

## (論文内容の要旨)

本論文は、新たにタングステンを適用することが期待されているヒートシンク材料や MEMS 向けの微細部品の製造を目的として、熔融塩からのタングステン電析を検討したものであり、全8章から成っている。

第1章は序論であり、タングステンを利用した新たなアプリケーションについて解説し、熔融塩からのタングステン電析が製造プロセスとして有望である理由を説明することにより、本研究の背景と目的を述べている。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第2章では、850°Cの熔融  $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  からの電析物の評価を行っている。電析物はクラックやボイドを内包せず、塩の成分を不純物として含有しない良好なタングステン膜であると確認された。次にヒートシンク材料として応用するために重要な物性値を測定した。ナノインデンテーション法により測定した硬度は 8.4 GPa であった。またヤング率は 410 GPa と単結晶タングステンの報告値とほぼ同値であった。更に線膨張係数は  $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、熱伝導率は  $178 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であり、これらは一般的な粉末冶金法のタングステンと同値であると判明した。以上の結果にもとづき、超薄型ヒートシンク材料としての可能性を検証するため、銅箔にタングステンを電析することによりタングステン-銅-タングステンの三層構造体を作製した。この三層構造体の線膨張係数は複合則から予想される値と一致することが確認され、電析厚みにより容易に線膨張係数をコントロールできる超薄型ヒートシンク材料を作製できることが示された。

第3章では、より低温で電析が可能であり、浴の安定性に優れた熔融塩を探索する目的で、600°Cで利用可能な熔融  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  をはじめとするいくつかの熔融塩について検討している。熔融  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  からの電析物はタングステン金属と酸化物の混合物で、粉体状であり大部分が塩の洗浄中に脱落してしまう状態であった。より低粘度である熔融  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiCl-NaCl-KCl}$  からの電析物は、依然としてタングステン金属と酸化物の混合物であったが、比較的密着性の良い膜であった。更に電析中に電極を振動させることにより、タングステン金属のみの電析物が得られた。しかし、析出物表面は粗く内部に空洞を有する状態であった。次に KF の添加の影響を検討した結果、電析物の結晶粒径が微細化し、平滑な表面が得られた。電流密度  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ 、1時間の定電流電解で得られた電析物の厚さは約  $9.7 \mu\text{m}$  であった。

第4章から第7章では、LIGA プロセスへの適用に鑑み 250°Cでの電析を目的として熔融  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$  を検討している。まず第4章では、熔融  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$  の電解質としての基礎的な物性を検討している。塩の共晶組成

はモル分率で  $\text{ZnCl}_2:\text{NaCl}:\text{KCl}=0.6:0.2:0.2$ 、また共晶点が  $203^\circ\text{C}$  であると確認した。次に上記共晶組成の塩の粘性率とイオン導電率を測定し、それぞれの温度依存性が VTF 式によく一致すること、VTF 式より得られた理想ガラス転移温度は共に  $10^\circ\text{C}$  ( $283\text{ K}$ ) であることを確認した。また、本熔融塩のモル導電率と粘性率は拡張ワルデン則に従うことが判明した。次に  $250^\circ\text{C}$  の浴の電気化学測定により、カソード限界反応は亜鉛の析出、アノード限界反応は塩素ガスの発生であり、電位窓は約  $1.7\text{ V}$  であることが示された。

第 5 章では、電析可能との報告例のある、 $250^\circ\text{C}$  の熔融  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl-KF-WCl}_4$  から得られた電析物について評価している。SEM や TEM での断面観察により、電析物は平滑、緻密で、EDX 分析により塩由来の不純物を含まないものであることが確認された。また電子線回折像から、電析物は  $\alpha$ -タングステンと判明した。さらに、ナノインデンテーション法により得られた電析物の硬度は  $9.1\text{ GPa}$  であった。

第 6 章では、上述の  $\text{WCl}_4$  より安定なタングステン源として期待できる  $\text{WO}_3$  を用いた電析について検討している。 $\text{WO}_3$  単独では熔融  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$  へ全く溶解しないが、KF と共に添加した場合、溶解することが明らかとなった。次に  $250^\circ\text{C}$  の熔融  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl-KF-WO}_3$  中で定電位電解することにより平滑で緻密な電析物が得られ、XPS により金属タングステンであることが確認された。更に LIGA プロセスで製造したニッケル製コンタクトプローブを基材として電析することにより、タングステンをコーティングすることに成功した。

第 7 章では、熔融  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl-KF-WO}_3$  の経時変化に関する調査を行い、長時間電析の可能性を検証している。 $250^\circ\text{C}$  での定電位電解において、電解時間経過と共に電流密度が漸減することがわかった。この原因は、タングステンを含む沈殿が生成し、熔融塩中のタングステンイオン濃度が徐々に減少するためと判明した。熔融塩の上澄みおよび沈殿物に対する組成分析および XRD により、タングステンイオン種は次の様に変化すると推測された。(i)溶解直後は  $\text{WO}_3$  が  $\text{WO}_3\text{F}$  アニオンとして溶解し、これがタングステン電析に寄与する。(ii)  $\text{WO}_3\text{F}$  アニオンは徐々に分解し、不溶性の  $\text{ZnWO}_4$  と  $\text{K}_2\text{WO}_2\text{F}_4$  として沈殿する。その結果熔融塩中のタングステンイオン種が減少する。一方で、電解中に  $\text{WO}_3$  を断続的に添加し、常に  $\text{WO}_3\text{F}$  アニオンを供給することで電流密度を一定水準に維持することができ、より厚い電析膜が得られることを確認した。

第 7 章は、結論であり、本論文で得られた成果および今後の展望について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ヒートシンク材料や MEMS 向けの微細部品の製造を目的として、熔融塩からのタングステン電析について研究をすすめ、得られたタングステン電析膜の物性や、タングステン電析が可能な新規な低温熔融塩の開発などの有用な知見をまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 850°Cの熔融  $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  からの電析物は無欠陥の良好なタングステン膜であり、硬度は 8.4 GPa、ヤング率は 410 GPa、線膨張係数は  $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、熱伝導率は  $178 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であることを明らかにした。更に、銅箔の両面にタングステンを電析することでタングステン-銅-タングステンの三層構造体を作製し、電析厚みにより線膨張係数を容易にコントロールできる超薄型ヒートシンク材料の可能性を示すことができた。
2. 600°Cの熔融  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiCl-NaCl-KCl}$  中で電極を振動させることにより、タングステン金属を得ることができた。更に浴に  $\text{KF}$  を添加することで平滑な表面の電析物を得ることに成功した。
3.  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$  の共晶組成はモル分率で  $\text{ZnCl}_2\text{:NaCl:KCl}=0.6\text{:}0.2\text{:}0.2$ 、共晶点は 203°C、共晶組成の塩の粘性率とイオン導伝率の温度依存性は VTF 式によく一致し、理想ガラス転移温度は共に 10°C (283 K) であることを明らかにした。さらに、浴の電位窓が 250°C において 1.7 V であることを明らかにした。
4. 250°Cの熔融  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl-KF-WCl}_4$  から得られた電析物は平滑、緻密で、不純物を含まない、 $\alpha$ -タングステンであると確認した。また、 $\text{WCl}_4$  よりも安定な  $\text{WO}_3$  をタングステン源とした場合においても、 $\text{KF}$  の共存下において良好なタングステンの電析物を得ることに成功した。
5. 250°Cの熔融  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl-KF-WO}_3$  からの電析中の溶存イオン種の挙動について、(i)溶解直後は  $\text{WO}_3$  が  $\text{WO}_3\text{F}$  アニオンとして溶解する、(ii) $\text{WO}_3\text{F}$  アニオンは徐々に分解し、不溶性の  $\text{ZnWO}_4$  と  $\text{K}_2\text{WO}_2\text{F}_4$  として沈殿するというメカニズムを提案した。また、厚膜化に際し、タングステンイオン種が減少することが問題であることを明らかにし、電解中に  $\text{WO}_3$  を断続的に添加し、常に  $\text{WO}_3\text{F}$  アニオンを供給することで、より厚い電析膜を得ることに成功した。

以上要するに本論文は、ヒートシンク材料や MEMS 向けの微細部品の製造を目的として研究をすすめ、その基礎となる電析物の物性や、低温で電析可能な熔融塩の開発等多くの成果を得たものであり、学術上、実用上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 8 月 21 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。