

平成21年6月1日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350108
 研究課題名（和文） 電気化学的析出プロセスのその場元素モニタリングの新しい方法
 研究課題名（英文） A new method of in situ elemental monitoring for electrochemical deposition processes
 研究代表者
 作花 哲夫 (SAKKA TETSUO)
 京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授
 研究者番号：10196206

研究成果の概要：パルスレーザー照射にともなう急激に加熱された固体表面は原子やイオンを放出する。放出種の原子発光スペクトルを測定することにより表面元素分析が可能である。液体中に浸漬されている固体表面についても、液から取り出すことなく解析可能なスペクトルが得られる方法を発見した。本研究ではこの方法を利用し、電気化学プロセスで電解液に浸漬されている電極表面のその場元素分析を可能にするための基礎研究を行って成果を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2007年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電解析出，表面元素分析，レーザーアブレーション，発光分光，原子スペクトル

1. 研究開始当初の背景

電解析出や無電解析出，複合めっき，電着塗装などの電気化学的プロセスではさまざまな表面皮膜形成が可能である。液相での表面プロセスは，この他広く液相法とよばれる材料合成法や自己組織化による構造形成などがあり，重要な分野となっている。電解析出では電流や重量変化により析出の進行を知ることができる。しかし，合金めっき，無電解めっき，電着塗装などでは電流の測定で析出物の組成を知ることができない。また，共存反応が多い場合には電流と重量の両方をモニターしても析出物の組成はわからない。現状では液から電極（基板）を取り出したの

ちの測定，つまり *ex situ* 測定によっている。析出途上での電極表面のその場モニタリングによるプロセスパラメータの制御を行う一般的な手法は，特殊な例外を除いてこれまでにない。

パルスレーザーを固体表面に集光照射すると，表面を構成している物質が爆発的に放出され，ブルームと呼ばれるプラズマを形成する。この現象はレーザーアブレーションと呼ばれる。放出種の原子発光スペクトルを測定することにより表面を構成している元素を分析することができるが，液中に浸漬されている固体表面にその場で照射した場合，放出種が自由に広がることができず，その密度

が非常に高くなる。そのため、原子スペクトル線の極端なブロードニングや、プラズマからの強い連続スペクトル発光のため、発光スペクトルから元素を特定することが難しかった。われわれの研究グループでは、液相でのレーザーアブレーションブルームに通常見られる強い連続放射や線スペクトルの著しい変形が長いナノ秒パルスを用いることにより劇的に改善されることを見いだしていたので、これを発展させ、液相中その場での表面元素分析法として確立することを考えた。

2. 研究の目的

本研究では、液相レーザーアブレーションにより生成するブルームの発光スペクトル測定にもとづいて、液体に浸漬している固体表面のその場元素分析を可能にし、電極上への析出層構成元素を電解液中その場で同定でき、電気化学プロセスに広く応用できることを示すことを目的とする。全体構想では、析出皮膜を液中で検出できることを実証し、様々な溶液や基板を対象としたときに予想されるいくつかの問題点を解決し、合金析出や複合めっきといった電解電流で析出組成を評価できない電気化学的析出層の元素分析がこの方法を使うと実用系に適用可能であることを実証する。

その中でも本研究課題の期間内では、電気化学的プロセスへの応用を念頭に置き、まず比較的単純な系でこの方法の有効性を実証し、次にこの方法の一般性に関わる課題について研究し、本格的な実用化研究の基礎を固めることを目的とする。具体的には以下の項目を目的とした。

- ・析出層における元素別のその場測定を可能にする条件を検討し、ナノメートルオーダーの厚さの析出薄膜を液中で検出できることを実証する。
- ・析出反応では溶液に析出物と同一の元素が含まれる。それらがブルームに混入して発光すると析出層の元素分析の妨害となる。この効果を評価し、析出層由来の元素だけを測定する方法を開発する。
- ・照射レーザーおよび発光が液により吸収されることの影響など実用化に際して問題となり得る事項について研究する。
- ・以上の結果および長いパルスが有効に働くことなどを踏まえてブルームの生成機構を明らかにし、照射波長や観測方向など種々の発光測定条件改善の指針を得る。

なお、これらの目的達成には、「長いパルスによるアブレーションではブルーム中の原子の発光が安定した明瞭な線スペクトル与える」という新発見を最大限利用する。

3. 研究の方法

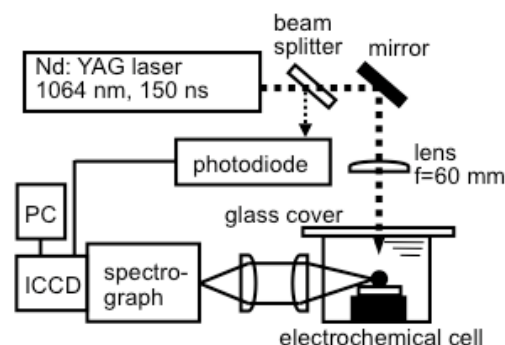


図1 液相レーザーアブレーション放出種の発光スペクトル測定のための装置の模式図。本研究では図のような装置を各実験に合わせて変更して使った。

パルス幅 150 ns といった比較的長いパルスを照射光源とする図1のような装置を各研究項目の目的に沿うように改良を加えながら用いた。以下の7項目について実験的研究を行った。それぞれの研究の方法を以下に列挙する。

(1) パルスあたりのダメージと薄膜をターゲットとしたときの検出限界厚さ

電気分解により白金基板上に銅薄膜を析出させた試料を純水に浸漬させ、パルス幅 150 ns のレーザーを照射し、アブレーションさせたときの放出種の発光スペクトルを測定した。同スポットにパルスを照射し続けたときに銅のスペクトルが消失するのに必要な照射回数から、パルスあたりの照射痕の深さ(ダメージ)を見積もった。また、銅薄膜の厚さを変え、銅を検出できる最小の厚さを求めた。

(2) 合金の組成比分析の可能性の検討

水中の銅-亜鉛合金(銅/亜鉛=1.86)をターゲットとして460 nm から530 nm の波長範囲に現れる亜鉛と銅の発光線を、ボルツマン分布を仮定して得られる温度と元素組成比をパラメータとする理論スペクトルにフィッティングすることにより元素組成比を求め

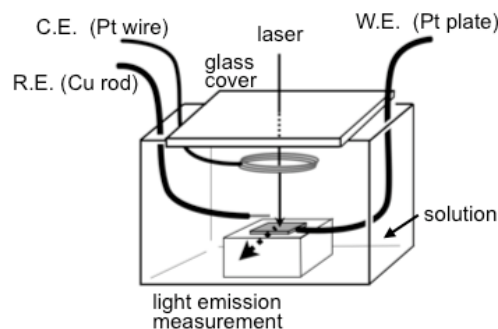


図2 アブレーション放出種からの発光測定が可能な電解セルの模式図。

た。得られる比率はアブレーション効率に影響されるため、各元素のアブレーション効率を照射後のセル中の水を元素分析することにより求めた。

(3) 電解析出皮膜の元素組成比のその場分析の可能性の検討

作用極を白金板とし、銅と亜鉛を含む電解浴中で作用極をさまざまな電位に保持したときの析出皮膜をターゲットとし、浴から取り出すことなくレーザーを照射しその発光スペクトルを測定した。セルの模式図を図2に示した。スペクトルの測定波長範囲は上記(2)と同様、銅と亜鉛の原子スペクトルが比較できる460 nmから530 nmとした。

(4) 溶存元素種の発光

590 nm付近に強い発光(D線)が見られるナトリウムを含む溶液に浸漬させた銅板をターゲットとしてパルスレーザーを照射し、その発光スペクトルを測定した。この場合、発光領域(プルーム)にはターゲットからの放出に起因する銅原子と溶液に起因するナトリウム原子が存在することが予想される。これらの元素の原子スペクトル線の強度を比較した。また、溶液中のナトリウムの濃度をさまざまに変えて測定し、検出限界値を求めた。

(5) スペクトル強度のパルスごとのばらつき

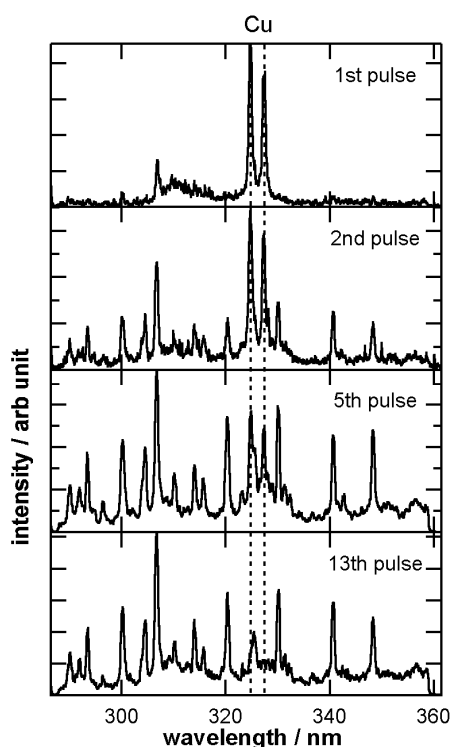


図3 白金上の厚さ164 nmの銅皮膜のレーザーアブレーション放出種の発光スペクトル。1パルスではアブレーションは銅皮膜にとどまっているが、13パルスで銅皮膜は貫通していることがわかる。

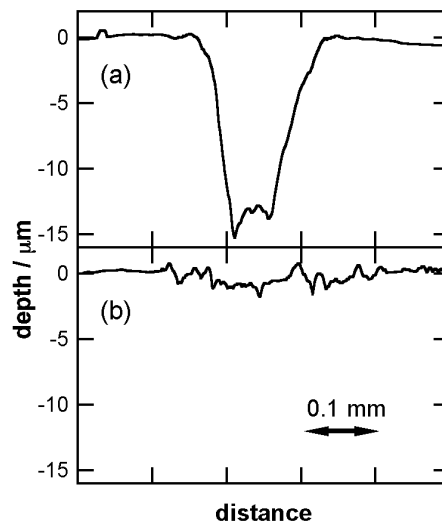


図4 パルス幅(a) 19 nsと(b) 150 nsのパルスを10パルス照射したときの照射スポットのダメージのプロファイル。

きの原因の検討

これまでの研究で、照射条件を一定にしているにもかかわらずパルスごとに発光強度にかなりのばらつきが見られることがわかっているが、ここでは表面形状の効果調べるため、常温で液体であり、照射前に平坦な表面を回復していることが保証されている水中の水銀をターゲットとし、レーザーアブレーション放出種の発光スペクトルの強度をモニターした。

(6) 音響光学素子によるゲート動作の可能性の検討

その場分析への応用では、装置のポータブル化が欠かせない。通常、元素分析に不向きな初期発光を除外するためにインテンシファイヤ付電荷結合素子(ICCD)のゲート機能が用いられているが、ICCDは大きな電源を必要とするため、ポータブル化の障害となっている。そこで、ポータブル化が可能な新しい方法として音響光学素子によるゲート動作について検討した。

(7) 長いパルス幅で鋭い線スペクトルが得られる理由

長いナノ秒パルスが広がり少ないスペクトル線を与える理由を解明するため、パルス照射中の発光画像と気泡の撮影を行った。時間分解が必要であるため、ICCDを撮像素子とした。また、照射中は発光領域および気泡ともに非常に小さいため40倍の対物レンズを用いた。なお、気泡の撮影は532 nmのパルス光を背景光とするシャドウグラフ法で行った。

4. 研究成果

以下では、「3. 研究方法」で記述した7つの研究項目ごとにその成果を記述する。

(1) レーザーアブレーションによる放出種の原子発光分光法による観測を電析皮膜の元素分析に応用した。試料を純水中に置き、パルス幅 150 ns, エネルギーは 1.7 mJ の Nd:YAG レーザーパルス照射し、ブルームの発光スペクトルを得た。白金に電析させた厚さ 164 nm の銅皮膜を試料とし、レーザーの照射位置を変えることなく、同一の照射位置を続けて照射すると、図3のように第1発目のパルス照射では銅原子のスペクトルのみが観測され、パルス照射を繰り返すと白金のスペクトルが現れ、銅のスペクトルが消失した。この試料の場合は13回のパルス照射で銅原子のスペクトルが消失し、白金原子のスペクトルのみとなった(図3参照)。銅皮膜の厚さから単純に計算すると 13 nm/pulse で損傷が進行したことになる。この結果は、気相中でパルスレーザー照射による表面損傷を最小にする研究で得られている結果に比べ、若干大きい程度である。破壊の程度が最小になるようにパラメータを最適化すると、さらに非破壊的な分析が可能であることが期待される。次に、種々の厚さの銅皮膜を電析させた試料を 0.01 M 硫酸銅水溶液中で測定した。無垢の白金板でも銅のスペクトルが見られたが、これは水溶液中の銅が寄与していることを示している。7 nm の厚さの銅電析皮膜では無垢の白金板と変わらない強度の銅スペクトルしか得られなかったが、27 nm の厚さではピークの強度が著しく増大し、表面からアブレーションされた銅が測定された。したがって、この測定条件では、20~30 nm の厚さの銅は検出可能であることがわかった。なお、パルス幅が 19 ns と短い場合に比べて 150 ns と長い場合は照射によるダメージが小さく(図4参照)、表面分析の手法としては利点であることがわかった。

(2) 水中の銅-亜鉛合金(銅/亜鉛=1.86)

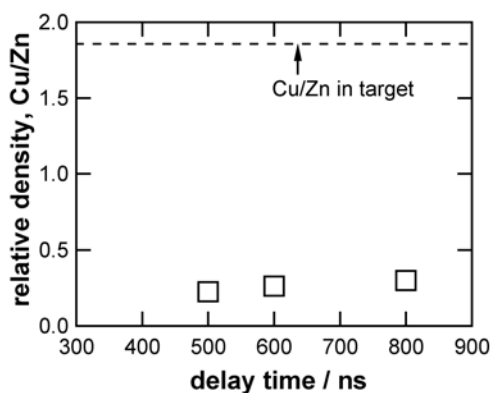


図5 発光スペクトルを理論式に回帰することにより得られた銅/亜鉛の比率(□)とターゲットの銅/亜鉛元素組成比(破線)。前者はパルス照射からの遅延時間の関数としてプロットした。

をターゲットとし、銅および亜鉛原子の発光線を含むスペクトルを理論スペクトルと比較することにより原子比を求めたところ 0.2~0.4 となり、ターゲットの組成比と大きく異なった。照射後の水に含まれる銅と亜鉛の元素組成比を ICP スペクトル法で測定したところ 1.4~1.6 であり、ターゲットの元素組成比に近かった。このことは元素種によりブルームに取込まれる量が異なることを意味している。ターゲット表面から激しく放出が行われるアブレーション初期ではターゲット表面が非常に高温であるために亜鉛と銅の放出がターゲットの組成と一致すると考えられるが、ターゲット表面温度が降下するにつれて融点が高い銅が相対的に多く放出されると考えられる。スペクトルを測定している時間領域は後者の状態であると考え、放出量全体ではターゲット組成を反映するがスペクトルの測定では亜鉛リッチになることが説明できる。ただし、図5のようにスペクトルから得られた銅/亜鉛比はパルス照射からの遅延時間にあまり依存しなかった。この原因は現在のところ不明である。

(3) 電解液中その場での電析析出皮膜の元素分析の可能性を検討した。銅-亜鉛の同時析出が進行する系で、電極電位を負に掃引すると銅および亜鉛が析出する電位でそれぞれの発光線が現れることを確認した。スペクトルから求めた銅/亜鉛比はパルスごとのばらつきが大きい、異なる上位準位を持つ複数のスペクトル線を考慮すると得られる値が比較的安定した。結果を図6に示した。-1.0 V vs Cu で銅析出の限界電流以上の電流が流れているが、スペクトルに亜鉛のピークが観測されないことから、この電流は水素発

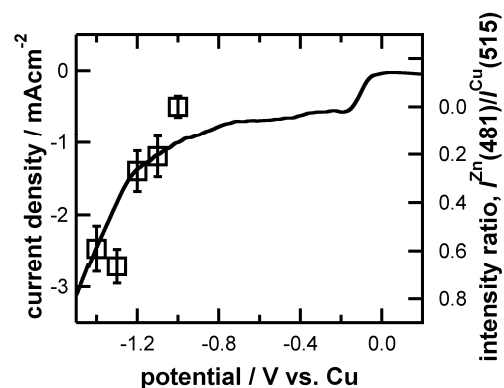


図6 10 mM 硫酸銅と 10 mM 硫酸亜鉛を含む水溶液を電解液とし、各電位に 5 分間保持したときの作用極(白金板)をターゲットとして電解液中その場でレーザーアブレーションを行い、放出種の発光スペクトルのうち 481 nm (亜鉛)と 515 nm (銅) の線スペクトル強度比を電極電位に対してプロットした結果。実線はこの系の電流電位曲線。

生に起因すると結論づけられる。本研究項目は、パルス幅の長いレーザーを使うことによりレーザーアブレーション放出種の発光スペクトルが明確になることを電気化学系に応用した初めての成果である。

(4) 溶液由来の元素のスペクトルへの寄与は、ターゲットの表面分析を妨害するという観点からは好ましくないが、溶液バルク中の溶存種の元素分析に利用できる可能性がある。ここでは、溶存しているナトリウムと銅の発光スペクトルに対する寄与を検討した。10 mMの硫酸銅水溶液中では溶液中の銅に比べて銅ターゲットからの発光への寄与が圧倒的に大きいこと、1 mMの硫酸ナトリウム水溶液中でもNa原子のD線は十分強い発光を示すことを見出し、ターゲットの分析と溶存元素の分析を両立できる可能性が示唆された。また、発光強度のパルス照射からの遅延時間依存性が発光線によって大きく異なることを見出し、定量分析において遅延時間を適切に設定する必要があることがわかった。さらに、本研究の測定条件のもとでは、溶液中のナトリウムイオンの検出限界は7 ppmであった。

(5) スペクトルの強度と形状がパルスごとにばらつく原因として考えられる可能性のうち、表面の形状がパルス照射のたびにわずかながら変化することの効果について検討した。まず、形状がいつも一定と考えられる水銀-水界面でも固液界面の場合と同程度のばらつきが見られることがわかった。そこで、パルスエネルギーの同時計測を行い、モニターされたパルスエネルギーが高い精度で一致していたパルスショットだけを集めてもばらつきはさほど変わらなかった。これらの結果から、パルスごとのばらつきは測定条件の変動によるものではなく、液体中のプルーム生成に伴う本質的な現象であることが示唆された。

(6) その場分析への応用のための装置のポータブル化を念頭に、ICCDと違って小型で軽量の装置である音響光学変調器(AOM)による時間分解測定の可能性を検討した。プルームからの発光をレンズで900 mm後方で集光するようにし、焦点の200 mm程度手前にAOMを設置した。この配置でAOMによる回折の時間分解特性を利用することにより、時間空間変換によるスイッチングを100 ns程度の時間分解能で実現した。これにより、液中でのアブレーションプルームからの発光を測定する場合に特に重要となる照射直後の連続スペクトル光を除去できた。なお、この成果により、装置を様々な現場での利用に資するように小型化することが可能になった。

(7) パルス照射中の発光画像と気泡の撮影を行った結果、長いパルスの照射中にすでに気泡が発生し、明確な線スペクトルが観測さ

れる遅延時間では強い発光が気泡中に見られることが明らかになった。気泡中の圧力がその周りより低いことを勘案すると、広がり少ないスペクトル線は気泡中での気体のような状態からの発光と関連していると考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7件)

(1) T. Sakka, H. Yamagata, H. Oguchi, K. Fukami, Y. H. Ogata, Emission Spectroscopy of Laser Ablation Plume: Composition Analysis of a Target in Water, Applied Surface Science (2009). [査読有]

(2) 作花哲夫, 大口恒之, 深見一弘, 尾形幸生, レーザーアブレーションプルーム分光法による電解析出皮膜のその場元素分析: 溶存元素種のスペクトルへの寄与, 表面技術, 59, 934-936 (2008). [査読有]

(3) T. Nishi, T. Sakka, H. Oguchi, K. Fukami, Y. H. Ogata, In-Situ Electrode Analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Journal of the Electrochemical Society, 155, F237-F240 (2008). [査読有]

(4) H. Oguchi, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Effects of Pulse Duration upon the Plume Formation by the Laser Ablation of Cu in Water, Journal of Applied Physics, 102, 023306/1-6 (2007). [査読有]

(5) S. Masai, K. Hirata, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Laser Ablation of Ag in Water and in Nitrogen Gas Atmosphere: Shift and Broadening of Emission Line Profile of Ablated Ag Atoms, Journal of Physics: Conference Series, 59, 198-201 (2007). [査読有]

(6) T. Sakka, H. Oguchi, S. Masai, and Y. H. Ogata, Quasi Non-Destructive Elemental Analysis of Solid Surface in Liquid by Long-Pulse Laser Ablation Plume Spectroscopy, Chemistry Letters, 36, 508-509 (2007). [査読有]

(7) H. Oguchi, T. Sakka, S. Masai, and Y. H. Ogata, Laser ablation plume spectroscopy for elemental analysis of a solid surface in liquid, Proceedings of LAMP2006, The 4th International Congress on Laser Advanced Materials Processing, 4, #06-134 (2006). [査読有]

[学会発表] (計 13件)

(1) 山形肇, 大口恒之, 作花哲夫, 深見一弘, 尾形幸生, レーザー誘起ブレイクダウン分光

法による銅亜鉛合金の水中その場表面元素分析, 第10回関西表面技術フォーラム, 2008年12月2日, 甲南大学, 神戸市

(2) 坂田光慶, 作花哲夫, 深見一弘, 尾形幸生, 固液界面でのレーザーアブレーションプラズマの形成過程におけるパルス幅の効果, 第10回関西表面技術フォーラム, 2008年12月2日, 甲南大学, 神戸市

(3) T. Sakka, S. Masai, K. Fukami, Y. H. Ogata, Spectral line profile of emission spectra and plume characteristics for long-duration ns laser ablation in liquid, 第5回レーザー誘起ブレイクダウン分光法国際会議, 2008年9月25日, ベルリン, アドレスホッフ, ドイツ

(4) T. Sakka, H. Yamagata, H. Oguchi, K. Fukami, Y. H. Ogata, Emission Spectroscopy of Laser Ablation Plume: Composition Analysis of a Target in Water, 第6回光励起プロセスと応用に関する国際会議, 2008年9月9日, 札幌市, 北海道

(5) 坂田光慶, 作花哲夫, 深見一弘, 尾形幸生, 長いナノ秒レーザーパルスによる液相レーザーアブレーションプラズマの励起機構, 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月4日, 中部大学, 愛知県春日井市

(6) 作花哲夫, 大口恒之, 深見一弘, 尾形幸生, 液相レーザーアブレーションプラズマにおける溶質の発光への寄与, 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月4日, 中部大学, 愛知県春日井市

(7) 西哲平, 作花哲夫, 尾形幸生, レーザーアブレーションプラズマ分光による電解析出皮膜のその場元素分析, 第9回関西表面技術フォーラム, 2007年12月11日, 近畿大学, 大阪府東大阪市

(8) T. Sakka, K. Irie, Y. H. Ogata, Time-Gated Observation of Laser Ablation Emission Using Acousto-Optic Modulator as an Optical Switch, 第9回レーザーアブレーション国際会議, 2007年9月27日, テネリフェ, スペイン

(9) 作花哲夫, 入江享平, 尾形幸生, 音響光学変調器を用いたレーザーアブレーションプラズマスペクトルの時間分解測定, 2007年電気化学秋季大会, 2007年9月20日, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都目黒区

(10) 作花哲夫, 大口恒之, 正井智, 尾形幸生, その場表面元素分析法としての液相レーザーアブレーションによる表面摺傷, 電気化学会第74回大会, 2007年3月31日, 東京理科大学野田キャンパス, 千葉

(11) 作花哲夫, 材料合成条件レーザーアブレーションプラズマの温度と密度, プラズマ・核融合学会第23回年会, 2006年12月1日, つくば大学, つくば市

(12) 大口恒之, 作花哲夫, 尾形幸生, 電気

化学レーザーアブレーションプラズマ分光法の精度改善の試み, 2006年電気化学秋季大会, 2006年9月15日, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺市

(13) H. Oguchi, T. Sakka, S. Masai, Y. H. Ogata, Laser ablation plume spectroscopy for elemental analysis of electrodeposited Cu, 第4回レーザー先進材料プロセッシング国際会議, 2006年5月16日, 京都リサーチパーク, 京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

作花 哲夫 (SAKKA TETSUO)

京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授
研究者番号: 10196206

(2) 研究分担者

中嶋 隆 (NAKAJIMA TAKASHI)

京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授
研究者番号: 50281639

尾形 幸生 (OGATA YUKIO)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
研究者番号: 30152375