

電子顕微鏡用アパーチャーの微細孔加工技術の開発  
 -モリブデン箔の毒劇物フリー電解エッチング加工-

出口貴久\*

Development of Microscopic Hole Machining Technique for Aperture of SEM

-Electrolytic Etching Machining of Molybdenum Foil without Poisonous and Deleterious Substances-

DEGUCHI Takahisa\*

抄録

毒劇物を含まない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）電解液組成の検討を行った。

その結果、エチレングリコールと水の比率が1:1で塩化ナトリウムとクエン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多数の微細貫通孔（メッシュ）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，塩化ナトリウム，クエン酸

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）箔に微細孔を空けて製作されている。その加工にはMo箔の薄さと要求精度等の理由で放電加工<sup>1)</sup>やフォトプロセスを用いた電解エッチング加工<sup>2)</sup>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、加工コストには優れるため、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<sup>3)</sup>や赤血塩+苛性ソーダ<sup>3) 4)</sup>を用いた化学エッチング加工<sup>2)</sup>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<sup>5)</sup>は、加工物にかかる圧力のため極めて薄いMo箔への適用は難しい。

フォトプロセスを用いた電解エッチング加工工程<sup>6)</sup>の概要を図1に示す。フォトレジストと呼ばれる感光性樹脂をMo箔の表面に塗布し、目的の形状

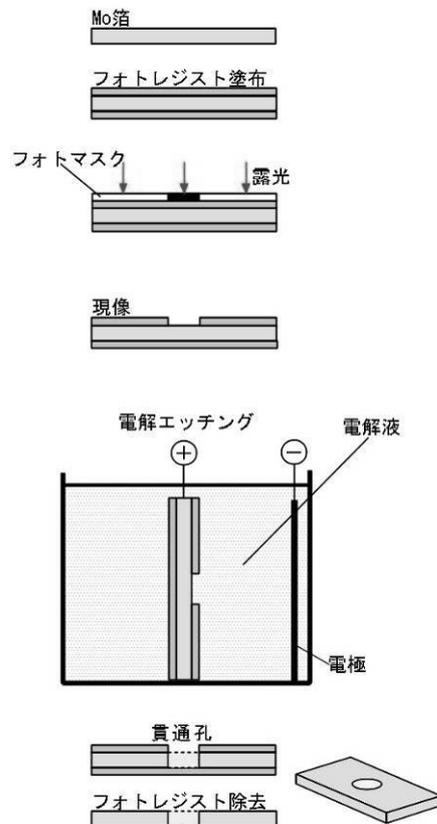


図1 加工工程

\* 試験研究室 生産技術担当

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加工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クロム酸（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<sup>7-9</sup>。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。

この技術を応用し、クロム酸を含まない方法（クロムフリー）でのMo電解エッチング加工技術を開発した<sup>10</sup>。その電解液はエチレングリコールと硫酸を含む水溶液中で、クロムフリーは達成されたものの、劇物である硫酸を含んでいた。そこで、本研究では硫酸の代替成分の探索を行い、毒劇物を含まない（毒劇物フリー）電解液でMo箔に微細貫通孔を形成した。

## 2 実験方法

### 2.1 加工目標

前報<sup>10</sup>の硫酸を含む電解液での加工と同等以上の加工速度と表面品質を毒劇物含まない電解液で達成することを目標とした。前報<sup>10</sup>で得られた加工速度は3分間で深さ10 $\mu$ mの加工ができる程度でそれよりも遅くならない範囲とした。

### 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（電圧）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（ニロコ、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。

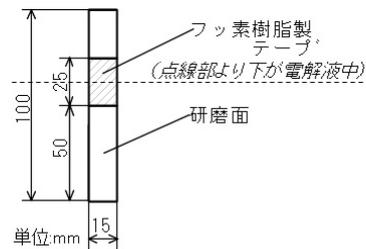


図2 研磨試料

### 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（100mm×100mm×100mm）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）に沿って配置した。なお、孔加工実験で使用する装置も同様の構成であるが、両面から電解エッチングするため、電極を対向する2面に配置する点異なる。

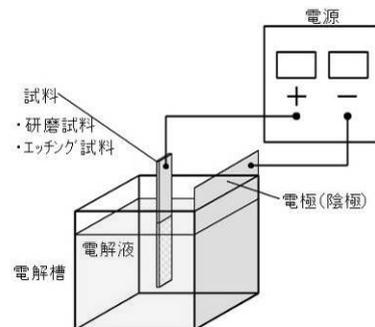


図3 電解研磨（エッチング）装置

### 2.3.3 研磨実験方法

水-エチレングリコール-硫酸溶液（以下EG-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液）<sup>10</sup>の硫酸の代替成分として、硫酸

ナトリウムと塩化ナトリウムの2種類の中性塩を考えた。そしてこの水-エチレングリコール-硫酸ナトリウム溶液（以下EG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液）と水-エチレングリコール-塩化ナトリウム溶液（以下EG-NaCl水溶液）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1に示す。なお、硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムの濃度は、それぞれ電解液中の水 300mL に対する飽和量の80%程度に設定した。

そして、より優れた一液について、クエン酸を加えて酸性溶液とし、その添加効果を確認した。これはEG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液、EG-NaCl水溶液が中性溶液であるのに対して、前報<sup>10)</sup>の結果であるEG-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液が酸性溶液であることからの検討である。

表1 電解液組成

	溶媒	電解質
EG-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液	水 300mL	硫酸ナトリウム 30g
EG-NaCl 水溶液	エチレングリコール 300mL	塩化ナトリウム 60g

実験操作としては電解液の温度を 20℃に調整した後、定電圧で液攪拌せずに静止状態で3分間電解を行った。電圧は 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（0.03mm 厚）に

フォトレジスト（富士ハットエレクトロニクステクノロジー, SC450, 膜厚 3 μm）を用いて両面にパターンニングした。孔パターンの開口径は φ0.15mm 孔を加工する目的にアンダーカット（サイドエッチ：レジストパターン下部被加工金属の横方向への溶解進行）を見込んで φ0.132mm とした。そして図4のように孔パターンを 25mm×15mm の範囲にピッチ 0.2mm で形成した。孔総数は約 9,000 個になる。

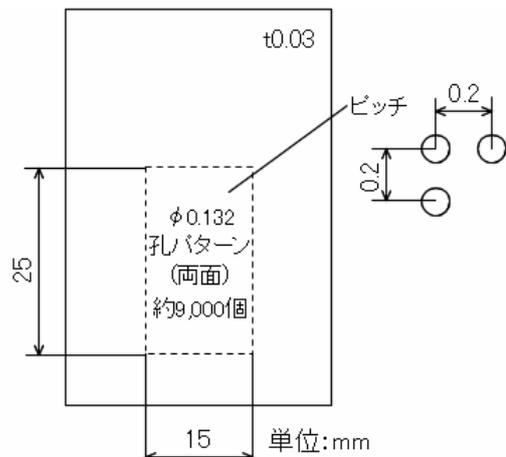


図4 エッチング試料

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、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-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、EG-NaCl水溶液による電解研磨

定電圧電解を行って、EG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液とEG-NaCl水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。いずれの電解液でも電圧を上げると低電圧側から一度光沢度は低下し、その後上昇した。両液とも研磨効果があると言える。前報<sup>10)</sup>では水を含まないエチレングリコール-塩化ナトリウム溶液（非水溶液）は光沢度の向上は得られなかったが、水溶液とすることで研磨効果を示すことが分かった。

また、板厚減量はEG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液では 35Vで 8 μm、EG-NaCl水溶液では 20Vで 14 μmであった。EG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液は目標速度に対してやや遅いものの電圧をさらにあげれば可能性はある。

しかし、両液を比較して EG-NaCl 水溶液の方が低電圧でより優れた光沢度、板厚減量が得られることから本研究では EG-NaCl 水溶液を選択した。

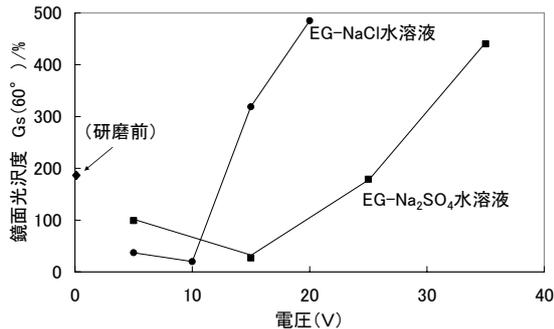


図5 各電圧における電解研磨後の光沢度

### 3.1.2 クエン酸の添加効果

前項で選択した EG-NaCl 水溶液にクエン酸を加えてその効果をみた。クエン酸の添加量を変えた EG-NaCl 水溶液において 3 分間 20V で定電圧電解したときの電流密度の時間変化と電解終了後の板厚減量、光沢度を図6に示す。クエン酸無添加よりも添加した方が、そして添加量が多い方が電流密度は低下し、板厚減量（加工速度）も小さくなった。光沢度は無添加、75g、150g 添加時と比べて 37.5g 添加したときが最良となった。したがって板厚減量と光沢度の観点からは、無添加または 37.5g 添加が良いことになる。

しかし、電解中の電解液の状態はクエン酸添加により陰極の気泡発生が大幅に減ることが観察された。図7、図8に無添加液、37.5g 添加液の電解中の様子を示す。クエン酸を添加しない溶液では、陰極の気泡で白く濁るがクエン酸添加すると濁らない。電解エッチング加工に適用した場合、気泡が加工部分に滞留し精度を悪化させる可能性があることから、クエン酸を添加し陰極の気泡を抑える方が良くと考えられる。

そこで本研究では、水 (300mL) - エチレングリコール (300mL) - NaCl (60g) - クエン酸

(37.5g) が適すると判断した。この液を用いて 20V で 3 分間電解研磨したときの研磨面を図9に示す。

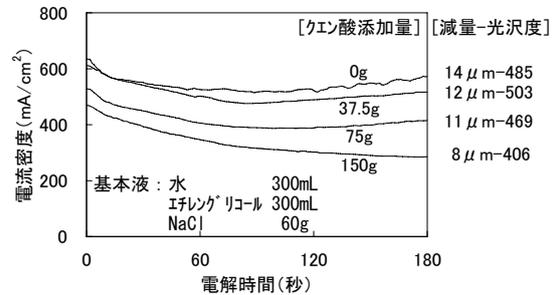


図6 クエン酸添加による電流密度の変化と電解研磨後の板厚減量と光沢度

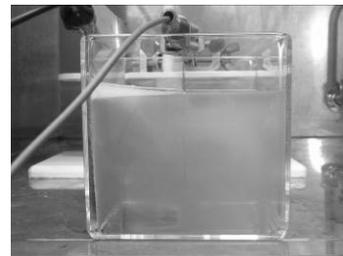


図7 クエン酸無添加液の電解状態

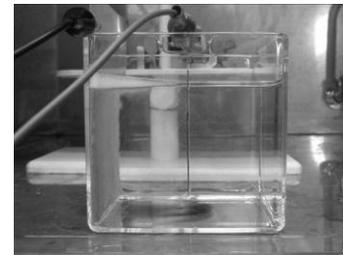


図8 クエン酸添加液の電解状態



図9 研磨面

### 3.2 電解エッチングによる貫通孔加工

水 (300mL) - エチレングリコール (300mL) - NaCl (60g) - クエン酸 (37.5g) 溶液を用いて Mo箔への電解エッチング加工を行った。厚さ 0.03mmのエッチング試料を両面から加工するので、前項の結果 (20Vで厚さ 12 μmを 3 分で減量) を適用すれば 4 分弱で貫通するはずである。

しかし実際には、それよりも短時間に貫通し、また高電圧による高速エッチングのためと考えられる孔パターンの破壊部分が見られたので試行錯誤的に電圧と時間を調整した。その結果、電圧10V、4分で $\phi$ 0.15mm孔を加工することができた。これは加工速度としては、硫酸を含む電解液での加工<sup>10)</sup>と同程度と言える。

加工表面については、貫通孔を電子顕微鏡で観察した結果、図10と図11に示すように高品質な面を有することが確認された。

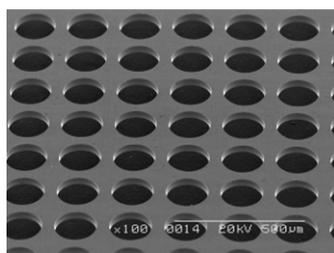


図10 微細孔のSEM写真 (倍率100倍)

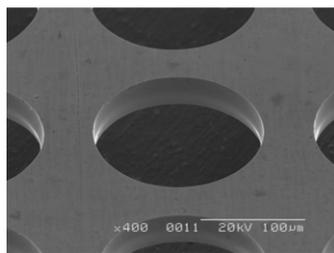


図11 微細孔のSEM写真 (倍率400倍)

#### 4 まとめ

Mo板の電解研磨実験により、電解液組成中の硫酸の代替成分の探索を行った結果、以下に示すことが明らかになった。

(1) EG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液、EG-NaCl水溶液の両液とも表面品質向上(光沢化)効果はあった。

(2) EG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液、EG-NaCl水溶液を比較するとEG-NaCl水溶液の方が低電圧でより優れた表面品質と加工速度が得られた。

(3) EG-NaCl水溶液にクエン酸を添加することにより、陰極での気泡発生を抑制できた。これにより電解エッチング加工に適用した場合、気泡付着による精度悪化を軽減することが期待できる。

上記知見に基づき、水(300mL)－エチレンジアミン(300mL)－NaCl(60g)－クエン酸(37.5g)溶液を用いてMo箔への電解エッチン

グ加工を行った結果、高品質な微細貫通孔を加工することができた。この電解液は毒劇物を含まず、従来のものと比べて現場での取り扱いが容易で安全性に優れる。

#### 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, Proc Tech Program Natl Electron Packag Prod Conf, **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, 外館: 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—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **7**, (2009)70