

17. 無電解めっきとフォトレジスト(鏡の作成)

[目的] ガラスをめっきする方法, およびフォトレジストを用いたパターンニングの原理を学ぶ.

[解説]

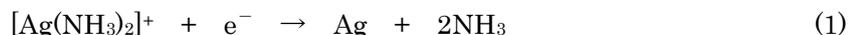
1. めっき

物質の表面を金属あるいは合金などの薄い被膜で覆うことをめっきという. 749年頃に奈良の大仏(青銅)に金めっきをするときは, 水銀に金を溶かして液体状の合金(アマルガム)とし, それを表面に塗ってから 300°C以上に加熱して水銀を蒸発させるという手法が用いられた. (水銀の蒸気は有毒であるため, 中毒の危険を伴った). めっきの目的は, 荘厳さを演出することはもちろんであるが, 表面を保護して錆びにくくするという意味もあった.

金属板などにめっきをする場合, 通常は電気を使用して金属イオンを還元し電極表面に析出させる. しかし, この電気めっきの方法は, 導電性の物体にしか使えない. その一方で, 電流を流さなくてもめっきする方法がいくつかある. その中でも, 金属イオンと還元剤を含む溶液に物体を浸けるだけでめっきする方法を無電解めっきという.

2. 銀鏡反応

アンモニア性硝酸銀水溶液にアルデヒドなどの還元剤を加えて加熱すると, ガラスの器壁に銀が析出して鏡ようになる. これを銀鏡反応という. この反応ではアルデヒド RCHO によって, アンミン錯体中の銀が還元される. 普通に使われている鏡は, この反応を利用して製造されているが, その際には還元剤としてグルコースが使われている.



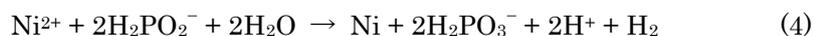
3. センシ・アクチ法

銀鏡反応では, 還元剤溶液と銀イオン溶液を混ぜた途端に反応が進行し, 被めっき物表面だけでなく, 溶液内で金属微粒子が同時に生成する. そのせいで, めっき浴は繰り返しては使えない. 本実験で用いる方法では, めっきしたい物質の表面に前もって触媒を付与する. そして, 触媒がないと還元反応が起こらないような条件で, 金属を析出させる. これにより, めっき浴を繰り返して使える.

被めっき物に触媒を付与する方法として, センシ(sensitizing: 感受性化)・アクチ(activating: 活性化)法がある. はじめに, スズイオン水溶液(センシ浴)に被めっき物を浸漬し, スズイオンを表面に吸着させる. 次に, パラジウムイオン水溶液(アクチ浴)に浸漬すると次の反応が起こり, 被めっき物表面にパラジウム Pd が付着する.



本実験では名刺大のガラス板にニッケルめっきを施す. めっき浴には, 硫酸ニッケル, 還元剤として次亜リン酸ナトリウム, pH調整剤として酢酸ナトリウムを溶解した水溶液を用いる. センシ・アクチ処置したガラス板をめっき浴に入れると, パラジウムが触媒となって以下の反応が起こり, ガラス表面にニッケル Ni の薄膜が生成する.



4. フォトレジスト

電気回路などの基板を作成する微細加工の工程では、レジストと呼ばれる感光性高分子または高分子と感光性低分子の混合物を用いる。レジスト膜はマスク（デザインが描かれた遮へい材）を通して露光される。露光部では光化学反応が起こり、現像液に対する溶解性が変化する。

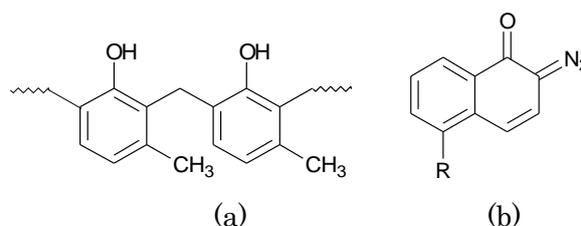


図 1. ノボラック樹脂(a)と感光剤(b)の構造

露光部が硬化し、マスク部分（光が遮られて当らなかった部分）が現像液に溶出して除去されるものをネガ型、逆に露光部が現像液によって除去されるものをポジ型レジストと呼ぶ。本実験では、ポジ型レジストを用いるが、これは熱によって硬化が起こる高分子(図 1 a)に感光性の低分子(図 1b)を含ませている。この感光剤は疎水性で、高分子の現像液（アルカリ水溶液）への溶出を抑制するが、紫外線が当たると酸性物質に変化する(図 2)。これにより現像液にかなり溶けやすくなり、また高分子の溶出をも促進する。

透明シートに電気回路の配線図を黒い線で精密に描き、それをレジスト膜でカバーしためっき板に焼き付けて現像し、エッチングすることで、電子回路の基板が実際に作られている。この場合、原稿における黒い線だけ

部分が、完成後は（めっきの）金属の細い線となる。

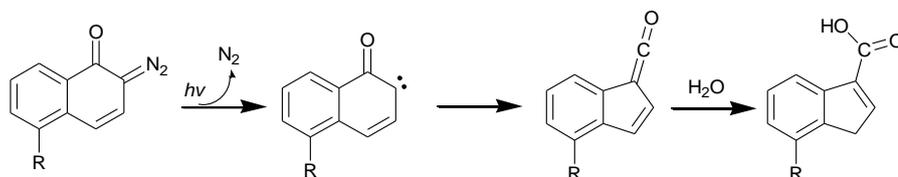


図 2. 感光材に紫外線があたったときに起こる反応

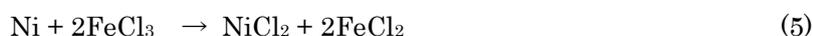
5. ベーキング

本実験では、ホットプレートを用いて高温での加熱（ベーキング）を 3 回行う。その理由は以下の通りである。無電解ニッケルめっきで、次亜リン酸塩を還元剤として用いる場合、ガラス板に析出するのは、リンを 10%程度含むニッケルの合金である。そしてそれは、非晶質(原子が規則的に配列していない固体)の状態である。このような、めっき後のガラス板を 200°C で 5 分間加熱することで、部分的に結晶化が起こって硬くなり、またガラスとの密着性が良くなる（めっきがはがれにくくなる）。

スピンドコーティング後に（110°C で 2 分間）加熱するのは、フォトレジスト液の溶媒(エチレングリコールモノメチルエーテル CH_3OCH_2CH_2OH)を蒸発させ、皮膜を固化させるためである。もしこの溶媒が皮膜中に残っていると、露光後の現像の段階で、光をあてていない皮膜の部分も現像液に溶けてしまう。現像後に行うベーキング（再度 110°C で 2 分間）では、レジスト膜から水分を除去し、皮膜とめっき部分とを密着させる。これによって、エッチングの際に、皮膜で覆われた部分がエッチング液に触れて溶けるのを防ぐ。

6. エッチング

金属表面に腐食液をつけて部分的に溶かし、模様を作りだすことをエッチングという。銅版などのエッチングには、塩化第二鉄 FeCl_3 の水溶液が使われる。本実験では、レジスト膜に覆われていない部分のニッケルめっきを溶かすが、その反応式は次のように書ける。



つまり、Fe^{3+}がFe^{2+}に還元され、その一方で金属 Ni がNi^{2+}に酸化され、水溶液中に溶け出す。

[実験]

1. ガラス板への無電解めっき

ウォーターバスの水が、すのこの上 2 cm 位になるように水量を調節し、温度を 75°C に設定する(4人で1台)。また、緑色のめっき用溶液 50 ml をプラスチック皿に注ぎ(これで深さ 2 cm 程度になる)、これを湯浴のすのこの上に置いて 55~65°C になるようにする(4人で1個)。¹⁾ 別のプラスチックの皿 3 つに水を深さ 1/3 程度入れる(この洗浄皿および以下のシャーレは 2 人で共用する)。白濁したセンシ用溶液 50 ml をシャーレ A に入れる(これで深さがシャーレの半分程度になる)。それとは別に、黄色のアクチ用溶液 50 ml をシャーレ B に入れる。シャーレ A と B の中央に沸石をそれぞれ 1 つずつ入れる。²⁾

①まず手をよく洗い、クレンザーでガラス板を注意深くていねいに洗浄する。³⁾

②シャーレ A (白) にガラス板を入れて 1 分以上つけ、液を切ってから洗浄皿 1 に入れる。⁴⁾

③このガラス板を今度はシャーレ B (黄) に沈め、1 分以上つけた後に液を切ってから洗浄皿 2 に入れる(これで 1 サイクル)。さらに②③を 2 サイクル(合計 3 サイクル)繰り返し、最後は洗浄皿 3 に入れ、その中で保存する。(皿 3 が使用中ならば 1 あるいは 2 でもよい)

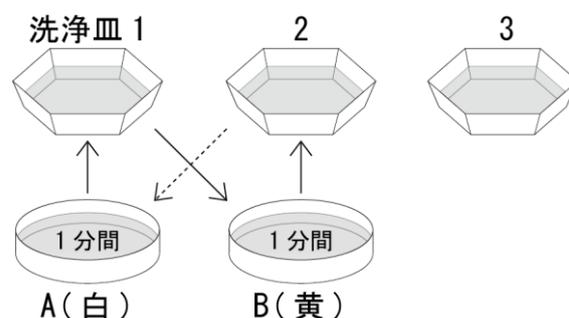


図 3. センシおよびアクチ化(合計 3 サイクル)

④めっき浴に上記のガラス板を浸すと、表面に金

属が析出して黒ずんでくる。⁵⁾ さらにそのままめっき浴に(合計 3 分程度)つけると、ガラス一面に金属が析出する。⁶⁾

⑤全面にめっきできたことを確認し、ガラス板をめっき浴から取り出して洗浄皿に入れる。さらに流水で洗った後、紙で水分を除去し、ドライヤーで乾燥させる。⁷⁾

⑥ガラス板を 200°C のホットプレートにのせ、焼き付け(ベーキング)を 5 分間行う。

⑦放冷後、めっきされたガラスの表面を、(水で濡らした) スポンジ片で軽くなでて磨き、流水で洗う。その後、紙で水分を除去し、ドライヤーで完全に乾燥させる(これでめっきの完了)。

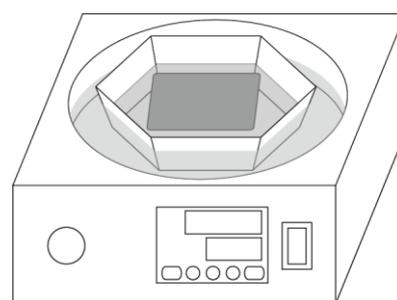


図 4. めっき浴(設定温度 75°C)

- 1) めっき用溶液は、硫酸ニッケル NiSO_4 、次亜リン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムの混合水溶液を、pH4.5~5.0 の間に調整したものである。
- 2) ガラス板をシャーレの液の中に入れるときは、沸石の上にガラス板をのせるようにする。これでガラス板がシャーレの底に密着し、取り出しにくくなるのを防ぐことができる。なお、センシは塩酸ヒドラジンと塩化第一スズの混合水溶液であり、アクチの方は塩化パラジウム水溶液である。
- 3) ガラス板を両面とも洗剤でよく洗っておかないと、鏡の作成は失敗する。 洗浄中は、ガラスの面に指を触れないようにし、それ以降も持つときはピンセットを用いるか、またはガラスの縁をつかむようにする。
- 4) センシ用溶液は白い沈殿がガラス板に拡散するように、シャーレを時々ゆすってやるとよい。
- 5) ガラス板の下側に気体が生じるので、ガラス板をめっき液中で少しあおって気泡を逃がしてやる。そうしないと、気泡があるせいでめっきされずに跡が丸く残ってしまう。
- 6) 3 分たってもガラスが完全にめっきされていないときは、もう 2~3 分そのままめっき浴につけて様子を見る。(めっき用溶液は最初は反応が速いが、使うほど弱ってくる)。
- 7) 少しでも濡れたガラス板を高温のホットプレートにのせると、ガラスが割れてしまう危険性がある。 なお、めっき液は加熱を続けると変質するので、4 人が使い終わったら、湯浴から出しておくこと。

2. フォトレジストを用いたパターニング

- ①ガラス板の良くめっきされた方の反対側の面を、粘土を使ってマグネットに固定し、スターラーで高速回転させながら、良くめっきされた方の面にレジスト液を滴下し、薄く均一な皮膜とする（これをスピコートという）。⁸⁾
- ②110°Cのホットプレートにのせ、2分間加熱し固化させる。
- ③透明フィルムに黒のマジックで、デザインを描く。⁹⁾
- ④フォトレジストが付いたガラス板の面に、原稿を裏返しにして密着させ、PK クランプ（露光用原稿密着器）で固定する。
- ⑤PK クランプに紫外線を2分間照射する。
- ⑥シャーレ C（現像液を30 ml 入れる、2人で1個）の中に露光後のガラス板を浸し、時折シャーレをゆっくりと揺らすと、1分程度で模様が浮き出てくる。光があたったレジスト部分が全て溶けて金属が完全にむき出しになったことを確認したら（現像時間は通常2~3分）、ガラス板をピンセットで取出し、洗浄皿に入れる。¹⁰⁾
- ⑦ガラス板を水道水でよくすすいでから、紙で水分を除去し、ドライヤーで乾燥させる。
- ⑧110°Cのホットプレート上で2分間加熱する。

3. エッチング

ガラスの裏面にレジストが付着している場合は、エタノールを少ししみ込ませた面棒で、その余分なマスク（つまりフォトレジスト膜）を除去しておく。¹¹⁾

- ①ドラフトで、ウォーターバス（設定温度50°C）の中にエッチング液が入ったシャーレを用意してある。¹²⁾ その液にレジストした面を上にして浮かべるように入れる。30秒程度たったら、ガラス板を液中に沈ませる。これにより、レジスト膜に覆われていないガラスの面から銀色がぬけていく。片面のめっきが完全に取れて、光沢のある鏡が完成したら、ピンセットでガラス板を取り出し、洗浄用ビーカー（ドラフトに置いてある）ですすぐ。
- ②流水でよくすすぎ、紙で優しく磨いてから、ドライヤーで乾燥させる（これで鏡の完成）。

[課題]

1. 鏡を作るために、今回ガラスの表面に析出させた金属は何か。
2. 透明なフィルムに黒地で白抜き原稿を作成し、光があたったところだけ、鏡の銀色を抜いた。その仕組みを説明しなさい。



図5. スピコート

透明シートにデザイン（鏡面を残したい部分が黒）を描き込んだ原稿を裏返しにしてレジスト塗布した面と重ねる



図6. PK クランプでの原稿のセット

8) レジスト液を塗らない方の面は、後からエッチング液でめっきを全部除去することになる。

9) 原稿の黒い部分が銀色の鏡となる。透明部分は銀色が抜けるので面積を小さくした方がよい。

10) 現像液は25%メタケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 水溶液（市販品）であり、それを5~6倍に希釈したもの。

11) ガラス板の縁にエタノールをつけると、表のレジスト膜までしみて溶けてしまうので気をつける。

12) エッチング液は、塩化第二鉄 25wt%, 硝酸 10wt% の水溶液である。