

断面 TEM 法によるニッケルスタンパ組織

橋 本 眞 吉
新 井 一 喜

TEM Observation of the Ultrafine Structures in Deposition of Electroformed Nickel Stampers

Shinkichi HASHIMOTO
Kazuyoshi ARAI

Stampers need to be electroformed in thickness of up to ca. 300 μm , which is several hundreds times as thick as those obtained by the dry methods based on evaporation or sputtering. In prolonged electrodeposition process, the array of atoms often tends to be disordered to cause dishing and so at terminal stage of electroforming, the stamper surface is apt to be rough on its back side. Since fairly rough surface on the back side of stampers gives rise to noise during the injection-compression molding process, the back side needs to be polished as smooth as a mirror. Provided that the surface roughness at back side of stampers could be reduced down to a submicron level, polishing time is shortened and the thickness distribution of stampers would be more homogeneous. In order to control the physical characteristics of stampers, it is necessary to correlate the physical parameters with the fine structures at atomic level.

For the first time, the photographs of the ultrafine structures in deposition were taken successfully for the Tosoh-made stampers by TEM coupled with microtomy.

1. はじめに

1987年10月、東京研究センターの8号棟（新研究棟、TRC棟）に Toolex Alpha 社 (Sweden) の3槽1体型電鍍装置が設置され、スタンパ作製に関する基礎研究が始まった。翌年、5号棟が完成してからは、電鍍装置を5号棟クリーンルームに移設し、マスタリングの研究を進めた。スタンパの板厚分布を $300 \pm 3 \mu\text{m}$ （信号エリア）に抑えることはすぐにクリアした。スタンパ裏面の粗さはなかなか改善されなかった。試行錯誤の結果「平滑剤として炭酸ニッケルを投入する方法」¹⁾、「めっき槽本槽の中で炭酸ガスバブリングを行う方法」²⁾等の特許をとった。特に、前者については現在も続行中である。電流密度 (D_K) は低い方が有利で裏面が光沢を帯びる。

D_K が低すぎるとスタンパが極端に反ってしまう。

さて、スタンパの物性と電鍍条件を対比するために、長い間「腐食法」による組織観察を行ってきた。これは樹脂に試料を埋め込んだ後鏡面にまで琢磨した後、腐食液でニッケルスタンパ断面の表面をうっすらと腐食して強い組織と弱い組織のコントラストを得る方法である。「腐食法」で作製した試料は光学顕微鏡で1000倍程度にしか拡大できない。表面（信号面）近傍と裏面近傍共に化学エッチングされてしまうという欠点がある。

そこで、90年4月から「機能性非晶質めっき専門部会」に入会し、マイクロトームによる断面 TEM 法についての情報を得てきた。^{3), 4), 5)} (93年4月に退会した。)

今回93年4月試料の作成法が確立し、貴重な断面 TEM 像が得られた。ここに詳しくまとめ、後進の参考

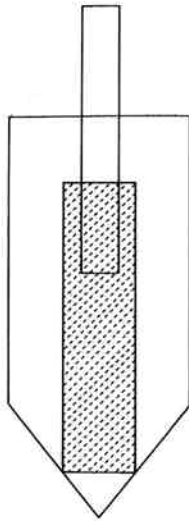


Fig. 1 Example hardened by the resin

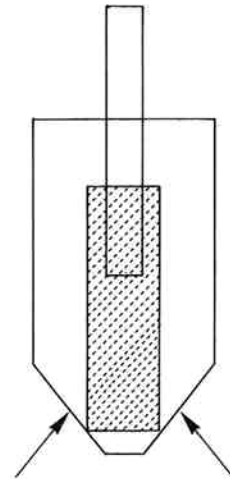


Fig. 2 Surfaces to be polished

としたい。

2. ミクロトームによる断面 TEM 作製手順

(1) スタンプ片の切断

スタンプ打抜プレスで打ち抜かれたスタンプ中心部 ($\approx \phi 36$) を用意する。普通のステンレス製はさみでこの小片を $2\text{mm} \times 5\text{mm}$ ぐらいに切断する。

(2) 包埋

樹脂にスタンプ小片を包埋する。容器として BEEM カプセルを用いる。樹脂は、

A液	{	エポキシ樹脂包埋剤 812
		硬化剤 DDSA
		加速剤 DMP-30
B液	{	エポキシ樹脂包埋剤 812
		硬化剤 DDSA
		硬化剤 MNA
		加速剤 DMP-30

としたとき、

A : B = 4 : 6 (molar ratio)

とする。B液量が多い程堅くなる。硬化に要する時間は 60°C で一晩程度である。Fig. 1 のような形に包埋するのが良い。

(3) 包埋された試料の研磨

- (1) #200~#300の粗めの紙やすりで Fig. 2 のようになるまで研磨する。
- (2) その後#240、#400、#600、#800、#1200、#2000、#3000と研磨してゆく。#600のとき試料頭の頂点を削った。また、#3000のとき同様に頂点を#800で削った。

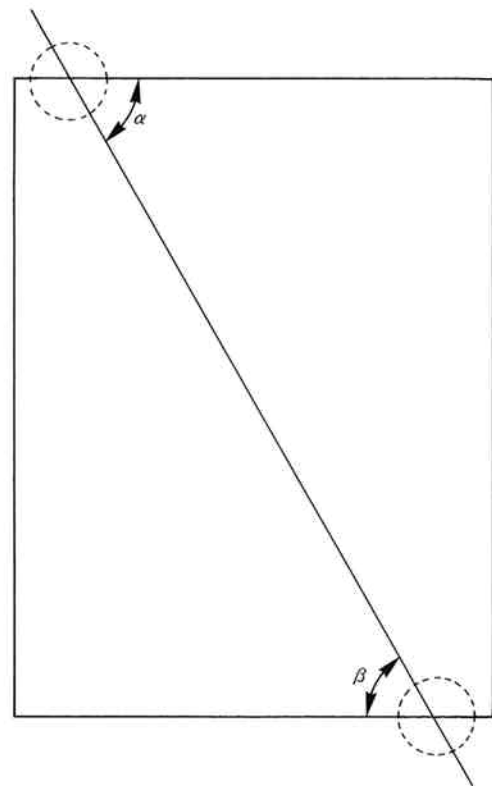


Fig. 3 Making glass knives

(4) 青板ガラスナイフの製作

青板ガラス ($25 \times 400 \times 6$) を用意し、Fig. 3 のように切断して「試料粗削り用ナイフ」を作る。 $\alpha > 45^\circ$ 、 $\beta > 45^\circ$ となるような鋭角を作るのが鍵である。

(5) ガラスナイフを用いた試料の粗削り

- (1) 用いたミクロトームは Reichert-Nissei 社の ULTRACUT N である。試料の切断ピッチは 50nm (ナノメートル) 程度で、切り降ろす速度

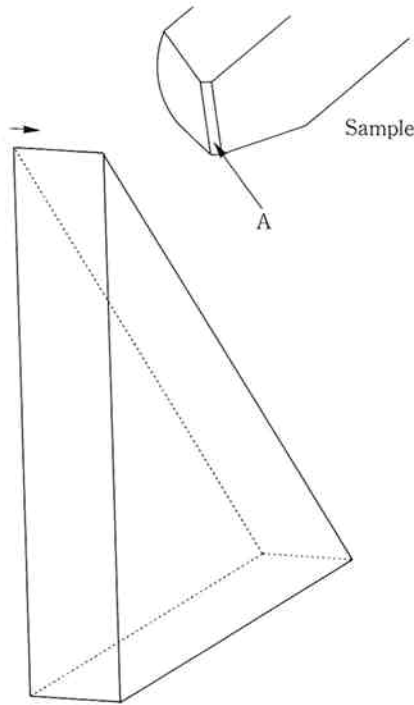


Fig. 4 Glass knife and sample

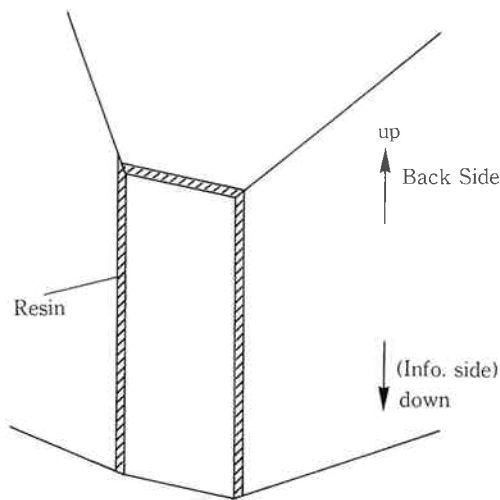


Fig. 5 Sample edges to be cut

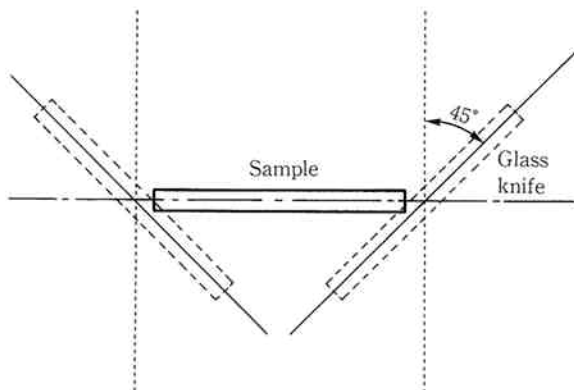


Fig. 6 Cutting by the glass knife

は 0.5 mm/秒 とする。

ガラスナイフは左側から使う (Fig. 4)。ガラスナイフの試料へのアクセスは $2\mu\text{m}$ ずつとする。粗削りの終点は試料先端 (A) の金属が全部出るところである。

(2) ガラスナイフで試料の両サイドを切る。(厚み方向の両端を切る。) (Fig. 5 および Fig. 6)

(3) 樹脂の部分だけ削る。

[6] ダイヤモンドナイフによる試料の切断

(1) TEM 用試料を浮かべる舟 (Fig. 7) を準備する。

(2) ダイヤモンドナイフによる試し切り

Auto モードにて表面を1枚切る。切り始めはゆっくり (1.6 mm/秒)、切り終わりは早めに設定する。試し切りは捨てる。

(3) ダイヤモンドナイフによる本切り

$0.1\mu\text{m}$ ぐらいの刻みで近づく。光の帯がなくなるあたりがちょうど良い所である。膜の切れ始めで ultra に切り替える。試料の厚みは、 40 nm (400 \AA) とする。

(4) メッシュ (200メッシュ) に2%の collosion をつける。沓紙の上に置き、これをホットプレート上で加熱乾燥させる。試料をすくい取る道具として、割り箸のような棒にヒトの眉毛を取り付け

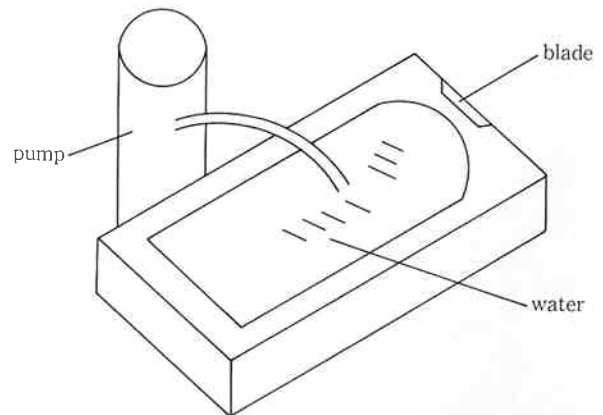


Fig. 7 Vessel for floating the mesh

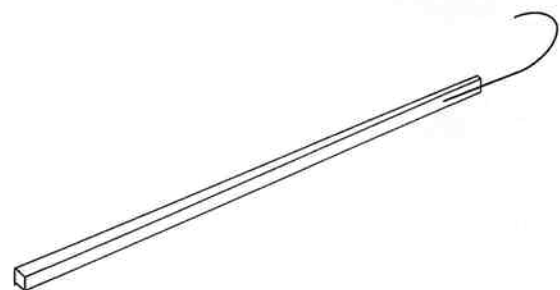


Fig. 8 Rod for dipping up the mesh

たもの (Fig. 8) を準備する。

- (5) TEM 用試料を Fig. 7 の舟に落とし、Fig. 8 の道具で試料を泳がせ、メッシュですくい取る。

3. ニッケルスタンプの製作条件

(1) めっき浴

スルファミン酸ニッケル浴

浴温 55°C

pH 4.3 (スルファミン酸水溶液を注入して制御)

(2) 電流値の立ち上げ

(1) slow depo. 過程

0~20.3 A まで54分間でステップ状に立ち上げた。

(2) fast depo. 過程

20.3 A 一定となるように電圧を追従させた。

電圧値は ≈ 6.3 V であった。

電鍍時間 199分間

陰極電流密度 $D_K=10$ A/dm² とした。

4. ニッケルスタンプ断面 TEM 分析結果

(1) 信号面付近

ニッケルスパッタによる電極膜は 800 Å、slow depo. 過程による膜厚は 8500 Å ということが判明した。また、信号面側の明視野像と電子線回折を Fig. 9 に示す。

微結晶性の組織がゆっくり緻密に成長していることがわかる。

(2) 膜の中程

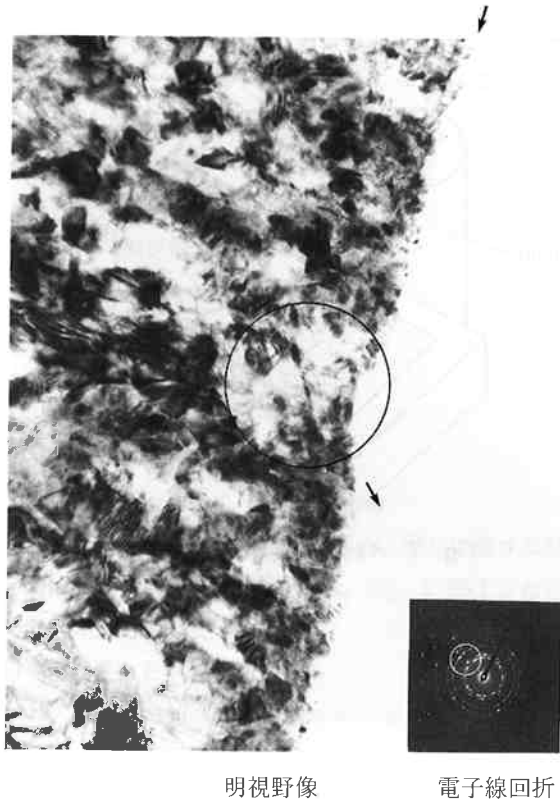
Fig. 10 に明視野像と電子線回折を示す。

結晶性が最高調に達している。結晶成長が速いため緻密さが失われ、ダイヤモンドナイフの応力の影響を受けて、切断方向にしわが寄っている。

(3) スタンプ裏面付近

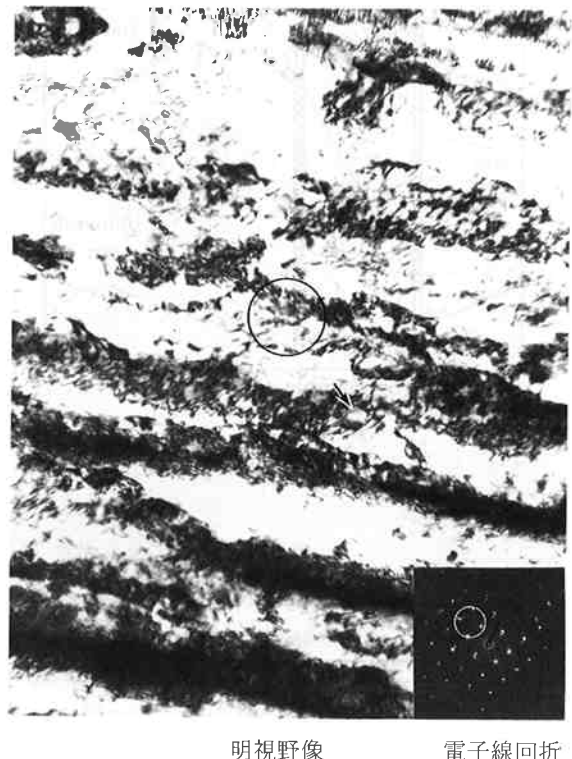
Fig. 11 に明視野像と電子線回折を示す。

めっき膜が 300 μ m ともなると組織が乱れてきて結晶性は「膜の中程」より落ちている。膜の硬度が低下して、ダイヤモンドナイフの^{せん断}剪断応力の影響を受け、しわが多くなっている。



100 nm (信号面側)

Fig. 9 Bright field image and electron beam diffraction near information side



200 nm (膜の中程：信号面から約 100 μ m)

Fig. 10 Bright field image and electron beam diffraction in the middle of the membrane



Fig. 11 Bright field image and electron beam diffraction at the back of the stamper

5. ニッケルスタンプの断面 EPMA 分析

信号面から slow depo. 過程までは、分析の際に付着するコンタミの影響で分析不能であった。信号面から 50 μm の深さの点 1、更にこのポイントから 30 μm ずつ深くなっている点 2～8 について、Ni、C、O、S に関して組成分析を断面方向 2 箇所について行った。結果を Table 1 に示す。ニッケル組織の中にカーボン原子が 5%以上混入すると全体としての組織が安定化し、硬度も上昇する。

6. 考 察

マイクロトームによる断面 TEM 法は腐食法に比して組織の詳細が一層わかりやすい。組織の拡大も容易であ

表 1 定量分析結果

	1	2	3	4	5	6	7	8
Ni	96.1	96.2	95.8	96.3	96.2	96.3	96.3	96.3
C	3.3	3.2	3.5	3.6	3.5	3.2	3.2	3.2
O	0.6	0.5	0.7	0.1	0.3	0.5	0.4	0.5
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

	1	2	3	4	5	6	7	8
Ni	96.4	96.5	96.2	96.5	96.6	96.6	96.4	96.5
C	3.3	3.2	3.2	3.0	3.1	2.9	3.3	3.1
O	0.3	0.3	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.4
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

り、めっき条件と組織形態の比較がしやすい。

反面、ダイヤモンドナイフがいかに切れ味が良くても試料断面方向に垂直な方向に応力がかかり、膜が割れやすくなる。特に硬度の低いスタンプでは観察用試料作りが困難になってくることが予想される。

スタンプの硬度はその耐久性を上げるために（3万ショット以上/枚）大きくする傾向がある。マイクロトームによる断面観察試料作りは今後でも有効であり、スタンプ物性制御の智見を得るための有力な手段となり得るに違いない。

7. 謝 辞

試料作成の上で御協力を戴いた、東京都立大学工学部 渡辺 徹助教授、東芝総合研究所 酒井俊男医学博士、住友金属工業の阿部氏に感謝致します。

文 献

- 1) 特開平05-5197
平成3年6月26日出願。
- 2) 特開平05-5198
平成3年6月26日出願。
- 3) 渡辺 徹；「機能性非晶質めっき専門部会」会誌。
- 4) 電子顕微鏡、Vol. 12, No. 2 (1977).
- 5) 電子顕微鏡、Vol. 24, No. 2 (1989).



著 者

氏名 橋 本 眞 吉
Shinkichi HASHIMOTO
入社 昭和60年4月1日
所属 光メディア事業室
MO技術開発部
研究員



著 者

氏名 新 井 一 喜
Kazuyoshi ARAI
入社 平成4年4月1日
所属 東京研究所
研究員