連続発振	パルス発振
	出力	19W	180~1000W(ピーク)
	繰り返し周波数		5~25kHz
	照射時間	5~15分	
	波長	1.06μm	
	その他	・光ファイバーコア径:300μm ・基板上でのレーザー照射径:約300μm	
無電解ニッケルめっき液 (市販液)	ニッケル濃度	6g/L	
	還元剤	次亜リン酸ナトリウム(リン8~10%共析タイプ)	
	その他	・液量:3L(ポンプにより循環 毎分3L) ・液温:20~30 ・pH:4.6	
基板	・スチール板(20mm×60mm、厚さ0.3mm) ・前処理:研磨仕上げ、アルカリ脱脂、酸洗、水洗		

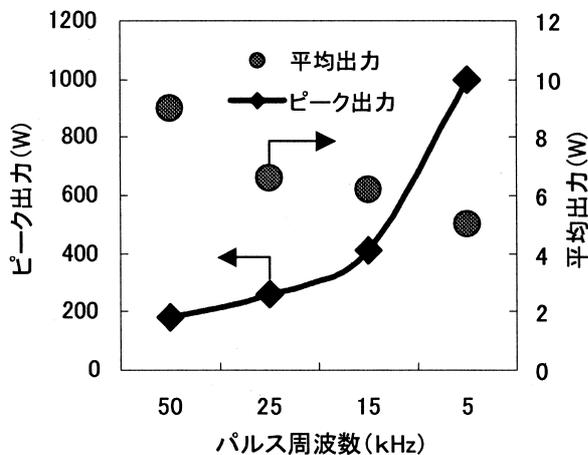


図1 周波数とピーク出力の関係

出した各周波数とピーク出力との関係を図1に示す。連続照射の場合の出力は20W程度であることから、パルス化することで、平均出力は25~45%程度に低下するが、ピーク出力は10~50倍程度になることがわかる。実験条件は表1のとおりである。各種レーザーの照射条件により基板上にニッケル析出物を形成し、その形状を走査型電子顕微鏡、組成を電子線マイクロアナライザ、硬度をマイクロピッカース硬度計、構造をX線回折により評価した。

3 結果及び考察

3.1 レーザ照射条件が析出物の結晶粒径及び平滑性に与える影響

レーザー照射条件を連続照射として、5分間、10

分間、15分間の各照射時間での析出物の表面形態を図2に、一方、同様の照射時間でレーザー照射条件をパルス照射(周波数25kHz)とした時の析出物の表面形態を図3に示す。

連続照射条件の場合、析出物にできた表面の凹凸は20~50μm程度であるのに対し、パルス照射では、5μm以下になり平滑になった。

通常の電気めっきにおいて、間欠的に高電流を流すパルスめっき法の場合、定電流の場合と比較すると、微細結晶がランダムに析出成長することが知られている⁹⁾。今回のレーザーのパルス照射条件による析出においても、レーザーの非照射時間に基板照射部界面のイオン濃度が回復し拡散層の厚さが薄くなり、間欠的な新規核形成が促進されるため結晶粒が微細化したと予想される。

次に、連続及びパルスで5分間照射したときの析出物全体の断面形態を図4に示す。連続照射の場合、析出物の中央部が凹状になった。これはレーザーの強度分布が中央部をピークとして分布しており、照射中央部のめっき液が沸騰して気泡が発生し、液中の金属イオン供給効率が低下したためと考えられる³⁾。

一方、パルス照射では、析出物中央部の凹形状が解消されていた。パルス照射の場合、レーザーによる基板の加熱時間は極短時間であり、過度の沸

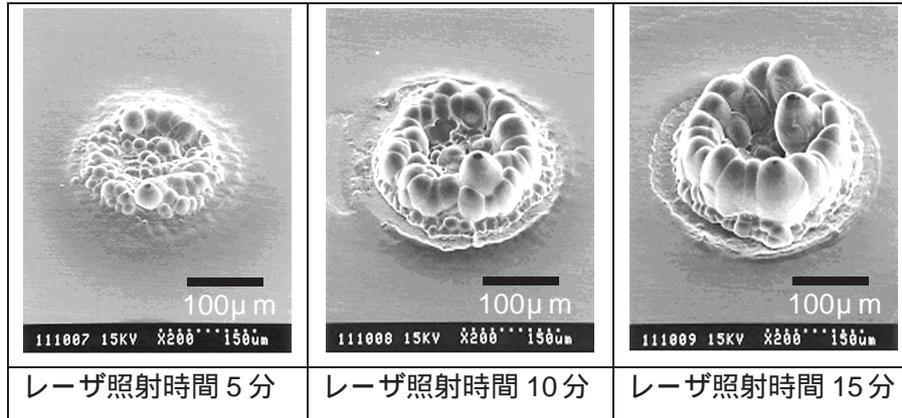


図2 レーザによる析出物のSEM像(45度傾斜)

レーザー照射条件: 連続照射(照射出力19W)

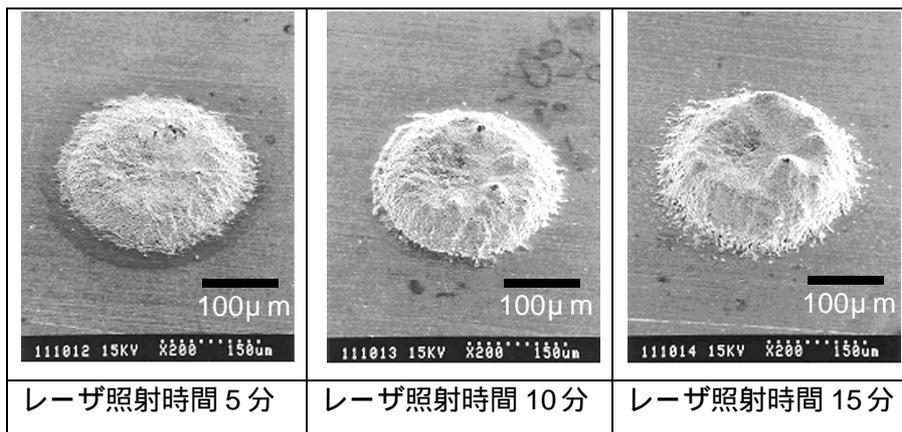


図3 レーザによる析出物のSEM像(45度傾斜)

レーザー照射条件: パルス照射(ピーク出力264W: 周波数25kHz)

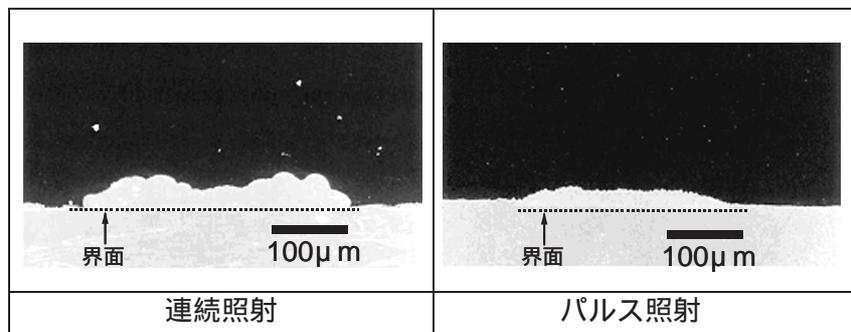


図4 レーザによる析出物の断面SEM像

レーザー照射時間 5分

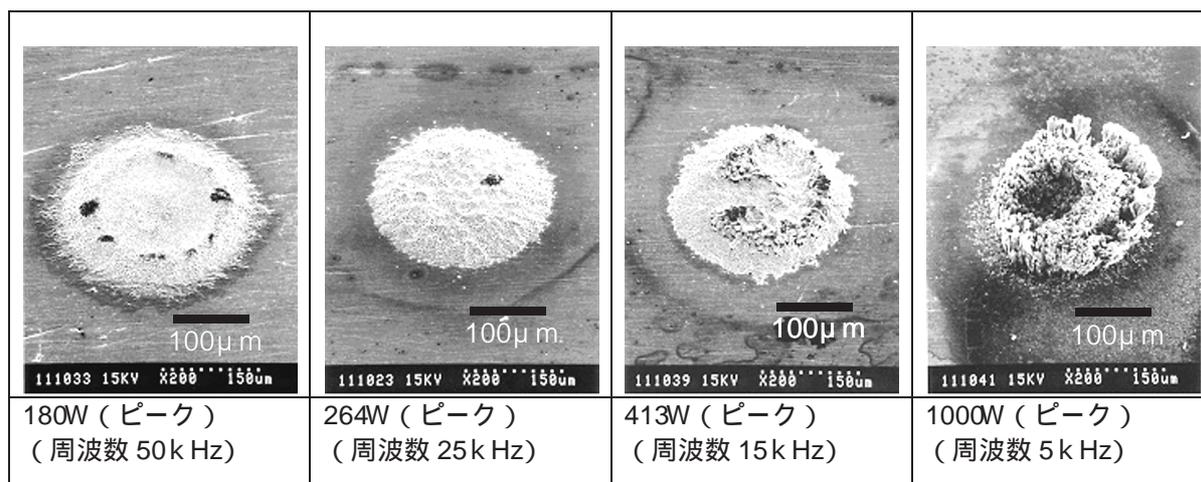


図5 レーザによる析出物のSEM像(45度傾斜)
レーザー照射条件: パルス照射(照射時間5分)

騰はなく、皮膜の析出反応は、基板にレーザーが照射されていないオフタイムにも基板の余熱により進行していると思われる。そのために気泡の影響を受けずに中央部も比較的平坦に皮膜が成長したものである。

3.2 パルス周波数の析出物に与える影響

レーザー照射条件をパルス照射として、そのパルス周波数を変化させてめっきを行った時の表面形態を図5に示す。

パルスレーザー無電解めっきは、通常のパルス電気めっきと異なり、レーザーを一定の出力とすることが難しい。これはレーザーの特性で、パルス間隔を長くするとその間にエネルギーが蓄積されるためピーク出力が大きくなる。

パルス周波数が50kHz(平均出力約9W,ピーク出力180W)から25(同約6.5W, 264W)では良好な皮膜が析出できたが、パルス周波数が15kHz(同約6.1W, 413W) 5kHz(同約10W, 1000W)では析出物は海綿状となり良好な皮膜が形成されなかった。パルスレーザー無電解めっきでは、連続照射レーザーより凹凸の少ない表面が得られるが、その形態はパルス周波数の条件、特にレーザーのピ

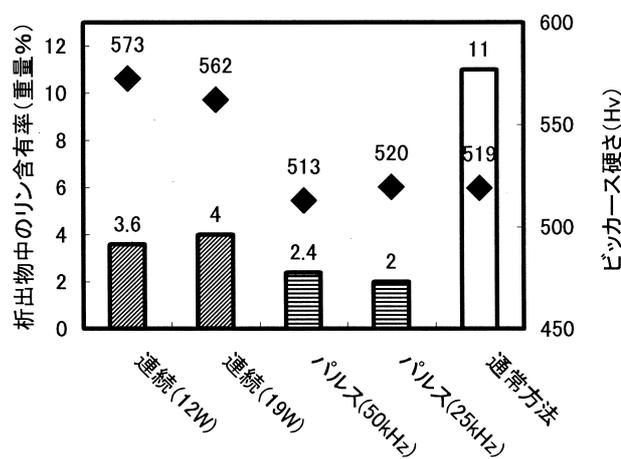


図6 レーザによる析出中のリン含有率及びマイクロビッカース硬度

ーク出力に強く依存することがわかった。

3.3 析出物の物性

レーザー条件がニッケル析出物のリン含有率及びビッカース硬度に及ぼす影響について調べた結果を図6に示す。リン含有率は、通常は無電解めっきでは約11%であったが、連続レーザーめっきの場合4%程度であり、リン含有率は半分以下であった。めっきの析出速度は、レーザーめっきでは平均13µm/minで、通常は無電解めっきの36倍であり⁶⁾、レーザーめっきでは金属の析出が加速されるため相対的にリンの含有量が低下したと考えられ

る。

また、レーザー照射条件をパルスにした場合は2%程度であった。パルス照射によるリン含有率が連続照射と比較してさらに約2分の1になったのは、パルス化による非連続的な反応のため、皮膜近傍のめっき液濃度が回復し、金属の析出速度が相対的に上昇したためと思われる。

一方、ビッカース硬度については、通常は無電解ニッケルめっきの場合、520Hv程度であったのに対し、連続レーザーめっき皮膜ではリン含有率がその半分以下であるにもかかわらず570Hv程度と約50Hv高くなった。

また、パルスレーザーめっきではリン含有率が約2%と通常は無電解めっきの4分の1以下しかないが、硬度は520Hv程度で通常は無電解めっき（リン含有率11%）と同等であった。

レーザーめっきが通常は無電解ニッケルめっきよりリン含有率が低いにもかかわらず同等以上の硬度が得られたのはレーザー照射による加熱効果でめっき皮膜中にNi₃Pが形成し、析出硬化したものと予想される。

そこで、その構造をX線回折により評価した。その結果を図7に示す。パルス照射ではNi₃Pの構造を示す回折ピークが確認でき、Ni₃Pによる

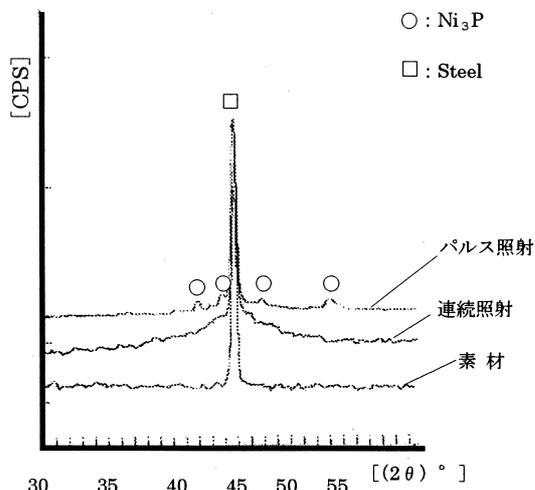


図7 レーザにより析出した皮膜のX線回折ピーク

析出硬化と考えられたが、連続照射ではNi₃Pを示すピークはなく、ブロードなピークであった。その機構解明は評価方法も含めて今後検討したい。

3.4 熱伝導率の良い材料への析出

レーザー光による無電解ニッケルめっきは、照射されたレーザー光のエネルギーが基板に吸収されて熱エネルギーに変換され、無電解ニッケルめっき液との界面において部分的に酸化・還元反応が促進されて皮膜が析出するが、基板材料が黄銅のように熱伝導率が良い場合には、吸収された熱は直ちに周辺部に拡散してしまい、部分的な皮膜析出は困難であることがわかっている²⁾。

今回、レーザー照射条件をパルス化し、短時間に非常に強い光を照射することで、オフタイムに周辺部は冷却され拡散を抑制できると考え、黄銅に析出を試みた。その結果、図8のとおり熱伝導性が高い黄銅基板上でもめっき皮膜は広がることなく析出した。このことから、レーザーのパルス化は、

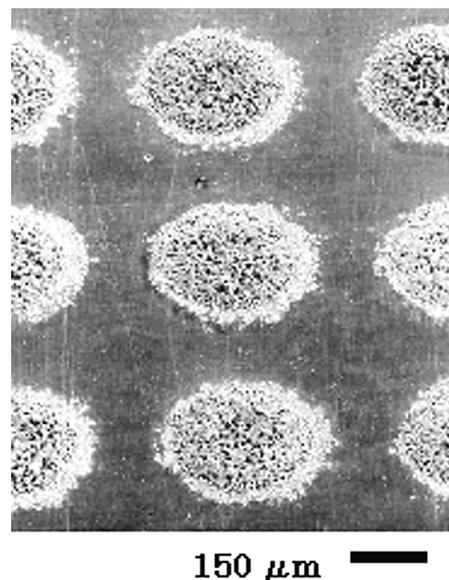


図8 銅合金上にレーザーにより析出させた例
レーザー照射条件：パルス照射（周波数5 kHz）
照射時間3分

熱伝導性が高い基板において、めっき皮膜の析出精度向上に有効であることがわかった。

4 結 論

レーザー照射条件をパルス照射とすることにより析出物の形状及び物性に与える影響について検討を行った結果、次のような知見が得られた。

- ・パルス照射条件では、連続照射と比較して、析出皮膜の形状は平滑で凹凸の少ないものを形成することができた。
- ・パルス照射条件での析出皮膜中のリン含有率は2%と連続照射の場合の約半分で、ビッカース硬度については、リン含有率が少ないにも関わらず通常は無電解ニッケルめっきとほぼ同等の硬さが得られた。
- ・連続照射条件では、部分的に析出が困難な黄銅に対しても、パルス照射では良好に皮膜を析出することができた。

文 献

- 1) R.J.von Gutfeld, E.E.Tynan, R.L.Melcher and S.E.Blum:Apple.Phys.Lett, 35, P651 (1979)
- 2) 西川治良, 黒田和也, 南 晋一; 表面技術, 40, 675 (1989)
- 3) 佐藤祐一, 西山 卓, 永峰 聡, 小早川紘一; ファインプレーティング, 42, P44 (1996)
- 4) 牧野英司, 高木 修, 柴田隆行; 表面技術, 51, 199 (2000)
- 5) T.Kikuchi, M.Sakairi, H Takahashi, Y. yabe, and N.Katayama; Jurnal of The Electrochemical Society, 148(11)C740-C745(2001)
- 6) 北垣寛, 中村知彦, 藤本恭史, 松田実; 京都府中小企業総合センター技報, 29, P111 (2001)

- 7) 北垣寛, 松田実, 山田章雄, 上條栄治; 京都府中小企業総合センター技報, 30, P85 (2002)
- 8) 北垣寛, 中村知彦, 松田実, 松本賢治; 京都府中小企業総合センター技報, 30, P113 (2002)
- 9) 大野涼; 金属表面技術, 39, P149 (1988)