

タングステンめっき用熔融塩浴中のタングステンイオン状態解析

Chemical state analysis of tungsten ion in molten salt for tungsten electroplating

飯原順次, 新田耕司, 上村重明, 山口浩司

Junji Iihara, Koji Nitta, Shigeaki Uemura, Koji Yamaguchi

住友電気工業(株)

Sumitomo Electric Industries, LTD.

電極近傍のイオン状態変化を探るため、X線の入出射窓をめっき反応の作用極と一体化したセルを作製した。しかしながら塩の熔融時に電極の導電膜が熔融塩中に脱落しその対策が必要であることがわかった。測定時のW-Laの強度に関しても浴のみの評価に比べて低強度であったため、EXAFS振動の測定品質を上げるためには時間分解能が3時間となり、浴のみと同様の1時間ごとの評価は不可であった。

キーワード： タングステンめっき、熔融塩、XAFS、電極近傍、Ni電極

【背景と研究目的】

工業製品においてめっき技術は多岐に渡って利用されている。当社の各種製品においても同様であるが、そのほとんどは皮膜としてのめっきである。しかしながら、近年ではLIGAに代表される構造体としてのめっきを利用する製品が現れている。当社でもLIGAプロセスを利用して半導体検査用のコンタクトプローブなどを製造しているが、更なる高強度材料として、Ti、Ta、W等の利用が期待されている。しかしながら、これらの金属は還元電位が水素還元電位にくらべ大幅に卑であるため、水溶液からのめっきは困難である。高温の熔融塩浴を用いることでめっき可能との報告例があるが、500℃を上回る温度が必要である。一方、LIGAによるレジスト母型を用いるプロセスへの適用を想定した場合には、レジストの耐熱性の観点から300℃以下の温度でのめっきが要請される。またコーティング等、他の基材上へのめっきの場合においても、高温処理の場合には熱による組織変化が問題となるほか、安全性、コストの面からも低温でのめっきが期待されている。これら要請にこたえる形で、われわれはZnCl₂-NaCl-KCl系熔融塩浴を用いた250℃でのタングステンめっき技術を開発した[1-3]。しかしながら、めっき速度の向上、速度の安定化といった課題が残存している。これまでに、本系でのめっき中の熔融塩浴中のタングステンイオン状態の解析を進めてきた。本課題では、さらにすすめてカソード電極近傍のタングステンイオンの状態解析を試みた。

【実験】

W-L3 XAFSによる局所構造解析をBL14B2にて実施した。

実試料は、 $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl-KF}$ をモル比で 60:20:20:4 に混合したマトリックス粉末に、 WO_3 を 0.54mol% 添加し、Ar グローブボックス中でガラスアンプル中に封入した。このアンプルには、対極として W 板、参照極として Zn 棒も封入した。

電極近傍のイオン状態を測定するため、ガラスアンプルに穴を開け、窓材と作用極を兼ねた Ni スパッタ膜付きポリイミド膜によりアンプルを封止した。Ni の膜厚は 100 nm である。XAFS 測定は、この窓を通じた W-L α を用いる蛍光法にて W L $_3$ -XAFS を測定した。(図 1) 蛍光法のための検出器としては 19 素子 SSD 検出器を使用した。X 線の進入深さの計算より、熔融塩への入射光の進入深さは約 6 μm である。これに、発生した W-L α の脱出深さを考慮すると、実効的な分析深さは電極から 2 μm ~3 μm と推定される。

標準試料の金属 W、 WO_3 は透過法にて、 WCl_4 、 WCl_6 は吸湿性が高いため上記のマトリックス粉末に 0.54 mol% 添加してガラスアンプルに封入し、ポリイミド窓を介して蛍光法にて測定した。

実試料はホットプレート上に設置したアルミニウム製の保温ブロックに固定し、加熱した。加熱温度はアルミニウムブロックの温度で 250 $^\circ\text{C}$ に制御した。めっきは北斗電工製の HSV-100 を使用し、80 mV vs. Zn(II)/Zn の定電位電解により行った。

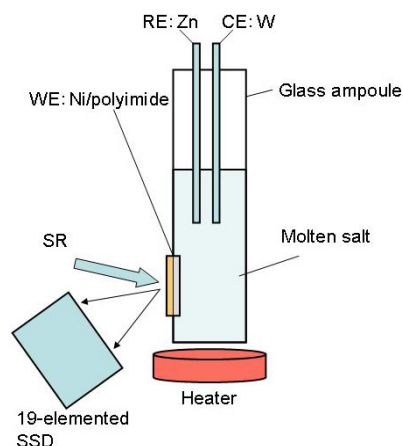


図 1 実験配置の模式図

【結果】

1 熔融塩溶解に伴う電極の損傷

塩を熔融し、電位印加を試みるも設定電位に到達しない問題が発生した。検討の結果、塩の熔融時もしくは通電した瞬間に電極として形成した Ni スパッタ膜が損傷していることが明らかとなった。

上記対策として、電極に塩を接触させないようにして熔融し、熔融後あらかじめ電極に所定の電位を印加した状態で、電極に浴を接触させることにより、電極の損傷を防止することができた。

2 電極近傍のタングステンイオン状態解析結果

測定は 1 時間/測定で 12 時間にわたりめっき反応の追跡を実施した。しかしながら、データ品質の問題で、3 時間分のデータを積算し、解析を実施した。得られた動径分布関数を図 2 に示す。100 pm から 200 pm の間のピークが最近接原子由来のピークであるが、初期状態のものと 9 時間経過後のピーク位置が似ており、3 時間後と 6 時間後

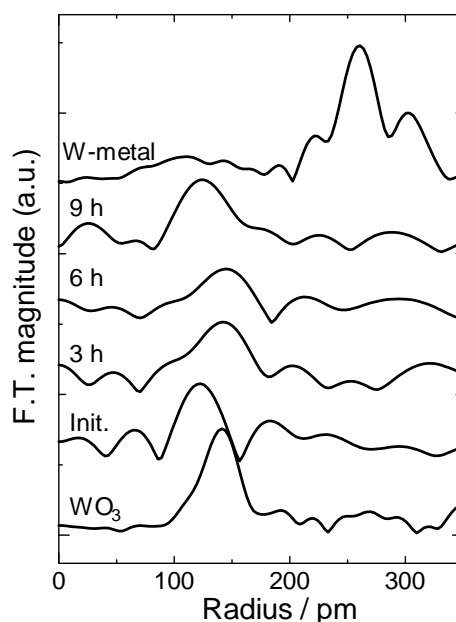


図 2 電極近傍のタングステン動径分布関数の経時変化

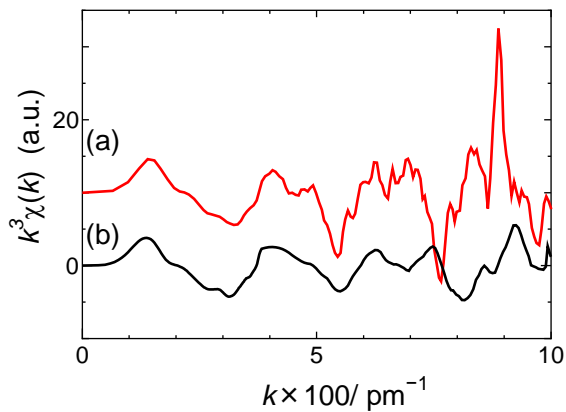


図 3 XAFS 振動構造の比較

- (a) 浴平均(カプトン膜)
- (b) 電極近傍(Ni/カプトン膜)

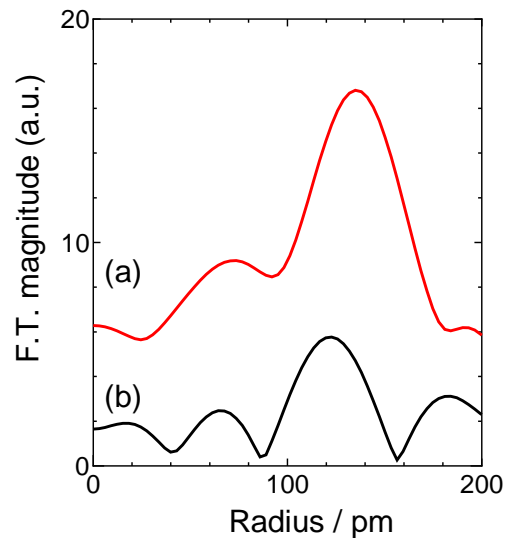


図 4 動径分布関数の比較

- (a) 浴平均(カプトン膜)
- (b) 電極近傍(Ni/カプトン膜)

のピーク位置が似ている傾向を示している。また、金属 W の最近接の W-W 結合は 260 pm 近辺に現れるはずであるが、9 時間経過後の試料においても明瞭に認められていない。金属 W は積算電気量から推定すると数 μm は析出しているはずである。したがって、析出反応は起こっているが、Ni 膜への密着が悪くめっき中に随時剥離していた可能性があるものと推定している。

反応初期の XAFS 振動構造を図 3 に示す。(a) がカプトン窓を用いた浴平均のタングステンの XAFS 振動構造、(b) が Ni/カプトン電極窓を通じて測定した電極近傍のタングステンの XAFS 振動構造である。よく似た振動構造ではあるが、(a) の周期の方が (b) の周期に比べて小さくなっていることがわかる。図 4 には同じく反応初期の動径分布関数を示す。図 3 の振動構造から推定できる通り、電極近傍の構造の方が最近接結合距離が短距離化していることがわかる。

【参考文献】

- [1] H. Nakajima, T. Nohira and R. Hagiwara, *Electrochem. Solid- State Lett.*, **8**, C91 (2005).
- [2] K. Nitta, S. Inazawa, K. Okada, H. Nakajima, T. Nohira and R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **53**, 20 (2007).
- [3] H. Nakajima, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Nitta, S. Inazawa and K. Okada, *Electrochim. Acta*, **53**, 24 (2007).