



見えない構造体を求めて*

村田 拓哉**

In Search of an Invisible Structure*

Takuya Murata**

ミロのヴィーナスを見て、不思議と魅力を感じたことはないだろうか？この不完全な彫像が魅力的であるのは、その欠けた両腕がどのようなようであったかを人々に自然と想像させているためであるとも言われる。見えないからこそ探究心と想像力を掻き立てる、それは材料の世界にも共通していると感じさせる経験について話させて頂きたい。

家電量販店に行くと、ハードディスクドライブ(HDD)の容量は数TBが当たり前になっていることにお気づきかと思う。これは、先人たちが多種多様なめっき欠陥に立ち向かい、メカニズム解明と対策を講じてきた歴史の結晶である。しかし、直径1 μm に満たない超微小欠陥(Fig. 1)については、メカニズムの解明に至っていなかった。この超微小欠陥について分析すると極めて特徴的であることが分かった。その特徴とは、①表面からAl基板に向かって孔が伸長、②Al基板には凹みが存在、③孔は途中で途切れている、の3つである。超微小欠陥については、基板からのガス発生、めっき中のコンタミ付着が発生原因であるという説が提唱されていた。しかし前者では、孔が途中で途切れていることの説明ができず、後者では原因となる異物が発見されていないなど、どちらの説も不完全であった。一方で筆者は、「Al基板の溶解で発生した Al^{3+} の通り

道」という上司の説を信じていたが、この仮説についても不完全であった。そして、本格的に超微小欠陥の発生メカニズムについての決着をつけるべく戦いを挑むこととした。孔とAl基板を繋ぐ見えていない部分を見る、目的は極めて単純明快である。

しかし、これが簡単ではなかった。SEMではこれまでと同様に観察不可能であったため、STEMでの観察を検討したがやはり観察には至らなかった。STEM観察では薄片化したサンプルを用いるが、Ni-Pめっきは厚さが約10 μm 、即ち観察対象部も表面から約10 μm に位置するため、薄片化の際に厚くなってしまい、十分に観察できないという問題があった。より薄片化する、表面からめっきを削るなどの案を考えたが、いずれも欠陥を損傷する可能性があり実現しなかった。

そんな時に、協業していた古河電工様より、名古屋大の超高压STEM¹⁾での観察を提案頂いた。超高压STEMは通常よりも厚い試料でも電子が透過し観察可能であり、超微小欠陥も観察できる可能性があるとのこと。これを断る理由はない。観察当日、超高压STEMの大きさに圧倒されそうであったが、これほどの装置を使わなければ解明できないような欠陥を、材料組成やめっき溶液の調整などで対策してきた歴史に改めて思いを馳せた。

超高压STEMの準備が整い観察を開始した。Ni-Pめっき表面で超微小欠陥を確認し、Al基板側へ視点を動かしていく。徐々に欠陥が細くなっていき消失したかに見えたが、微かにコントラストが異なる構造体が続いていた。そして構造体は、欠陥直下のAl基板凹み部へ続いていた。超微小欠陥の全容を初めて捉えたと同時に、Al基板の凹みが超微小欠陥に関連することを決定づけた瞬間であった。当初の目的は達したが、もっ

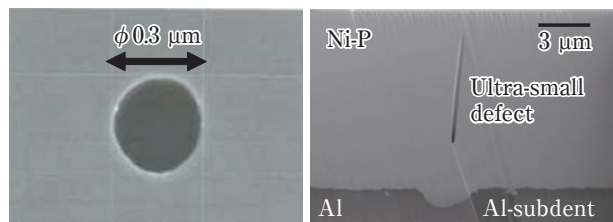


Fig. 1 SEM image of the ultra-small defect.

* 本稿の主要部分は表面技術協会第140回講演大会にて発表、第21回優秀講演賞受賞。

The main part of this paper was presented at the 140th meeting of The Surface Finishing Society of Japan. Above presentation received the 21th excellent presentation award of The Surface Finishing Society of Japan.

** (株)UACJ R&Dセンター 研究業務部

General Service Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

と鮮明に観察したくなるのが研究者の性、分析の方にも熱意が伝わり、分析を継続することとなった。超高圧STEMで欠陥の全体像は把握できたので、サンプルを追加工によりさらに薄片化し、東大の高感度EDX付きSTEMで観察および分析をすることとした。この時に撮影した超微小欠陥のSTEM写真がFig. 2である。超微小欠陥から連続するコントラストが異なる一定幅の構造体が観察できる。追加工したことでより鮮明に超微小欠陥の全容を捉えることができた。

また、超微小欠陥および直下のAl基板についてEDX分析を行うことで、Al基板の凹みが無電解Ni-Pめっき中に発生したものであり、超微小欠陥はAl基板の溶解に伴い発生した Al^{3+} の泳動が発生原因であることを突き止めることに成功した²⁾。得られた結果が、これまで説明していた模式図そのものであるといっても過言ではなかった。その詳細な結果を論じるには余白が足りないため、本稿では割愛させて頂く。

これまで成し得ていなかった超微小欠陥の全体像の観察に成功したことで、その発生メカニズムの解明に至った。過去より長年探し続けた“両腕”は、我々が想像していたとおりであった。しかし、それは想像よりも遥かに魅力的でかつ新しい知見を授けてくれるものであった。撮影したSTEM写真を持って上司の元へ走っていき、二人で感動したことを今でも鮮明に思い出す。

参考文献

- 1) N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto and S. Arai: “Development of an environmental high-voltage electron microscope for reaction science”, *Microscopy*, **62** (2013), 205-215.
- 2) 村田拓哉, 児島洋一, 米光誠, 西久保英郎, 佐々木宏和, 山崎悟志, 山本剛久, 荒井重勇: 表面技術協会第140回講演大会要旨集, (2019), 165.



村田 拓哉 (Takuya Murata)
(株)UACJ R&Dセンター 研究業務部,
現 深谷開発室

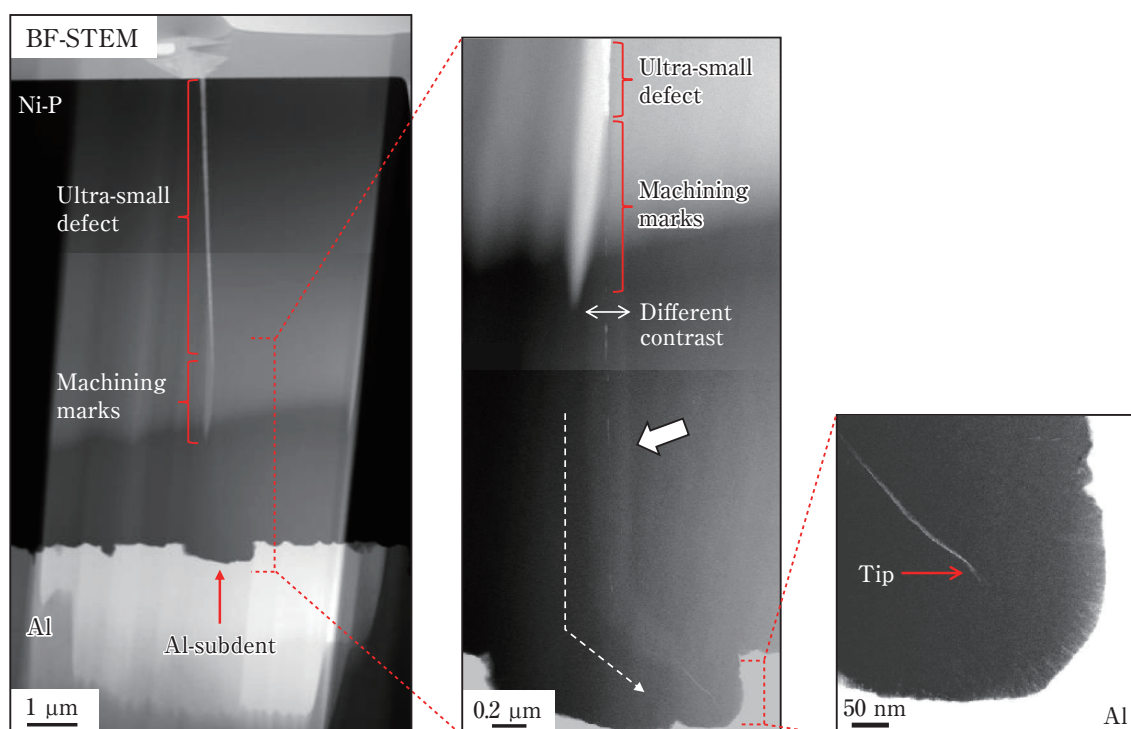


Fig. 2 Cross-section STEM image of the ultra-small defect.