

重点産業利用課題報告書

実施課題番号 : 2007B1922
実施課題名 : タングステンめっき用溶融塩浴中のタングステニオン状態解析
実施責任者 : 住友電気工業株式会社 飯原順次
使用ビームライン: BL14B2

タングステンめっき用溶融塩浴中のタングステニオン状態解析
(住友電気工業株式会社 解析技術研究センター、エレクトロニクス・材料研究所)
飯原順次、新田耕司、山口浩司

1. 背景・目的

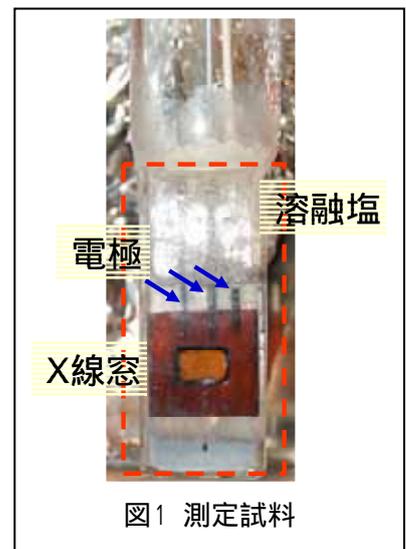
工業製品においてめっき技術は多岐に渡って利用されている。当社の各種製品においても同様であるが、そのほとんどは皮膜としてのめっきである。しかしながら、近年ではLIGAに代表される構造体としてめっきを利用する製品が現れている。当社でもLIGAプロセスを利用して半導体検査用のコンタクトプローブなどを製造しているが、更なる高強度材料として、Ti、Ta、W等の利用が期待されている。しかしながら、これらの金属は酸化還元電位が水素還元電位にくらべ大幅に卑であるため、水溶液からのめっきは困難である。これらの金属のめっきは高温の溶融塩浴を用いることで可能であるが、500℃を上回る温度が必要である。一方、LIGA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、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 ZnCl_2 -NaCl-KCl系溶融塩浴を用いた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。本課題では、めっき中の溶融塩浴中のタングステンの状態を解析することにより、めっき速度の向上、安定化への知見を得ることにある。

2. 実験方法

W-L3 XAFSによる局所構造解析をBL14B2にて実施した。

実試料は、 ZnCl_2 -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ブル中に封入した。このアンブルには、作用極としてNi板、対極としてW板、参照極としてZn棒も封入した。蛍光法にてW L_3 -XAFSを測定するために、ガラスアンブルにポリイミド膜を設けた。上記電極はこのポリイミド膜の窓には露出していない。(図1)

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ブル



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 °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。

蛍光法による XAFS 測定は 19 素子 SSD を使用して行い、試料と 19 素子 SSD の間には断熱用のアルミフォイルを設置した。

3. 結果

標準試料の W L_3 -XANES を図2に示す。金属以外は試料間での吸収端シフトおよびスペクトル形状の変化がほとんど見られない。このため XANES を用いた指紋法による状態分析は困難であると判断した。

図3に標準試料の動径分布関数を示す。酸化物および塩化物では 140 pm 近辺に最近接原子のピークが現れている。図4にはめっきを行いながら測定した熔融塩浴中のタングステンの動径分布関数を示す。図3に示す標準試料と同様に 140 pm 近辺に最近接原子のピークが認められている。この最近接ピークに着目してピークフィッティングを行った。フィッティングに用いるモデルは、W-O、W-Cl の 2 核モデルとした。後方散乱因子は FEFF8.4 [4] を用いて計算を行い、解析ソフトは REX2000 を使用した。

得られた配位数を電解時間に対してプロットした図を図5に示す。W-OとW-Clをあわせた総配位数は電解時間が経過するにしたがって減少する傾向を示している。また、W-O配位数に関しても電解時間の経過に従い5配位から3配位に減少している。これに反して、W-Cl 配位数は電解時間の経過にしたがって増加する傾向を示した。

図6にはW-ClとW-Oの配位数比を電解時間に対してプロットした図を示す。電解時間の経過にしたがって配位数比が増大する傾向を示している。この配位数比の増大はタングステン価数の減少を反映している。

以上より、電解が進むにしたがって、タングステンの配位数、価数は減少する。この配位数の減少は酸素配位が減少することに大きく起因する。一方で、塩素配位は増大することが明らかとなった。

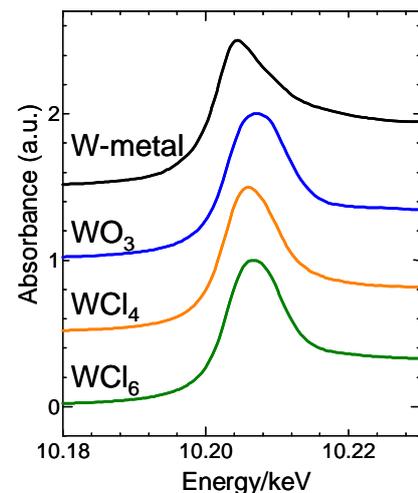


図2 標準試料の XANES スペクトル

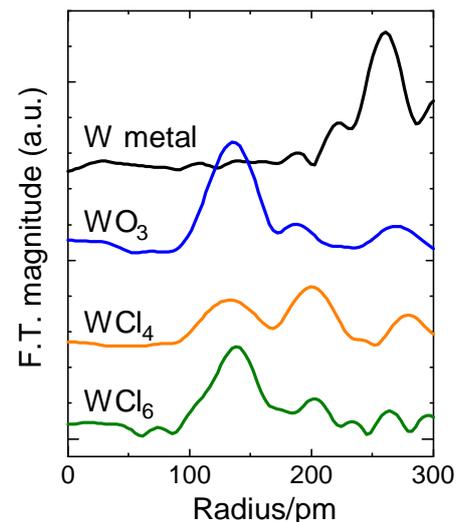


図3 標準試料の動径分布関数

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).
- [4] A.L. Ankudinov, C. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, H. Hung, Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms, *Phys. Rev. B* **65**, 104107 (2002).

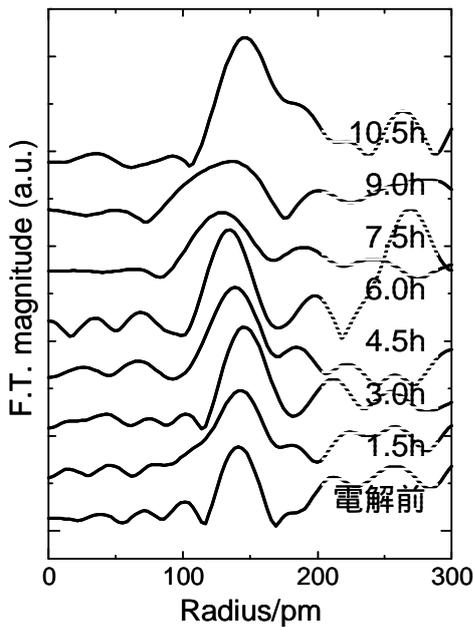


図4 めっき中の溶融塩浴中のタンゲステンの動径分布関数

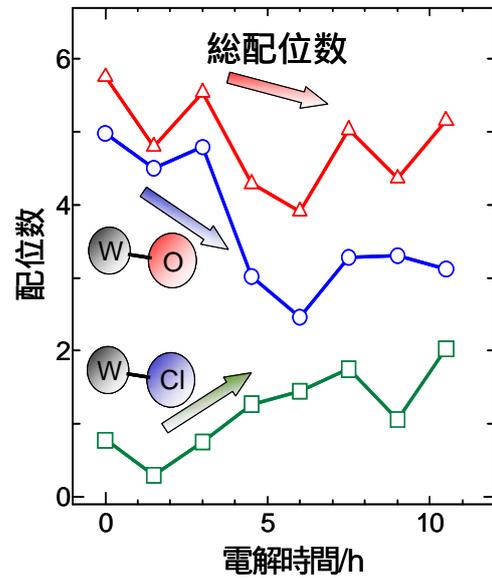


図5 電解時間に対する配位数変化

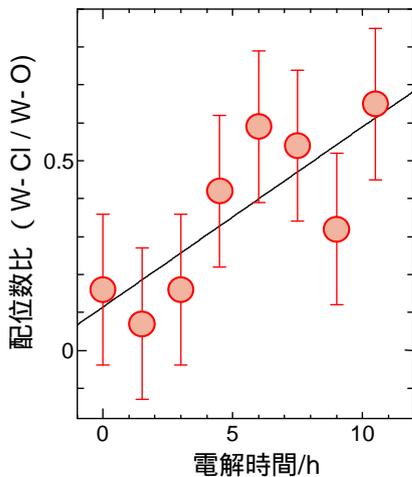


図6 電解時間に対する W-Cl/W-O 配位数比