

## 試料電流法 XAFS による固液界面のイオン状態評価 Chemical state analysis of solid-liquid interface by sample current mode XAFS

飯原 順次, 新田 耕司, 山口 浩司, 上村 重明  
Junji Iihara, Koji Nitta, Koji Yamaguchi, Shigeaki Uemura

住友電気工業(株)  
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

固液界面のイオン状態解析の新たな手法として、試料電流法を用いた XAFS 測定法の開発をすすめている。本課題では、測定条件のパラメータの一つとして引出電圧の検討と Ni めっき中のイオン状態評価の再現性の確認を実施した。引出電圧に関しては、今回調査した条件では 2.1 V で S/B が最も良くなることがわかった。再現性の確認に関しては、測定系に問題が発生し、十分な確認を実施することが出来なかった。

キーワード： 固液界面、イオン状態、XAFS

### 背景と研究目的：

めっきは工業製品に広く用いられており、各社ごとにノウハウを持って製造条件を決定している。加えて、半導体回路の微細化などに伴って、めっき組織の微細化制御技術の開発が望まれている。特にめっきの初期条件は基材との密着性、めっきの結晶組織の制御など、めっきの品質、信頼性を左右する重要なプロセスである。

とくに Ni めっきに関しては、種々の製品に用いられており、高精度化、組織微細化の要求に対して、電流密度、添加剤の量(光沢剤)などの条件を検討して対応している。光沢剤としてブタンジオール等を添加することにより表面の平滑性が向上することが知られているが、そのメカニズムに関しても未解明である。そのため、新条件の決定、トラブル対応の際に、原理原則に基づいた対応が出来ないのが現状である。

めっき中の光沢剤の働きを調べるためには、電極とめっき液界面での化学状態評価が必要である。このために、われわれは基礎技術開発をすすめてきており、後述する測定法により光沢剤の働きを検出できる可能性を示すデータをj得るにいたっている。しかしながら、本法は fA レベルの微小電流を測定すること、測定品質を左右するパラメータが多く、個々に最適化をすすめる測定法としての確立を進めているところである。本課題では、主に XAFS 測定のプロブとなる電極電流の引出電位について検討を行った。

### 実験：

図 1 に測定の様式図を示す。本法の特徴は放射光を電極を兼ねた窓を通して溶液に照射し、電極電流をモニターすることにより電極/電解液界面の電解液成分の XAFS 測定を行うことにある。放射光照射に伴う電極電流は fA オーダーと非常に弱いため、放射光をライト

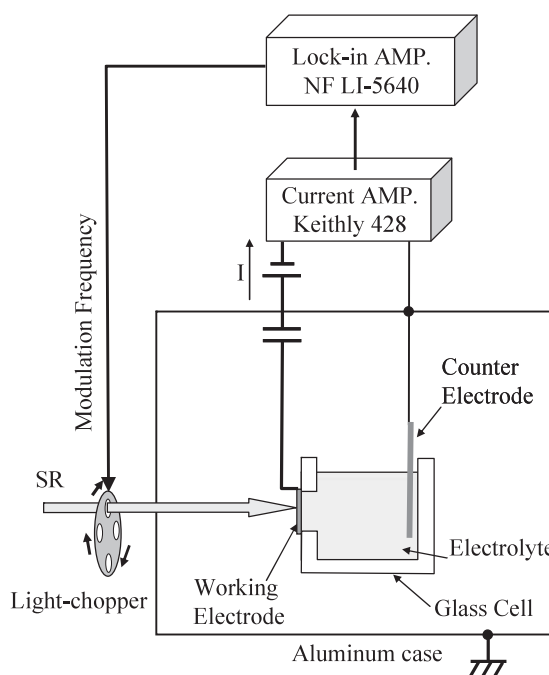


図 1 Experimental layout for sample current-mode XAFS

チョッパにより変調し、電流電圧変換アンプにより増幅した電極電流をロックインアンプに入力し、放射光励起による電流成分を取り出している。

本法では、変調周波数、コンデンサ容量、引出電位等のパラメータが多くある。本法では、引出電位に着目して検討した結果を示す。電極には 100nm Ni/ポリイミドを、溶液には KCl、NiSO<sub>4</sub> 水溶液を使用した。Ni 膜はスパッタ法により成膜した。変調周波数は 50 Hz、コンデンサ容量は 100 pF とした。引出電位の印加方法については、電源の種類として乾電池、乾電池を降圧回路で電圧調整、電圧の印加方法については直列、並列等種々検討を行った。

### 結果および考察：

図 2 に引出電圧を変化させた際の金属 Ni の XANES スペクトルを示す。引出電圧の電源としては、乾電池二本を直列とし、電圧調整回路にて降圧した電源を使用した際の結果である。金属 Ni の XANES スペクトルのバックグラウンド部をバックグラウンド(BG)、吸収のジャンプ高さを信号+バックグラウンド(SG+BG)とし、S/B 比を算出した。図 3 に信号強度および S/B 比を引出電圧に対してプロットした結果を示す。その結果、得られる信号強度は 1.8 V で最も高く 54 fA であった。一方、S/B に関しては 1.5 V 以上では向上する傾向であり、今回測定した中で 2.1 V がもっとも高い S/B を示した。

### 今後の課題：

今回、上記で決定した引出電圧の条件下で、実際にポテンショスタットを用いてめっき中の固液界面のイオン状態の評価を試みた。しかしながら、各電極にポテンショスタットの電極を接続しただけで電流電圧変換アンプがオーバーロードする現象に見舞われた。これまでの同様の実験の際には認められなかった現象であり、対策として、アース、配線の見直し等を実施したが改善にいたらなかった。本測定は fA レベルの超微小電流の測定であるため、わずかな環境の影響を受けているものと推定している。今後は、少しでも環境の影響を少なくするために、試料ケース内に小型のポテンショスタットを内蔵するなどの改良を行い安定測定を目指す。

### 参考文献：

[1] 飯原 他、第 44 回 X 線分析討論会, p15 (2008),東京.

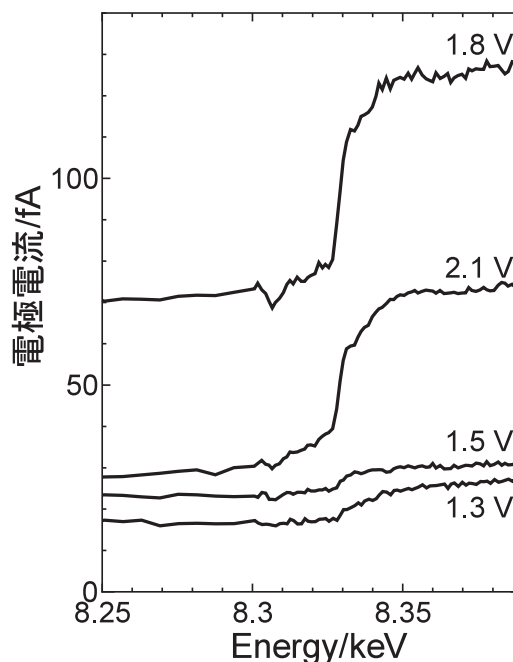


図 2 引出電圧を変化させた際の金属 Ni XANES スペクトル

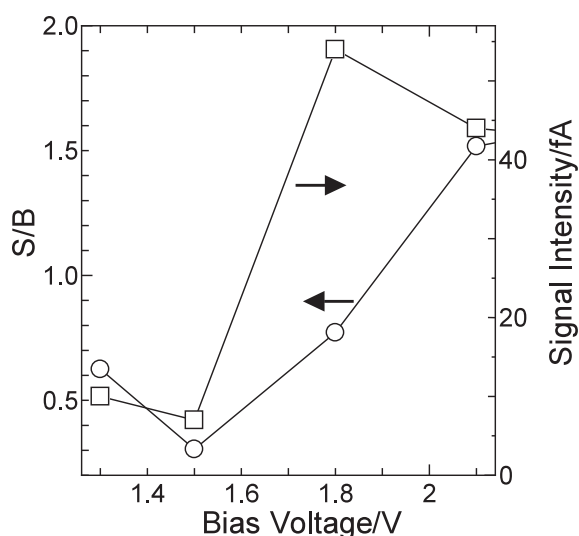


図 3 S/B and signal intensity change of Ni K-XANES as the bias voltage