

# カーボン添加によるレーザー誘起プレーティングの析出効率の改善

秋田県立大学 機械工学科

教授 鈴木 庸久

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020233-B3)

キーワード：レーザー誘起プレーティング，ナノカーボン，金属析出，金属 3D プリンティング

## 1. 研究の目的と背景

レーザー誘起プレーティング<sup>1)</sup>は、めっき液中に浸漬させた基板にレーザーを照射することで、局所的に金属を析出させる技術である。マイクロサイズの金属析出物の造形が可能であるため、3D-MID や高精細な金属 3D プリンターなどへの応用が期待されている。

我々は、無電解ニッケル (Ni) めっき液中の鉄基板に対して、連続波レーザーを用いたレーザー誘起プレーティングを行い、レーザー照射時間、レーザー出力に対する Ni 析出物の性状の変化、基板表面の温度分布および温度変化と Ni 析出形態との関係、析出温度条件を明らかにした<sup>2)</sup>。しかし、Ni の析出速度の制御、基板温度分布から生じる Ni 析出物の膜厚の不均一などが課題となっている。これらの課題を解決するための 1 つの方法は、めっき液中に、添加物を混合し、レーザーの吸収、散乱を生じさせることが考えられる。本報告では、レーザー光の基板への吸収率とめっき液中での吸収率を制御するために、めっき液中にカーボンブラック (CB) を添加し、CB の添加量と Ni 析出物の性状から、レーザー誘起プレーティングによる Ni 析出機構への CB 添加効果を考察する。

## 2. 実験方法

### 2.1 レーザー誘起プレーティングの実験装置

Fig. 1 に、レーザー誘起プレーティングの実験装置の構成を示す。Table 1 に、レーザー誘起プレーティングの実験条件を示す。波長 980 nm の連続発振マルチモードファイバレーザーを用い、コリメータレンズとコンデンサレンズで集光したレーザー光を、石英ウィンドウを介し、めっき液に浸漬させた厚さ 0.3 mm の鉄基板に 300 s 照射した。中高リソタイプの無電解 Ni-P 液 (メルテックス製メルプレート Ni-2280LF) を 24 °C に保温し、ポンプを用いて流量 0.3 L/min で循環させ、石英ウィンドウ端面と鉄基板の間をめっき液の流液で満たした。Ni-P 析出実験では、

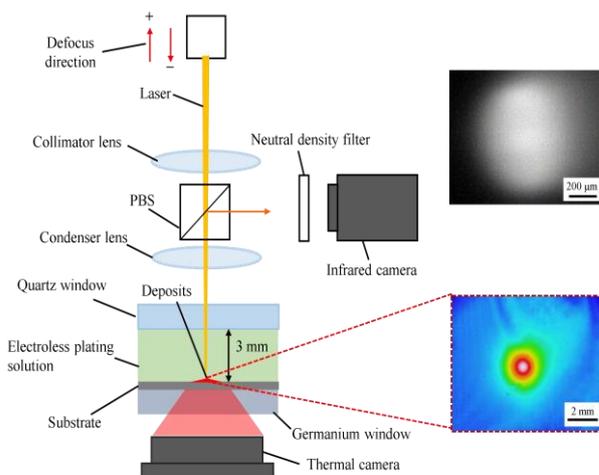


Fig. 1 Schematic illustration of experimental equipment for laser enhanced electroless plating.

レーザー出力を 20 W とした。レーザー照射時のスポットサイズが最小となる光路長を測定し、大気との石英ガラスおよびめっき液の屈折率差を考慮して焦点距離 (デフォーカス量 0 mm) を求めた。デフォーカス量は、光路長が長くなる方向を正とした。Ni-P 析出物の観察および表面元素分

Table.1 Experimental conditions of laser enhanced electroless plating

Laser wavelength [nm]	980
Time [s]	300
Power [W]	10, 20
Defocus length [mm]	-1.5 – 1.5
Plating solution	Ni-P (P wt% : 8–11)
Bath temperature [°C]	24

Table. 2 Amount of CB and gap length on Laser-Enhanced Electroless plating

Sample	Laser [W]	Gap length [mm]	CB[g/L]
CB00G3	20	3	0
CB10G3			1.0
CB00G1	20	1	0
CB01G1			0.1
CB10G1			1.0

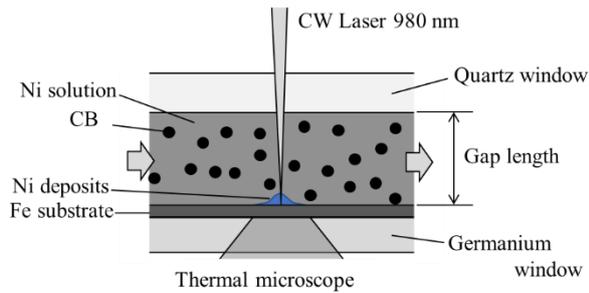


Fig. 2 Schematic illustration of experimental equipment for laser enhanced electroless plating with CB particles.

析は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により行い、断面プロファイルは、レーザ顕微鏡で計測した。

## 2.2 基板裏面温度および表面輝度分布の測定

レーザーを照射し、Ni を析出させる鉄基板は、基板裏面温度の測定のために、裏面に厚さ約  $3.5 \mu\text{m}$  の黒色のアクリル塗膜を形成し、単結晶ゲルマニウムウィンドウ (厚さ  $2 \text{ mm}$ ) の上に固定した。サーマル顕微鏡 (Apiste 製 FSV-2000, 波長域:  $8 - 14 \mu\text{m}$ ) を用いて、前記ゲルマニウムウィンドウから、レーザ照射時の基板裏面の温度分布を測定した。温度測定では、流液をイオン交換水とし、レーザ出力を  $10 \text{ W}$  とした。

コリメータレンズとコンデンサレンズの間に偏光ビームスプリッタ (PBS) を設置し、大気中で感光紙へのレーザ照射時の表面輝度分布を、可変型減光フィルター (THORLABS 製 NDC-50C-4M-B, 減光率  $99.82\%$ ) を介し、赤外線カメラ (ARTRAY 製 ARTCAM-130HP-WOM) で撮影した。輝度分布の測定では、レーザ出力を  $3.8 \text{ W}$  とした。

## 2.3 カーボンブラック (CB) 添加レーザ誘起プレーティングの実験

Table 2 に、カーボンブラック添加レーザ誘起プレーティングの実験条件を示す。Fig. 2 に実験装置の構成を示す。波長  $980 \text{ nm}$  の連続発振マルチモードファイバレーザを用い、レーザ出力  $20 \text{ W}$  のレーザ光を、石英ウィンドウを介し、めっき液に浸漬させた厚さ  $0.3 \text{ mm}$  の鉄基板に  $60 \text{ s}$  照射した。カーボンブラック分散液 (大成化工製 TWBK-416F, CB 径約  $177 \text{ nm}$ ) を  $0 - 1.0 \text{ g/L}$  添加した中高リソタイプは無電解 Ni-P 液 (メルテックス製メルプレート Ni-2280LF) を  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  に保温し、ポンプを用いて流量  $0.3 \text{ L/min}$  で循環させ、石英ウィンドウ端面 (厚さ  $2 \text{ mm}$ ) と鉄基板の間 (レーザ伝搬長  $1 \text{ mm}$  もしくは  $3 \text{ mm}$ ) をめっき液の流液で満たした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 レーザスポットのエネルギー分布の影響

デフォーカス量による基板裏面最高温度は、基板裏面温度は、焦点距離付近 (デフォーカス量  $0.3 \text{ mm}$ ) で最大となり、デフォーカス量により低下する。これは、デフォーカスにより、エネルギー密度が低下したためであると考えられる。

Fig. 3 に、レーザ照射部の輝度分布を示す。焦点距離でスポット径が約  $0.8 \text{ mm}$  となり、輝度はデフォーカス時よりも高い。負のデフォーカス距離でスポット径が大きくなり、正のデフォーカス距離では、輝度が低下し、検出できるスポット径が小さくなった。

Fig. 4, Fig. 5 に、それぞれ Ni-P 析出物の SEM 像および Ni-K $\alpha$  像を示す。スポット中心の直径約  $200 \mu\text{m}$  の範囲に Ni 析出物、その周辺の直径約  $1 \text{ mm}$  範囲に薄い Ni

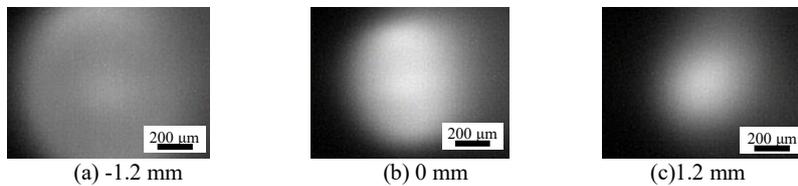


Fig. 3 Luminance distribution of laser spot

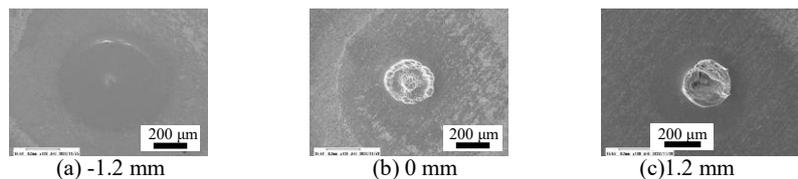


Fig. 4 SEM images of Ni deposits generated by laser enhanced electroless plating.

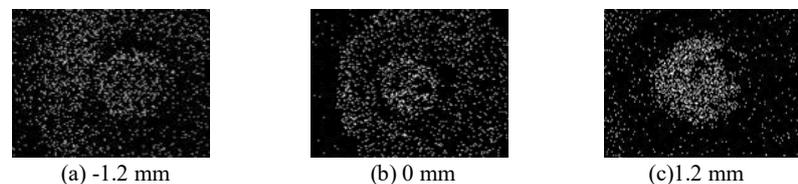


Fig. 5 Ni-K $\alpha$  images of Ni deposits generated by laser enhanced electroless plating.

被膜が見られた。各デフォーカス量における Ni-P 析出物の断面プロファイル測定したところ、デフォーカス距離 -1.2 mm では、ほぼ平坦な Ni 被膜がみられた。焦点距離では、中心部に平均的に厚みがあり、結晶成長を伴ったと考えられる Ni-P 析出物が形成された。正のデフォーカスさせた状態では、中央が凹み、クレーター形状となった。このように、CB を添加しないめっき液を用いた場合には、レーザースポットのエネルギー分布が反映した Ni 析出形態になることがわかった。

### 3.2 カーボンブラック (CB) 添加の影響

Fig. 6 に、CB 添加量とギャップ長による基板裏面の最高温度の時間変化を示す。CB 添加量の増加に伴い最高温度は低下する。めっき液中のレーザー伝搬長を規定するギャップ長 1 mm と 3 mm を比較すると、3 mm の最高温度が低い。これは、めっき液に添加した CB がレーザー光を吸収することで、基板に当たるエネルギーが低下したためであると考えられる。CB 0 g/L では、レーザー照射直後が最も基板温度が高くなる。一方、CB 添加量が多くなると、レーザー照射後にゆっくりと基板温度が増加し、一定になる。これは Ni 析出物内に CB が取り込まれ、基板のレーザーの吸収率が上がったためと考えられる。

Fig. 7 に、各 CB 添加量における基板裏面の温度分布を示す。CB 0 g/L では、レーザー照射直後から温度分布はほぼ変わらないが、CB 添加量が増すにつれて、温度分布が一定になるまでに時間がかかることがわかる。

Fig. 8 に、各 CB 添加量における断面プロファイルと EDS

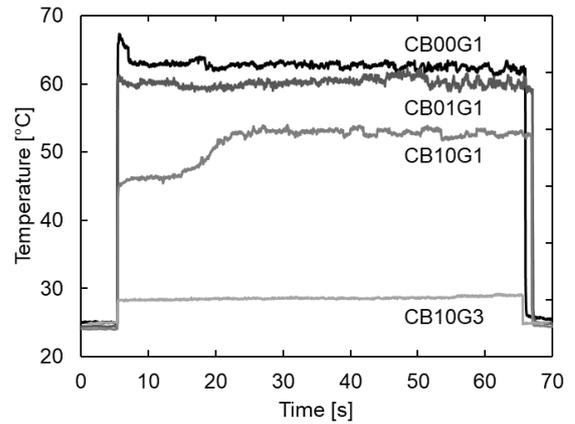


Fig. 6 Max temperature of substrates backside by laser irradiation

の Ni-K $\alpha$  線分析結果を示す。CB 添加量 0, 0.1 g/L では針状の析出物が、1.0 g/L では表面粗さは悪いものの、平坦な形状の Ni 析出物が見られた。Ni は、主に凸部に存在した。

Fig. 9 に、CB 添加量に対する Ni 析出物の組成の変化および直径の変化を示す。CB 添加量の増加に伴い、C, Fe は増加し、Ni は低下する。一方、Ni 析出物の直径は増加する。以上より、CB の添加により、基板へのレーザー吸収率が減少し、基板温度が低下することから、Ni 析出速度が低下し、めっき液中の CB によりレーザーが散乱し、レーザー照射部が広がり、温度分布が緩やかになり、比較的平坦な Ni 析出物が形成されたと考えられる。

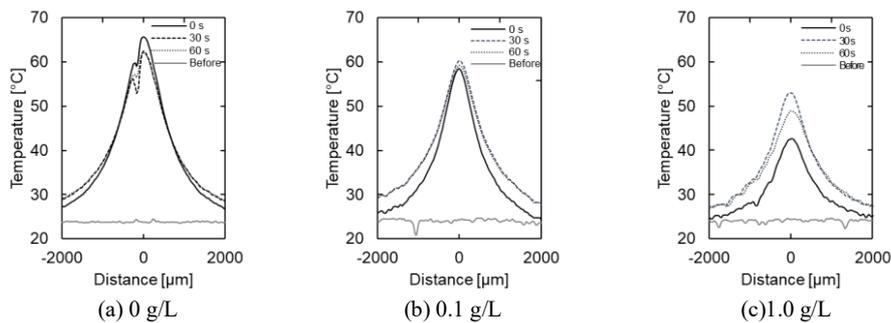


Fig. 7 CB amount dependence of backside temperature distribution of Fe substrates

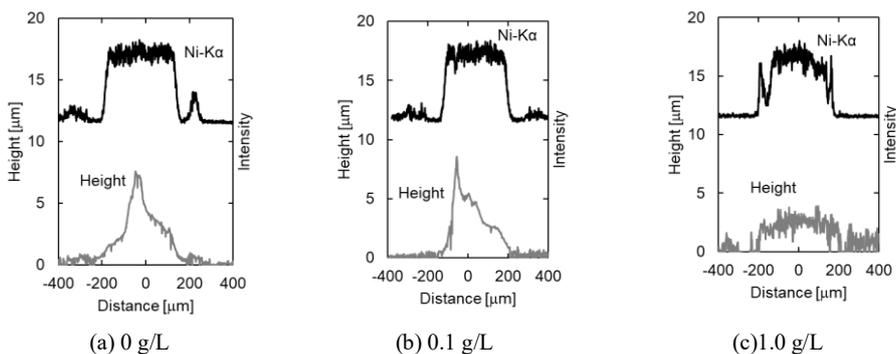


Fig. 8 Ni distribution and height of Ni deposits

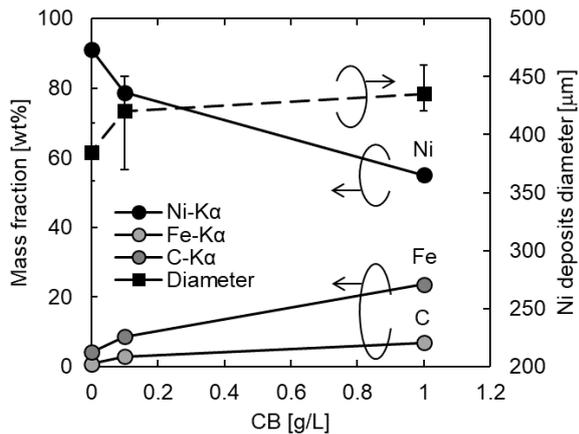


Fig. 9 Chemical composition and diameter of Ni deposits

#### 4. 結言

無電解 Ni-P めっき液中に設置した Fe 基板へ連続波レーザーを用いてレーザー誘起プレーティングを行い、デフォーカス量に対する Ni 析出物の性状、基板温度、スポット部の輝度分布を評価したところ、以下のことがわかった。

レーザー照射部の中央に、直径約 200 μm の Ni-P 析出

物が成長し、その周辺部に直径約 1 mm 範囲に薄い Ni-P 被膜が形成される。正のデフォーカス範囲において、Ni-P 析出物の平均高さは増加するが、デフォーカス量が大きくなると Ni-P 析出物の中央部に凹みが形成される。Ni-P 薄膜の直径は、デフォーカスに伴うスポット径の変化と相関が見られる。

さらに、連続波レーザーを用いたレーザー誘起プレーティングにおいて、めっき液中へ CB を添加すると、基板温度が低下し、温度分布が一定になるまでに時間がかかる。その結果、Ni 析出物の析出速度は遅くなるが、CB を含んだ比較的膜厚が均一な Ni 析出物を得ることができることが明らかになった。

#### 参考文献

- 1) Noboru Morita et al., Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol. 57 (1991) 2199-2205
- 2) 上野 翔太郎 他, 有限要素法による連続派レーザーを用いたレーザー誘起プレーティングにおける基盤温度分布の解析, 表面技術協会第 146 回講演大会, 06C-22, (2022.9)