

## 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<sup>a</sup>, 山田 博俊<sup>b</sup>, 上村 重明<sup>a</sup>  
Junji Iihara<sup>a</sup>, Hirotooshi Yamada<sup>b</sup> and Shigeaki Uemura<sup>a</sup>

住友電気工業(株)<sup>a</sup>, 長崎大学<sup>b</sup>  
Sumitomo Electric Industries, Ltd.<sup>a</sup>, Nagasaki University<sup>b</sup>

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、細孔径を制御したカーボン電極を用いて電流法と蛍光法で測定を行い、電流法での分析深さの特定を目指した。その結果、細孔径によって電流法で得られる Ni K-XANES が大きく変化することが明らかとなった。

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。特に 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得るにいたっている。しかしながら、本法での情報深さについては未だ明らかとなっていない。本課題では電極材料に細孔径を制御した炭素電極を用い、細孔径サイズに対する Ni K-XANES 変化を蛍光法と電流法により測定することで、情報深さの特定を試みた。すなわち蛍光法では細孔径が小さい場合には固液界面 Ni 成分が支配的となり、細孔径が大きくなるとバルク Ni 成分が支配的となる。一方、電流法では固液界面の情報が見られると考えており、蛍光法と電流法の測定結果の細孔径依存性を解析することで、情報深さを得ることが狙いである。

### 実験：

Ni K-XAFS 測定は SPring-8 BL14B2 にて蛍光法と電流法にて実施した。蛍光法での測定には 19 素子 SSD 検出器を使用した。図 1 に電流法による測定のダイアグラムを示す。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、放射光をライトチョッパーにより変調し、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

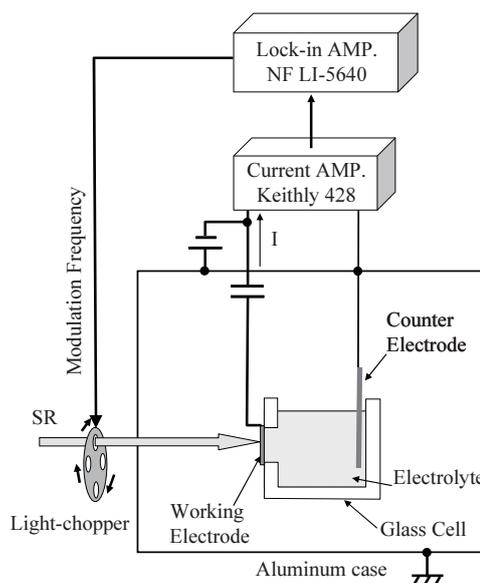


図 1. 電流法の測定ダイアグラム

流成分を取り出している。図2に用いた試料セルの模式図を示す。作用極には多孔質炭素粉末を加圧成形した板を用い、引出し電極としてアルミニウムメッシュをかぶせた後、ポリイミドフィルムにて密封した。試料溶液には  $\text{NiSO}_4$  水溶液を用い、対極には白金板を使用した。

多孔質炭素電極はコロイド結晶テンプレート法を用いて作製した。細孔径は 17 nm、45 nm、110 nm、450 nm とした。

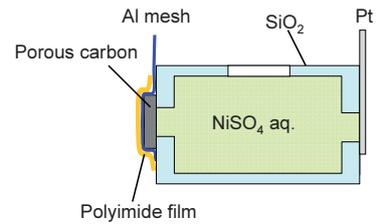


図2. 試料セルの模式図

### 結果および考察：

測定試料の電極表面を観察したところ、45 nm の試料については電極表面の試料溶液のシミが大きく、細孔だけでなく炭素粉末粒子の密着が悪く試料溶液が表面に露出している可能性が考えられた。そのため、45 nm の測定結果は示すものの考察からは 45 nm の結果は除外して考える。

図3には透過法および蛍光法によって得られた異なる細孔径の炭素電極中の Ni K-XANES を示す。縦軸は 8406 eV の値で規格化してある。また黒線で示すのが炭素電極を用いていないバルクの  $\text{NiSO}_4$  水溶液中の蛍光法による Ni K-XANES である。蛍光法で得られた Ni K-XANES はいずれも透過法に比べてホワイトライン強度が低くなっている。これは自己吸収の影響である。蛍光法で測定したスペクトル間でも電極に寄ってホワイトライン強度に差異が認められている。用いた試料溶液は同じであり、自己吸収に関する試料厚さは試料間で違いがないぐらいに十分厚いことから、検出されたホワイトライン強度の差は炭素電極中の細孔径の効果であると考えている。細孔径に対するホワイトライン強度に着目すると、45 nm の試料以外では細孔径が小さくなるに従ってホワイトライン強度が高くなっている。さらにバルクの  $\text{NiSO}_4$  水溶液については細孔径無限大と考えることが出来、上記傾向と一致する。

図4には電流法によって得られた Ni K-XANES の結果を示す。蛍光法の結果と同様に縦軸は 8406 eV の値で規格化してある。電流法は固液界面に敏感な情報が得られ、細孔径の影響を受けないと考えていた。しかしながら、蛍光法の結果と比較しても細孔系の違いによって XANES 形状が大きく変化していることがわかる。特にホワイトライン強度の変化は顕著であり、45 nm で最も小さく、450 nm で最も大きくなっている。電流法の結果において、45 nm の結果を除外して考えれば、細孔径が大きくなるに従ってホワイトライン強度が増加する傾向を示している。これは蛍光法で認められたものと逆の傾向である。今後、得られた情報を元に詳細な解析をすすめて情報深さの特定を行っていく。

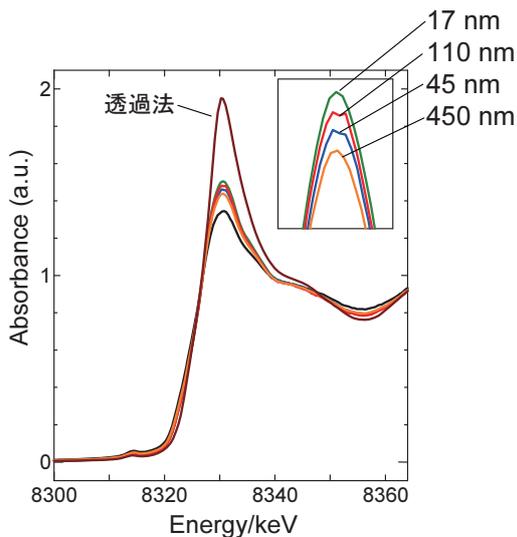


図3. 蛍光法および透過法によって得られた Ni K-XANES

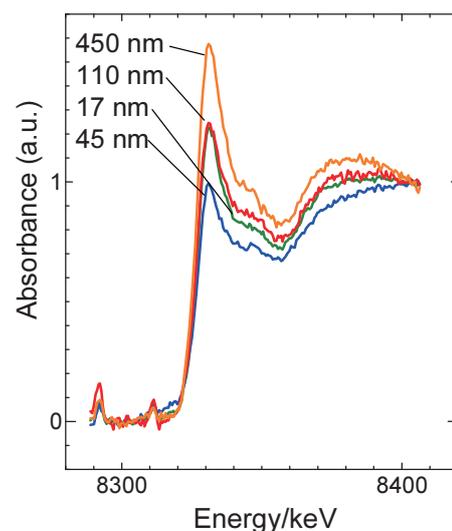


図4. 電流法によって得られた細孔径が異なる炭素電極中の Ni K-XANES