

早稲田大学大学院先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

エレクトロニクス実装のための  
ナノレベル電析形態制御に関する研究

(A Study on Nanoscale Morphology Control of Electrodeposition for  
Electronics Packaging)

申請者

齋藤	美紀子
Mikiko	SAITO

2012年12月

近年パーソナルコンピュータや携帯電話に代表される電子機器は高機能化や小型化の進展が著しい。この為、半導体集積回路を搭載する実装基板や電子デバイスにもさらなる高機能化が求められ、その構成要素である薄膜や微小な構造体にも一層の精密制御が必要となっている。めっき膜はナノスケールでの形成制御が可能であり、高アスペクト比、あるいは複雑な形状を有する構造体への均一形成性に優れるなどの特徴を活かしてこの分野に多用されてきた。本研究はその一層の精密化をめざし、カソード基板電極とめっき液のいわゆる固液界面におけるより精密な制御による、ナノレベル精密めっき形成制御の検討を進めた内容をまとめたものである。

まず、電気化学反応プロセスにおけるカソードとめっき液の固液界面の精密な制御として、エレクトロニクス実装用のめっきプロセスであるアンダーバンプメタル (UBM) の前処理であるジンケート処理の表面形態の解析、およびバンプ材料の代表例である Au めっき電極形成における添加剤の作用について検討した。続いてカソード基板電極となる下地膜の結晶配向制御による Sn, Sn-Cu めっき膜のウイスカ抑制、さらに、固液界面制御による金属ナノ粒子の合成の検討を進めた。

このように本論文では、下地膜あるいはカソード界面における反応およびめっき構造、膜物性の制御について電気化学、組成分析、膜物性評価などの解析を行い、カソード基板電極とめっき液の固液界面制御を進めることにより均一なめっき膜形成、めっき膜の構造制御、めっきプロセスにおけるナノ構造制御を提案するなど、エレクトロニクス実装技術において、めっき法を用いたナノレベルの精密形成制御について検討した結果をまとめて述べるものである。本論文は 5 章から構成されている。以下に各章の概要を示す。

1 章では序論として、本研究の基礎になる、ジンケート処理、バンプ用めっき材料、金属ナノ粒子に関する研究背景、評価法についてまとめて説明した。

2 章のカソード基板電極とめっき液の固液界面における精密な制御および解析としてジンケート処理やバンプ材料の一つである Au めっき膜の重金属添加効果について解析を進めた。Au/NiP/Al 膜から構成される UBM の前処理として、Al と NiP 膜との密着性の向上および緻密な NiP 膜形成のために Al の溶解反応と Zn の析出反応からなるジンケート処理が用いられている。本研究においては、Al や Al 合金膜表面のジンケート溶液浸漬中における電位の変化の測定を行うとともに、ジンケート処理前後の膜形態観察を行った。ここでは、Si や Cuなどを添加した Al 合金膜表面において Zn の置換反応が促進されることにより、Zn 膜が緻密化することを明らかにした。一方、LSI 配線においては、Al 合金膜は高濃度の p 型あるいは n 型拡散層など、電気的特性の異なる層と接続している。従ってこのような電極表面をジンケート処理する場合には、接続する各種の層の影響を受け複雑な電気化学的挙動をとることが予想される。そこで、本研究では、異種接続層からなる電極を想定し、比抵抗の異なる Si 基板を用い、その裏面の影響も含め、ジ

ンケート処理における Zn 置換反応に及ぼす効果について明らかにすることを目的とし、Zn 置換膜と NiP 析出膜の表面形態観察、および電極の浸漬電位変化測定から、Al 合金膜の溶解反応や、Zn の置換反応について検討した。そして得られた結果から裏面 Si 基板の電気特性の差が Al 合金膜のジンケート処理の形態に与える要因を考察し、高抵抗 (45-95  $\Omega$  m) 基板を用いた場合には裏面 Si の溶解の影響など Zn の不均一な析出につながることを示した。同じく 2 章でカソード基板電極とめっき液の固液界面における精密な制御を目的として Tl, Bi, Pb などの重金属添加剤が Au めっき成長に及ぼす影響について、その界面での作用に着目し、Au めっき膜中での偏析、膜構造、物性に及ぼす影響について解析を進めた。ノンシアン Au めっき液系における重金属添加、Au めっき膜中における偏析、さらには重金属添加の膜物性への影響については未だ明らかにされていない。そこで、本研究ではノンシアン Au めっき液における重金属添加の挙動、膜中での偏析および膜硬度について検討した。重金属の添加により Au めっき膜の形成が促進されること、重金属は界面に多く存在し、膜中に微量に取り込まれることを GDOES (高周波グロー放電発光分析)、シンクロトロン放射光を用いた全反射蛍光 X 線分析から確認した。重金属のアンダーポテンシャル析出 (under potential deposition, UPD) とその後の Tl 等の重金属に代わる Au の析出により膜形成が促進されたと考えられる。また、このような析出促進は生成した Au めっき膜の結晶構造と関連し、重金属添加により (111) 配向を示すことを明らかにした。結晶構造は膜硬度と関連しており (111) の配向を示す膜は高硬度となった。これらの結晶構造制御の検討により今後のさらなる Au めっき電極の微小化への適用への指針が得られた。

3 章ではカソード基板電極となる下地めっき膜の結晶配向制御とウイスカ抑制との関係について検討を進めた。電子機器における Pb の使用を禁止した RoHS 指令の施行に伴い Sn-Pb 合金めっきは Pb フリーに移行されつつある。しかしながら Pb フリーめっき膜には Sn の単結晶からなるウイスカの発生による回路の短絡という問題が依然として残されている。ウイスカ発生の解明を目的とし、めっき膜応力とウイスカの発生の関係および Cu 下地層から Sn-Cu めっき膜への拡散状態を GDOES を用いた組成分析評価、FIB による断面観察、X 線回折装置を用いた結晶構造解析などを用いて系統的に検討した。その結果、Sn-Cu めっき膜作製条件は結晶粒径に影響を与え、結晶粒径が小さくなるにつれてウイスカの発生が抑制されることを明らかにした。ウイスカ抑制の為の方法の一つとして結晶粒径を小さくすることが有効であることを確認した。また Sn-Cu めっき膜の結晶構造は下地銅の配向の影響を大きく受けることを見出した。Sn-Cu めっき膜の優先配向は、下地膜が薄い場合にはアモルファス下地膜を用いた場合と同様の傾向を示した。下地膜の配向強度が大きい場合 (下地膜が厚い場合) には、Sn-Cu めっき膜は下地の配向の影響を受けた結晶構造を示した。この場合には Sn-Cu めっき膜は下地 Cu

に近い格子面間隔値を示すが、下地の配向強度が小さい場合には格子ミスマッチにつながった。この格子ミスマッチが欠陥を誘発し、下地銅からの銅拡散が促進されると考察された。下地膜の配向強度の差は Sn-Cu めっき膜のウイスカ発生と関連し、銅拡散の速くなる下地膜条件（薄い下地膜厚）のときにウイスカも多くなった。これらの検討結果から、ウイスカを抑制できる Sn-Cu めっき膜作製条件についての提案を行った。

4 章では、固液界面制御による金属ナノ粒子の合成の検討を進めた。カソード基板電極表面のナノ構造形成を制御した時の電解法による金属ナノ粒子合成や、さらにはめっき浴の有機添加剤の電解法による金属ナノ粒子合成の粒形態への影響について検討を進めた。カソード表面の形態制御としてナノパターン形成をした電極を作製するとともに、有機添加剤ポリビニルピロリドン (PVP) の効果を中心に表面増強ラマン散乱 (Surface Enhance Raman Scattering: SERS) による固液界面の挙動解析を進めた。まずカソード上にナノ構造を適用した新規なナノ粒子合成条件について研究を進めた。樹枝状の粒子の成長や凝集を抑制するとともに、多数の核生成、さらにはカソード上からナノ粒子を容易に脱離させることを目的とし、UV-ナノインプリント (UV-NIL) と Pt めっきを用いてナノドット状にパターンニングされたカソードを用いて金属イオンの電解還元法によるナノ粒子合成の検討を行った。Pt 電極形成のためのめっき条件の検討においては、ポリエチレングリコールを添加剤として用い、表面での反応促進のため、比表面積を増加させるような電極表面形成条件の確立に着目した。めっき法を用いたナノサイズパターンへの埋め込みの確認とともに、比表面積を大きくした Pt めっき膜を電極に適用することにより、高効率で均一に制御された金属ナノ粒子の生成が可能であることを確認した。さらに金属ナノ粒子の初期核生成を促進させるために電極材料の検討を進めた。表面ラフネスが大きく、吸着力の高い Ag 膜を用い、酢酸銅系および硫酸銅系の電解浴を用い、Cu ナノ粒子合成条件の検討を進めた。また、電解浴への Na, NH<sub>4</sub> の添加は電極表面近傍の pH を上昇させ、その結果、析出初期段階における酸化銅生成の促進およびその Cu への還元、さらに凝集せず個々に分離された Cu ナノ粒子の形成へとつながることを見出した。このように、均一なナノ粒子を効率良く合成する手法を提案することができた。さらに電解還元中における有機添加剤 PVP の挙動を明らかにすることを目的に、顕微ラマン分光装置を用いた解析を進めた。溶液中でのその場測定結果から、金属種と PVP 分子のカルボニル基が電解還元によりカソードに吸着していると考えられた。PVP の吸着は電解還元法による金属ナノ粒子の合成において、粒子合成の促進かつ均一化に寄与していることを確認した。

5 章では、以上の検討により得られた成果をまとめ、エレクトロニクス実装技術におけるナノレベルの精密めっき形成制御について総括した。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 齋藤 美紀子 印

(2012 年 12 月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○ 論文	齋藤美紀子, 前川武之, 本間敬之, “Al-Si 合金膜表面のジンケート処理に対する下地 Si 基板の影響”, 表面技術, <b>61</b> , 447-451 (2010).
○ 論文	<u>M. Saito</u> , K. Inoue, K. Shiokawa, and T. Homma, “Effect of Tl-codeposition on Au Electrodeposition from Non-Cyanide Bath”, ECS Trans., <b>25</b> , 87-96 (2009).
○ 論文	<u>M. Saito</u> , H. Sasaki, K. Katou, T. Toba, and T. Homma, “The Effect of Cu Seed Layers on the Properties of the Electroplated Sn-Cu Films”, J. Electrochem. Soc., <b>156</b> , E86-E90 (2009).
○ 論文	<u>M. Saito</u> , J. Mizuno, H. Nishikubo, H. Fujiwara, and T. Homma, “Preparation of Electrodeposited Pt Nano Patterned Electrode using UV-Nano Imprinting Lithography”, ECS Trans., <b>16</b> , 131-136 (2008).
○ 論文	<u>M. Saito</u> , T. Maegawa, and T. Homma, “Electrochemical analysis of zincate treatments for Al and Al alloy films”, Electrochim. Acta, <b>51</b> , 1017-1020 (2005).
○ 論文	柳沢雅広, 齋藤美紀子, 和田恭雄, 大橋啓之, 中山景次, “銀デンドライトにおける表面増強ラマン散乱”, 表面科学, <b>26</b> , 532-536 (2005).
○ 論文	<u>M. Saito</u> , and K. Ohashi, “Electrodeposition Conditions of CoNiFe Films, Crystal Structure and Evaluation of Magnetic Moments”, Electrochem. Soc. Proc., <b>PV2002-27</b> , 241-253 (2002).
○ 論文	<u>M. Saito</u> , N. Ishiwata, and K. Ohashi, “Evaluation of the Crystal Structure, Film Properties, and Bs of Electroplated CoNiFe Films”, J. Electrochem. Soc., <b>149</b> , C642-647 (2002).
○ 論文	<u>M. Saito</u> , N. Ishiwata, and K. Ohashi, “The Effect of Preparation Conditions on Magnetic Properties of Electroplated high-Bs CoNiFe Films”, Electrochem. Soc., Proc., <b>PV2000-29</b> , 185-196 (2000).
○ 論文	<u>M. Saito</u> , K. Yamada, K. Ohashi, Y. Yasue, Y. Sogawa, and T. Osaka, “Corrosion properties of Electroplated CoNiFe Films”, J. Electrochem. Soc., <b>146</b> , 2845-2848 (1999).
論文	<u>M. Saito</u> , G. Kimoto, and T. Homma, “Investigation on the Hardness and Morphology of Be-Cu for Probing Al Layers”, ECS Trans., <b>33</b> , 65-72 (2011).
論文	T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, <u>M. Saito</u> , and K. Yamada, “A Soft Magnetic CoNiFe Film with High Saturation Magnetic Flux Density and Low Coercivity”, Nature, <b>387</b> , 796-798 (1998).
論文	齋藤美紀子, 鈴木富士夫, 横田均, 広瀬安志, 石綿延行, “MR ヘッドギャップ用アルミナ膜の検討”, 日本応用磁気学会誌, <b>22</b> , 257-260 (1998).
論文	<u>M. Saito</u> , K. Yamada, and K. Matsumura, “Corrosion Evaluation of Exchange Biasing Films for MR-Heads”, Electrochem. Soc., Proc., <b>PV95-11</b> , 361-369 (1995).
国際学会 講演	<u>M. Saito</u> , and T. Homma, “Wetting Behavior of Water and Oil for Plated Films with Fine Structure”, The 3rd International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic, P7-43 (2012).
講演	<u>M. Saito</u> , and T. Homma, “Effect of the Properties of Electroplated Sn-Cu Films on the Formation of Sn whiskers”, The 3rd International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic and Inorganic Materials, P7-44 (2012).
講演	<u>M. Saito</u> , J. Mizuno, and T. Homma, “Preparation of Metal Nano-particles using Electrochemical Deposition”, Visual- JW2010, AMDI-12 (2010).
講演	<u>M. Saito</u> , G. Kimoto, and T. Homma, “Investigation on the Hardness and Morphology of Be-Cu for Probing Al Layers”, 218th Meeting of the Electrochemical Soc., A2, 148 (2010).
講演	<u>M. Saito</u> , K. Inoue, K. Shiokawa, and T. Homma, “Effect of Tl-codeposition on Au Electrodeposition from Non-Cyanide Bath”, 216th Meeting of the Electrochemical Soc., F4, 2714 (2009).
講演	<u>M. Saito</u> , J. Mizuno, H. Nishikubo, H. Fujiwara, and T. Homma, “Preparation of Electroplated Pt Nano Patterend Electrode using Nano Imprinting Lithography”, 214th Meeting of the Electrochemical Soc., A2, 337 (2008).
講演	H. Nishikubo, H. Fujiwara, <u>M. Saito</u> , J. Mizuno, and T. Homma, “Electrochemical Synthesis of Metal Nano Particles Using Electrodeposited Pt Electrode with Nano Patterned Surface”, 214th Meeting of the Electrochemical Soc., A2, 336 (2008).
講演	H. Sasaki, K. Katou, T. Toba, <u>M. Saito</u> , Y. Wada, and T. Homma, “Effect of Seed layers on the Internal Stress of Electroplated Sn-Cu Films”, 209th Meeting of the Electrochemical Soc., J1, 431 (2006).

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	H. Sasaki, K. Katou, <u>M. Saito</u> , Y. Wada, and T. Homma, “Study of Internal Stress and Crystal size of Electroplated Sn-Cu alloy Films”, 207th Meeting of the Electrochemical Soc., F1, 353 (2005).
講演	<u>M. Saito</u> , H. Fujiwara, J. Mizuno, and T. Homma, “Preparation of Nano-structured CoCu Films by Electrodeposition”, 207th Meeting of the Electrochemical Soc., S1, 1278 (2005).
講演	<u>M. Saito</u> , M. Yanagisawa, M. Tokuda, Y. Wada, and T. Homma, “Fabrication of SERS-Active Substrate Using Electrodeposited Silver Thin Film with Nanoscale Dendrites”, 206th Meeting of the Electrochemical Soc., L3, 1219 (2004).
講演	<u>M. Saito</u> , T. Maegawa, and T. Homma, “Electrochemical Analysis of Zincate Treatments for Al and Al Alloy Films for Under Bump Metal Formation”, 5th International Symposium on Electrochemical Micro and Nanosystem Technologies, ICB38, 148 (2004).
講演	<u>M. Saito</u> , T. Koizumi, K. Tsutsui, J. Mizuno, T. Edura, M. Tokuda, H. Onozato, Y. Wada, T. Homma, M. Haemori, and H. Koinuma, “Study on Nano-size Electroplated Au Film for Single Molecule Electronics”, 205th Meeting of the Electrochemical Soc., A2, 46 (2004).
講演	<u>M. Saito</u> , Y. Wada, M. Fujimaki, T. Misaki, T. Matsuura, and T. Homma, “High Fidelity Replication of Photo Resist Structures by Gold Electroplating”, The Symposium on Polymers for Microelectronics, 11th Meeting Preliminary Agenda, SESSION VI (2004).
講演	<u>M. Saito</u> , and K. Ohashi, “Electrodeposition Conditions of CoNiFe Films Crystal Structure and Evaluation of Magnetic Moments”, 202th Meeting of the Electrochemical Soc., K2, 500 (2002).
講演	<u>M. Saito</u> , N. Ishiwata, and K. Ohashi, “The Effect of Preparation Conditions on Magnetic Properties of Electroplated high-Bs CoNiFe Films”, 198th Meeting of the Electrochemical Soc., J1, 621 (2000).
講演	<u>M. Saito</u> , K. Yamada, and K. Matsumura, “Corrosion Evaluation of Exchange Biasing Films for MR-Heads”, 187th Meeting of the Electrochemical Soc., Anodic Process Symposium, (1995).
国内学会 講演	石井智紘, <u>齋藤美紀子</u> , 藤原英道, 本間敬之, “電解還元による金属ナノ粒子の合成”, 表面技術協会第126回講演大会, 27D-02, 2012年.
講演	<u>齋藤美紀子</u> , 石井智紘, 藤原英道, 本間敬之, “金属電解還元金属ナノ粒子合成における有機添加剤の挙動解析”, 表面技術協会第126回講演大会, 27D-03, 2012年.
講演	<u>齋藤美紀子</u> , 石井智紘, 藤原英道, 本間敬之, “金属ナノ粒子電解生成における微細構造制御”, 2012年電気化学会第79回大会, 1G-31, 2012年.
講演	<u>齋藤美紀子</u> , 山田英佐夫, 加藤邦男, 山下武夫, 竹内輝明, 本間敬之, “表面構造及び添加剤によるめっき膜濡れ性制御”, 表面技術協会第124回講演大会, 22C-09, 2011年.
講演	<u>齋藤美紀子</u> , 竹内輝明, 柳沢雅広, 伊藤亮治, 高須良三, 片岡祐治, 本間敬之, “ナノインプリント法を用いたプラズモンアンテナ型分子センサの作製”, 表面技術協会第122回講演大会, 6A-3, 2010年.
講演	<u>齋藤美紀子</u> , 石井智紘, 西久保英郎, 藤原英道, 本間敬之, “電解法による金属ナノ粒子の作製と形態および構造解析”, 2010年電気化学秋季大会, 1I20, 2010年.
講演	<u>齋藤美紀子</u> , 水野潤, 西久保英郎, 藤原英道, 本間敬之, “UV-ナノインプリント(UV-NIL)を用いためっきPtナノ電極の形成”, 表面技術協会第117回講演大会, 13C-8, 2008年.
講演	西久保英郎, 藤原英道, <u>齋藤美紀子</u> , 水野潤, 本間敬之, “めっきPtナノ電極による金属ナノ粒子の生成”, 表面技術協会第117回講演大会, 13C-9, 2008年.
講演	<u>齋藤美紀子</u> , 前川武之, 本間敬之, “ジンケート処理におけるZn置換析出状態に対するAl合金膜とSi基板の接触電位差の影響”, 表面技術協会第116回講演大会, 18A-20, 2007年.
講演	<u>齋藤美紀子</u> , 前川武之, 本間敬之, “Al合金膜のジンケート処理プロセスにおける表面電位と膜成長との関係”, 表面技術協会第114回講演大会, 13E-10, 2006年. (国内学会講演他16件)
特許	本間敬之, <u>齋藤美紀子</u> , “金型製造方法およびその方法により形成された金型”, 特許出願13/536397, 2012年6月28日.
特許	本間敬之, <u>齋藤美紀子</u> , 西久保英郎, 石井智紘, 藤原英道, “金属微粒子の製造方法”, 特許出願2010-149456, 2010年6月30日.
特許	本間敬之, <u>齋藤美紀子</u> , 北岡文明, “金型製造装置”, 特許出願2010-064204, 2010年3月19日.
特許	本間敬之, <u>齋藤美紀子</u> , “金型製造方法およびその方法により形成された金型”, 特許出願2010-064194, 2010年3月19日.
特許	原田琢成, 藤原英道, 本間敬之, <u>齋藤美紀子</u> , 水野潤, “金属微粒子作製用電極及びその製造方法”, 特許出願2006-160466, 2006年6月9日.

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
特許	齋藤美紀子, 佐々木弘幸, “めっき液, めっき膜およびその作製方法”, 特許出願 2005-143413, 2005 年 5 月 17 日.
特許	宇野岳夫, 藤原英道, 本間敬之, 齋藤美紀子, “相分離を利用した分離層, ナノ構造素子及びナノ構体の製造方法”, 特許出願 2005-69804, 2005 年 3 月 11 日.
特許	逢坂 哲彌, 齋藤美紀子, 山田一彦, 大橋啓之, 安江義彦, “コバルト・鉄・ニッケル磁性薄膜とその製造方法, 及びそれを用いた複合型薄膜磁気ヘッドと磁気記憶装置”, 特許出願 10-009545, 1998 年 1 月 21 日, 特第 2821456 号.
特許	齋藤美紀子, “薄膜磁気ヘッドの製造方法”, 特許出願 09-291340, 1997 年 10 月 23 日, 特第 3319366 号.
特許	齋藤美紀子, 鈴木富士夫, “MR ヘッド及びその製造方法”, 特許出願 09-185216, 1997 年 7 月 10 日, 特第 2947342 号.
特許	齋藤美紀子, 佐藤宏行, “磁気抵抗効果型薄膜磁気ヘッド”, 特許出願 08-317925, 1996 年 11 月 28 日, 特第 3130811 号.
特許	齋藤美紀子, “薄膜磁気ヘッド及びその製造方法”, 特許出願 08-225212, 1996 年 8 月 27 日, 特第 2817725 号.
特許	齋藤美紀子, “薄膜磁気ヘッド及びその製造方法”, 特許出願 09-118285, 1996 年 5 月 8 日, 特第 2897829 号.
特許	齋藤美紀子, 山本英文, “磁気抵抗効果素子”, 特許出願 07-085764, 1995 年 4 月 11 日, 特第 2908276 号.
特許	齋藤美紀子, “薄膜磁気ヘッド及びその製造方法”, 特許出願 06-231756, 1994 年 9 月 27 日, 特第 2626576 号.
特許	齋藤美紀子, “磁気抵抗効果ヘッド及びその製造方法”, 特許出願 06-203549, 1994 年 8 月 29 日, 特第 2669357 号.
特許	齋藤美紀子, “光ディスク基板及びその製造方法”, 特許出願 05-156505, 1993 年 6 月 28 日, 特第 2616539 号).
特許	齋藤美紀子, “薄膜磁気ヘッドの製造方法”, 特許出願 05-118003, 1993 年 5 月 20 日, 特第 2541448 号.
特許	齋藤美紀子, “光ディスク基板及びその製造方法”, 特許出願 05-004470, 1993 年 1 月 14 日, 特第 2663821 号.
特許	齋藤美紀子, “パターン転写方法”, 特許出願 03-337860, 1991 年 11 月 28 日, 特第 2513386 号.
特許	齋藤美紀子, “Ni スタンパの製造方法およびパターン転写方法”, 特許出願 03-319712, 1991 年 11 月 8 日, 特第 2679489 号.
特許	齋藤美紀子, 富高奉文, “ゾルゲル法を用いた光ディスク用基板の製造方法およびゾルゲル転写装置”, 特許出願 03-213080, 1991 年 7 月 31 日, 特第 2679466 号.
特許	齋藤美紀子, “樹脂スタンパの製造方法およびその樹脂パターンを用いたパターン転写方法”, 特許出願 03-155986, 1991 年 5 月 31 日, 特第 2679454 号.
特許	松田厚範, 松野好洋, 片山慎也, 角俊雄, 渡辺文武, 齋藤美紀子, 山口弘高, 柳沢雅広, “微細パターン付き基体の製造方法”, 特許出願 01-328668, 1989 年 12 月 19 日, 特第 2763357 号.
特許	齋藤美紀子, 松本康義, “光学的記録担体の複製方法および複製装置”, 特許出願 01-275976, 1989 年 10 月 25 日, 特第 2638224 号.
特許	渡辺文武, 齋藤美紀子, “微細パターン形成方法及び装置”, 特許出願 01-249859, 1989 年 9 月 26 日, 特第 2819674 号.
特許	渡辺文武, 齋藤美紀子, “スタンパの製造方法”, 特許出願 01-201686, 1989 年 8 月 2 日, 特第 2995755 号.
特許	渡辺文武, 齋藤美紀子, “スタンパの製造方法”, 特許出願 01-201685, 1989 年 8 月 2 日, 特第 2995754 号.
特許	渡辺文武, 山口弘高, 齋藤美紀子, 松野好洋, 角俊雄, 片山慎也, 松田厚範, “読み出し専用光ディスク”, 特許出願 01-166080, 1989 年 6 月 27 日, 特第 2066299 号.
特許	渡辺文武, 齋藤美紀子, 柳沢雅広, “スタンパ”, 特許出願 01-153976, 1989 年 6 月 16 日, 特第 2800274 号.
特許	齋藤美紀子, “光磁気記録媒体の製造方法”, 特許出願 01-077187, 1989 年 3 月 28 日, 特第 2797384 号.