

(様式第4号)

Ni めっきにおける固液界面反応観察手法の開発
Development of chemical state analysis at solid-liquid interface of Ni electroplating

飯原順次、上村重明
Junji Iihara, Shigeaki Uemura

住友電気工業(株)
Sumitomo Electric Ind., LTD.

1. 概要

固液界面の新たな分析手法として、窓兼電極に放射光を直入射し、電極に流れる励起電流を測定する手法を検討している。今回、めっき中の固液界面の評価を行うため、回路へのコンデンサ挿入とこれに伴う変調周波数、コンデンサ容量の最適化を実施した。その結果、変調周波数として 10 Hz、コンデンサ容量は 100 pF が最適であることがわかった。

Ni-K x-ray absorption near edge structure of the solid-liquid interface was observed using the total electron yield (TEY) from the electrode by x-ray irradiation through the electrode, and TEY is so small that it is observed using a lock-in amplifier while modulating the x-ray intensity by a light-chopper.

2. 背景と研究目的：

めっきは様々な工業製品に活用されているが、その条件(液、温度、添加剤)によって、めっき組織は大きく変化する。この条件の決定には各社のノウ・ハウによるところが大きい。半導体プロセスへのめっきの応用が進むに従い微細組織の制御が求められており、光沢剤等の添加により組織微細化が進められているが、その原理に関してはいまだに未解明である。このようなめっき組織制御のためには作用極界面のイオン状態の把握が不可欠である。しかしながら、X線回折、AFM等の手法では、電極表面に吸着もしくは析出した構造の評価は報告されているが、界面のイオン状態についてはこれまで報告例がないのが現状である。

われわれは新たな XAFS 測定法(後述)により、固液界面のイオン状態解析法の開発をすすめている。これまでに、SPring-8 を用いた測定により、固液界面 17 μm 領域のイオン状態の解析が

可能であることを明らかにしてきた。今回、佐賀 LS を用いてめっき初期の固液界面の状態分析を行うべく条件検討を実施した。

3. 実験内容：

測定のダイヤグラムを図 1 に示す。本手法では、めっきの作用極を X 線が透過できる程度に薄膜化し、X 線の導入窓と作用極を兼ねる。この窓を通じて電解液中に直入射した X 線によって励起された電流をプローブとして XAFS 測定することにより、電解液と作用極界面に敏感な測定を実現している点が特徴である。この際の制約は着目する電解液中の元素が作用極に含まれないことである。この放射光励起電流は pA 以下と微小であるため、入射 X 線をライトチョップにて変調し、ロックイン計測を行うことで S/N の向上を行い、検出を可能としている。

4. 結果、および、考察：

めっき中の放射光励起電流を測定するために

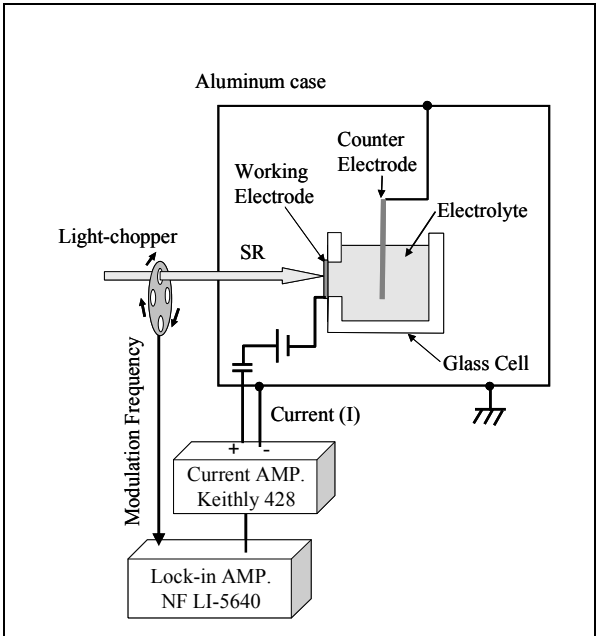


図 1 測定のパイアグラム

は、めっき電流を遮断する必要があり、回路中にコンデンサを挿入した。この際の、XANESスペクトルのコンデンサ容量と変調周波数への依存性を調査した。測定は、作用極にNi 5 μm厚の箔、対極にはPt板、電解液には KCl 水溶液を使用した。Ni K-XANESのS/Bを用いて条件を検討した結果を表1に示す。表に示すS/B比は、8.4 keV の信号強度を 8.0 keV の信号強度で割った値を使用した。その結果、同じ容量のコンデンサでは、変調周波数が大きいほどS/Bが低下することがわかった。また、変調周波数として10 Hzを採用した場合は、コンデンサ容量が小さいほどS/Bが高くなる傾向を示したが、変調周波数を50 Hzとした場合には、100 pFの方が10 pFよりも高S/Bであったものの、470 pF では、信号が弱く検出が不可であった。今回の検討条件の中では 10 Hz、10 pF が最も高いS/Bであった。一方、信号強度は10 Hz、100 pFが最も強く前者の約2倍であった。以上より10 Hz、100 pF の条件で以後の検討を実施した。

表 1. Ni 金属の XANES における S/B 比のコンデンサ容量と変調周波数依存性

		変調周波数	
		10 Hz	50Hz
容量	10 pF	10.0	2.7
	100 pF	7.4	4.0
	470 pF	6.1	-

工業用の Ni めっきでよく用いられているワット浴 (NiSO₄ · 6H₂O : NiCl₂ · 6H₂O : B₂O₃ = 300 : 45 : 45 (g/L)) を電解液とし、作用極にポリイミド膜に蒸着した Au 膜、対極に Pt を使用して測定した Ni K-XANES を図 2 に示す。作用極に流れる電流により電解液中の Ni の XANES 測定が可能であることがわかる。

5. 今後の課題 :

情報深さの定量を試みたが、測定系が不安定となり、実施不可であった。推定ではあるが、フォトンフラックスが本法に適用できるぎりぎりであるため、わずかな測定環境の変動により、安定したロックイン測定が出来なくなったためであると推定している。

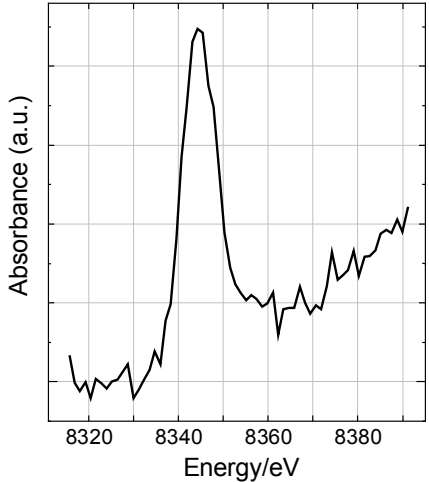


図 2 本法により測定したワット浴の Ni K-XANES