

重点産業利用課題報告書

実施課題番号 : 2007B1923
実施課題名 : 試料電流法XAFSによるめっき初期の析出状態評価
実施責任者 : 住友電気工業株式会社 飯原順次
使用ビームライン: BL14B2

試料電流法XAFSによるめっき初期の析出状態評価
(住友電気工業株式会社 解析技術研究センター、エレクトロニクス・材料研究所)
飯原順次、新田耕司、山口浩司

1. 背景・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。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。しかしながら、固液界面における液相から固相への析出の初期状態の評価は、STM、X線散乱などの手法が適用されているが、単結晶基材を対象としている事例がほとんどである。しかしながら、産業素材は一般的に多結晶材料であり、これらの手法をそのまま適用することは困難である。一方、XAFSは結晶質ではなくても構造解析を行うことが出来、電極表面に析出する初期の析出物の構造を解析することに適した手法である。本課題では、めっき初期の電極表面の結晶状態および固液界面のイオン状態を試料電流法XAFSにより解析する手法の確立と本法の情報深さの調査を目的として実施した。

2. 実験方法

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pAオーダーと非常に弱いため、放射光をライト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。

電極には700 nm Au/ポリイミド、50 nm Ni/ポリイミド、100 nm Ni/ポリイミドを、溶液にはKCl、NiSO₄水溶液を使用した。Au膜は蒸着法により、Ni膜はスパッタ法により成膜した。

3. 結果

図2に得られたスペクトルの一例を示す。スペクトル(b)は、100 nm Ni/ポリイミド膜を電極とし、溶液にはKCl水溶液を使用して測定した。このスペクトルは透過法で測定した金属Niとほぼ同じである。[1] 一方、スペクトル(c)は、電極に700 nm Au/ポリイミド膜を使用し、溶液にNiSO₄水溶液を使用して測定した。電極にNiを含んでいないにもかかわらずNiのK-XAFSが得られている。スペクトル形状も透過法にて測定したNiSO₄のK-XAFSスペクトルとよく似ており[1]、電極に接しているNiSO₄水溶液中のNiの情報を反映しているものと考えられる。スペクトル(a)は、100 nm Ni/ポリイミド膜を電極とし、溶液にNiSO₄水溶液を使用して測定したNi K-XANESである。8345 eVにピークを持ち、

8370 eV に谷がある形状は NiSO_4 とよく似ている。しかしながら、8330 eV 近辺に金属 Ni 起因と思われる肩が認められている。スペクトル(b)、(c)を用いてスペクトル(a)のフィッティングを行い、電極および溶液からの Ni 信号の寄与度を求めた。同様の解析を 50 nm の Ni 膜に対しても実施し、Ni 膜厚に対して電極、溶液の寄与度をプロットしたのが図 3 である。測定点を外挿したところ約 150 nm で金属成分が 100 %であると推定された。したがって、本法での信号深さは金属 Ni 換算で約 150 nm と推定できた。

参考文献

[1] SPring-8 User Experimental Report, 2007B5330

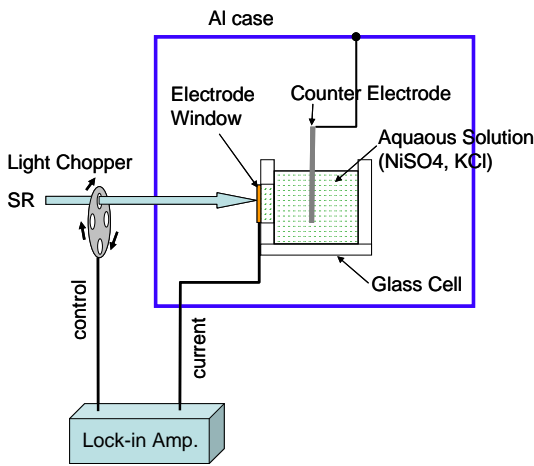


図 1 測定のレイアウト

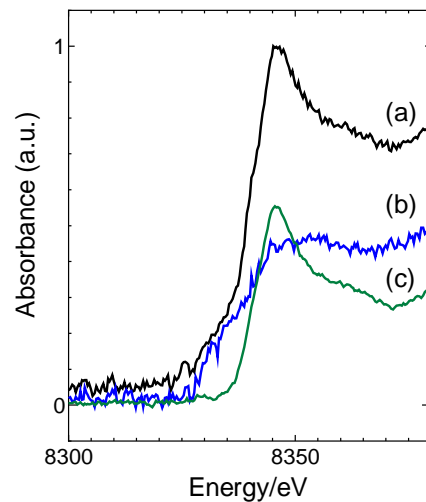


図 2 (a)金属 Ni 電極を通して測定した NiSO_4 水溶液の Ni、(b)試料電流法によって得られた金属 Ni、(c)Au 電極を通じて測定した NiSO_4 水溶液中の Ni K-XANES スペクトル

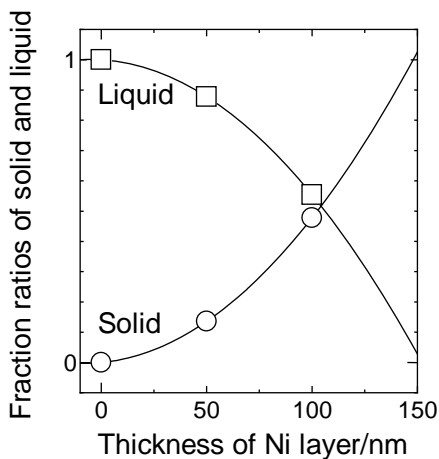


図 3 金属 Ni 電極を通じて測定した NiSO_4 水溶液の Ni K-XANES 中の金属 Ni と NiSO_4 水溶液の成分比