

# XAFS 法を用いたタングステンめっき浴中のイオン状態解析

住友電気工業(株) 飯原順次

junji-iihara@sei.co.jp

マイクロマシンなどに適用される微細部品の製造において、リソグラフィーと電鍍を組み合わせた LIGA プロセスや、コーティングなどに応用される電析は重要なプロセスである。われわれは、高強度・高耐熱性等のニーズを見据え、溶融塩からのタングステン等の電析を検討している。タングステンめっきは高強度・高耐熱性等のニーズがあるものの水溶液系からの電析は不可である。従来片桐らによる  $ZnBr_2-NaBr$  を用いた 350 でのタングステン電析の報告例[1]があるが、われわれはレジスト膜の耐熱性や被コート素材の熱劣化を鑑み、 $ZnCl_2-NaCl-KCl$  系の溶融塩浴を用いた低温(250 )での電析を検討している [2]。本浴は乾燥雰囲気下で使用するため、ガラスアンプルに封入した状態で測定を実施した。透過法による W-K 吸収測定ではガラスアンプルそのままでの測定が可能であったが、蛍光法による W-L3 吸収測定の際には X 線を透過させるために、アンプル上にポリイミドフィルムの窓を設けこの窓を通じて X 線の入射と蛍光 X 線の測定を実施した(図)。解析の結果、めっき反応の経過に従って、W-O 配位数が減少し、W-Cl 配位数が増大することがわかった。4 配位成分の減少と 6 配位成分の増大を捉えることに成功した。



図 使用したポリイミド窓付き試料セル

[1] H. Hayashi, K. Uno, N. Hayashi, A. Katagiri, and Z. Takehara, *Denki Kagaku*, **56**, 40 (1998).

[2] H. Nakajima, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C91 (2005) .

背景 1

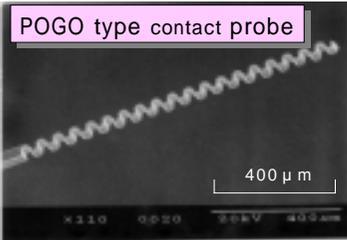
開発目標: タングステンのLIGAプロセスへの応用

素材: 高い耐熱性  
高い機械的強度  $\longleftrightarrow$  350 以下でのめっき事例無し

レジストの耐熱性より、低温(<300 )での実施が不可欠

↓

ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl溶融塩を用いて250 に低温化



POGO type contact probe  
400 μm

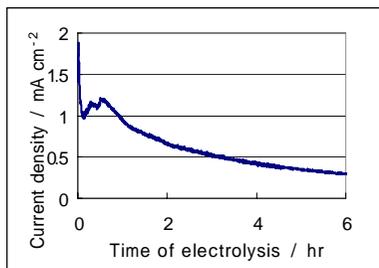
 Analysis Technology Research Center Ingenious Dynamics

めっき速度の向上  
めっき速度の安定化  
めっき品質の向上



反応メカニズム

・溶融塩中タングステンの化学状態  
・電極近傍のタングステンイオンの化学状態



高温 (250 ) の溶融塩中のイオン状態の解析方法

・CV めっき中は困難  
・ラマン 信号弱く不可  
・XAFS



試料条件

浴 : ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-KF (60:20:20:4 mol%)

ZnCl<sub>2</sub>: 130 で3日間真空乾燥  
他の塩: 400 で3日間真空乾燥

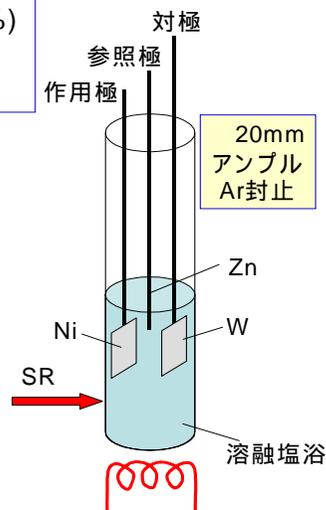
測定試料: 浴 + WO<sub>3</sub> 0.54 mol%  
標準試料: 浴 + WCl<sub>6</sub> 0.54 mol%

電極構成

作用極: Ni板 (10 × 10 × 0.2 mm)  
対極: W板 (5 × 20 × 0.2 mm)  
参照極: Zn

電解電位: 80 mV vs Zn(II)/Zn

ポテンショスタット: 北斗電工製 HSV-100



XAFS測定条件

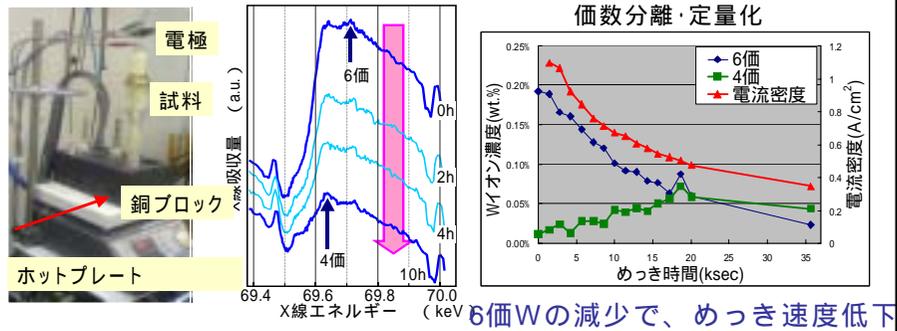
1. 透過法測定

測定機関: SPring-8 BL16B2  
単色器: Si 3 3 3 2結晶分光器  
ミラー: なし  
検出器: 入射X線 17 cmイオンチャンバー、Krガスフロー  
透過X線 31 cmイオンチャンバー、Krガスフロー

2. 蛍光法測定

測定機関: SPring-8 BL16B2、BL14B2  
単色器: Si 111 2結晶分光器  
ミラー: Rhコートミラー、4.5 mrad  
検出器: 入射X線 17 cmイオンチャンバー、N<sub>2</sub>ガスフロー  
蛍光X線 7素子SDD検出器、19素子SSD検出器





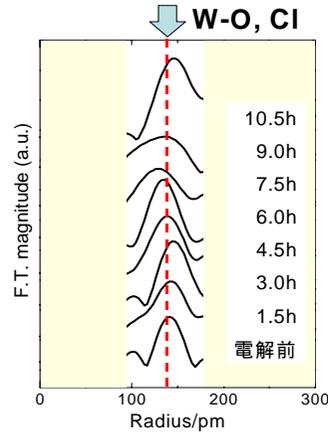
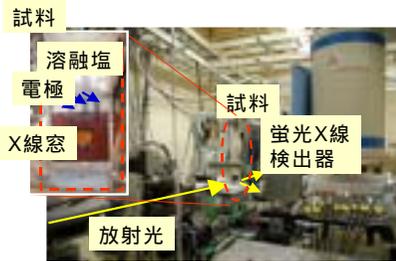
6価Wの減少で、めっき速度低下

アノード溶解で6価に制御するも速度向上ならず



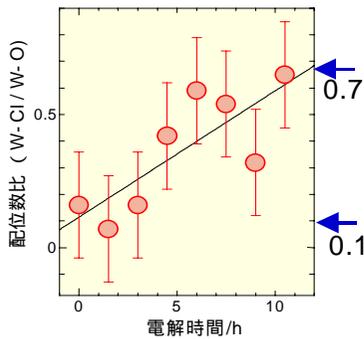
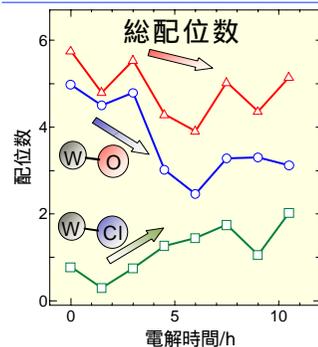
K端の透過法ではEXAFS不可  
L3端での蛍光法で詳細解析

蛍光法によるXAFS解析



最近接原子のピーク  
標準試料のW-O(F), W-Clに相当  
OとFは区別できない  
W-O(F), W-Cl 結合と仮定して解析

電解時間に対する配位数変化



総配位数: 電解経過に従い減少  
W-O: 電解経過に従い減少  
W-Cl: 電解経過に従い増大

最近接原子に占める  
塩素原子の割合が増加

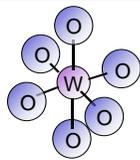
6 配位成分の減少  
4 配位成分の増大

価数の減少を反映

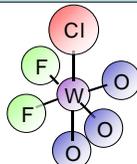
めっき中の溶融 $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ 中のWイオンの化学状態解析にXAFS法を適用した。

浴中に溶解しているタングステンまわりの配位数はめっき経過に伴い減少する。

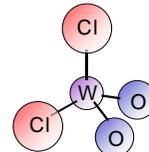
めっき中の配位子として、酸素配位が減少し、塩素配位が増加することがわかった



原料



溶融、電解開始直後



電解時間経過

