

熔融塩浴からのタングステンめっき中の電極近傍の タングステンイオン状態解析

Chemical state analysis of tungsten ion around the cathode surface in molten salt during 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.

課題番号 2008A1884 にて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った。その対策として、電極材質をグラッシーカーボンに変更した。しかしながら、測定時の W-L α 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。

キーワード： タングステンめっき、熔融塩、XAFS、電極近傍、グラッシーカーボン電極

【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、350℃を上回る温度でのめっきが必要である。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。さらに2008A1884においては、電極近傍のタングステンイオンの状態解析を試みた。しかしながら、作用極に用いたNiの薄膜電極が破損する問題が発生、かつS/Nにおいても浴中のタングステンを測定した場合に比べて劣る結果であった。本課題では、電

極損傷の防止対策を実施して、電極近傍のタングステニオンの化学状態調査を実施した。

【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 0.54 mol% 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グラッシーカーボン (G.C.) によりアンプルを封止した。G.C.の膜厚は $500\mu\text{m}$ である。タングステンの L3 吸収スペクトルのエネルギー領域では、用いた G.C.の透過度は約 85% であり、強度の低下は問題にならない。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 $6\mu\text{m}$ 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 $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ と推定される。

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°C に制御した。めっきは北斗電工製の HSV-100 を使用し、 $80\text{ mV vs. Zn(II)/Zn}$ の定電位電解により行った。

3. 結果

標準試料の W L $_3$ -XAFS の例を図 2 に示す。G.C.電極を用いて電極への通電を行わない状態では、従来の有機膜を用いた評価と同様のスペクトルを得ることができた。一方、G.C.電極にめっきが起こるように通電させた状態では、図 2 の矢印に示すような強度変化が認められた。この変動が生じる位置、間隔は一定ではないことから、吸収スペクトル本来のものではなく、電極近傍に生じている現象を反映しているものと考えられることができる。

図 3 に得られた振動構造の一例を示す。通電無し (a) と通電ありだが浴平均の状態 (b) は、通電初期とい

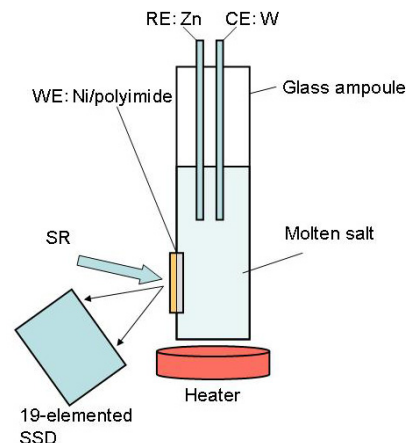


図 1 実験配置の模式図

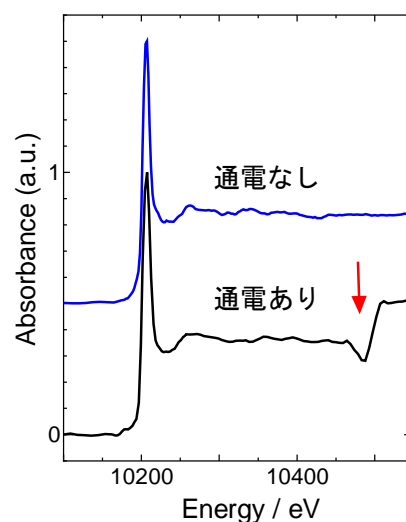


図 2 GC 電極窓を通じて測定した、通電の有無による XAFS スペクトル

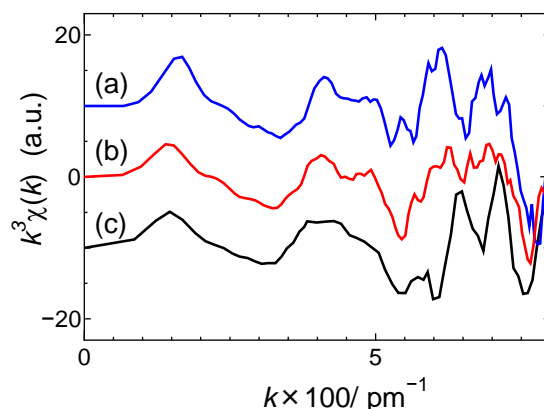


図 3 通電の有無による XAFS 振動。(a) 通電なし (G.C.窓)、(b) 通電あり、浴平均 (カプトン窓)、(c) 通電あり、電極近傍 (G.C.窓)

うこともありよく似た状態である。一方、通電ありの電極近傍の場合(c)では、(a)、(b)と比較して、振動の構造、周期が異なっていることがわかる。これは、通電による電極近傍のイオン状態の変化を反映しているものと考えることができる。

図4には図3の振動構造をフーリエ変換して得た動径分布関数を示す。(a)、(b)については振動構造同様に似たスペクトルとなっている。一方、(c)に関しては最近接原子の結合距離が短距離化していると考えられるスペクトルである。この傾向は先に 2008A1884 にて実施した、Ni/ポリイミド電極窓を用いた場合と一致する。FEFF[4]によるシミュレーションを用いて解析を行った結果、浴平均の配位数が約6であるのに対し、電極近傍の配位数が約4と小さくなっていることがわかった。この電極近傍での配位数の低下がめっき速度等に影響しているものと推定する。

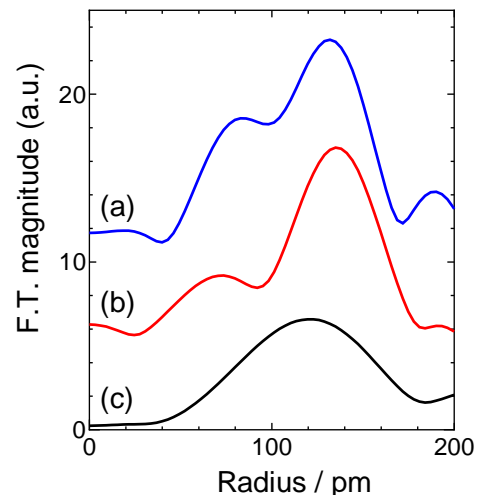


図 4 通電の有無による動径分布関数。
(a) 通電なし(G.C.窓)、(b)通電あり、浴平均(ポリイミド窓)、(c)通電あり、電極近傍(G.C.窓)

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).