

平成 2 6 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「めっき液中の添加剤の劣化に起因する
めっき液性能劣化診断用計測器の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 7 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

目 次

	ページ
第1章 研究開発の概要	1
1. 研究開発の背景・研究目的及び目標(高度化目標、技術的目標)	1
2. 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	5
3. 成果概要	8
4. 当該プロジェクト連絡窓口	8
第2章 本 論	9
1. 導波モードセンサを用いためっき液特性のセンシング原理	9
2. センシング用表面電極加工技術の開発	11
(1) 高い耐久性を持つ透明電極の開発	11
①. 目的	11
②. 実験結果と考察	11
③. まとめ	14
(2) チップのSi層及びSiO ₂ 層の膜厚最適化	14
①. 目的	14
②. 結果と考察	14
③. まとめ	14
3. 信号とめっき液の状態の相関関係の解明	15
①. 目的	15
②. 実験と考察	15
③. まとめ	17
4. 計測器の開発と実地実験	17
①. 目的	17
②. 装置概要	17
③. 光学ユニット	18
④. ガルバノスタット	18
⑤. アプリケーション	19
⑥. 実施試験	19
第3章 総括	20
1. 研究開発成果	20
2. 研究開発後の課題	21
3. 事業化展開	21

第1章 研究開発の概要

1. 研究開発の背景・研究目的及び目標(高度化目標、技術的目標)

(1) 実施計画の細目

1) 研究の目的

本研究開発の目的は、従来技術の延長では現時点で開発の可能性が見込めていない、めっき液中の添加剤の劣化に起因するめっき液性能劣化診断を自動で行える計測器の開発である。添加剤そのものの定量検出は困難なため、めっき液からの金属析出の初期状態における析出形状から得られる導波モードセンサ信号から添加剤の状態を診断する方法を提案する。既にめっき液の基本組成を管理する自動液管理装置を導入済みの川下製造業者に対しては、それに付加する形でのハンディな計測器の提供を実現する。基本組成に加え添加剤の管理も自動で行える総合的な管理装置の導入を希望する川下製造業者に対しては、インライン型のAll-in-One型自動液管理装置の提供を実現する。新技術実現のために解決すべき研究課題として掲げた項目別の技術的目標値を表にまとめる。

①. センシング用表面電極加工技術の開発

めっき液中でも金属析出を可能とする透明電極の形成法の最適化を行う。また、めっき液に浸した状態で汚れが付かず、また一度析出させた金属を容易に除去できる表面処理方法を開発する。

②. 信号とめっき液状態の相関関係の解明

導波モードセンサにより、めっき初期の金属の析出状態をモニタリングする。添加剤はめっき対象物の表面や析出金属の表面に吸着し作用すると考えられており、めっき初期の析出状態を観察できれば、添加剤の状態を評価できる。そこでめっき初期の析出状態と添加剤の状態との相関関係を解明し、めっき液状態を数値化してモニタリングできる手法を開発する。今回の研究開発においては需要の高い銅配線めっきをターゲット中心に実施する。

③. 計測器の開発と実地試験

上記1、2の実験結果を基に実際の測定機器に落とし込むために必要となる、光学系、電極系、析出した金属の除去機構、およびめっき液の補給機構が必要となる。ハンディタイプまたはインラインシステムに適用するために必要な目標値を設定した。

研究開発課題	技術的目標値
①センシング用表面電極加工技術の開発	
①-1 透明電極形成技術の開発	堆積膜厚： 製造誤差が±5%以内。 抵抗率： $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。 透明度：センサ特性を劣化させないこと。 耐久性：使用条件下の温度のめっき液中で 50 時間以上安定。
①-2 防汚コーティング技術の開発	本研究課題の提案当初、センサチップ表面のめっき液による汚れがセンシングに影響を与えることが懸念されたが、本開発開始直後に、洗浄液による洗浄で、汚れは除去できることが分かり、本項目は、開発目標より削除。
②信号とめっき液状態の相関関係の解明	
②-1 添加物の状態の良/不良判定技術の開発	めっき液の種類ごと、添加物の種類ごとに従来の試験法で得られる目視情報と、本計測器による信号との相関を取り、目視外観を数値化。
②-2 定量評価するソフトウェアの開発	液状態を示す値のデータベースを作成。 計測器からの信号を、めっき液状態に対して良から不良までを 5 段階表示する機能を実装。
③計測器の開発と実地試験	
③-1 ハンディ型計測器の試作と評価	
③-1-1 光学系と制御系の開発	制御部(ボード PC)、光学系、試料導入系、電源系、試料室(液を入れる部分)を 1 つの筐体に収める。筐体部：350×350×150 mm 以内。1 回の測定は 3 分以内。
③-1-2 電圧印加系の開発	めっき液からセンシング表面に金属を析出させるための電圧印加系にガルバノスタットを導入。
③-2 インライン型計測器の試作と評価	市販の自動液管理装置にハンディ型計測器を配管で接続。自動間欠連続測定系を付与。自動解析し、不足した添加剤を自動補充するシステムを実装。 センシング表面に堆積した金属を除去する機構を付与。 除去後の信号が、初期信号の 3% 以内に返っていること。

2) 研究の概要

めっき液は、液の基本組成に添加剤を加え、要求性能に合わせて使用される。基本組成と添加剤の濃度バランスは、めっき処理過程にて徐々に崩れていくため、品質管理が欠かせない。しかし、添加剤に関しては効果的な管理方法が確立されておらず、現在でも仕上り外観の目視比較などが行われている。本開発では、めっき初期状態の析出状況を直接的に計測することで、添加剤の劣化を迅速かつ正確に判定できる自動計測器を開発する。

3) 実施内容

①. センシング用表面電極加工技術の開発

【①-1】 透明電極形成技術の開発（独立行政法人産業技術総合研究所）

本開発では、計測に使用する装置（導波モードセンサ）にセットして使用するセンサチップにおいて、その表面にめっきを行う為の電極を形成する技術を開発する。この電極は、導波モードセンサの測定原理上、透明でなければならない。

独立行政法人産業技術総合研究所では、再現性よく所望の膜厚を持ち、かつ再現性良く低い抵抗率を有する透明電極をチップ上に形成する技術を開発する。透明電極材料としてはITO(酸化インジウム錫)を中心に、もしITOで下記に設定する目標値が達成できない場合、他の材料、例えば酸化亜鉛系材料を選択肢として、材料探索を行う。電極はスパッタリング法による成膜を行うが、成膜時の温度条件、及び成膜雰囲気中の酸素濃度などの成膜条件を変化させ目標を達成する。本開発では、膜の透明性が重要であるため、抵抗率よりも動作波長帯での透明度確保を優先する。作製した透明電極の表面形状をSEM及びAFMで評価するとともに実際に表面にめっきを行い、電極表面形状がめっきの析出状態に影響を与えない条件を見いだす。

開発開始当初、ITO膜の形成によってセンシング特性に劣化が生じると予想し、なるべく薄い膜厚で低い抵抗率が得られる成膜条件の探索を行っていた。しかし、本開発によって、形成したITO膜は十分透明であり、膜の不透明さに起因するセンサ特性の劣化は全く生じないことが明らかになった。また、ITO膜成膜後に熱処理することにより、膜の抵抗率 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ を達成した。一方、抵抗率が $1 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 程度であっても、高い電圧を印加すれば、検出が可能であることが分かった。しかし、抵抗率が高いと検出の再現性が悪くなる。よって、少なくとも $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 程度の低い抵抗率は確保する必要があることが分かった。本開発項目において解決すべき最も重要な課題は、電極の耐めっき液耐性である。長時間のめっき液への浸漬によって、電極材料が溶けてしまうことから、この点に注力する必要がある。以上のことから、研究の目標は下記の様に設定した。

最も重視したい目標数値は耐めっき液特性であり、使用条件下の温度のめっき液中で50時間以上安定であり、また、少なくとも100回の検出と洗浄を繰り返し実施できる電極材料の確定を目標とする。透明電極の厚さの最適値を最終確定する。また、膜堆積時の製造誤差を $\pm 5\%$ 以内とする。透明電極の抵抗率も $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 台以下を目標とする。

【①-2】 防汚コーティング技術の開発（独立行政法人産業技術総合研究所）

本研究開発より、チップ洗浄プロセスを導入することによって、毎回の測定後にチップを完全に再生できることが分かり、防汚コーティングは不要であることが早期に結論付けられた。

②. 信号とめっき液の状態の相関関係の解明

【②-1】 添加剤の状態の良/不良判定技術の開発（オプテックス株式会社・滋賀県東北部工業技術センター・独立行政法人産業技術総合研究所）

本開発では、銅配線めっきを中心に添加剤の状態の良/不良判定技術を開発する。

オプテックス株式会社および独立行政法人産業技術総合研究所では、添加剤濃度（サプレッサー、ブライトナー、レベル）や濃度比を変化させためっき液に対して、開発する計測器にてそのめっき液の状態を見分けることが可能な計測条件を明らかにする。導波モードセンサがめっき初期の析出状態を評価する手法であることから、独立行政法人産業技術総合研究所では、めっき初期（めっき開始から数秒～数分）の金属析出状態とめっき膜およびその時のめっき液との関係について明らかにする。

以上の結果から、オプテックス株式会社と独立行政法人産業技術総合研究所とで協力

し、本添加剤評価方法の評価条件（析出時間、印加電圧など）の最適化を行う。

滋賀県東北部工業技術センターでは、添加剤の濃度や比率を変化させた時の、CVS法によるめっき液分析やハルセル試験および細孔への充填実験を行い、添加剤の効果について評価する。また、めっき膜析出状態の評価にはナノレベルにおいてはAFMやSEMを用いて、マイクロオーダーではマイクロスクープ等を用いて行う。

最終研究目標は以下の通りとする。導波モードセンサ試作機からの信号とハルセル試験、CVS法、AFM及びSEMによる観測結果とを比較し、めっき液の評価結果が得られるセンサ信号の取得条件を確定する。具体的には、導波モードセンサからの信号とその他の各種試験法との相関が確実に得られる、透明電極への印加電流値、電流印加時間を確定させ、センシング条件を確立する。

【②-2】定量評価するソフトウェアの開発（オプテックス株式会社・滋賀県東北部工業技術センター）

オプテックス株式会社では、添加剤の劣化の状況を、【②-1】の結果から5段階評価できるように数値化を実施する。具体的には、i) 優良な液状態、ii) 多少劣化は見られるがめっきに問題は無い液状態、iii) 劣化が認められ高性能めっきが必要である場合には添加剤の追加が必要な液状態、iv) さらに劣化が認められ添加剤の追加が必須である液状態、v) 劣化が著しく液交換が必要な液状態、の5つの段階を導波モードセンサ試作機の信号から判断できるようにする。

滋賀県東北部工業技術センターは、劣化度の5段階評価に必要なめっき液の劣化状態の評価を行う。具体的には、一定時間めっきを行うことで、添加剤を劣化させ、その時のめっき通電量と劣化度の関係をCVS試験、ハルセル試験、細孔への充填実験および導波モードセンサ試作機においてそれぞれ評価する。その結果から導波モードセンサ試作機からの信号と劣化度との関連付けを行う。

オプテックス株式会社では、得られたデータベースから、めっき液が5段階中のどの状態であるかを知らせるシステムを構築するためのソフトウェア開発を行う。

最終研究目標は、【②-1】にて試験した結果から得られた、導波モード信号とめっき液の種類及び劣化の程度の相関関係を検量線として数値化して、新規浴から老化浴までを5段階評価する指標を確立することである。また、これらの検量線を内蔵しためっき液性能劣化診断用ソフトウェアを試作し、センサ試作機に実装する。また、未測定のめっき液にも対応可能となるように、めっき液毎にユーザーが検量値を入力できる形式も実装する。

③. 測定器の開発と実地実験

【③-1-1】ハンディ型計測器の光学系と制御系の開発（オプテックス株式会社）

オプテックス株式会社では、筐体のサイズ、重量が目標値以内となるように、光学ユニットの最適化、めっき液を入れる試料室の設計、電源系の選定を行う。装置の大きさは350×350×150mm以内を目標とする。また、これまでの検討結果から、光学ユニットはチップ表面のめっきムラの確認及び数種類のめっき液測定を視野に入れ2チャンネル化を行う。樹脂筐体化されたセンサ試作機を用いて、実際の検出試験を行い、信号安定性を評価するとともに、【②-2】で構築したソフトウェアを実装し、1測定を3分以内に終了するセンシング装置を完成させる。

【③-1-2】電圧印加系の開発（オプテックス株式会社）

めっき液から析出する金属の形状が液中の添加剤の状態をより正確に反映するようにするためには、印加する電圧を安定化させる必要がある。オプテックス株式会社では、この機構を組み込む設計及び試作を行う。定電圧電源（ポテンションスタット）ではなく、定電流電源（ガルバノスタット）の方が再現性のよいセンシングが実施できる、という知見を得たことから、電源にガルバノスタットを選定して試作機に搭載し、センシング装置を完成させる。

【③-2】インライン型計測機の試作と評価（オプテックス株式会社）

オプテックス株式会社では、市販の自動液管理装置に我々の計測器の繋ぎ込みを行うための配管設計、電機系の設計、ソフトウェアの統合を行う。

補給系に信号を出す補給制御ユニット、補給槽、補給ラインに添加剤用のものを加え、添加剤濃度を自動調整する機構を構築する。同一センサチップで繰り返し試験ができるように、センシング面に析出した金属を除去する方法を選択し、実装を行う。

自動液管理装置に繋ぎ込みを行う為の配管設計などを行うための前確認としてハンディ型計測器と合わせて作成したセンサ試作器に作成した流路ユニットを取り付け、最適な流量などの条件を決定する。また、自動で検出部にめっき液を送る送液系を備えた試作機を試作する。また、銅めっき剥離液にて十分なクリーニングが実施可能であることから、この液を洗浄液として用いる機構を導入する。最終的には、めっき液の汲み上げ、電圧印加によるセンシング、センシング後のめっき液排出、クリーニング用銅めっき剥離液の注入、クリーニング後の銅めっき剥離液の排出、の一連の操作を自動で実施できる装置を完成させる。

④. プロジェクトの管理・運営（公益財団法人滋賀県産業支援プラザ）

本プロジェクト事業が適切かつ効果的に運営され、初期の目的が達成されると共に大きな成果が得られるよう、また適切な経費の執行がなされるようプロジェクトの運営・管理を実施する。

4) 所在地

①事業管理機関

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ（最寄り駅：京阪石山坂本線 石場駅）
〒520-0806 滋賀県大津市打出浜2番1号 コラボしが21内

②研究実施場所

オプテックス株式会社（最寄り駅：西日本旅客鉄道湖西線おごと温泉駅）
〒520-0101 滋賀県大津市雄琴5-8-12

独立行政法人産業技術総合研究所 つくば中央第5事業所（最寄り駅：つくばエクスプレス線 つくば駅、バス停：並木二丁目）

〒305-8565 茨城県つくば市東1丁目1番1号

滋賀県東北部工業技術センター（最寄り駅：西日本旅客鉄道東海道本線 南彦根駅）
〒522-0037 滋賀県彦根市岡町52

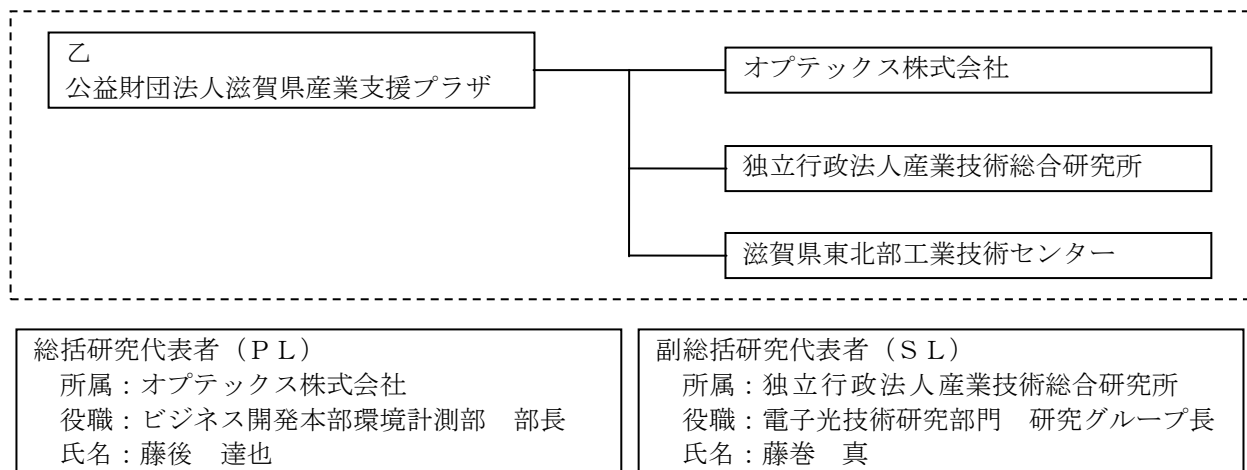
(2) 委託期間

平成26年4月1日 から 平成27年3月31日まで

2. 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

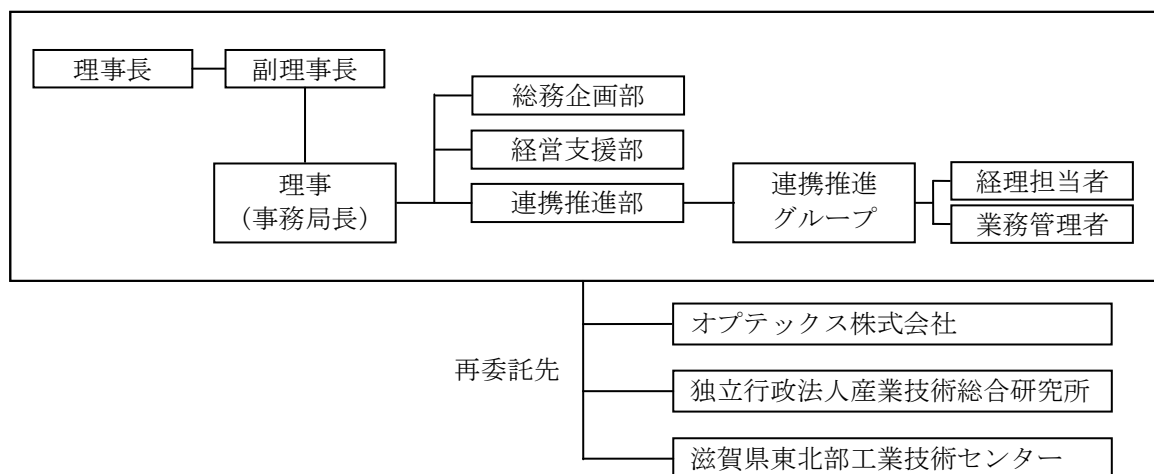
1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

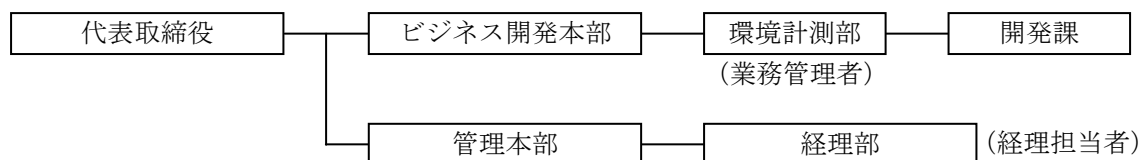
① 事業管理機関

【公益財団法人滋賀県産業支援プラザ】

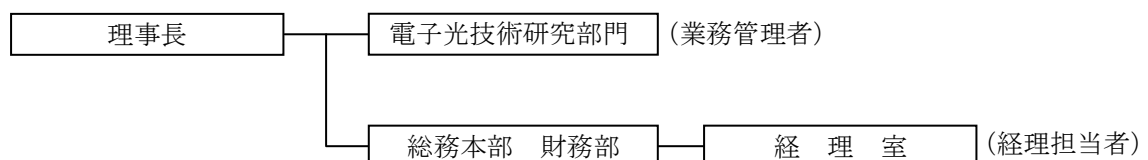


②（再委託先）

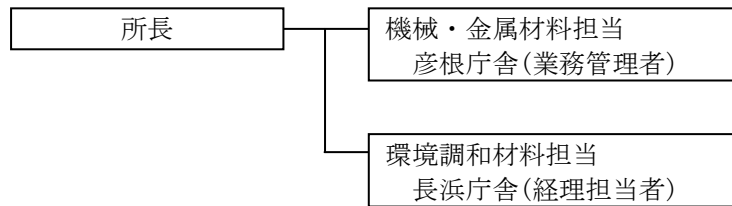
【オプテックス株式会社】



【独立行政法人産業技術総合研究所】



【滋賀県東北部工業技術センター】



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人 滋賀県産業支援プラザ
管理員 (プロジェクト管理員)

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
篠原 弘美	連携推進部 連携推進グループ グループリーダー 主幹	【④】
山中 義文	連携推進部 連携推進グループ 参与	【④】

【再委託先】

オペテックス株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
藤後 達也	ビジネス開発本部環境計測部 部長	【②-1】【②-2】【③-1-1】 【③-1-2】【③-2】
坂本 孝	ビジネス開発本部環境計測部開発課 課長	【③-1-1】 【③-1-2】【③-2】

独立行政法人産業技術総合研究所

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
栗津 浩一	電子光技術研究部門 副研究部門長	【①-1】【②-1】
藤巻 真	電子光技術研究部門 研究グループ長	【①-1】【②-1】
桑原 正史	電子光技術研究部門 上級主任研究員	【①-1】
島 隆之	電子光技術研究部門 主任研究員	【①-1】
芦葉 裕樹	電子光技術研究部門 研究員	【①-1】【②-1】

滋賀県東北部工業技術センター

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
安田 吉伸	機械・金属材料担当 主査	【②-1】【②-2】
斧 督人	機械・金属材料担当 主任技師	【②-1】【②-2】

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

(業務管理者) 連携推進部 連携推進グループ グループリーダー 主幹 篠原 弘美
(経理担当者) 連携推進部 連携推進グループ 副主幹 福井 浩成

(再委託先)

オブテックス株式会社

(経理担当者) 管理本部経理部 部長 伴野 英郎

(業務管理者) ビジネス開発本部環境計測部 部長 藤後 達也

独立行政法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 総務本部 財務部 経理室長 山口 洋二

(業務管理者) 電子光技術研究部門長 原市 聡

滋賀県東北部工業技術センター

(経理担当者) 環境調和技術担当 主査 田中 由美子

(業務管理者) 機械・金属材料担当 参事 阿部 弘幸

(4) 知的財産権の帰属

知的財産権は全て当方に帰属することを希望。

(5) その他

他からの指導・協力者名及び指導協力事項

1) 推進委員会

氏名	所属・役職	備考
藤後 達也	オブテックス株式会社 ビジネス開発本部環境計測部 部長	P L
藤巻 真	独立行政法人産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 研究グループ長	S L
坂本 孝	オブテックス株式会社 ビジネス開発本部環境計測部 開発課 課長	
栗津 浩一	独立行政法人産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 副研究部門長	
桑原 正史	独立行政法人産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 上級主任研究員	
島 隆之	独立行政法人産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 主任研究員	
芦葉 裕樹	独立行政法人産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 研究員	
安田 吉伸	滋賀県東北部工業技術センター 機械・金属材料担当 主査	
斧 督人	滋賀県東北部工業技術センター 機械・金属材料担当 主任技師	
君塚 亮一	株式会社 J C U 代表取締役 副社長	アドバイザー
篠崎 裕規雄	株式会社 J C U 総合研究所 システム開発部 部長	アドバイザー
久保田 芳宏	信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所 プロジェクトリーダー	アドバイザー
本間 敬之	早稲田大学 先進理工学研究科応用化学専攻 ナノ理工学専攻 教授	アドバイザー
岡本 尚樹	大阪府立大学 工学研究科物質・化学系専攻 化学工学分野 助教	アドバイザー
吉田 豊	公益財団法人滋賀県産業支援プラザ 連携推進部 部長	
篠原 弘美	公益財団法人滋賀県産業支援プラザ 連携推進部 連携推進グループ グループリーダー 主幹	
山中 義文	公益財団法人滋賀県産業支援プラザ 連携推進部 連携推進グループ 参与	

2) 指導・協力事項

氏名	指導・協力事項
君塚 亮一	・試作機のスペックに関する助言 ・現状のめっき液管理装置への組み込みに関する助言 ・実証試験時の助言、協力
篠崎 裕規雄	・試作機のスペックに関する助言 ・現状のめっき液管理装置への組み込みに関する助言 ・実証試験時の助言、協力
久保田 芳宏	・計測器のセンサチップの開発における、センサチップ製造を行う点で助言/協力
本間 敬之	・めっき手法や銅配線めっき、添加剤に関する助言/指導
岡本 尚樹	・めっき手法や銅配線めっき、添加剤に関する助言/指導

3. 成果概要

透明電極形成技術の開発では、計測器に用いる検出用センサチップ表面に透明電極を形成し、めっき液から金属析出を行えるようにする技術の開発を行う。透明電極としてITOを用い、めっき液に対する耐性を持たせるための透明電極層を導入することによって、長期使用が可能で液判定の再現性の高いセンサチップの開発に成功した。最適印加電流も決定した。1回の電流印加時間180秒として、1つのチップで100回の繰り返し測定が可能である。添加剤の状態の良/不良判定技術の開発では、ポリマー濃度と導波モードセンサの信号との関係において、反射率および波長変化量いずれにおいても相関性があることが分かった。そこで、添加剤濃度と導波モードセンサの信号の関係を調査したところ、電流印加開始から180秒経過後の信号強度とポリマー濃度において、10mL/L以下および10～60mL/Lで直線性があった。この結果から、測定開始後180秒での波長変化量を用いて、ポリマー濃度の検量線を作成することに成功した。ブライトナー濃度とセンサ信号の関係を調査したところ、ブライトナー濃度の影響はポリマー濃度に比べ小さく、ブライトナー濃度の定量評価は難しいことが分かった。老廃物が導波モードセンサの信号を低減させる効果があることが示唆されるデータも得られた。老廃物の定量評価もめっき液管理においては重要であり、この結果から、ポリマー濃度を一定に調整しておけば、老廃物の量が推定可能であることが示唆された。定量評価するソフトウェアの開発では、上記で得たポリマー濃度に対する検量線を用いて、ポリマーの劣化状態を5段階評価する方法を提案した。ハンディ型計測器の試作と評価では、制御部を外付けとすることにより大幅な小型軽量化を達成することができた。最終的な装置全体の大きさは350×350×150mm、質量3.5kgであったが、大きさは270×230×125mm、質量2.0kgと目標値を十分に達成することができた。目標の1測定3分以内も達成出来た。電圧印加系の開発において、ガルバノスタットの導入は順調に完了した。インライン型計測器の試作と評価(導波モードインライン型計測器)では、ハンディ型をベースに、送液系のポンプやめっき液を保持するテフロン製の液セルを実装し、予定通り試作を完了することができた。

4. 当該プロジェクト連絡窓口

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ 連携推進部 連携推進グループ
〒520-0806
滋賀県大津市打出浜 2-1 コラボしが 2 1 内
TEL：077-511-1414 FAX：077-511-1418
E-mail：shin@shigaplaza.or.jp

オプテックス株式会社 ビジネス開発本部 環境計測部
部長 藤後 達也
〒520-0101
滋賀県大津市雄琴 5-8-12
TEL：077-579-8680 FAX：077-579-8199
E-mail：t-tohgo@optex.co.jp

第2章 本論

1. 導波モードセンサを用いためっき液特性のセンシング原理

本開発における内容の理解を容易にするために、まず、導波モードセンサの測定原理について簡単に説明する。導波モードセンサは、元々バイオセンサとして開発された。図1に導波モードセンサの測定系を、また、図2にタンパク質の測定例を示す。図1に示すように、導波モードセンサでは、光源からの光を、プリズムを介してセンサチップに照射し、反射光の強度を測定する。センサチップの上に検出対象となる物質が吸着すると、反射光強度つまり反射率に変化が生じることから、反射率の変化を測定することによって、チップ表面での物質の吸着を検知することができる。

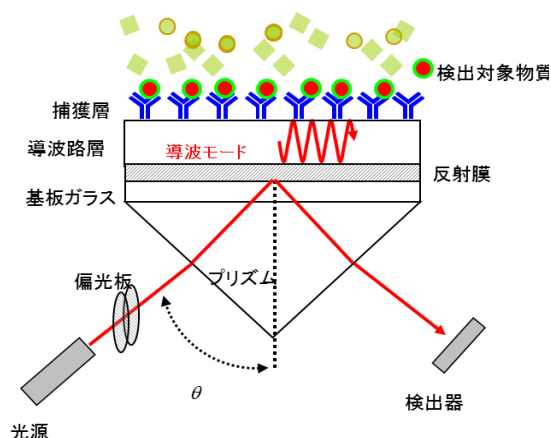


図1 導波モードセンサの光学系の模式図。

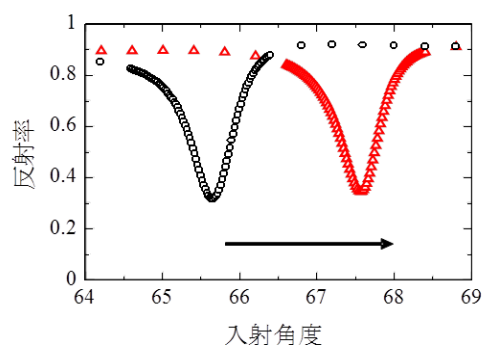


図2 導波モードセンサにおけるタンパク質の測定例。チップ表面にタンパク質の吸着が起こると、ディップが右側にシフトする。

（独法）産業技術総合研究所の研究グループは、このチップ上に金属を吸着させた場合、同じ金属であっても、その形状によって信号が異なることを見出した。図3はチップ上にCrを堆積した場合のSEM写真を示し、図4はその時、導波モードセンサで得られる信号を示す。図3の上図はCrが薄膜状の場合のSEM写真であり、下図はCrが粒子状の場合のSEM写真である。図4中の黒いスペクトルはCrを堆積する前のセンサからの信号であり、赤いスペクトルは薄膜状のCrを堆積した時、青いスペクトルは粒子状のCrを堆積した場合のセンサ信号である。薄膜状のCrを堆積すると反射信号のディップの位置は若干左側にシフトし、形状は非常にブロードになる。一方、粒子状のCrを堆積した場合、ディップの位置は右側にシフトし、ディップはシャープな

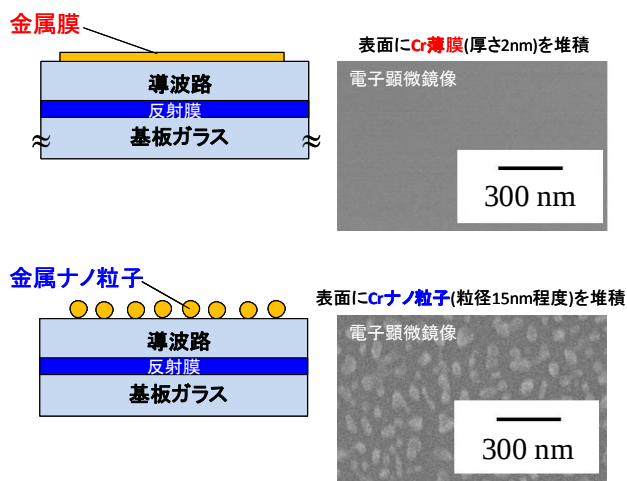


図3 導波モードセンサチップ上に堆積させたCrの模式図とSEM写真。上は膜状のCr、下は粒子状のCr。

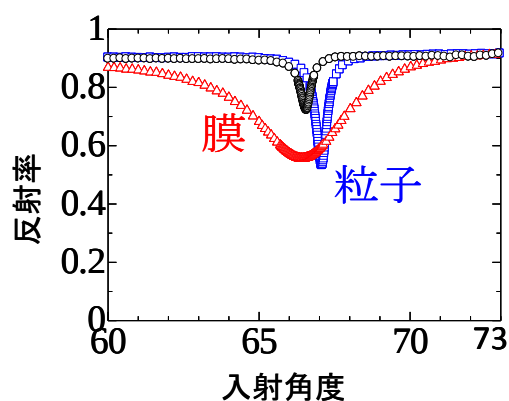


図4 Cr層堆積前後の導波モードセンサ信号。○はCrを堆積する前の信号、△は薄膜状のCrを堆積した時、□は粒子状のCrを堆積した時のセンサ信号。

形状を保ったまま深くなることが分かる。このように、導波モードセンサでは、その信号から金属の形状を予測することができる。そこで我々は、このような導波モードセンサの特性を、めっき液中の添加剤の劣化に起因するめっき液性能の劣化診断に用いることとした。

まず我々は、添加剤によって金属の析出の仕方が異なることに注目した。本開発では、導波モードセンサチップ表面に電極を導入し、この電極面でめっきを行い、金属を析出させ、その析出形状を導波モードセンサで読み取る。添加剤はめっき膜の析出組織に大きく作用し、添加剤の状態によって微細組織や、柱状組織等めっき膜の組織が変化することが知られている。導波モードセンサでは信号の形状から析出金属の形状が判断できることから、めっき初期の金属析出状態(形状)を数値化することができる。つまり、めっき初期に大きな析出粒子が少数ある状態なのか、微細な粒子が多数ある状態なのか、というような情報を得ることができる(図5)。めっき初期の析出状態とめっき膜の品質や添加剤状態との関係を明らかにすれば、導波モードセンサを使って添加剤の分析ができるというわけである。

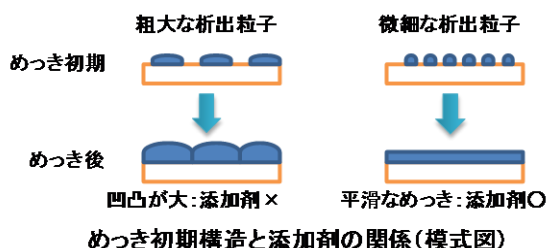


図5 めっき初期時の金属の析出形状の例。添加剤によって、金属の析出の仕方が異なる。また、添加剤の劣化によっても析出形状に変化が生じる。

導波モードセンサは開発当初はテーブル1つ分程度の大きさであったが、我々の開発により、既に手のひらサイズになっている(図6)。この小型導波モードセンサに用いられている光学系の模式図を図7に示す。図7に示すように、開発するシステムは検出用のセンサチップ部分(消耗品)と計測器とで構成される。センサチップは図に示すように計測器のプリズム上にセットして使用する。計測器は、光源としてLEDを備え、ポラライザとコリメートレンズを介することによって、S偏光のコリメート光とした後、プリズムに入射する。入射光はプリズム上にセットされたセンサチップ表面で反射させ、集光レンズにて光ファイバに取りこんだ後、分光器によってスペクトル分析を行う。センサチップの基本構造は、SiO₂基板上にSi層とSiO₂層を積層させた構造である。本開発では、上述のようにめっき液から金属を析出させ、その析出形状を観測することから、センサチップ表面に、金属析出用の電極を形成する。導波モードセンサはその測定原理上、この電極は透明であることが望まれる。

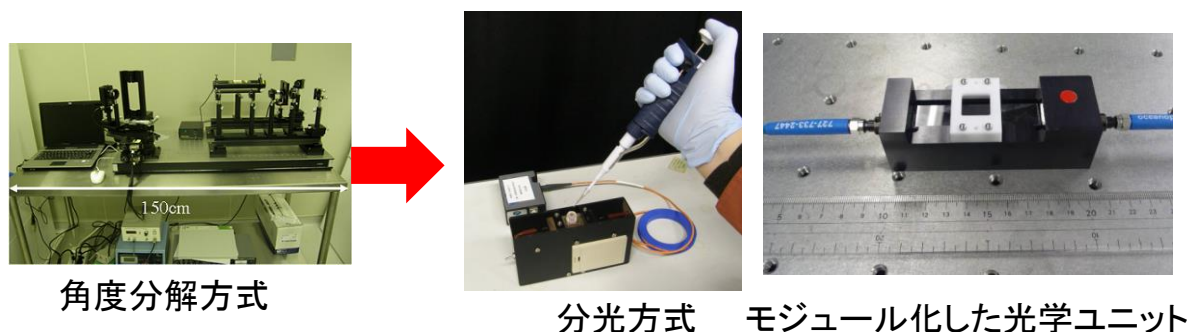


図6 導波モードセンサのセットアップの写真。一番左は開発当初の光学系。光の入射角をゴニオメーターで変化させるため、装置が大型化してしまう。右は分光方式(波長分解方式)を取り入れた光学系を用いた導波モードセンサ。大きさは手のひらサイズとなっている。

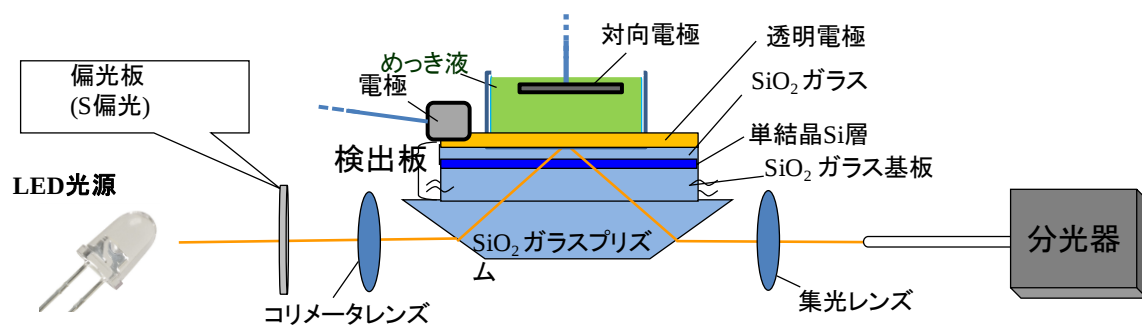


図7 小型導波モードセンサに用いられている光学系の模式図。センサは、センサチップと計測器本体とに分離できる。

2. センシング用表面電極加工技術の開発

(1) 高い耐久性を持つ透明電極の開発

①. 目的

本開発の目的は、センサチップ表面にめっき液から金属析出を行う為の透明電極を形成する技術を開発することである。既述の通り、この電極は、導波モードセンサの測定原理上、透明でなければならない。透明度が高く、低抵抗で、しかもめっき液中で高い耐久性を持つ透明電極の作製を目標とした。

②. 実験結果と考察

導波モードセンサチップとしては、厚さ 1.2mm の SiO₂ 基板上に Si 層 45nm、SiO₂ 層 360nm を持つチップを用いた。このチップ上に ITO 層を 600nm 堆積し、その上にめっき液耐性の高い膜を 50nm 堆積した。対向電極(陽極)には、酸化イリジウム電極を使用した。また、電源にはガルバノスタットを用い、電圧印加を行った。電圧印加は 1 回の測定で 5 分間行った。導波モードセンサ用プリズムには底角が 38° のプリズムを使用した。

実験用のめっき液としては、添加剤が添加されていない新規に作製した新規液、添加剤を適量混合して作製した調合液、及び長時間使用した後の老化液の 3 種類のめっき液を使用した。新規液は、硫酸銅 5 水和 200g/l、硫 25g/l、塩素 40ppm とした。調合液はこの新規液 1l に、ポリマー20ml/l、表面張力調整剤 1ml/l、ブライトナー1ml/l を混合して作製した。1 回の試験にはめっき溶液を 50ml 使用した。めっき液の試験を繰り返し実施するには、析出した銅を剥離・洗浄する必要がある。そのため洗浄液を用いて、銅の剥離を行った。試験は、調合液、新規液、老化液の順に各 1 回ずつ測定し、この順番で繰り返し測定を行った。

図 8 は、調合液を測定したときの測定結果である。左側の図が、ディップ位置の反射率の変化を表す図であり、右側の図がディップ位置のシフト量を表す図である。図中に記載されている 01、04、07、10、13 の番号はこれらの信号がそれぞれこの日の測定において、1、4、7、10、13 番目に行われたことを示す。

図 9 は、新規液を測定したときの測定結果である。左側の図が、ディップ位置の反射率の変化を表す図であり、右側の図がディップ位置のシフト量を表す図である。図中に記載されている 02、05、08、11 の番号はこれらの信号がそれぞれこの日の測定において、2、5、8、11 番目に行われたことを示す。

図 10 は、老化液を測定したときの測定結果である。左側の図が、ディップ位置の反射率の変化を表す図であり、右側の図がディップ位置のシフト量を表す図である。図中に記載されている 03、06、09、12 の番号はこれらの信号がそれぞれこの日の測定において、3、6、9、12 番目に行われたことを示す。図 8～10 のいずれの試験でも、再現性良く、信号が得られていることが分かる。

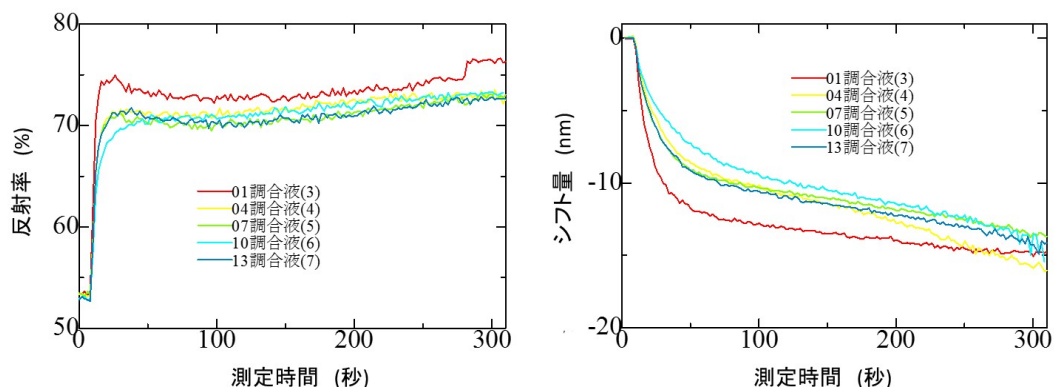


図8 調合液の測定結果。左：ディップ位置の反射率の時間変化。
右：ディップ位置のシフト量。

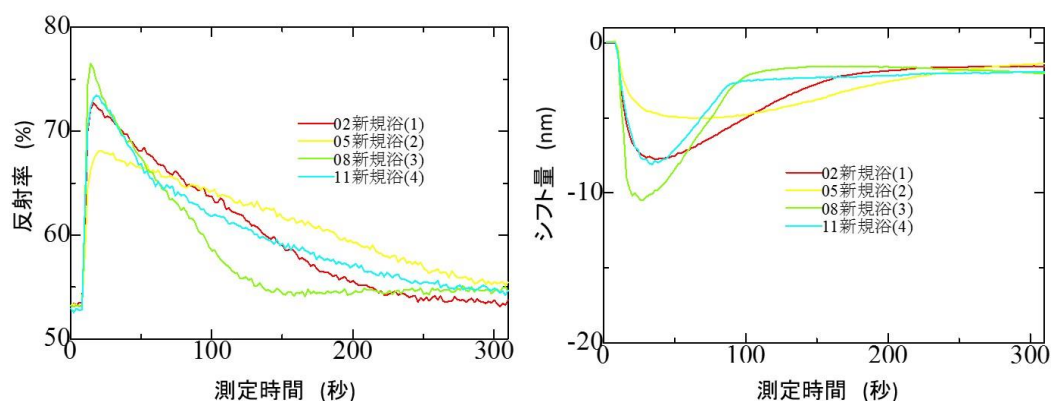


図9 新規液の測定結果。左：ディップ位置の反射率の時間変化。
右：ディップ位置のシフト量。

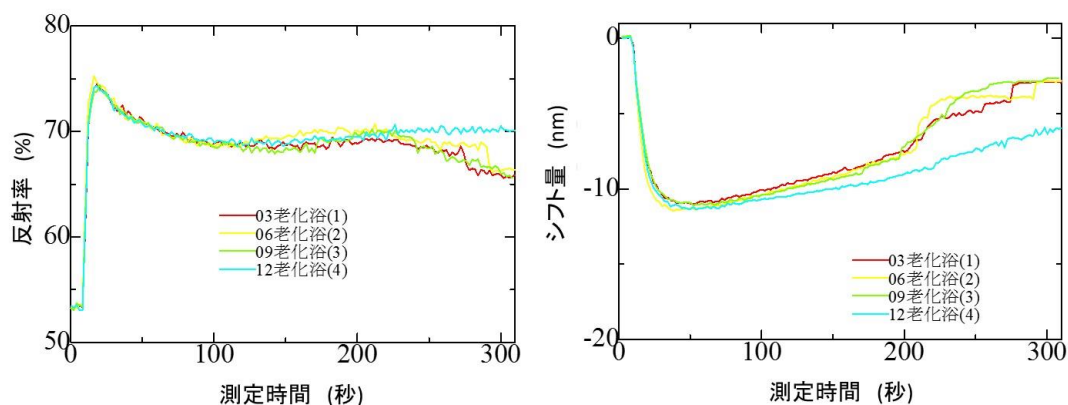


図10 老化液の測定結果。左：ディップ位置の反射率の時間変化。
右：ディップ位置のシフト量。

以上に示す通り、開発した透明電極を持ったセンサチップによって再現性良く、めっき液の状態を判定することができた。そこで、このチップを用いて、さらに数日間、繰り返し試験を行った。本試験に先立って、試験の再現性確認試験を行った際、一度使用したチップを一晩保管して翌日に再度試験を行うと、データが再現しないことが分かっていた。チップの保管状況から、保管中に透明電極の酸化が進み、そのことが原因で再現性が得られないのではないかと考えた。そこで、本試験を行う際には、銅析出による試験を行った後、銅を剥離せずに次の試験の直前まで保存し、試験直前に洗浄液にて銅の剥離・洗浄をすることとした。こうすることによって、電極が酸化されにくくなり、再現性が向上できると考えた。

前述の試験を行った翌日及び翌々日も同様の試験を行ったところ、非常に再現性良く各液の評価が実施できていることが分かった。さらに 3 日間の間を空けて試験したが、やはりこの時も再現性良くめっき液の状態判定ができていた。さらにその翌日試験を行ったところ、調合液の測定データが、新規液と区別しにくくなった。つまり、この日の試験では、めっき液の判定ができなかった。前日まで安定に測定できていたにもかかわらず、この日に再現性が得られなくなってしまった理由としては、勿論、透明電極の経時的な劣化も考えられるが、保存中に銅の膜が剥がれてしまい、電極が酸化されてしまった可能性も排除しきれない。このことから、チップの保管中の劣化を防ぐ手法の開発が重要であることが分かった。いずれにせよ今回の試験から、少なくともチップは 4 日間、合計 40 回の試験を行っても安定に再現性良くめっき液の判定ができることが分かった。

再現性の確保には、チップを酸化させないように保存することが重要であることが分かったことから、試験と試験の間は、液セルに還元剤を入れてチップの酸化を防ぐことを試みた。還元剤には、 NaBH_4 水溶液 (0.4g/l) を用いた。測定は、月曜日から金曜日まで、毎日 10 回 (調合液 4 回、新規液 3 回、老化液 3 回) 行った後、週末を挟んで、翌月曜日、水曜日、木曜日の、合計 8 日間行った。取得した信号の例として、実験 3 日目 (最初の水曜日) のデータを図 11 に示す。実験初日から翌週月曜日までの合計 60 回の試験では、再現性の良いデータを得ることができた。しかし、翌々日の水曜日には再現性が悪くなり、調合液による信号が新規液による信号と区別が難しくなり、翌日の木曜日には、図 12 に見られるように完全に液の判定ができなくなった。

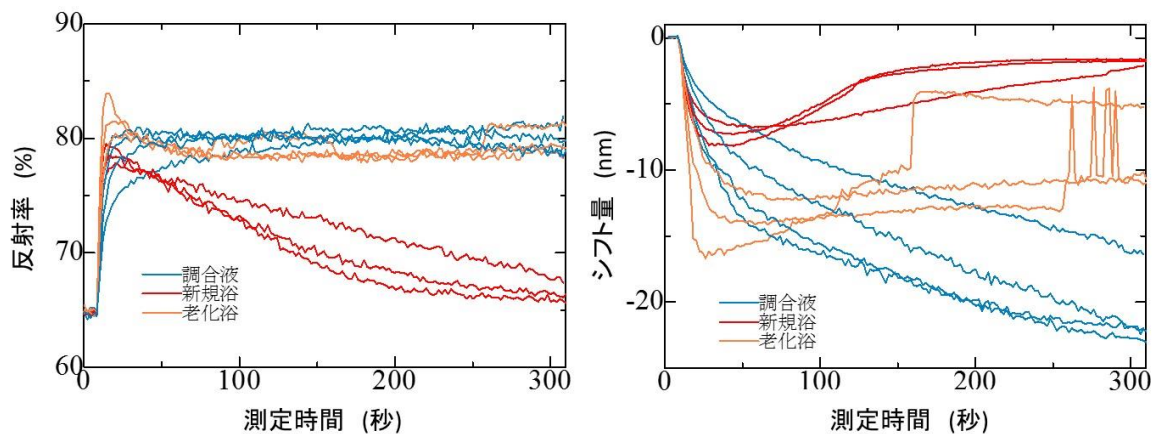


図 11 チップの保存液として、 NaBH_4 水溶液 (0.4g/l) を用い、3 日目に実施した実験の結果。調合液 (青)、新規液 (赤)、老化液 (橙)。各液がそれぞれ異なる挙動を示し、液の判別ができています。

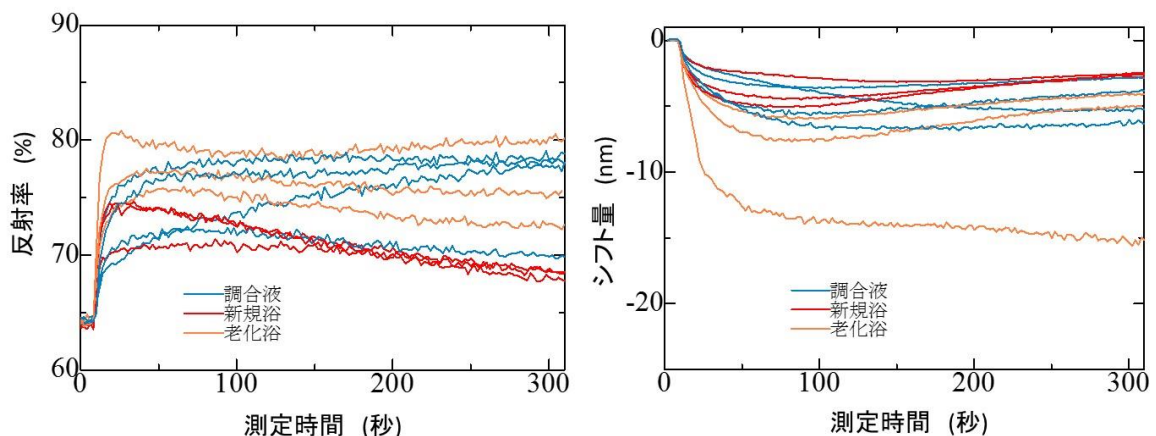


図 12 チップの保存液として、 NaBH_4 水溶液 (0.4g/l) を用い、11 日目に実施した実験の結果。調合液 (青)、新規液 (赤)、老化液 (橙)。液の状態を反映した信号が得られず、液の判別ができない。

そこで、NaBH₄ 水溶液が透明電極に与える影響を評価するために、30 日間 NaBH₄ 水溶液に浸したチップを用いて、めっき液の評価試験を行ったところ、液の状態判定ができていないことが分かった。この結果から、NaBH₄ 水溶液によって透明電極の酸化を防ぐことはできるが、今度は電極の還元反応が起きてしまい、やはり再現性に悪影響を及ぼすことが分かった。

③. まとめ

ITO 層の厚さは、薄すぎると電気抵抗が高くなって析出する金属量に濃淡が生じてしまい、液判定の再現性を悪くする。一方、厚くしすぎると、堆積に長時間を要しチップが高価になり、また、透明度が落ちて検出感度に悪影響を与える。以上から、ITO の最適値は 600nm とした。

開発したセンサチップは、めっき液に対して非常に安定であり、また、透明度を保ったまま、低抵抗化も実現した。課題は、1 度使用したチップの保存方法である。析出した銅を剥離してチップを大気中で保存すると、信号の再現性が悪い、という現象が度々起きた。銅を析出させた状態で保存し、次の測定の直前に銅を剥離して測定を行うと、再現性が非常に良く、チップの長期使用が可能となる。実験では 40 回の繰り返し測定に成功した。しかし、時折、銅が剥がれることがあり、その際には、気中保存と同様の現象が起きてしまった。チップ保存用の溶液として、還元剤である NaBH₄ 水溶液を用いたところ、チップの酸化を防ぐことができ、チップの連続使用可能回数も 60 回まで向上できた。しかし、使用した NaBH₄ 水溶液では還元力が強すぎ、チップへのダメージも確認された。引き続き、保存方法については検討が必要である。

(2) チップのSi層及びSiO₂層の膜厚最適化

①. 目的

めっき液の状態をより明瞭に判定するために、センシングの感度が安定していることが望まれる。前述の通り、ITO 層とめっき液に対する耐性を持たせるための透明電極層の厚さに関しては、電気的特性やめっき液耐性から、それぞれ 600nm 及び 50nm が最適であると結論付けた。チップ形成において、Si 層及び SiO₂ 層の膜厚を最適化することによって、より安定に液の特性を判定できるセンサチップを開発することが本開発の目的である。

②. 結果と考察

まず、シミュレーションによって各層の最適値を求めることにした。フレネルの式を用いたシミュレーションにて、SiO₂ 層の厚さを 140~420nm の間に設定して感度を予測したところ、この SiO₂ 層の厚さの範囲では、多少製造誤差があっても感度に影響を与えず、安定な検出ができることが予想された。

次に、SiO₂ 層の厚さを上述の最適範囲の中心値である 280nm として、今度は Si 層の厚さと感度の関係を、シミュレーションによって求めたところ、Si 層の厚さが 10~60 nm の間では、反射率変化は、Si 層の厚さに殆ど依存しないことが分かった。つまりこの範囲内に Si 層の厚さを設定しておけば、多少製造誤差があっても感度に影響を与えず、安定な検出ができることが分かった。以上から、Si 層は 35nm、SiO₂ 層は 280nm に設定してチップを製造すると、製造誤差の影響を受けにくいチップを得ることができると予想された。

シミュレーション結果を確かめるために、実際に実験を行った。Si 層の厚さを変えたチップを多数用意するのは困難であったため、Si 層厚さは 45nm で一定とした。実験には、厚さ 1.2mm の SiO₂ 基板上に Si 層を持つチップを用いた。SiO₂ 層は、フッ酸でエッチングすることによってその厚さを制御し、厚さ 160、330、360nm の 3 種類のチップを用意した。透明電極を堆積し、センサチップを作製した。

それぞれのチップを用いて調合液、新規液、老化液を測定した結果、いずれのチップを用いても、反射率の変化量及び波長シフト量は殆ど同じであり、また各液において観測される信号の傾向も同じであった。この実験結果は、シミュレーションによる予想と一致している。

③. まとめ

シミュレーションにより Si 層及び SiO₂ 層の最適な厚さを求めた。ここでは、安定にセンシングできるチップの生産を目的とし、製造誤差に対して許容範囲の大きい値をそれぞれの最適値とした。その結果、Si 層の最適値は 35nm で許容範囲は 10~60nm、SiO₂ 層の最適値は 280nm で許容範囲は 140~420nm であることが導き出された。本計算結果を実証するための実験を行ったところ、シミュレーション結果と一致する結果を得ることができた。

3. 信号とめっき液の状態の相関関係の解明

①. 目的

めっき液の性能を評価するためには、実際に劣化した液の入手やめっき液の性能評価、さらに添加剤濃度の測定結果と導波モードセンサによる信号と関連づける必要がある。劣化しためっき液の作製および劣化しためっき液の穴埋めめっきによる性能評価、CVS 測定やハルセル試験による添加剤濃度の分析技術等と導波モードセンサによる分析技術との関連付けを行い、導波モードセンサによる診断方法の確立を目的に研究を行った。

②. 実験と考察

ポリマーおよびブライトナー濃度を変化させて建浴しためっき液について導波モードセンサにより測定を行った。電流密度は $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ で行った。めっき浴は 25°C のウォーターバスにて加温した。めっき時間はトータル 300 秒とした。

図 13 にブライトナー濃度一定でポリマー濃度を変化させためっき浴の導波モードセンサの信号（反射率、波長変化量）を示す。反射率は 50s 付近まで増加し、それ以降は緩やかに変化した。波長は 180s 付近まで大きく負にシフトした。それ以降はさらに減少するもの（10、20ml）反転して増加するもの（5、60、80ml）などポリマー濃度によって異なった。

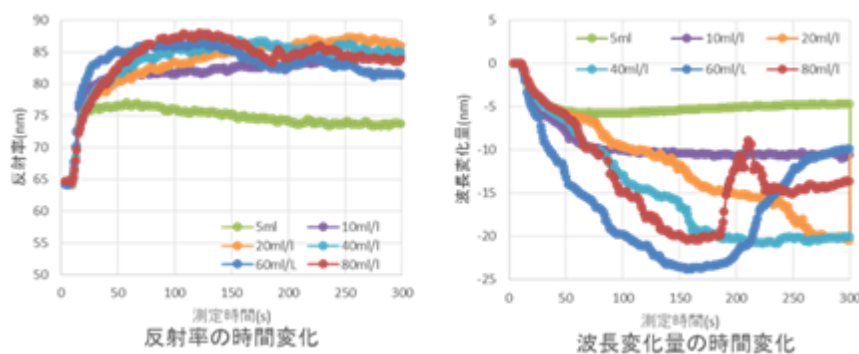


図 13 ポリマー濃度と導波モードセンサによる信号の関係。

図 14 に測定時間ごとのポリマー濃度と波長変化量の関係を示す。130～180 秒は、10mL/L 以下および 10～60mL/L で直線性があつた。160 秒、180 秒では、20mL/L でのばらつきが他に比べ小さかった。70 秒、250 秒、300 秒ではばらつきが大きかった。以上のことから検量線を作るためには 160～180 秒が適当であると考えられた。

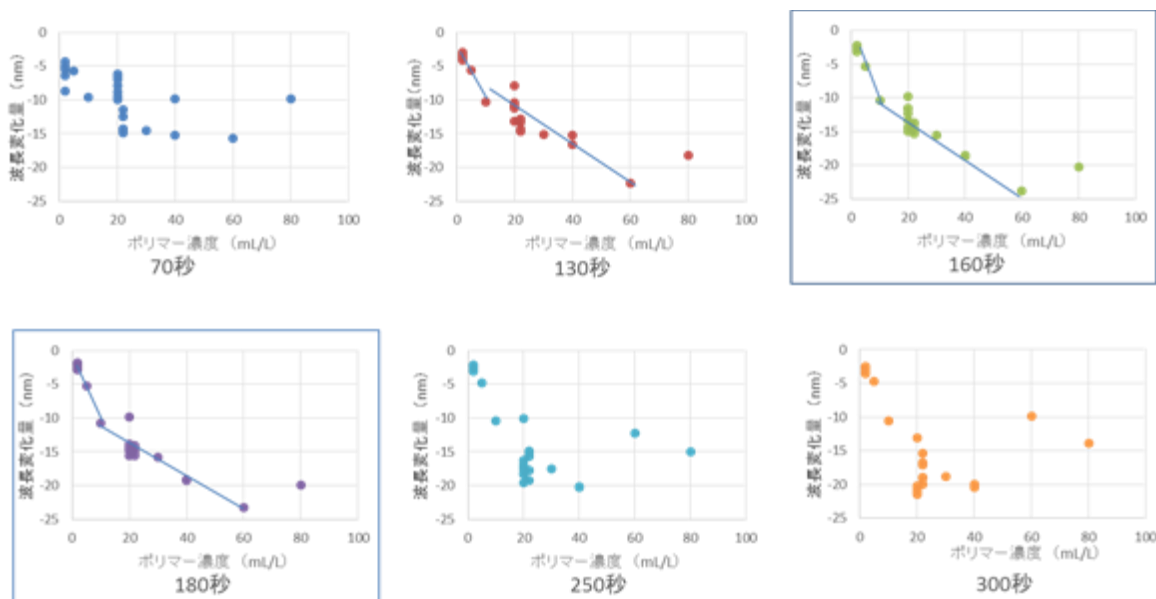


図 14 測定時間ごとのポリマー濃度と波長変化量の関係。

したがって測定開始後 180 秒での波長変化量でポリマー濃度の検量線を作成することとした。図 15(左)にブライトナーおよびポリマーを変化させて測定したポリマー濃度による波長変化量をブライトナー濃度ごとにプロットした図を示す。ブライトナー濃度の影響はポリマー濃度と比べて小さいことが分かった。図 15(右)に添加剤の入っためっき液を、添加剤の入っていないめっき液で希釈したときの波長変化量の変化を示す。希釈後の波長変化量は希釈後の検量線上の濃度とほぼ一致した。このことから、希釈することでポリマー濃度の高いサンプルの分析は可能であると考えられる。

以上の結果を用いて作成した検量線を図 16 に示す。この検量線では、ポリマー濃度やブライトナー濃度を変化させて測定した結果をすべてプロットし作製したものである。0~10mL/L までと 10mL/L~60mL/L と 2 段階になったが相関性が高い検量線を作ることができた。60mL/L より多くなると検量線から大きく外れた。この場合は図 15(右)に示したように測定可能な濃度になるように希釈を行えば測定できる。

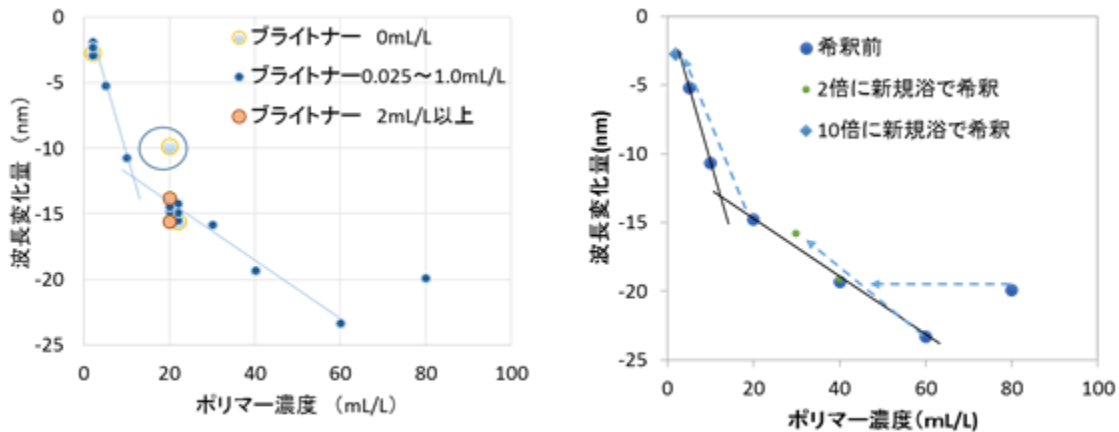


図 15 ブライトナーおよびポリマーを変化させて測定したポリマー濃度による波長変化量(左)、及び添加剤の入っためっき液を添加剤の入っていないめっき液で希釈したときの波長変化量の変化(右)。

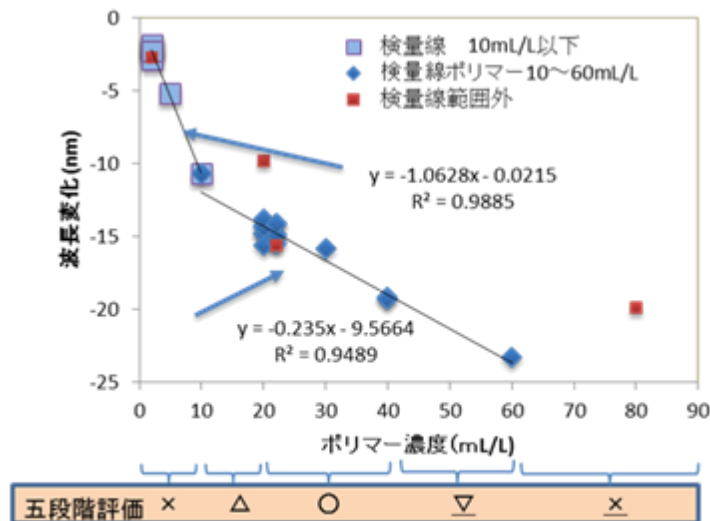


図 16 導波モードセンサーによるポリマー濃度分析用検量線および、劣化度 5 段階評価の模式図。

この検量線を用いて添加剤の消耗という観点からのめっき液の劣化は診断できると考えられる。そこで、ポリマー濃度から 5 段階の劣化を表示する一案をグラフ下部に記載した。この 5 段階評価ではポリマー濃度の基準域から外れた量の大きさから 5 段階に分類した。

次にブライトナー濃度の測定について検討したところ、ポリマーに比べて信号の変化は小さかった。そのため、今回の方法ではブライトナーを測定することは困難であることが分かった。

以上のことから、ポリマー濃度の消耗という観点からめっき液の劣化度を診断できる可能性が明らかになった。これまでのポリマー濃度は CVS 測定により測定可能であったが、1 サンプルあたり 30～40 分かかっていた。本測定を用いると、その時間を大幅に短縮でき、メリットは大きい。

次に、実際に作成した劣化液に対して、導波モードセンサで上述の検量線を用いてポリマー濃度を分析した結果と、CVS 測定によりポリマー濃度を測定した結果を比較したところ、全体的に CVS 測定で測定した値に比べ、導波モードセンサにより分析した結果の方が低い値を示した。その原因として、めっき液が老廃物を含んだ液であるのに対し、検量線は老廃物を含んでいない液であるため、老廃物の影響があると考えられる。

以上のことから導波モードセンサを用いて劣化しためっき液のポリマー濃度や穴埋めめっき性能を評価できるが、劣化しためっき液をそのまま測定すると、求めようとする因子以外の影響を測定している可能性があるため、誤差が大きくなってしまう。そのため、必要とする因子以外の影響を低減する何らかの前処理が必要であると考えられる。前処理としては、例えば添加剤の入っていないめっき液による希釈や塩素などポリマー効果の促進剤の添加等が考えられる。

③. まとめ

導波モードセンサを用いてめっき液の劣化度を測定した結果、以下のことが明らかになった。

- ・導波モードセンサの信号ではポリマー濃度の影響が表れやすく、ブライトナー濃度の影響は比較的小さい。このことを利用してポリマー濃度診断用検量線を作製した。
- ・めっき液中には成分濃度や老廃物・不純物の状態や濃度等様々な因子があるため、劣化しためっき液をそのまま測定すると誤差が大きくなった。
- ・希釈など何らかの分析前処理を行い、測定項目以外の影響を低減する必要がある。

4. 計測器の開発と実地試験

①. 目的

計測器開発としては、2ch 同時測定を行える光学系を開発し、めっき液測定を安定に行える測定条件に対応したシステム環境の開発、及び光学系を取り囲むハードウェアの最適化が目的である。以下に、装置概要、装置内部に搭載されている各ブロックに関する開発について説明する。

②. 装置概要

導波モードセンサの基本構成について、図 17 に示す。白色 LED から出射された光は、コリメートレンズを介して、ファイバに集光させ、ファイバ内を伝搬させる。ファイバ端面から出射した光をコリメートレンズにてコリメート光にし、偏光板で S 偏光のみを透過させ、SOQ チップとよばれるセンサチップにある一定の角度条件で入射させる。センサチップ表面で反射した光は集光レンズでファイバに集光され、検出器である分光器に伝搬される。分光器内で回折格子により波長分解された光を CCD センサでモニタリングし、センサチップ表面の屈折率変化を波長特性に変換し、センシングを行っている。

平成 26 年度に最終形態として開発した導波モードセンサ(以降、Eva-003)は、平成 25 年度に開発した導波モードセンサ(以降、Eva-002)と異なり、搭載していた制御部を取り除いた形を採用した。それに伴い、一般的に市販されている PC でも専用アプリケーションが動作するように専用アプリケーションを一部修正し、さらには、実証実験から必要と判断された機能を追加した。また、ピーク波長並びにピーク強度の時間変化に対するノイズについても装置側並びに測定アルゴリズムを修正することで改善を行った。今年度開発した Eva-003 の外観写真について図 18 に示す。

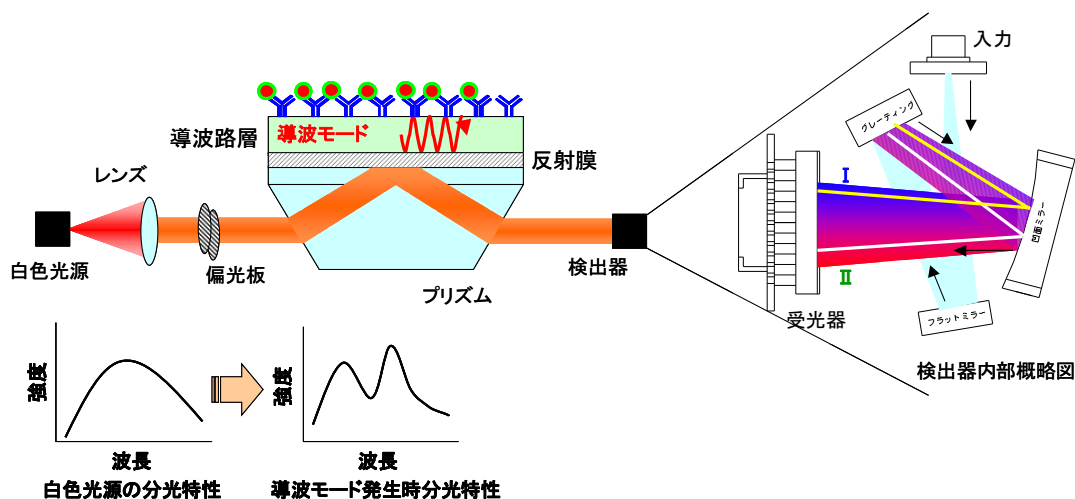


図 17 導波モードセンサの基本構成。



図 18 Eva003 の写真。

③. 光学ユニット

光学ユニット開発では、特に重点課題として、結合効率の改善とメンテナンス対応性の向上を念頭に開発を行った。結合効率の改善について、目的は、センサチップによる露光時間バラツキの低減と露光時間の絶対時間の低減がある。そのため、受光側ファイバのコアは $\phi 400\mu\text{m}$ を採用した。また、受光側コリメータと合波モジュール(コンバイナ)とをコネクタで接続していた点をコンバイナのコネクタに対してコリメートレンズを調整・固定することによって結合効率の改善をおこなった。Eva-002 に対し、Eva-003 では、結合効率の改善として、露光時間に換算して約 40%の改善を行うことが出来た。今回の結合効率の改善により、組立の過程で起こる偏角等による結合効率の劣化に対しても改善が見込めることになるため、製品としての安定性向上が見込めることとなる。また、露光時間が短縮されるため、ショット雑音の低減にもつながった。

メンテナンス対応性の向上としては、特に測定液の漏れ時の対応が容易になる様に改善を行った。本装置は、パッシブ構成となっているため、入出射コリメータが固定される部分については、窪み形状となっている。従来の光学ユニットでは、窪み形状部分に液体(めっき液)が流入し、レンズが汚れた場合、清掃することが難しい構成となっていた。今回この問題を解決するために反射防止膜付ガラス(以降、AR 基板)を貼り付けることで液体が窪みに混入することを防止する施策を実施した。液体が漏れた場合でも、AR 基板の表面をふき取るだけとなるため、メンテナンス対応性が向上されたと考えている。

④. ガルバノスタット

ガルバノスタットに関しては、めっき液を測定するのに必要な電流値に合わせて回路を作製した。試作機に搭載されたガルバノスタットで 0mA から 20mA の線形特性が得られていることを確認した。確認試験では、可変抵抗による応答特性を取得したが、固定抵抗にすることで、定電流回路として使用することも可能である。

⑤. アプリケーション

めっき液測定用のアプリケーション開発を行った。実施した項目について下記に記載する。

1：取得波長範囲の変更機能

取得波長範囲は、従来 480nm～700nm として固定していたが、可変対応に変更した。

2：透過率強度データの保存機能の付与

従来の専用アプリケーションでは、導波モード曲線のピーク値の波長変化のみしか出力されていなかったが、めっき液の測定では強度変化もモニターしたいという要望があることから、ファイル出力として、透過率強度データを保存できるようにした。

3：保存されている過去データの読込と表示

従来のアプリでは、測定データの比較は、データ取得後にエクセル等のデータ解析のファイルを作成する必要があった。しかし、めっき液の測定の場合、反応時の時間変化に対する信号形状を観測する際、リファレンスの波形との比較を視覚的に実施することが望ましいという観点からアプリケーション上でリアルタイムに過去データを表示する機能を付与した。

4：Peak 値の検出アルゴリズムの改良

従来の検出アルゴリズムでも、ボトムピーク位置の相対差については評価することが出来たが、測定する条件によっては、実測値と、ボトムピークと演算による算出されたピーク値が大きく違う結果となることがあった。このため、ボトムピーク位置の算出方法の設定を Fitting Line の引き方を『% (Y 軸固定)』から『nm (X 軸固定)』の設定に変更することで、ノイズ低減並びに視覚的な値と演算値との差異を軽減することに成功した。

5：移動平均処理機能(透過率、センサーグラムに対して)の付与

透過率データ及びセンサーグラムのデータに対して、ノイズ低減施策として移動平均処理の機能を付与した。設定は管理用タブにて行えるようにし、実際には、透過率の平均移動回数 N_t は、 $2x(\text{設定値})+1$ (隣接する左右の各データ点+当該のデータ点) の奇数回となるようにソフトウェアの開発を行った。

6：データ取込速度の向上

アプリケーション開発として、測定速度の向上が必要不可欠であることから、目標値を『取込間隔：1 秒』とし、開発検討を行った。本アプリケーションで導波モードスペクトルの取り込みから処理を行い表示するまでに掛かる時間としては下記のプロセスを順に行っている。

- ・ LED 光量が安定するまでの待ち時間
- ・ スペクトル取得にかかる時間 (200msec 固定)
- ・ スペクトルの計算処理にかかる時間 (300msec 固定)
- ・ 次の測定に移行するまでの待ち時間
- ・ グラフ描画にかかる時間 (600msec 固定)

上記プロセスを管理用タブで全て調整出来るようにし、それぞれのプロセス時間の最適化を行った。使用する PC による制約もあるが、目標値：1 秒に対して、1.2 秒まで達成することが出来た。所要時間の内訳は以下の通りである。

- ・ LED 光量が安定するまでの待ち時間 (100msec)
- ・ スペクトル取得にかかる時間 (200msec 固定)
- ・ スペクトルの計算処理にかかる時間 (300msec 固定)
- ・ 次の測定に移行するまでの待ち時間 (200msec)
- ・ グラフ描画にかかる時間 (400msec 固定)

⑥. 実施試験

試作したセンサ装置を用いて、アドバイザーである(株)JCU 社にて実施試験を行った。結論として、JCU 社においても導波モードセンサを用いてめっき液の老化を識別することが出来たと考える。

第3章 総括

1. 研究開発成果

透明電極形成技術の開発では、計測器に用いる検出用センサチップ表面に透明電極を形成し、めっき液から金属析出を行えるようにする技術の開発を行った。透明電極としてITOを用い、めっき液に対する耐性を持たせるための保護用電極層を導入することによって、長期使用が可能で、液判定の再現性の高い、センサチップの開発に成功した。

ITO層の厚さは、薄すぎると電気抵抗が高くなってしまい、厚すぎると検出感度に悪影響を与える。銅めっきに対する試験を繰り返し実施することによって、ITO層の厚さの最適値が600nmであることを見出した。一方、保護用電極は抵抗値が高いことから、厚くすると電気抵抗が高くなってしまいが、薄いとめっき液に対する耐性が不十分となってしまう。これらの条件を考慮し、この層の最適膜厚は50nmとした。開発したセンサチップは、めっき液に対して安定であり、また、透明度を保ったまま、低抵抗化も実現した。

導波モードセンサチップにおける、Si層及びSiO₂層の最適膜厚も決定した。シミュレーションによって、大凡の推定を行い、また、実際に実験を行うことによって、Si層の最適値は35nm±20nm、SiO₂層の最適値は280nm±140nmとした。チップを安価に作製しようとすると、膜厚に対する製造誤差±15nm程度を見込まなければならないが、今回得られた値は、いずれも許容範囲が大きく、製造誤差を考慮しても、十分に安定で再現性の高い信号が得られると見込まれる。

測定を行う際の電圧の印加条件についても調査を行い、液の状態判定を行う最適な電流値を明らかにした。

チップの繰り返し利用試験では、60回の繰り返し測定が可能であることを確認した。この時、試験時間は300秒であったが、測定に必要な最適時間は後述するように180秒である。よって、実際には測定時間が $180/300=3/5$ に短縮されることから、チップの利用可能回数は5/3倍となると考えられ、 $60 \times 5/3=100$ 回の繰り返し測定が見込まれる。

以上をまとめると、最終的なチップの最適構成は、SiO₂基板上にSi層35nm、SiO₂層280nm、ITO層600nm、保護用電極層50nm、1回の電流印加時間は180秒、1つのチップでの繰り返し利用可能回数は100回、となった。

添加剤の状態の良/不良判定技術の開発では、ポリマー濃度と導波モードセンサの信号との関係において、反射率および波長変化量いずれにおいても相関性があることが分かった。特に波長変化量とポリマー濃度の相関性が高かったことから、これらの関係を詳細に調査したところ、電流印加開始から160～180秒経過後の波長変化量とポリマー濃度において、10mL/L以下の濃度範囲において1つの直線性が得られ、また、10～60mL/Lの濃度範囲でもう1つの直線性が得られた。さらに高いポリマー濃度のめっき液の場合、信号が飽和してしまうが、この場合は、検査対象の液を添加剤の入っていない液で希釈することで検査が可能であることも分かった。以上の結果から、測定開始後180秒での波長変化量を用いて、ポリマー濃度の検量線を作成することに成功した。ブライトナー濃度とセンサ信号の関係を調査したところ、ブライトナー濃度が導波モードセンサの信号に与える影響はポリマーに比べて小さく、センサ信号がポリマー濃度に大きく依存してしまい、ブライトナー濃度の定量評価は難しいことが分かった。一方で、老廃物が導波モードセンサの信号を低減させる効果があることが示唆されるデータを得ることができた。老廃物の定量評価もめっき液管理においては重要であることがアドバイザーであるJCU社より示されていたが、この結果から、ポリマー濃度を一定に調整しておけば、老廃物の量が推定可能であることが示唆された。定量評価するソフトウェアの開発では、上記で得たポリマー濃度に対する検量線を用いて、ポリマーの劣化状態を5段階評価する方法を提案した。

ハンディ型計測器の試作と評価では、制御部を外付けとすることにより大幅な小型軽量化を達成することができた。大きさは270×230×125mm、質量2.0kgと目標値を十分に達成することができた。光学ユニットは2ch同時モニタリングを可能とする光学系の開発を行った。特に、結合効率の改善とメンテナンス対応性の向上を目的に開発を行った。結合効率を改善することによって、検出時の露光時間の40%短縮が実現できた。露光時間の短縮によって、ショット雑音の低減にもつながった。メンテナンス対応性の向上としては、入出射コリメータが固定され

る部分に反射防止膜付ガラスを貼り付けることで液体が窪みに流入することを防止する施策を実施した。液体が漏れても、AR 基板の表面をふき取るだけとなるため、メンテナンス対応性が向上された。

検出アルゴリズムの見直しも行った。ピーク位置の算出方法の設定を Fitting Line の引き方を『% (Y 軸固定)』から『nm (X 軸固定)』の設定に変更することで、ノイズ低減並びに視覚的な値と演算値との差異を軽減することに成功した。

電圧印加系の開発において、ガルバノスタットの導入は順調に完了した。インライン型計測器の試作と評価(導波モードインライン型計測器)では、ハンディ型をベースに、送液系のポンプやめっき液を保持するテフロン製の液セルを実装し、予定通り試作を完了することができた。試作機を用いて、JCU 社にて実施試験を行った。JCU 社においても導波モードセンサを用いてめっき液の老化を識別することが出来た。

2. 研究開発後の課題

以上に記載したようにほぼ予定通りに研究が遂行できた。今後に残された課題は、以下の通りである。

- ・一度使用したチップの保存方法

析出した銅を剥離してチップを大気中で保存すると、信号の再現性が悪い。よって、銅を析出させた状態で保存し、次の測定の直前に銅を剥離して測定を行うと、再現性良く試験が可能である。しかし、時折、試験済みのめっき液を排出する際に銅が剥がれることがあり、そうするとチップの劣化が起ってしまう。チップ保存用の溶液として、還元剤である NaBH_4 水溶液を用いたところ、チップの酸化を防ぐことができたが、還元力が強すぎ、チップへのダメージも確認された。引き続き、酸化防止剤等によるチップの保存方法について検討が必要である。

- ・複数種の銅めっき液に対する試験と検量線

JCU 社では、銅めっき液だけでも 10 種類程度あり、それぞれに対して同じような検量線が適応できるかは実験を行ってみたいと分からない、とのことであった。今後、各液に対して、試験を行い、検量線を確認する必要がある。

- ・装置の市販液管理装置への接続

今回開発した装置は、既存のめっき液管理装置に接続して販売することが望まれている。特に操作系や液の輸送系などを既存の装置と合わせる必要がある。また、試験後のめっき液の排出の際に、液残りが発生することが確認できている。これらの点も改良が必要である。

今回開発した装置の製品化には以上の課題の達成が必要であり、引き続き、補完研究を実施する予定である。

3. 事業化展開

めっき加工は防錆、耐候性や電気伝導性の向上、装飾性の向上等の目的で幅広く利用され、適用範囲も多岐にわたる。また、特に最近では、情報家電に用いられる高機能めっき技術が広く浸透し始め、大きな産業となっている。現在めっき加工を行う業者は殆どが国外であり(約 30,000 社)、国内でのめっき加工業者数は減少し続けている(約 3,000 社、うち東京都内 300 社程度)。一方で、めっき液メーカーやめっき液に付随する液管理装置メーカーは国内に多く存在し、大きな輸出産業を形成している。大手のめっき液メーカーとしては、ジャスコ、奥野、カミムラ、JCU 社が存在し、市場シェアの殆どを占めている。今後、高性能なめっき液及び液管理装置に対する要求は高まっていく一方であるので、本市場では、持続的な成長が見込まれる。

開発した計測器は、上記の大手めっき液メーカーであり本事業のアドバイザーでもある JCU 社を中心に販売する予定である。JCU 社からハンディ型の機種を販売するほか、同社の自動液管理装置へ搭載した形での販売を計画している。他の国内めっき液メーカーを通した販売も想定しているが、JCU 社には、本開発でアドバイス及びご協力頂くことから、JCU 社に一定のインセンティブを残した上で、オプテックス(株)で独自の販路開拓も行う。

本事業にて開発する装置は、めっき液以外にも様々な液体工業用材料の性能モニタリングに展開が可能である。例えば、装置のセンシング部に軽微な変更を行うことによって、塗料や樹

脂材料などの品質管理用装置に転用することができる。また、液体工業用材料の管理装置以外の分野として、例えば、水質汚染、環境汚染の測定等にも本事業の成果を展開することが可能である。オプテック(株)は、水質測定計を国内のみでなく海外（特に中国）で水処理プラントメーカー等へ既に展開している。中国等の新興国では排水や上水中に含まれる有害物質が問題視されており、中国では第 12 次 5 カ年計画にて有害物質の測定が義務化されることとなった（約 10,000 ヶ所が対象・約 60 億円）。水中の有害物質測定は、別途、検出部分の開発は必要ではあるが、装置や光学系など共通の部分も多く、少ない開発リスクで応用が可能であるため、この好機を逃さず既存販路を活用し、確実な事業拡大を目指す。