

学 位 論 文 題 名

めっき添加剤のNi電析膜構造に及ぼす効果と密度
汎関数法を用いた吸着状態に関する研究(Effects of Additives on Microstructure of Ni Electroplating Layer and
DFT Analysis of Adsorption States of Additives)

学位論文内容の要旨

Ni めっきは、エレクトロニクスデバイスの各種物理特性の機能付与、形状制御、接続信頼性、防食などのために広く用いられている。また電析めっき浴に加えられる添加剤は、低濃度で電析膜の構造制御や機能向上を達成できるため、各種添加剤の研究開発や添加剤の種類・濃度と電析膜構造との関係が精力的に研究されてきた。しかしながら、その関係は多様性に富むとともに複雑であり、添加剤の作用機構や適用範囲などについても不明な点が多く、めっき膜の設計と使用するべき添加剤の選択などに関する指針が求められている。

本論文では、電気めっきに代表される電析物の微細構造に対する電析条件や添加剤の効果とその作用機構を解明し、めっき膜およびめっき浴の設計指針の構築に貢献するために、代表的なワット浴を用いた Ni めっきとこれに用いられる典型的な添加剤である 2-ブチン-1,4-ジオール (BD) の系を選び、添加剤と電析膜微細構造との関係、および BD の Ni 表面への吸着状態を明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、Ni めっきの利用状況とこれに関する研究開発の歴史、ならびに解決すべき課題と本論文の目的を述べている。

第 2 章では、本研究の実施に先立ち、基礎的実験から量子化学の適用など多岐にわたるめっき関連の先行研究について概観している。

第 3 章では、実際に添加剤 BD を含むワット浴から Ni を電析させ、その構造および形態を調査した結果について述べている。電析の電流密度と BD 濃度を変えて Ni 電析を行い、XRD、SEM、断面 SIM 観察を行うとともに、電気化学的動電位分極測定を行い、これらの結果を Fischer の過電圧モデル、Winand 図、Pangarov モデルなどを用いて解析した。その結果、Ni 電着膜の優先配向は電析電流よりもむしろ電析電位領域で場合分けすることができ、過電圧の増加とともに優先配向が (110) および (100)、(111) および (311)、(100) と変化した。この結果を、結晶面形成仕事を結晶化過電圧あるいは Ni イオンの過飽和度の関数として説明した Pangarov モデルを用いて検証するとともに、電析膜構造をインヒビション強度と電析電流との関係として整理した Winand 図を、電流ではなく電極電位の関係として再解釈したモデルを提案した。

第 4 章では、アセチレン (AC) および BD の各種 Ni モデルクラスターへの吸着を、DFT を用いた量子化学計算により計算機実験した結果について述べている。AC の吸着構造および吸着エネルギーの計算に BSSE 補正を適用することで、従来報告されている実験値に近い妥当な値が得られることを明らかにした。またこの手法を BD に適用し、妥当な吸着エネルギーが得られることを示した。吸着前後における自然電子配置変化の解析より、2s 軌

道の変化の方が 2p 軌道よりも吸着エネルギーへの寄与が大きいこと、BD の Ni 結晶面への吸着に伴い混成軌道が再構成されて三重結合の結合次数が変化すること、Ni 基板表面に対する BD の吸着過程には、長距離における酸素原子による相互作用と、短距離における三重結合による強い相互作用の 2 段階の相互作用が存在することを明らかにした。

第 5 章では、計算機実験をより現実の系に近づけるため、赤外分光などで報告されている初期吸着形態を用いて DFT 計算を行った結果について述べている。すなわち、BD 分子を Ni 表面に対して傾斜させ、BD のひとつの O 原子が Ni 表面のひとつの Ni 原子に吸着した状態を初期状態とし、BD の Ni(111)、Ni(100)、Ni(110) 面クラスタそれぞれに対して表面原子配列の対称性を考慮した複数の初期状態を設定し、BD の吸着最適化構造を計算した。その結果、それぞれのクラスタにおける吸着可能数/初期状態数はそれぞれ Ni(100) で 6/10、Ni(111) で 3/8、Ni(110) で 3/12 であった。また最大吸着エネルギーはそれぞれ Ni(111) で 37.68 kcal mol⁻¹、Ni(100) で 47.00 kcal mol⁻¹、Ni(110) で 41.37 kcal mol⁻¹ であった。これらの結果より、定性的な BD の吸着しやすさは Ni(100)、Ni(111)、Ni(110) の順と推測され、吸着の Ni 結晶面依存性が認められた。

第 6 章では、電析時の電極電位と添加剤のインヒビション強度が電析膜の構造を定めるというモデルを提案している。すなわち、基板からの垂直あるいは傾斜成長、らせん成長、錠剤型結晶形成、微小結晶化など結晶の成長形や電析物のモロフォロジーは、添加剤の種類や濃度に関係するインヒビション強度、および結晶面によって異なる面形成仕事を含む結晶化過電圧の関数となる。

第 7 章は結論である。

以上、ワット浴からの Ni 電析物に与える添加剤 BD の効果を、電気化学的実験および各種の表面解析法を用いて検討するとともに、その機構的な裏付けを調査するために DFT を用いた量子化学計算を用いて、BD の Ni 結晶モデルクラスタへの吸着状態を計算した。その結果、BD の Ni 結晶面における吸着形態および吸着エネルギー、電子状態の遷移および吸着に対する電子軌道の寄与、吸着の面方位依存性に関する情報が得られ、これらの因子が実際の BD-Ni 電析膜の組織・形態に与える効果に関してモデル化を行うことができた。

エレクトロニクスデバイスなどの機能発現のためには、めっき組織の制御や新しい添加剤の開発、結晶成長形態の機構解明が必要である。このためには、従来の実験的手法だけではなく、本研究で導入された DFT など各種の計算機手法を導入し、効率的に研究開発を展開させることが肝要である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 安 住 和 久
副 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 准教授 伏 見 公 志

学 位 論 文 題 名

めっき添加剤のNi電析膜構造に及ぼす効果と密度 汎関数法を用いた吸着状態に関する研究

(Effects of Additives on Microstructure of Ni Electroplating Layer and
DFT Analysis of Adsorption States of Additives)

Ni めっきは、エレクトロニクスデバイスの各種物理特性の機能付与、形状制御、接続信頼性、防食などのために広く用いられている。また電析めっき浴に加えられる添加剤は、低濃度で電析膜の構造制御や機能向上を達成できるため、添加剤の種類・濃度と電析膜構造との関係の調査や新規添加剤の研究開発が精力的に進められてきた。しかしながら、電析膜と添加剤の関係は多様性に富むとともに複雑であり、添加剤の作用機構や適用範囲などについても不明な点が多く、めっき膜の設計と使用すべき添加剤の選択などに関する指針が求められている。

本論文では、電気めっきに代表される電析物に及ぼす電析条件や添加剤の効果とその作用機構を解明し、めっき膜およびめっき浴の設計指針の構築に貢献するために、代表的な Ni めっき用ワット浴と典型的な添加剤である 2-ブチン-1,4-ジオール (BD) の系を選び、添加剤と電析膜微細構造との関係、および BD の Ni 表面への吸着状態と作用機構を分子論的に明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、Ni めっきの利用状況とこれに関する研究開発の歴史、ならびに解決すべき課題と本論文の目的を述べた。

第 2 章では、本研究の実施に先立ち、基礎的実験から量子化学の適用など多岐にわたるめっき関連の先行研究についてその成果と課題を総括的に概観した。

第 3 章では、実際に添加剤 BD を含むワット浴から Ni を電析させ、その構造および形態を調査した結果について述べている。電析の電流密度と BD 濃度を変えて Ni 電析を行い、XRD、SEM、断面 SIM 観察を行うとともに、電気化学的動電位分極測定を行い、これらの結果を Fischer の過電圧モデル、Winand 図、Pangarov モデルなどを用いて解析した。その結果、Ni 電着膜の優先配向は電析電流よりもむしろ電析電位領域で場合分けすることができ、過電圧の増加とともに優先配向が (110) および (100)、(111) および (311)、(100) と変化した。この結果を、結晶面形成仕事を結晶化過電圧あるいは Ni イオンの過飽和度の関数として説明した Pangarov モデルを用いて検証するとともに、電析膜構造をインヒビション強度と電析電流との関係として整理した Winand 図を、電流ではなく電極電位の関係として再解釈したモデルを提案した。

第 4 章では、アセチレン (AC) および BD の各種 Ni モデルクラスターへの吸着を、DFT を

用いた量子化学計算により計算機実験した結果について述べている。ACの吸着構造および吸着エネルギーの計算にBSSE補正を適用することで、従来報告されている実験値に近い妥当な値が得られることを明らかにした。またこの手法をBDに適用し、妥当な吸着エネルギーが得られることを示した。吸着前後での自然電子配置の解析より、2s軌道の変化の方が2p軌道よりも吸着エネルギーへの寄与が大きいこと、BDのNi結晶面への吸着に伴い混成軌道が再構成されて三重結合の結合次数が変化すること、Ni基板表面に対するBDの吸着過程には、長距離における酸素原子による相互作用と、短距離における三重結合による強い相互作用の2段階の相互作用が存在すること、などを明らかにした。

第5章では、計算機実験をより現実の系に近づけてDFT計算を試みた結果について述べている。赤外分光などで報告されている吸着形態を参考に、BD分子をNi表面に対して傾斜させてBDのひとつのO原子がNi表面原子に吸着した状態を初期状態とし、Ni(111)、Ni(100)、Ni(110)面の各モデルクラスタに対して表面原子配列の空間対称性を考慮した複数の初期状態を設定してBDの吸着最適化構造を計算した。それぞれのクラスタにおける吸着可能数/初期状態数および最大吸着エネルギーの比較より、BDの吸着しやすさはNi(100)、Ni(111)、Ni(110)の順と推測され、吸着のNi結晶面依存性を定性的に示すことができた。

第6章では、電析時の電極電位と添加剤のインヒビション強度が電析膜の構造を定めるというモデルを提案している。すなわち、基板からの垂直あるいは傾斜成長、らせん成長、錠剤型結晶形成、微小結晶化など結晶の成長形や電析物のモフォロジーは、添加剤の種類や濃度に関係するインヒビション強度、および結晶面によって異なる面形成仕事を含む結晶化過電圧の関数となる。

第7章は結論である。

以上、典型的なめっき系であるワット浴からのNi電析に与える添加剤BDの効果を、電気化学的実験および各種の表面解析法を用いて検討するとともに、DFTを用いた量子化学計算を用いてその機構的な裏付けを調査し、BDのNi結晶面における吸着形態および吸着エネルギー、電子状態の遷移および吸着に対する電子軌道の寄与、吸着の面方位依存性に関する情報を得るとともに、これらの因子が実際のBD-Ni電析膜の組織・形態に与える機構に関するモデル化を行った。

これを要するに著者は、エレクトロニクスデバイスなどの機能発現などに重要となるめっきの組織制御や新規添加剤開発の研究指針を提示し、今後のエレクトロニクス材料分野の発展に寄与するところ大である。よって筆者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。