慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	無電解めっきとフォトレジストを用いた鏡の作成
Sub Title	Preparation of designed mirror by using electroless nickel plating and photoresist
Author	向井, 知大(Mukai, Tomohiro) 小畠, りか(Obata, Rika) 大場, 茂(Oba, Shigeru)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2012
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of the natural science). No.52 (2012. 9) ,p.19- 35
JaLC DOI	
Abstract	慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験テーマの一つとして, ガラス板への無電解ニッケルめっきとフォトレジストを用いた, オリジナル鏡の作成実験を開発した。この実験では, はじめに手鏡サイズのガラス板に無電解ニッケルめっきを施す。これにフォトレジストをスピンコートで塗布し, フォトマスクを通して紫外線を照射し, パターンを現像する。その後, レジスト膜に保護されていない部分のめっきを強酸溶液中で溶解させ, ガラスを露出させる。完成した鏡は, レジスト膜に保護されて残った二ッケルめっき部分は光を反射し, ガラスが露出した部分は光を透過する。OHPシートに油性の黒マジックでイラストを描画することで, フォトマスクを作成できる。このため, 学生各人のデザインしたオリジナルの鏡が作成可能である。本稿では, これらの実験条件について検討した結果を報告する。
Notes	研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20120930-0019

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 52, 19–35（2012）

無電解めっきとフォトレジストを用いた鏡の作成

向井知大・小畠りか・大場　茂

Preparation of Designed Mirror by Using Electroless Nickel Plating and Photoresist

Tomohiro Mukai, Rika Obata and Shigeru Ohba

概要

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験テーマの一つとして，ガラス板への無電解ニッケルめっきとフォトレジストを用いた，オリジナル鏡の作成実験を開発した。この実験では，はじめに手鏡サイズのガラス板に無電解ニッケルめっきを施す。これにフォトレジストをスピンコートで塗布し，フォトマスクを通して紫外線を照射し，パターンを現像する。その後，レジスト膜に保護されていない部分のめっきを強酸溶液中で溶解させ，ガラスを露出させる。完成した鏡は，レジスト膜に保護されて残ったニッケルめっき部分は光を反射し，ガラスが露出した部分は光を透過する。OHP シートに油性の黒マジックでイラストを描画することで，フォトマスクを作成できる。このため，学生各人のデザインしたオリジナルの鏡が作成可能である。本稿では，これらの実験条件について検討した結果を報告する。

1．はじめに

めっきとは，素材を金属薄膜で覆う表面処理技術であり，様々な表面特性を改善することができる。表面特性として，光沢や色調などの装飾性だけでなく，熱伝導性，電気伝導性，ハンダ付け性，耐食性，耐薬品性など多くの物理化学的性質が挙げられる。素材やめっきする金属の種類によって，適しためっき法は異なる。これらの手法は，まず電気を使う電気めっきと，電気を使用しない無電極めっき，または金属イオン水溶液を用いる湿式めっきと，これを用い

慶應義塾大学自然科学研究教育センター（〒 223–8521　横浜市港北区日吉 4–1–1）：Research and Education Center for Natural Sciences, Keio University, Hiyoshi 4–1–1, Kohoku-ku, Yokohama 223–8521, Japan. [Received Mar. 22, 2012]

表１　めっき法の分類[4, 13, 14)]

めっきの方法		めっき法の名称		
電流を流す		電気めっき		
電流を流さない	湿式	無電極めっき	無電解めっき（自己触媒型）	
			置換めっき	
			銀鏡反応，その他	
	乾式		真空めっき（物理蒸着（PVD)）	真空蒸発法
				イオンプレイティング法
				スパッタリング法，その他
			気相めっき（化学蒸着（CVD)）	熱 CVD
				光 CVD
				プラズマ CVD，その他
			溶融めっき，衝撃めっき，水銀アマルガム法，その他	

ない乾式めっきに大別される（表１）。本実験では，絶縁体であるガラスの表面に，金属皮膜を高い密着性で成膜することを目的としている。また，学生実験として実施するためには，装置はなるべく簡易である必要もある。これらの条件を満たすめっき法として，自己触媒型の無電解めっきを採用した。

電気を使用しないめっき法の歴史は古く，紀元前1500年頃のメソポタミア地域において防錆を目的とした鉄への溶融スズめっきが行われており，これが起源とされている。その後，水銀に金などを溶かし，素材に塗布した後に水銀だけを蒸発させる水銀アマルガム法や，イオン化傾向の差を利用する置換めっきが登場した。３世紀頃のいくつかの古書に，これらのめっき技術に関する記述があることから，この頃には西洋から中国に至るまで広く知られていたと考えられる。[1, 2)] しかし，現在の無電解めっき工業の発展は，次に述べる自己触媒反応による無電解ニッケルめっきの発明によるものである。次亜リン酸塩によってニッケルイオンが還元される現象は，1845年に Wurts によって報告された。[3)] 1944年，Brenner と Riddell らは，アノードの酸化を防止する目的で，還元剤（次亜リン酸塩）を添加して電気めっきを行った場合，電流効率（電流値とその時間から求まる理論析出量に対する実際の析出量の割合）が100％以上になることを発見した。この現象は，析出した金属が触媒となって還元剤が酸化されて電子が供給されたためであり，つまり無電解めっきも同時に起こっていることが見出された。[4, 5)] なお，場合により無電解めっきとは，置換めっきや銀鏡反応を含む湿式の無電極めっき全てを含めて分類されることもあるが，一般的には自己触媒型の無電極めっきを指す。[4)]

本実験ではフォトレジストを用いて，めっきのパターニングも行う。フォトレジストを用いたリソグラフィは現在，ナノメートルサイズの微細なパターニングを実現しており，電子回路

基板の製造になくてはならない技術である。フォトレジストの高い解像度は，半導体素子の微細化，高密度化を支える上で極めて重要である。[6] 今回我々は，無電解めっきとフォトレジストを組み合わせることで，デザイン入りの鏡が作成できることに着目した。これを学生実験のテーマとして初学者にも簡便に作成できるように，実験条件を検討した。

2．無電解ニッケルめっきとフォトレジストの特徴と原理

本実験では，はじめにガラス板全面に無電解ニッケルめっきをほどこす。次に，ポジ型フォトレジストにフォトマスクのパターンを転写し，任意のパターンの耐酸性高分子被膜を作成する。最後に強酸溶液でエッチングを行い，この高分子膜に保護されていないめっき部分を溶かしてガラスを露出させる。はじめに，これらの反応の特徴と原理について説明する。

2−1．無電解ニッケルめっき

表 1 に示したように，無電解めっきは電源を使用しない成膜プロセスである。置換めっきも，湿式の無電極めっき法の一つであるが，以下の点で無電解めっきと異なる。硫酸銅の水溶液に鉄板を浸漬すると，イオン化傾向の差により鉄は水溶液中に鉄イオンとして溶出し，電子を放出する（酸化反応：$Fe \rightarrow Fe^{3+}+3e^-$）。この電子は水溶液中の銅イオンを還元するため，鉄表面に金属銅が析出する（還元反応：$Cu^{2+}+2e^- \rightarrow Cu$）。この反応は電池の正極と負極を短絡させた場合と同じであることから，この反応機構は電気化学的局部電池機構と呼ばれ，酸化反応が起こる部分を局部アノード，還元反応が起こる部分を局部カソードと呼ぶ。鉄の表面が全て銅で被覆されるまで置換反応が進行すると，局部アノード反応が起こらなくなるため，析出反応は止まる。一方，無電解めっきでは，析出させる金属のイオンだけでなく還元剤が溶液中に含まれている。この還元剤から生じる電子が，金属の析出反応に使われる。さらに，析出する金属自体が，還元剤の酸化反応に対して触媒の働きをする。そのため，連続的に金属が析出する。めっき時間を調節することで，任意の厚さの金属皮膜を得ることができる。銀鏡反応も電源を使用せず，アルデヒドなどを用いて銀イオンを還元する湿式のめっき法であるが，銀イオン溶液と還元剤を混合すると速やかに溶液内全体で銀イオンの還元が起こってしまう。一方，無電解めっき液には，錯化剤や緩衝剤が添加されており，被めっき物表面以外で金属の析出を防ぐように調節されている点で優れている。

無電解めっき液中では，次亜リン酸塩は酸化され電子を放出する（局部アノード反応）。酸性溶液中では，

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

アルカリ性溶液中では，

$$H_2PO_2^- + 3OH^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \quad (2)$$

となり，反応の進行に伴って pH が低下する。この両者の酸化電位は，酸性溶液では－0.5 V（pH 0），アルカリ溶液中では－1.57 V（pH 14）である。次亜リン酸イオンの酸化反応で生じる電位は，ニッケルイオンの還元（局部カソード反応）の電位

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni \quad (-0.25\ V)$$

より十分に卑であるため，ニッケルイオンの還元が進行する。

無電解めっき液の組成は，触媒活性の観点から，めっきされる金属と還元剤の組み合わせが重要である。ニッケルやコバルトのような d 電子軌道に空孔を持つ 8 ～10族遷移金属は，次亜リン酸イオンの酸化反応に対して触媒としてよく働く。これは，還元剤の酸化過程（式（1），（2））では，はじめにリン原子に直接結合した水素原子の引き抜きが起こるためである。しかし，銅や金のような11族金属は次亜リン酸イオンの酸化反応に対して触媒不活性のため，還元剤として代わりにテトラヒドロホウ酸塩などが用いられる。このように還元剤の酸化に対する触媒活性は，遷移金属元素の電子構造と密接な関係がある。

次亜リン酸イオンの酸化電位は pH に大きく依存し，酸性溶液中では－0.5－0.06×pH（V），アルカリ性水溶液では－0.31－0.09× pH（V）である。無電解めっき反応では，局部アノード反応と局部カソード反応の電位差が反応の駆動力となる。前述したように，反応の進行に伴ってめっき液の pH は低下するので，還元剤の酸化速度や還元力も低下することになる。これを防ぐために，めっき液には緩衝剤として酢酸ナトリウムなどのモノカルボン酸塩を添加する。また，アルカリ条件下では一般的にめっきの進行が速いが，ニッケルイオンはアルカリ溶液中では，$Ni(OH)_2$となり沈殿する。さらに，アルカリ性めっき浴では，反応生成物の亜リン酸イオンがニッケルイオンと結合して沈殿を生じ，めっき浴の安定性が低下する。このような沈殿の生成を防ぐために，クエン酸などの錯化剤を加えれば，溶液中にニッケルイオンとして安定に存在させることができる。本実験では，めっき浴の組成を単純にして取り扱いやすくするために，pH 5.0程度の酸性浴を用いることにした。

次亜リン酸イオンを還元剤とした無電解ニッケルめっきでは，析出する金属は純粋なニッケルではなくリンとの合金である。その組成はめっき液の組成によっても異なるが，10 wt％程度のリンを含んでいる。[4] これは，次亜リン酸の還元反応によるものである。

$$2Ni^{2+} + H_3PO_2 + H^{+} + 5e^{-} \rightarrow Ni_2P + 2H_2O \qquad (3)$$

この反応の標準電極電位は－0.08V vs. NHE であり，水素発生（$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$）とほぼ同じ電位で反応が起こる。ここで得られるニッケル―リン合金（Ni-P）は，非晶質であり，硬度が低い。これを熱処理すると，部分的に結晶化が起こり，硬度ならびに被めっき物との密着性が向上する。このことはX線回折測定で確認されている。めっき直後の Ni-P は広角領域にブロードな回折パターンを示すのに対して，ベーキング後では Ni_3P に基づくシャープなピークを示すようになる。[4]

次亜リン酸塩を用いてニッケルイオンを還元することで，Ni-P 皮膜が析出する詳しい反応

機構については，多くの説が提唱されてきた。しかし，還元剤として$D_2PO_2^-$を用いたときに発生する水素ガスの同位体組成の分析や，還元剤の反応効率に関する測定結果を説明できないものが多かった。[4] 次に述べる Van den Meerakker の提唱した反応機構は，これらの実験結果を説明できるものとして学説として定着している。それによると，下に示すように，次亜リン酸は水素原子と次亜リン酸イオンのラジカルに分かれ，これらが酸化されることで電子が生じる。つまり，還元剤の第一段階の反応は水素原子の引き抜きであり，このことを適用すると還元剤の種類によらず，無電解めっきの析出機構を説明できる。[7]

脱水素　$H_2PO_2^- \rightarrow \cdot HPO_2^- + H$

酸化　$\cdot HPO_2^- + OH^- \rightarrow H_2PO_3^- + e^-$

再結合　$H + H \rightarrow H_2$

酸化　$H + OH^- \rightarrow H_2O + e^-$（アルカリ性），　$H \rightarrow H^+ + e^-$（酸性）

金属析出　$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$

水素発生　$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$（アルカリ性），　$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$（酸性）

無電解めっきの大きな特徴として，ガラスのような絶縁体に金属めっきを施すことができる点が挙げられる。絶縁体の被めっき物表面でのみ還元剤が酸化されるように，被めっき物表面にパラジウムのような触媒を付与する必要があるが，これにはセンシタイジング・アクチベーティング（センシ・アクチ）法が有効である。はじめに，ガラスを塩化第一スズ水溶液（センシ液）に浸漬することで，表面にSn^{2+}を吸着させる（センシタイジング，感受性化）。これを水洗し，塩化パラジウムの希塩酸溶液（アクチ液）に浸漬すると，スズイオンがパラジウムイオンを還元し，パラジウムPd^0がガラス表面に生じる（アクチベーティング，活性化）。

$$Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Pd^0 \qquad (4)$$

その後，めっき液に漬けると，このパラジウムは次亜リン酸イオンの酸化反応を触媒するため，ガラス表面でのニッケルめっきが開始する。なお，センシ液成分のSn^{2+}は空気酸化を受けて１，２日程度で失活してしまう。そこで，センシ液に酸化防止剤として塩酸ヒドラジンを加えると数週間の保存が可能になる。

2−2. フォトレジスト

電気回路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。基板をレジスト膜でおおい，フォトマスクを通して紫外線を照射する（図１）。レジスト膜の露光部分では光化学反応がおこり，現像液に対する溶解性が増加または減少する。露光部が硬化し，未露光部が現像液に溶出して除去されるものはネガ型，露光部が除去されるものはポジ型レジストと呼ばれる。安全な溶媒で現像できること，種々の基板に対する密着性，適度な UV 吸収，高い解像度，高い感度など，レジスト材料には様々な性能が求められる。[6]

ネガ型レジストとして初めて製品化された Kodak 社のフォトレジストは，ポリ桂皮酸ビニ

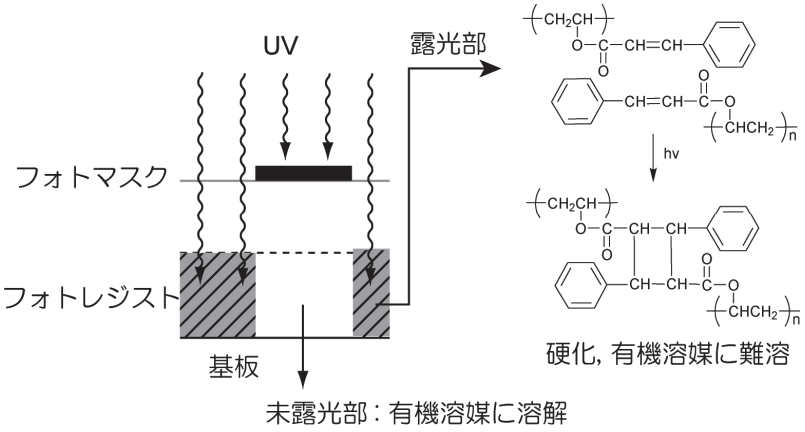
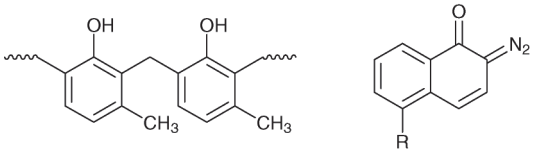


図１．ポリ桂皮酸ビニルを用いたネガ型フォトレジストの概要[6)]



(a)　(b)

図２．代表的なポジ型フォトレジストの主成分, (a) ノボラック樹脂, (b) ジアゾナフトキノン（DNQ）誘導体。ノボラック樹脂とは，一種のフェノール樹脂の総称であり，図に示す構造は原料に*m*–クレゾールを使用したときのものである。高圧水銀灯のg線（436 nm）に感度を示すDNQ誘導体については，Rの部分はベンゾフェノンスルホン酸エステルとなっている。

ルが主成分であった（図１）。紫外線照射によって二重結合の部分で光環化反応が起こり，ポリマー鎖が架橋することによって硬化し，有機溶媒に対する溶解性が大きく低下する。有機溶媒で現像することで，ネガ像が得られる。このタイプのレジストは現像液として有機溶媒を用いるため，レジスト膜の膨潤による解像度の低下が問題となり，さらなる微細化が困難であった。

その後，ジアゾナフトキノン（DNQ）誘導体を感光剤として用いたポジ型レジストが開発され，1960年代に市販された。このレジストには，主成分としてノボラック樹脂およびこの樹脂に対して20 wt％程度のDNQ誘導体が含まれている（図２）。ノボラック樹脂とは，フェノール誘導体とホルムアルデヒドから酸を触媒として得られる高分子であり，熱可塑性を示す。DNQ誘導体は，多価フェノールとDNQスルホニルクロライドとのエステルである。現像液としては0.26規定のアルカリ水溶液を用いる。ノボラック樹脂はアルカリ水溶液に対して可溶であるが，DNQ誘導体は疎水性であるため，ノボラック樹脂のアルカリ水溶液への溶出は抑

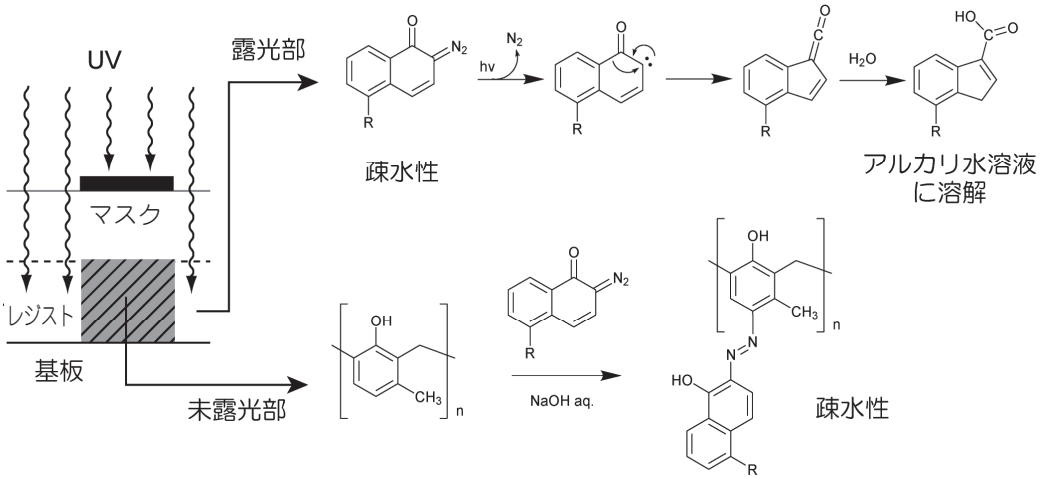


図３．DNQを感光剤としたポジ型フォトレジストの露光部における光化学反応と，未露光部における現像液中の化学反応[8)]

制される。これに紫外線が照射されると，図３に示すように窒素を放出してケトカルベンとなる。[6, 8)] このケトカルベンは，分子内で炭素―炭素結合に挿入することでケテンに転移する（ウルフ転移）。生成したケテンは現像液の水分によって最終的にインデンカルボン酸に変化し，ノボラック樹脂とともに現像液に溶解する。このときの溶解度はノボラック樹脂単成分よりも高くなるため，現像は速やかに進行する。一方，未露光部においては，現像液のアルカリが触媒となってDNQはノボラック樹脂のフェノールの*p*位とアゾカップリング反応を起こし，疎水性が向上する（図３）。[8)] *p*–クレゾールを原料としたノボラック樹脂については，メチレン基とDNQ誘導体のアゾカップリング反応も起こることが報告されている。[9)] 以上のように，ポジ型レジストでは現像により露光部は基板表面が露出し，未露光部には耐酸性の高い疎水性高分子皮膜が残ることになる。

３．実験条件の検討

鏡の作成の実験操作手順を図４に示す。ガラスは大型スライドガラス（76×52×2 mm^3）を用いた。無電解めっき液は酸性浴を用い，フォトレジストは（株）富士薬品工業製のポジ型フォトレジストFPPR-200を用いることにした。これには，溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル，主成分としてノボラック樹脂およびDNQ誘導体が含まれている。現像液は，同じく（株）富士薬品工業製のFPPR-D（メタケイ酸ナトリウム25％水溶液）を６倍希釈したものを用いた。

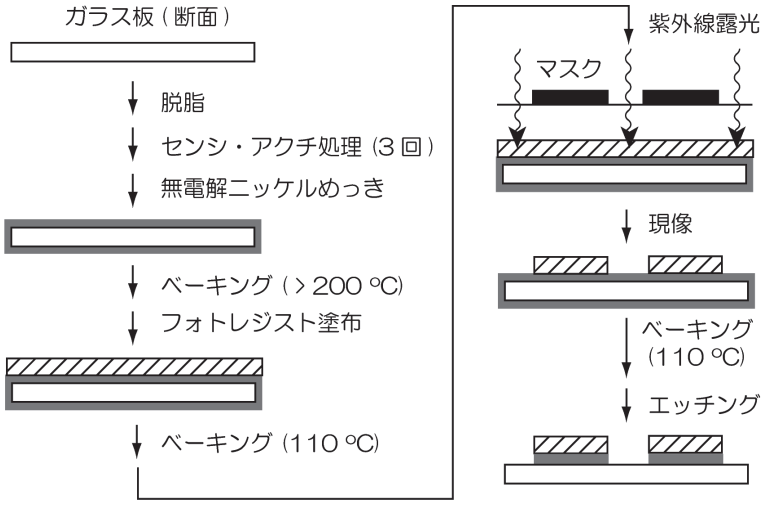


図4．鏡の作成の流れ。図中の灰色部分はニッケル―リン合金，斜線部分はポジ型フォトレジストである。露光のとき，実際にはマスクとフォトレジストは密着させる。

3−1. 脱脂処理

一般的な無電解めっきでは，被めっき物の脱脂は特に念入りに行われており，強酸，強アルカリ，界面活性剤の水溶液や有機溶媒を用いて超音波洗浄を行う。本実験では，操作の簡略化および実験時間の短縮のために，クレンザーでの洗浄にとどめることにした。脱脂操作前に手の洗浄を十分に行い，念入りにスライドガラスを洗浄すれば，ガラス全面にきれいなめっき薄膜を作ることができる。この脱脂を雑に行うと，触媒付与が不十分になり，めっきにムラが生じたり，ガラス表面と Ni-P 皮膜の密着性が低く，剥離しやすくなるなど，実験結果に大きく影響することがわかった。

3−2. センシ，アクチ処理回数

センシ・アクチ処理を1回ずつだけ行って，めっきを開始すると，めっき液中で Ni-P 皮膜がガラス板から剥離することがあった。この密着性の低さの改善には，浸漬処理時間を延ばすことよりも，処理回数を増やす方が効果的であった。そこで，センシ・アクチ処理はそれぞれ1分間，3回繰り返して行うことにした。センシ液とアクチ液が混合すると，溶液中で Pd の沈殿が生じてしまうため，それぞれの処理後にはガラス板を水洗する必要がある。水洗用の容器としてプラスチック皿を3つ用意し，図5に示す手順でセンシ・アクチ処理を行うことにした。

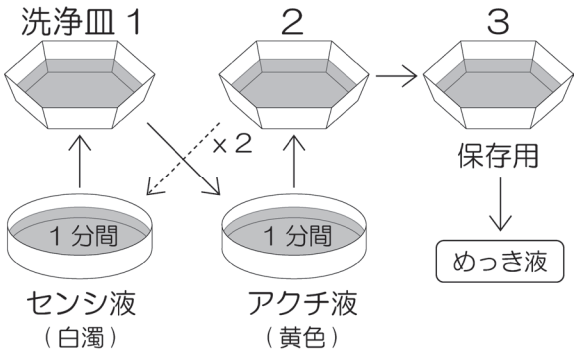


図５．センシ・アクチ処理から無電解めっきまでの手順。センシ・アクチ処理はそれぞれ１分間，途中水洗して３回繰り返して行う。

3−3. 無電解ニッケルめっき溶液の組成（錯化剤濃度）

一般的な無電解めっき浴には，クエン酸などの錯化剤をめっき液の安定剤として加える。これは，被めっき物表面以外での還元反応による，ニッケル微粒子の生成・成長を抑制するためである。この錯化剤は添加量が少ないとめっき液の安定性が低下し，多すぎるとめっきの速度を低下させてしまう。めっきに要する時間の短縮を検討するため，めっき速度とめっき液安定性に対する錯化剤濃度の影響について調べた。錯化剤をニッケルイオンに対して３倍，１倍，1/2倍，1/3倍，０倍モルを加えた５種類のめっき液を試した。その結果，錯化剤濃度の上昇にともなって，予想通りめっき速度が低下する傾向がみられた。例えば，錯化剤無添加のめっき液では，30秒程度で Ni-P 皮膜の光沢が現れるのに対して，等モル以上添加しためっき液では，金属光沢が確認できるまで５分以上かかることもあった。一方，めっき液の安定性に対する添加剤の効果はほとんどみられなかった。錯化剤無添加のめっき液を繰り返し使用したところ，連続して４枚のガラス板をめっきすることができ，金属微粒子の生成もみられなかった。しかし，めっき液を１時間以上60℃以上に保持したまま使用すると，錯化剤の有無にかかわらず黒色微粒子が発生した。この微粒子は，めっき液容器とガラス板の接触部分から生じることが多かった。この接触した界面で生じた金属微粒子がめっき液内に浮遊し，界面の沖合で微粒子が成長するものと推定される。

以上のように，数枚のガラス板を短時間で無電解めっきする場合，錯化剤の添加は必要ないという結果が得られた。そこで本実験ではめっき液に錯化剤を添加せず，また被めっき物（ガラス板）の浸漬時間の目処は３分とした。本来めっきは通常20分以上の浸漬が必要であり，３分の浸漬ではやや薄い Ni-P 皮膜となる。エッチングを行い，片面の Ni-P 皮膜をすべて溶解させた後の完成品は，室内で飾るには十分な光沢を持った鏡であるが，蛍光灯のような強い光源にかざすと光が透過するマジックミラー様である。

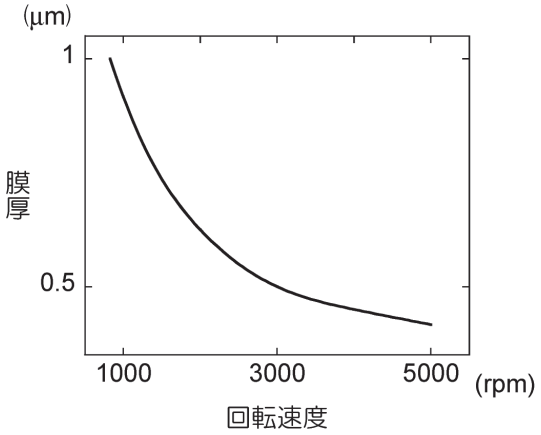


図 6．富士薬品工業（株）製フォトレジスト FPPR-200の膜厚とスピンコート回転速度の関係[12)]

3−4. フォトレジストの塗布

はじめに，フォトレジスト溶液をめっき面に塗布する方法として，通常用いられるスピンコートを考えた。ただし，学生実験としてはやや危険であると思われた。そこでレジスト液を試験管やテフロン棒などでうすく引き延ばす方法を検討した。しかし，それは容易ではなく，ガラス表面全体に均一に塗布するためには，塗布と乾燥を何度も繰り返す必要があった。また，膜厚が作業者によって大きく異なった。フォトレジストの膜厚の違いは，紫外線露光条件，現像液濃度，および現像時間に影響するため，これらの実験条件が一元化できなくなる。つまり，パターニングの質を一定に保つことが困難となる。例えば，何度も厚塗りを施した場合，露光時間が同じでは現像に10分以上も要することがあった。さらに，露光部のレジストが溶出し，パターンが現れて見えたとしても，露光部に薄く残存したレジストのためにエッチングされないこともあった。このように，現像の終了を判断するにはかなりの経験が必要であり，現像が失敗する可能性が高い。そこで，やはり塗布対象物を高速回転させ，その回転速度で膜厚を制御できるスピンコート法で，フォトレジストの塗布を行うことにした。

フォトレジスト FPPR-200の仕様書[12)] に記載されているスピンコーター回転数と膜厚の関係を図 6 に示す。これによると，1000 rpm 以上の回転速度があれば，1 μm 以下の一定の膜厚で塗布できることがわかる。市販されているマグネチックスターラーのほとんどは1000 rpm 以上の回転速度を出せるため，これを用いることにした。ガラス板と円盤状マグネット攪拌子（直径40 mm）で粘土を挟み込んで両者を密着させ，マグネチックスターラーで回転させてみたところ，最大速度の1250 rpm でもガラス板はマグネットから外れることなく安定して回転し続けることがわかった（図 7 ）。マグネチックスターラーで1000 rpm 以上の速度で回転させながら，中心にフォトレジスト液を0.5 ml 程度滴下すると，ガラス板の片面全体に塗布することができる。通常，一回では全体に塗布することはできない。一度回転を止め，端の塗れていないところに液を追加し，再び回転させながらさらに全体を溶かし流すようにレジスト液を滴

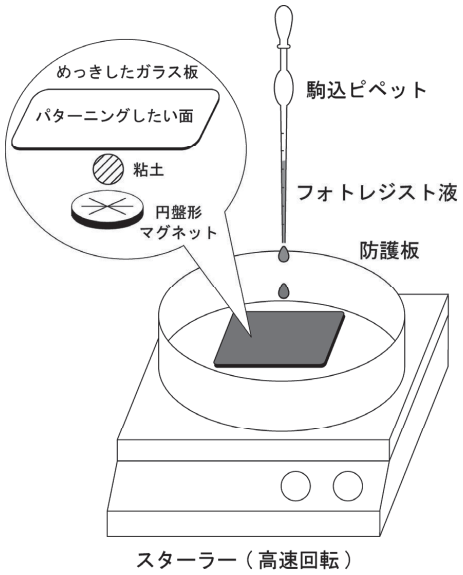


図７．マグネチックスターラーを用いたスピンコート

下する必要がある。スピンコートする際，ガラス板の縁からレジスト液が飛び散るので，円筒形のダンボール製防護板で周りを囲む。これは，高速回転しているガラス板がマグネットから外れてしまった場合に起こる破損，飛散事故を防ぐ目的も兼ねている。学生実験の際は，さらに安全性を高めるために，防護板の上から金網状のプロテクターをかぶせることにした。この方法で緑色のフォトレジスト液を塗布し，フォトマスクを通して紫外線照射したものを室温で現像した結果，約30秒で像が確認でき，約１分後には露光部のレジストが完全に溶解してNi-P 表面が露出した。

レジストを均一に塗布するためには，めっき金属の表面が平滑であることも重要であることがわかった。スピンコートで塗布すると均一な薄膜を形成できるが，その厚みは１μm 程度であるため，対象物の表面の微細な凹凸はできるだけ除去する必要がある。無電解ニッケルめっきでは，表面に球状のざらが多く生成するため平滑ではない。[13] これはメラミンスポンジで優しく磨くことで除去でき，良好なレジスト膜を形成させることができる。クレンザーでめっき面を念入りに洗浄しすぎると，ガラス表面が見えるまで研磨されてしまうので注意が必要である。

3−5. フォトレジスト膜のベーキング

レジストを塗布した後，および現像後にもベーキングを行う。レジスト塗布後のベーキング（プレベーク）は，80〜100℃で行う。この温度でフォトレジスト液の溶媒を蒸発させ，皮膜の疎水性および Ni-P 皮膜との密着性を向上させる。現像後のベーキング（ポストベーク）は，

通常120〜150℃で行い，水分を蒸発させ，被膜の耐腐食性を向上させる。いずれのベーキングもホットプレート上で２分程度行うが，それぞれの温度に設定したホットプレートを複数台用意するには，かなりの数が必要であり，さらに実験者の混乱を招く恐れもある。そこで，プレベーク，ポストベークともに中間の110℃で行うことにした。この条件で実験を行ったところ，現像，エッチングともに良好に進行した。ベーキングの操作を簡略化して，ドライヤーで温風を吹きかけることで代用してみたところ，現像液中に像が現れた直後にフォトレジスト膜が一気に溶け出してしまった。これは乾燥が不十分であり，フォトレジストの溶媒である両親媒性のエチレングリコールモノメチルエーテルが残存し，ノボラック樹脂とともに現像液に溶出したものと考えられる。

3－６．フォトマスクの検討

露光条件を検討するため，はじめに，蛍光灯型ブラックライト（AC 電源で10 W）のスペクトルを，浜松ホトニクス（株）製のミニ分光器で調べた。そのスペクトルとフォトレジストFPPR-200の分光感度を図８に併せて示す。[12] FPPR-200は300〜450 nm の光に対して感度を示すのに対して，ブラックライトは，350 nm にピークがあり，光源として適切であることがわかる。

フォトレジストを感光させ，パターンを形成させるためには，フォトマスクの黒色部分が光を確実に遮断する必要がある。FPPR-200の仕様書には，レジストの感光に必要な光量は，Kodak 社製ステップタブレット No. 2 の３〜４番が抜ける程度，と書かれている。[12] ステップタブレットとは，様々な濃さの黒色が帯状にプリントされたフィルムである。したがって，フォトマスクの黒色部分の透過光強度は，ステップタブレット５番を通したものと同程度以下であれば，光の遮断ができていると判断できる。フォトマスクとしてどのようなものを使用するか検討するために，① OHP シートにレーザープリンターで印刷したもの，②専用 OHP シートにインクジェットプリンターで印刷したもの，③ OHP シートに油性の黒マジックでイラス

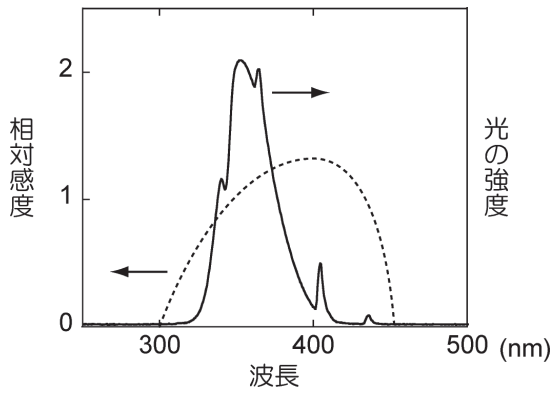


図８．（実線）ブラックライト（AC電源で10 W）のスペクトルと，（破線）FPPR-200の相対感度[10]

ト描画したもの，を用意した。そして，それぞれの黒色部分について，ブラックライトの光の透過度をミニ分光器で測定した。その結果，①のレーザープリンターで印刷した黒色部分にはムラがあり，黒色でも紫外光を透過する部分がみられた。一方，②のインクジェットプリンターでの印刷と，③の油性マジックの黒色は十分に紫外光を遮断した。

以上のように，OHP シートに油性ペンで絵を描画した物がマスクとして使えることがわかったので，パターニングのイラストは実験者にその場でデザインしてもらうことにした。また，種々の画像（ロゴ，動植物，漫画のキャラクターや有名人などのシルエットのモノクロ画像）を，インクジェットプリンターで専用 OHP フィルムに印刷したフォトマスクも用意して選べるようにした。

3−7．エッチング

エッチングには塩化第二鉄の希硝酸溶液を用いる。塩化第二鉄は還元されやすく，酸化剤として働く。[10] また，水溶液中では鉄イオンが水和分子の酸素原子の電子を強く引きつけるため，プロトンを放出しやすくなっており，酸として働き金属を溶かす。[11]

$$2Fe^{3+} + Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2Fe^{2+} \qquad (5)$$

無電解ニッケルめっきで得られる Ni-P 合金は耐酸性が強く，硝酸を加えても室温では速やかにエッチングできない。本実験では，より迅速にエッチングするために，塩化第二鉄の水溶液に硝酸を加えたエッチング液（水：塩化第二鉄：硝酸＝ 9 ： 3 ： 1 （重量比））をドラフトで40℃に加熱して使用することにした。

4．実験手順

学生実験で実施する実験手順は以下の通りである。

4−1．ガラス板への無電解ニッケルめっき

はじめに，大型スライドガラスをクレンザーで洗浄し脱脂する。このとき，手の油脂がガラス表面に付着しないように，まず手を洗剤でよく洗う。それ以降は，ガラス板の面をつかまずに端を持つか，あるいはピンセットで持つようにする。

次に，センシ・アクチ法を用いて，ガラス板に触媒となるパラジウムの付与を行う。はじめに，塩化第一スズと塩酸ヒドラジンの白濁した混合水溶液をシャーレに注ぎ，これにガラス板を 1 分間浸漬する（図 5 ）。浸漬している間，溶液の白濁が沈降するので，シャーレを時折ゆっくり動かして溶液を撹拌する。ピンセットでガラス板を取り出して水洗し，次に黄色の塩化パラジウム（II）の希塩酸溶液を注いだシャーレに 1 分間浸漬する。時間がきたら，ピンセットでガラス板を取り出して水洗し，再びセンシ処理を行う。センシ・アクチ処理は繰り返し 3 回行う。センシ・アクチ処理の後にめっき浴へ浸漬までの間，もしガラス板が乾燥するとパラ

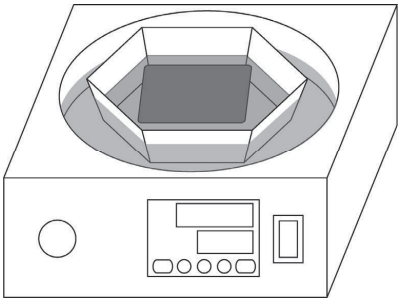


図９．ウォーターバススターラーを用いた無電解ニッケルめっき浴の加熱。めっきが速く進むように，溶液を60℃以上に保つ。

ジウムが空気酸化され，触媒能が失われるので，水中で保存する。

めっき浴は，硫酸ニッケル（25 g/L），次亜リン酸ナトリウム（20 g/L），及び酢酸ナトリウム（10 g/L）の混合水溶液を硫酸で pH 4.5〜5.0に調製した単純酸性浴を用いる。これをプラスチック製の皿に注ぎ，ウォーターバスで60℃以上になるように加熱する（図９）。無電解ニッケルめっきでの Ni-P 合金の析出は触媒的な化学反応によって起こるので，通常の化学反応と同様に温度の上昇に伴ってめっき速度は指数関数的に増大する。温度の低下はめっき速度の劇的な低下を招くので，温度の管理は重要である。この緑色のめっき液に，センシ・アクチ処理したガラス板を約３分間浸漬すると，ガラス表面が Ni-P 被膜で覆われる。めっきの進行とともに，水素の気泡が生じる。この気泡がガラス表面近傍に留まるとめっきが阻害される。これを防ぐために，ガラス板を揺り動かしてガラス裏面の気泡を逃がす必要がある。ただし，ガラス板を溶液から出してしまうと，めっきが中断され，Ni-P 表面が空気酸化されてしまう。めっき初期段階でこれが起こると，局部アノード反応が阻害されるだけでなく，ガラス板と Ni-P 皮膜の密着性が低下するので注意を要する。全面にめっきできたらピンセットでめっき浴から取り出し，水ですすぐ。ペーパータオルを押しあてて水分を除き完全に乾燥させてから，200℃に設定したホットプレートでベーキングを２分間行う。

4−2. フォトレジストを用いた Ni-P 皮膜のパターニング

めっき後のガラス板は，水を含ませたメラミンスポンジで軽く研磨して表面を平滑にする。図７に示したように，めっきしたガラス板と撹拌子を粘土で密着させ，1000 rpm 以上で回転させながら，フォトレジスト液を0.5 ml 程度滴下し，片面全体に均一に塗る。スピンコート終了後，ガラス板から粘土と撹拌子を取り外し，110℃のホットプレートでプレベーキングを２分間行う。OHP シートに油性の黒マジックでイラストを描画しておく。この原稿（フォトマスク）を裏返してガラス板の上に密着させ（図10），PK クランプ（(株）サンハヤト）で固定する。この際，ガラス板のまわりを厚紙で適宜カバーして遮光する。原稿の３cm 上方から10 W ブラックライトを２分間照射する。紫外線照射後，アルカリ水溶液 FPPR-D を６倍希釈

図10．フォトマスクの乗せ方。原稿を裏返しにしなければならない点に注意する。また，光を通さない黒い部分が鏡として残る。

した現像液に約1分間浸漬すると，露光部が現像液に溶出して像が現れる（図4）。光があたったレジスト部分が全て溶けて金属がむき出しになったことを確認したら，ガラス板を取り出す。水洗し，水分をペーパータオルで拭き取り完全に乾燥させてから，再び110℃のホットプレートでポストベーキングを2分間行う。ベーキング前に少しでも水分が残っていると，ガラス板が破損するので注意が必要である。

4−3．エッチング

この操作では，フォトレジスト皮膜で保護されていない部分のめっきを酸で溶かして，ガラスを露出させる。フォトレジストを塗布しなかった片面のNi-P皮膜はすべて溶かしきりたいわけだが，スピンコートの際にフォトレジスト液が流れ込んでいる場合が多いので，前もってエタノールをつけた綿棒で拭き取っておく必要がある。

エッチング液をガラスシャーレに注ぎ，ドラフト中のウォーターバスで40℃に加熱する。フォトレジストしていない面を下にしてガラス板をそれに浮かべるように入れる。その後，エッチング液に沈める。これにより，レジストされていない部分のNi-P皮膜が溶出し，ガラス面が露出する。光の透過が確認できた段階でエッチングを終了する（エッチングは通常15秒程度。ただし，エッチングを止めるタイミングは自分で判断する必要がある）。その後水ですすぎ，ペーパータオルで水分を拭き取る。黒色の微粒子が残存する場合があるが，これはガラス板と強く密着しておらず，ペーパータオルで拭くことで簡単に除去できる。なお，レジスト皮膜はエタノールで容易に除去できるが，めっきを保護する意味もあるので，そのままにしておく。

5．学生実験への対応

5−1．実験準備上の注意

本実験で使用する溶液の組成は次の通りである。センシ用溶液（塩酸ヒドラジン0.5 g，塩化第一スズ1 gの1 L水溶液），アクチ用溶液（塩化パラジウム（II）0.1 g/L希塩酸（30 mM）

水溶液），無電解ニッケルめっき用溶液（硫酸ニッケル 6 水和物 25 g/L，次亜リン酸ナトリウム 1 水和物20 g/L，酢酸ナトリウム10 g/L 水溶液を硫酸で pH 4.5〜5.0に調整したもの），エッチング液（塩化第二鉄水溶液（40％），硝酸水溶液（60％）と蒸留水を重量比 9 ： 2 ： 5 で混合したもの），フォトレジスト液（富士薬品工業（株）FPPR-200），現像液（富士薬品工業（株）FPPR-D を蒸留水で 6 倍希釈したもの）。センシ・アクチ液の容器として外径105 mm のガラスシャーレ（蓋も容器として使う）を，そして洗浄水とめっき液の容器としてポリスチレン製の秤量皿（六角タイプ，容量300 ml）を用意する。水洗用の水は蒸留水ではなく水道水でよい。

アクチ液は繰り返し使用可能であり，数ヶ月の長期保存ができる。一方，センシ液は繰り返し使用できるが，空気酸化によって Sn^{2+} が Sn^{4+} になって失活するため長期保存は難しい。センシ液をガラスビンの中に入れて密栓し，冷蔵庫で保管することで 1 〜 2 週間の保存は可能であった。実験で用いた無電解ニッケルめっき液は，触媒や金属微粒子が混入しているため，液内での還元反応や，次亜リン酸塩の分解が進行しやすくなっている。反応が進行すると水素ガスを発生するので，密栓しての長期保存は危険である。実験終了後，室温まで放冷し，濾過したものを冷蔵庫で保管すれば，数日後の再利用は可能であった。40℃に加熱したエッチング液からは，硝酸から NOx が生じる可能性があるため，必ずドラフト内に配置する。エッチング液は繰り返し使え，長期保存も可能である。活性の落ちたエッチング液はアルカリで中和してから廃棄する。本実験では，ホットプレートやウォーターバススターラーなど電力を相当使う器具を使用するため，実験台の電力使用制限にも留意する必要がある。

5−2. 実験指導上の注意

ガラス板の脱脂は念入りに行い，手の油の付着を防ぐためにも事前の手洗いを行うように指導する。センシ・アクチ処理から無電解めっきまでの作業では，ガラス板を取り扱う際には必ずピンセットを用い，決してガラスの面に指を触れないように指導する（めっき終了後はガラスの縁を手で持ってもよい）。センシ・アクチ液はお互いが混ざり合うと，パラジウムの還元が溶液中で進み，沈殿が生じてしまう。このため，反応液からガラス板を取り出すときは液をよく切ること，ならびに各段階での水洗を欠かさないように注意する。本実験では，種々の溶液の容器にガラスシャーレを用いる。これにガラス板を浸漬すると，ガラス板がシャーレの底面に張り付き，ピンセットで取り出すことが困難となる。そこで，シャーレには沸騰石を 1 個入れておき，この上にガラス板を乗せるようにして浸漬すると，ガラス板がシャーレの底面に張り付かず，取り出しやすくなる。フォトレジストのスピンコートはガラス板を高速で回転させるため，十分に注意を喚起し，必ずインストラクターが立ち合う。原稿のデザインに裏表があるものは，露光の際，裏返しにして使用する点を注意させる。フォトレジストの皮膜は非常に薄くてはがれやすいので，乾燥時に紙でこすってはならない。現像ならびにエッチングは，反応の様子をみながら，適度なタイミングで止めないと失敗する（実験操作手順に示してある時間はあくまでも目安にしか過ぎない）。スピンコートやエッチングの際は，保護メガネを必

ずかけるようにする。廃液回収にも注意する。特に，センシとアクチ液は短期間であれば再利用が可能なので，別々に回収する。

謝辞

ここで報告した「無電解めっきとフォトレジスト」の実験テーマ開発については，慶應義塾大学調整費および文部科学省「大学教育推進プログラム（平成22年度採択）科学的思考力を育む文系学生の実験の開発」からの助成金を用いて行われた。予備実験に協力してくれた学生諸君に感謝する。

参考文献

（1）「新訳ダンネマン　大自然科学史　第2巻」（安田徳太郎訳，三省堂，1977年）pp.285–308。
（2）「中国化学史話（下）」（曹元宇著，木田茂夫，山崎昶訳，裳華房，1990年）pp.163–172。
（3）C. A. Wurz, *Compt. Rend.,* **21**, 149 (1845).
（4）「無電解めっき　基礎と応用」（電気鍍金研究会編，日刊工業新聞社，1994年）。
（5）斉藤囲「めっきの発展―めっきのルーツとめっき発展上の主なできごと―」表面技術，**58**巻，700–704（2007年）。
（6）「高分子先端材料　One Point 10　レジスト材料」（伊藤洋著，高分子学会，2005年）。
（7）Van den Meerakker, J. E. A. M., “On the mechanism of electroless plating. II. One mechanism for different reductants,” *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 395–400 (1981).
（8）Hanabata, M., Uetani, Y., and Furuta, A., “Design concept for a high-performance positive photoresist,” *J. Vac. Sci. Technol*. B**7**, 640–650 (1989).
（9）Roy, D., Basu, P. K., Raghunathan, P., and Eswaran, S. V., “DNQ-novolac photoresists revisited: ^{1}H and ^{13}C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism,” *Magn. Reson. Chem*., **41**, 84–90 (2003).
（10）八木裕「化学エッチングの基礎」表面技術，**55**巻，447–451（2004年）。
（11）「基礎化学選書3 無機化合物（改訂版）」（斉藤一夫，裳華房，1969年）p.171。
（12）FPPR-200，400データシート，（株）富士薬品工業。http://www.technobase.jp/eclib/OTHER/DATASHEET/fppr200400.pdf
（13）「めっき加工のツボとコツ Q&A」（星野芳明，日刊工業新聞社，2009年）。
（14）「化学大辞典」（大木道則他編集，第1版，東京化学同人，1989年）。