

電子顕微鏡用アパーチャーの微細孔加工技術の開発
 —モリブデン箔の電解エッチング加工—

出口貴久* 外館公生**

Development of Microscopic Hole Machining Technique for Aperture of SEM
 —Electrolytic Etching Machining of Molybdenum Foil—

DEGUCHI Takahisa*, TODATE Kousei**

抄録

エチレングリコール系電解液を用いてモリブデン箔に微細孔を形成する電解エッチング加工技術の開発を行った。モリブデン板の電解研磨を行い、表面品質が良く、板厚減量が多い（加工速度が速い）電解液の電解質成分とその濃度、水の添加効果の検討を行った。

その結果、エチレングリコールと水の比率が1:1で硫酸を含む水溶液が適することが分かった。この電解液を用いてモリブデン箔に高品位な加工面を有する微細貫通孔を形成した。

キーワード：モリブデン，電解，エッチング，エチレングリコール，フォトリソ

1 はじめに

電子顕微鏡用アパーチャーとは電子ビーム径を調節する部品で、その多くはモリブデン（Mo）箔（厚さ：0.01mm～0.02mm）に微細孔を空けて製作されている。その加工にはモリブデン箔の薄さと要求精度等の理由で放電加工¹⁾やフォトリソを用いた電解エッチング加工²⁾が用いられている。電解エッチング加工は、加工限界（最小孔径）の点では放電加工に劣るが、コスト的には優れるため、アパーチャー加工の重要な方法となっている。また、Moは硝酸系³⁾や赤血塩+苛性ソーダ^{3), 4)}を用いた化学エッチング加工²⁾も可能である。しかし、化学エッチングで主に用いられるスプレー法⁵⁾は、加工物にかかる圧力のため極薄いMo箔への適用は難しい。

フォトリソを用いた電解エッチング加工工程⁶⁾の概要を図1に示す。フォトリソと呼ばれる

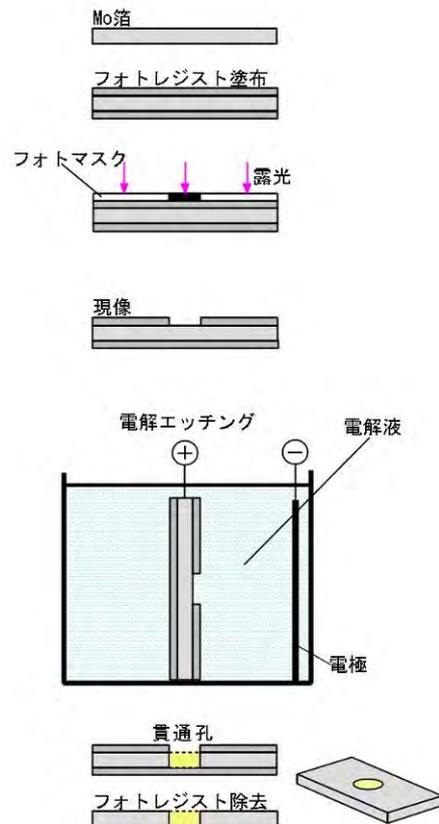


図1 加工工程

* 生産技術部

** 株式会社健正堂 研究室

感光性樹脂を Mo 箔の表面に塗布し、目的の形状のパターンが描かれたフォトマスクを介して露光、現像して加工部分だけのフォトレジストを除去する。次に露出した部分を電解エッチングすることにより微細貫通孔を得る。

現在、Mo の電解エッチング加工では電解液として酸化クロム（劇物）と硫酸（劇物）を含む水溶液が使用されており、作業性や洗浄、廃液処理に課題をかかえている。

一方、著者らは毒劇物を含まない安全な電解液でチタン (Ti) やジルコニウム、マグネシウムを電解エッチング加工や電解研磨できる技術の開発に成功している^{7)~10)}。その方法はエチレングリコール等のグリコール系溶液を使用するものである。

そこで、この技術を応用し、酸化クロムを含まない方法（クロムフリー）での Mo の電解エッチング加工の開発を目指した。本研究では、グリコール系溶液を基に Mo に適する液組成と電解条件（電圧）の検討を行い、Mo 箔に微細貫通孔を形成した。

2 実験方法

2.1 加工目標

本研究では、実用レベルを考慮して現状の電解エッチング加工での加工限界である $\phi 20 \mu\text{m}$ の微細孔加工を表 1 に示す仕様を満たして達成することを目標とした。

表 1 加工目標

電解液	酸化クロムを含まない溶液
Mo 箔の厚さ	10 μm
孔径	$\phi 20 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$
処理時間	3 分以内

2.2 実験手順

実験は次の手順で進めた。

- (1) Mo 板の電解研磨実験
- (2) Mo 箔への電解エッチングによる微細貫通孔加工実験

まず、Mo 板の電解研磨実験を行い、表面品質が良く、板厚減量が多い（加工速度が速い）液組成と電解条件を探った。そしてその結果を基に条件を設定して Mo 箔へ電解エッチング加工を行い、微

細貫通孔を形成した。

2.3 電解研磨実験

2.3.1 研磨試料

研磨試料は、純 Mo（ニホコ, 0.50mm 厚×100mm×500mm, 99.95%）の板からシャーリング加工機で帯状（幅 15mm）に加工したものをを用いた。そして Mo 板をエタノール中で超音波洗浄後、図 2 に示すようにフッ素樹脂テープ（日東電工, ニトロ粘着テープ）でマスキングすることにより研磨面積（50mm×15mm）を調整し、研磨試料とした。

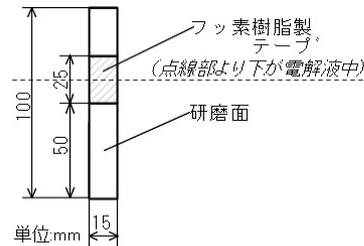


図 2 研磨試料

2.3.2 実験装置

電解研磨装置の構成を図 3 に示す。電源は直流電源（Metronix, Model MSV120A-5, 最大電流 5A）を用いた。電解槽にはガラス製角形容器（150mm×150mm×150mm）を用い、研磨試料（陽極）は槽の中央に配置した。電極（陰極）はステンレス板（SUS304, 板厚 0.2mm）を角形容器の壁面（研磨面と対向する面）に沿わせて配置した。なお、孔加工実験で使用する装置も同構成で、試料部分がエッチング試料になるだけである。

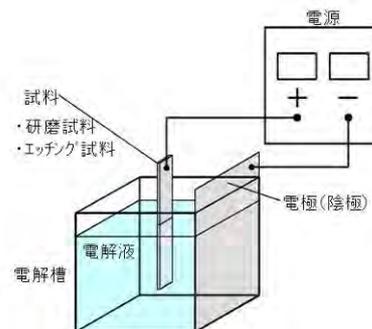


図 3 電解研磨（エッチング）装置

2.3.3 研磨実験方法

Ti 電解エッチングにおける電解液としてはエチレングリコール-塩化ナトリウム溶液（以下 EG-NaCl 溶液）で効果が得られている⁸⁾。この電解質である塩化ナトリウムを従来の Mo 電解エッチングで使用

されている硫酸に置き換えたエチレングリコール-硫酸溶液（以下 EG- H_2SO_4 溶液）を考え、この二液を用いて Mo 板の電解研磨を行い、その効果を比較した。電解液の組成を表2に示す。そしてこれらのうち効果のある一液を選択し、水の添加、電解質濃度の検討を行った。

表2 電解液組成

	溶媒 600mL	電解質 30g
EG-NaCl 溶液	エチレングリコール	塩化ナトリウム
EG- H_2SO_4 溶液		硫酸

実験操作としては電解液の温度を 20°C に調整した後、定電圧または定電流で液攪拌せずに静止状態で 3 分間電解を行った。定電圧電解では 5V から研磨面と電流値を考慮しながら 5V あるいは 10V 単位で印加した。なお、電圧の上限は電解電流が一瞬でも電源の最大電流を超えない範囲とした。そして次に示す方法で研磨面品質と板厚減量（加工速度）を評価した。

①研磨面品質

光沢度により評価した。光沢度は光沢計（日本電色, VGS-300A）を使用し、鏡面光沢度測定方法（JIS Z 8741）に基づき測定角度 60° で研磨面の中央部分を 4 回測定し、平均値を算出した。

②板厚減量（加工速度）

マイクロメータで板厚を 5 カ所測定し、平均値を算出、電解研磨前後の差を板厚減量とした。

2.4 電解エッチングによる貫通孔加工

2.4.1 エッチング試料

エッチング試料は、純 Mo 箔（ニラコ, 0.01mm 厚×100mm×100mm 99.95%）にフォトリソ（富士パトエレクトロテクノロジー, SC450, 膜厚 3μm）を用いて片面に図4のようにφ0.02mm の孔パターンを 11 列形成した。

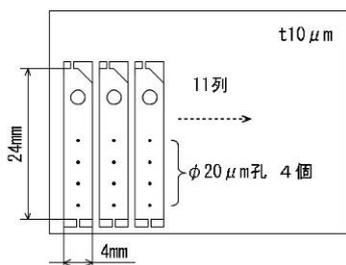


図4 エッチング試料

2.4.2 孔加工実験方法

エッチング試料を電解研磨実験の結果を基に電解エッチング加工し、その効果を確認した。加工の評価は、次の項目について行った。

(イ)孔径測定

顕微鏡測定器（ミツヨ, MFU1010）を用いて倍率 500 倍で、3 点測定で孔径を測定した。なお、孔はパターン側（電極に対向している側）とパターン裏側でテーパ（パターン側の径が大）がつくが、裏側の方の径を測定した。

(ロ)表面品質

走査電子顕微鏡（日立製作所, SE-2150）で加工面品質を観察した。

3 結果及び考察

3.1 電解研磨実験

3.1.1 EG-NaCl、EG- H_2SO_4 溶液による電解研磨

定電圧電解を行って、EG-NaCl 溶液と EG- H_2SO_4 溶液の比較を行った。各電圧における 3 分間の電解研磨後の光沢度を図5に示す。EG-NaCl 溶液では、電圧を高くすると光沢度は低下傾向になった。そして 10V~50V のいずれの電圧でも研磨前の光沢度と比較して同等以下で、表面品質向上の効果はみられなかった。また、板厚減量も 10V、20V ではほとんど無く、30V~50V で 2μm 程度と加工速度も遅い。

一方、EG- H_2SO_4 溶液では、電圧を高くすると光沢度は上昇傾向になった。研磨前の光沢度と比較すると 10V でやや低いが、20V~50V では高く、表面品質向上の効果が認められる。しかし、板厚減量は 30V で 3μm、50V で 9μm と高電圧を印加しての電解の割には十分な加工速度が得られない。

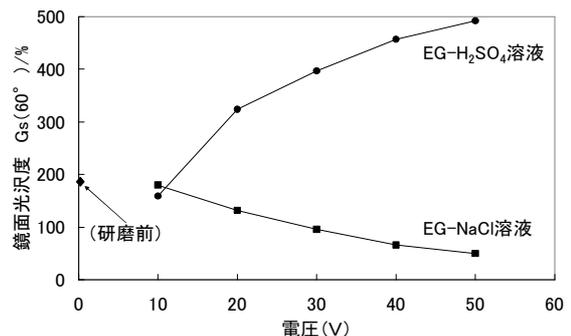


図5 各電圧における電解研磨後の光沢度

EG- H₂SO₄溶液における電流密度の時間変化を図6に示す。10V~30V では電流値にほとんど変化がない安定した電解であるが、40V、50V では時間とともに上昇する。この電流上昇は加工速度の変化に通じ、電解エッチング加工へ適用した場合、精度管理が難しくなることが予想される。そのため、EG- H₂SO₄溶液、50V の条件は目標加工達成の可能性はあるが、今回は採用しないことにした。

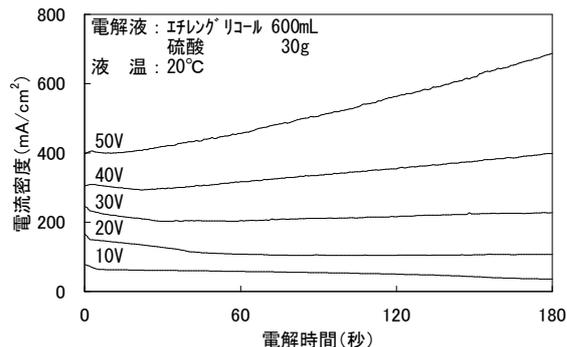


図6 Mo 電解研磨時の電流密度－電解時間曲線 (EG- H₂SO₄溶液)

3.1.2 水の添加効果

前項のEG- H₂SO₄溶液に水を加えたEG-H₂O-H₂SO₄溶液について定電圧電解で検討した。なお、加工精度の観点から図6の40V、50V 時のような顕著な電流上昇傾向がみられない電圧での電解結果を比較した。それぞれの組成での最大の除去量とその時の電圧、光沢度は表3のとおりである。

エチレングリコールの割合が水より少なくなると急激に表面品質が悪化した。水がエチレングリコールと等量以下の時は良好な光沢度、表面品質を示し、そして水が多い程、加工速度が速くなった。

表3 水の添加効果

電解液組成			電圧 (V)	板厚減量 (μm)	光沢度 Gs (60) /%
EG (mL)	H ₂ O (mL)	H ₂ SO ₄ (g)			
600	0	30	30	3	397
450	150		30	9	483
300	300		15	11	508
150	450		5	6	17
0	600		5	9	12

EG (300mL) - H₂O (300mL) - H₂SO₄ (30g) 溶液における電流密度の時間変化を図7に示す。電流は5V ではほぼ一定値、10V、15V では初期に高い電流

が流れるが一定値に収束するような挙動をとる。この電解液を用いて15Vで3分間電解したときの研磨面を図8に示す。

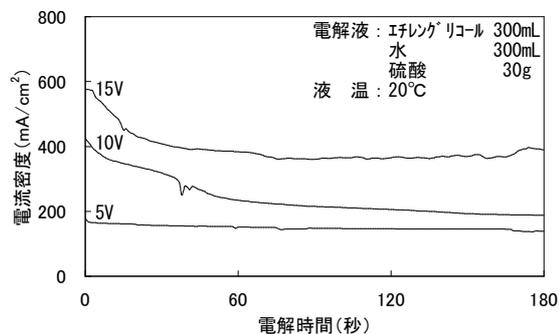


図7 Mo 電解研磨時の電流密度－電解時間曲線 (EG-H₂O-H₂SO₄溶液)



図8 研磨面

3.1.3 硫酸濃度の検討

前項のEG (300mL) - H₂O (300mL) - H₂SO₄溶液の硫酸濃度について定電流電解で検討した。定電流3A (電流密度: 400mA/cm²) で電解して結果を比較した。それぞれの硫酸濃度での除去量と光沢度は表4のとおりである。また、電解時の電圧の変化を図9に示した。

表4より硫酸濃度によって板厚減量や光沢度に大きな差はみられなかった。しかし、図9のように硫酸濃度が低い程、高電圧での電解になる。

硫酸濃度を低くすると液の安全性は向上するが、電圧が高くなりその危険性が増してしまう。今回は硫酸濃度と電圧の危険性のバランスを考慮して、EG (300mL) - H₂O (300mL) - H₂SO₄ (30g) 溶液を選択した。

表4 硫酸濃度の影響

電解液組成			電流 (A)	板厚減量 (μm)	光沢度 Gs (60) /%G
EG (mL)	H ₂ O (mL)	H ₂ SO ₄ (g)			
300	300	15	3	10	492
		30		11	509
		60		9	511

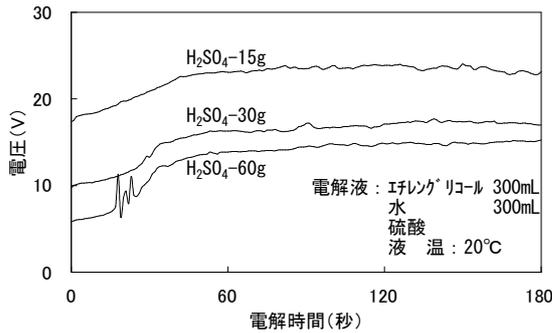


図9 Mo 電解時の電圧-電流時間曲線
(EG-H₂O-H₂SO₄溶液)

3.2 電解エッチングによる貫通孔加工

EG (300mL) - H₂O (300mL) - H₂SO₄ (30g) 溶液を用いて Mo 箔への電解エッチング加工を行った。電圧は15Vとして3分間定電圧電解した。

その総加工孔 44 個について孔径測定を行った結果、最小φ17.4μm、最大φ21.5μm、平均φ20.2μmであった。目標のφ20μmの孔加工は可能であることは確認できたが、ばらつきがやや大きくφ20μm±2μmは達成されなかった。ばらつきの原因の一つとして、陽極で発生する気泡が考えられる。陽極の気泡は微量ではあるが、これが孔パターン部への滞留と排出が孔位置により不均一となって加工速度に差異が生じ、孔径のばらつきになってしまったことが推察される。

加工面については、貫通孔を電子顕微鏡で観察した結果、図10に示すように高品質な面を有することが確認された。

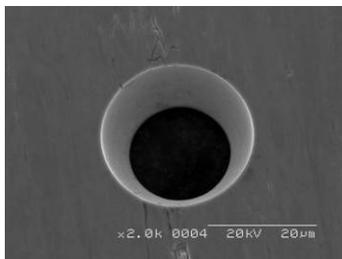


図10 微細孔のSEM写真

4 まとめ

水-エチレングリコール-硫酸溶液を電解液として使用する電解エッチング加工により、Mo板に微細貫通孔を加工することができた。劇物である硫酸を含むが従来より少量であり、安全性の向上が図れ

た。今後は加工精度の向上を図るとともに、さらに安全な方法を目指し、劇物を含まない電解液について検討していく。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました近森邦夫氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Allen Philip, Chen Xiaolin: Process simulation of micro electro-discharge machining on molybdenum, J Mater Process Technol, **186**, No.1-3 (2007)346
- 2) 表面技術協会：表面技術便覧，日刊工業新聞社，(1998)1157
- 3) 松本他：ウェットエッチングのメカニズムと処理パラメータの最適化，サイエンス&テクノロジー，(2008)43
- 4) Allen D M, Gillbanks P J: The photochemical machining of some difficult-to-etch metals, Proceedings of the Technical Program. National Electronic Packaging Production Conference, **1**, (1986)487
- 5) 佐藤：微細エッチング技術の種類，その特徴と応用，工業材料，**39**，10(1991)28
- 6) 木本，矢野，杉田：マイクロ応用加工，共立出版，(1984)75
- 7) 出口，森田：医療用インプラント等のためのチタン系材料の表面処理技術の開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**3**，(2005)161
- 8) 出口，外館：超微細加工に関する研究(2)マイクロ電解研磨及び加工-安全な電解液によるチタンの電解エッチング加工-，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**4**，(2006)84
- 9) 出口，外館：超微細加工に関する研究-安全性に配慮したジルコニウムの電解エッチング加工-，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**5**，(2007)101
- 10) 出口，坂口，高谷：マグネシウム合金の電解研磨技術の開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**6**，(2008)110