



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高速AFMによる電析初期過程のその場観察
Author(s)	松島, 永佳; 吉岡, 大騎; 上田, 幹人
Citation	表面技術, 69(1), 7-9 https://doi.org/10.4139/sfj.69.7
Issue Date	2018-08-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74937
Type	journal article
File Information	69_7.pdf



高速 AFM による電析初期過程のその場観察

松島 永佳^a, 吉岡 大騎^a, 上田 幹人^a

^a北海道大学 大学院工学研究院 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

In-situ Observation of Initial Electrodeposition Process by High Speed AFM

Hisayoshi MATSUSHIMA^a, Taiki YOSHIOKA^a and Mikito UEDA^a

^aFaculty of Engineering, Hokkaido University (N13W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

Keywords : Copper, Nucleation, Atomic Force Microscopy, High Speed

1. はじめに

近年ナノテクノロジーを駆使し、マイクロマシン技術 (MEMS) など様々なエレクトロニクスデバイスが開発されている¹⁾。水溶液を使った電析法では、真空環境を必要としないため、電析を用いた様々な微細加工やエピタキシャル制御技術が研究されている。そのため、電析過程においてその表面構造をナノスケールで高精度かつ高速に制御することは重要であり、原子スケールでの反応プロセスの解明は必要不可欠である。

一般的に金属電析では、図1に示すように電極上に析出した吸着原子が表面拡散をし、ステップやキンクに辿り着くことで、結晶が形成される。その過程で、表面に吸着した溶媒や添加剤と一緒に析出膜に取り込まれる。これは不純物として膜中に存在し、結晶欠陥や表面欠陥を生じさせ、電析膜の性能劣化に繋がるおそれがある。これら一連の電極反応プロセスは微細領域で高速でおこなうがゆえ、そのメカニズムは非常に複雑であり、未だその解明には至っていない。

核発生を対象とした表面形態を観察する手法は色々研究されている。なかでも、1980年代の走査型プローブ顕微鏡の発明により²⁾、探針(プローブ)を使った原子スケールのその場観察に道筋が開け、水溶液中の金属電析にも応用され、現在、核発生に関する研究も活発に議論されている^{3)~10)}。しかし既存の走査型プローブ顕微鏡(走査型トンネル顕微鏡：

STM, 原子間力顕微鏡：AFM)では、表面を測定するのに2~3分程度を要するため、刻々と変化する吸着原子の表面拡散運動や、核発生現象などの遷移過程を観察することは非常に困難である。本稿では、そのような問題を解決するため、本研究室で取り組んでいる高速原子間力顕微鏡(高速 AFM)を使った、電析初期における析出過程のその場観察の研究について紹介する。

2. 高速プローブ顕微鏡

原子・分子スケールの超微細領域において、高速かつ連続的に起こる電極反応のその場観察はとても難しく、ましてや電析反応が起こる水溶液中となれば、測定に対する技術的なハードルはさらに高くなる。現在、そのような要求に答えられる代表的な観察装置として、高速プローブ顕微鏡が挙げられる^{11)~15)}。

高速プローブ顕微鏡は、高速 STM と高速 AFM が主に使われている。STM では、探針を試料表面の近傍に近づけることで生じる微小なトンネル電流を利用する。トンネル電流は試料と探針の距離に対して指数関数的に変化するため、一般的な STM では、トンネル電流値を一定(Constant Current Mode)にするためフィードバック回路を用いることで正確に探針-試料間距離を保ち、探針の変化を読み取ることで表面の凹凸を表現する仕組みである。しかしながら、フィードバック回路を用いるとその処理に時間を要するため、探針を高速で走査することは不向きとされている。そこで高速 STM では、探針-試料間の高さを一定に保ち(Constant Height Mode)、フィードバック回路を使わず、逆にトンネル電流値の変化から表面形状を再現する。その一例として、ビスマス電析の様子を図2に示す¹⁵⁾。この実験では、酸化ビスマスを添加した過塩素酸水溶液を用いた定電位電解において、Au の単結晶面上にビスマス金属を電析させた。図2に示した原子像から、めっき膜が(012)配向し、かつ[2-10]方向に成長することが分かった。さらに図中の矢印部分では、ビスマス原子がキンクサイトに吸着離脱を繰り返し、ジグザグ構造を伴った2原子対からなる列が成長する様子が分かる。このような

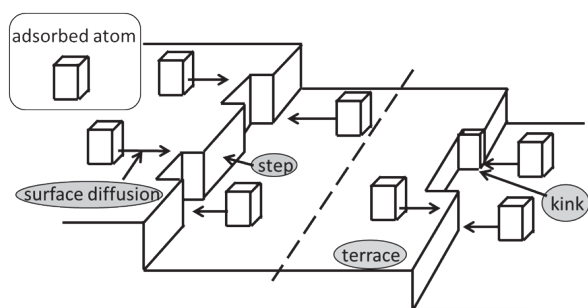


図1 電極面上の原子スケールでの電析過程の様子

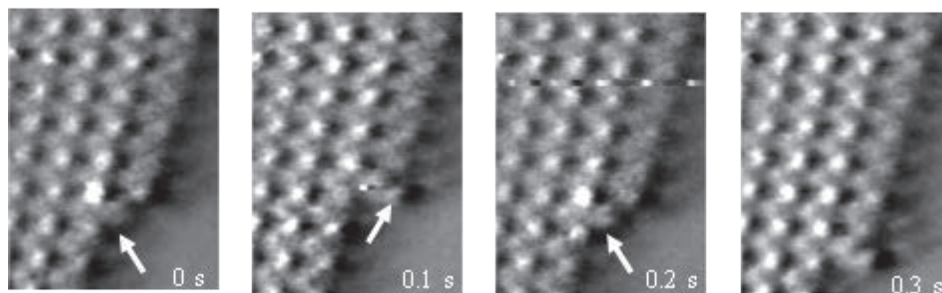


図2 電析したBi金属原子のキンクサイトでの成長を示した高速STMの連続写真(走査速度: 0.1 s / frame)

ダイナミックな析出過程が観察できたのは、走査速度が非常に速く、1画像が1秒以内で取得可能となる高速プローブ顕微鏡の最大の魅力である。また、高速STMでは従来のSTMと同様に、空間分解能が比較的容易に原子解像度まで迫れることもメリットである。一方、測定中は探針-基板間に絶えずトンネル電流が流れるため、電気化学反応への影響や電析物への影響を十分に考慮する必要がある。また核発生などの非常に微細な対象物や、生体物質などの特殊な試料への応用は難しい。

そのようなトンネル電流を使わない手法として、高速AFMがある。通常のAFM装置では、探針を試料に接触させ、カンチレバーの反り具合から原子間力を静的に検出するコンタクトモードを使用する。カンチレバーを試料表面に近づけると、微小な斥力によって、カンチレバーがたわむ。その斥力が一定、すなわちカンチレバーのたわみ(反り具合)が一定になるようにフィードバック制御を行い、その変位量を解析することで試料表面の凹凸を描写する¹⁶⁾。しかし、このモードでは先に説明したSTM装置と同様にフィードバック回路を使用するため、やはり探針を高速で走査することには限界がある。

そこで、新たな手法としてダイナミックモードがある¹⁶⁾。このモードでは、カンチレバーに縦方向の共振周波数付近の振動励起を加え、カンチレバーを振動させる。この状態でカンチレバー先端の探針が試料に接近すると、振幅が変化する。この現象を利用して振動振幅が一定になるようにスキャナを制御する。カンチレバーには引力から斥力までの力が繰り返しかかる。この動作により、従来のAFMに比べると格段に速い走査速度が得られ、短時間で画像が取得できるため、高速な電極反応をリアルタイムで観察することが可能となる(より詳しい高速走査の仕組みについては、文献¹⁶⁾を参考にして頂きたい)。またダイナミックモードでは、コンタクトモードとは異なり走査時に探針が試料を引っかくことが少ないため、STMでは観察が難しい柔らかい表面や、弱い吸着力の試料の観察に適用できる。このような特性から、高速AFM研究では酵素や生きた生体細胞の観察などが多く報告され^{17)~19)}、金属を主とする無機材料への適用はまだ少ないのが現状である²⁰⁾。

3. 高速AFMによる銅電析初期過程のその場観察

銅電析は、水素発生を伴わないシンプルな反応系であるが、銅めっきのナノ細線加工やエピタキシャル制御技術を応用し

たマイクロマシン技術(MEMS)への展開が期待される²¹⁾。我々の研究室では現在、高速AFMを用いて、銅の析出初期過程の様子をその場観察している。観察実験には、作用電極としてAu単結晶を使い、対極及び参照極に銅線、電解液には硫酸を添加した硫酸銅水溶液を用いた。電析はポテンショスタット(北斗電工, HZ-7000)を用いて、定電位電解(-0.1 V vs. Cu)を行い、電極表面の形態変化を観察した。高速AFM観察は、走査範囲を100 ~ 1000 nm、走査速度を1秒に1画像とした。

その時に撮影した連続写真を、図3に示す。析出開始前では、表面に若干の不純物に起因する吸着物が見られたが、凹凸が数nm程度の平滑な金基板表面であった。電析開始直後1秒以内に、直径約10 ~ 50 nmの銅の核形成が瞬時に起こり、その核形成は電極全面で一様に発生し、析出開始2秒後では、発生した核が徐々に大きく成長している様が観察された。なお、核が大きくなるに連れてその画像が左右方向に歪んでいるのは、核の成長速度が速く、探針が核に当たっていることを示しているであろう。電析時間の経過にともない、3秒間で銅の析出核の大きさは最大100 nm前後まで成長した。析出開始1秒と3秒後の写真を比較すると、大きな核が優先的に成長し、核のサイズ分布が広がることが分かった。また今回の実験では、電析開始1秒以降では新たな核形成がほとんど確認されず、時間に依らず核発生数が一定である瞬間的な核形成(Instantaneous Nucleation)を示唆する結果となった²²⁾。

次に高速AFM観察から、核発生からその成長過程に至る

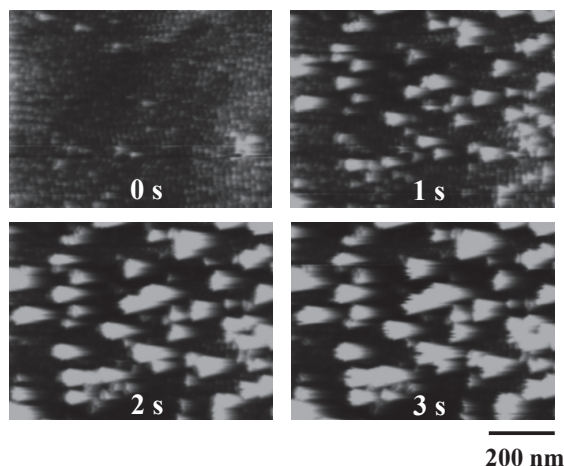


図3 Cu電析初期過程を示した高速AFMの連続写真(走査速度: 1 s / frame)

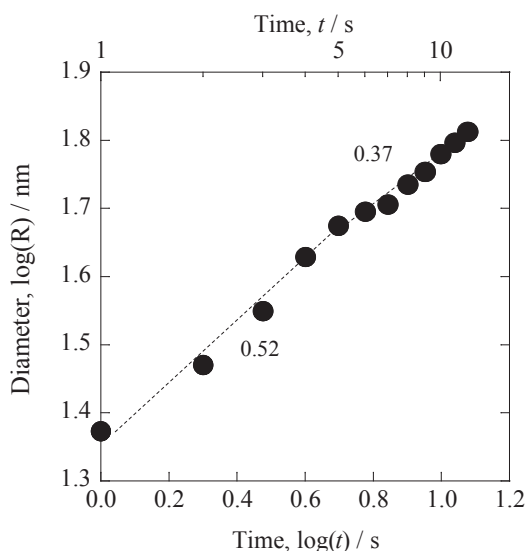


図4 高速 AFM の写真より得られた析出核の平均直径の大きさと電析時間との関係

までの粒子径の時間変化を計った。図4は銅の析出核の直径の大きさの経時変化を対数表記にてプロットしたグラフである。核成長には時間と直線的関係がみられたが、電析開始から約5秒後にグラフの傾きが変化し、成長速度が遅くなった。一般的に核の大きさの経時変化は指数関数として表されることが報告されている²³⁾。電析初期では、グラフの傾きが約0.52となり、析出核の大きさが、時間の約1/2乗に比例していることが分かった。このことから核発生初期では、核の大きさが非常に小さいので、見かけ上、2次元で大きくなった成長(表面成長)を示したと思われる。次に電析開始5秒から12秒では、傾きが約0.37に変化した。すなわち、核の大きさが時間の約1/3乗に比例する結果となった。したがって、析出核がある程度大きくなると、発生した核の成長は平面方向と高さ方向に進行し、3次元の成長機構に移行したと考えられる。このように、高速 AFM ではナノスケールで高速で核成長を撮られることが可能となるので、従来法では発見しづらかった核成長速度の変化を見つけ出すことができた。

4. おわりに

本稿ではめっきプロセスのその場観察の研究として、高速プローブ顕微鏡を採り上げ、その例として高速 AFM による銅電析の核発出現象について紹介した。高速プローブ顕微鏡の最大の魅力は、分光法や他のいかなる手法でも困難とされる、電極表面で起きている核発出現象をあたかもテレビを見ているように、「いつ、どこで、何が起きているか」をナノ・原子スケールの視点から一瞬で理解できる点である。このように高速な電極反応現象を原子スケール、ミリ秒で直接観察することで、今まで為し得なかった電極界面の原子ダイナミクスを解明することができ、高速プローブ顕微鏡は基礎科学の世界に新しい知見をもたらす、極めて強力なツールになると確信している。

高速プローブ顕微鏡による観察技術は、原子・分子操作の実用化に向けた第一歩と考える。将来、探針を微小電極に应用することで高速プローブ顕微鏡は、単なる観察装置から、

直接観察しながら原子スケールで加工する原子操作装置に進化すると、筆者は夢を膨らませている²⁴⁾。世界最小単位である原子を一つ一つ高速で自由に制御し、原子操作による複雑な ULSI 配線設計などめっき分野のみならず、塩基配列の制御を必要とする遺伝子治療への応用、色々な原子を複雑に組み合わせた新材料設計など、その技術の応用は無限に広がるであろう。

謝 辞

本稿で述べた研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究(B) (17H03528)、双葉電子記念財団および池谷科学技術振興財団による支援を賜り、ここに記して深く感謝するものである。

(Received October 14, 2017)

文 献

- 1) R. D. Farahani, K. Chizari, D. Theriault ; *Nanoscale*, **6**, 10470 (2014).
- 2) G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel ; *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
- 3) K. Itaya ; *Electrochemistry*, **74**, 19 (2006).
- 4) A. A. Gewirth, B. K. Niece ; *Chem. Rev.*, **97**, 1129 (1997).
- 5) J. A. W. Muntinghoff, J. A. A. W. Elemans ; *Chem. Commun.*, **53**, 1769 (2017).
- 6) F. Lecadre, F. Maroun, P. Allongue ; *Electrochim. Acta*, **197**, 241 (2016).
- 7) S. Takakusagi, K. Kitamura, K. Uosaki ; *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3073 (2008).
- 8) D. Grujicic, B. Pesic ; *Electrochim. Acta*, **47**, 2901 (2002).
- 9) F. Gloaguen, J. M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel ; *Electrochim. Acta*, **44**, 1805 (1999).
- 10) J. Inukai, Y. Osawa, M. Wakisaka, K. Sashikata, Y. G. Kim, K. Itaya ; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3498 (1998).
- 11) W. Cai, Z. L. Liu, Y. Chen, G. Y. Shang ; *Sci. Adv. Mater.*, **9**, 77 (2017).
- 12) Y. I. Yanson, F. Schenkel, M. J. Rost ; *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 023702 (2013).
- 13) T. Ando ; *Nanotech.*, **23**, 062001 (2012).
- 14) O. M. Magnussen, W. Polewska, L. Zitzler, R. J. Behm ; *Faraday Discuss.*, **121**, 43 (2002).
- 15) H. Matsushima, S. W. Lin, S. Morin, O. M. Magnussen ; *Faraday Discuss.*, **193**, 171 (2016).
- 16) 秋山広幸 ; 走査型プローブ顕微鏡入門, p. 48 (オーム社, 2013).
- 17) Y. Ruan, A. Miyagi, X. Y. Wang, M. Chami, O. Boudker, S. Scheuring ; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **114**, 1584 (2017).
- 18) A. J. Katan, C. Dekker ; *Cell*, **147**, 979 (2011).
- 19) N. Kodera, D. Yamamoto, R. Ishikawa, T. Ando ; *Nature*, **468**, 72 (2010).
- 20) N. Hoshi, M. Nakamura, C. Yoshida, Y. Yamada, M. Kameyama, Y. Mizumoto ; *Electrochem. Commun.*, **72**, 5 (2016).
- 21) Y. Shacham-Diamand, Y. Sverdlov ; *Microelectron. Eng.*, **50**, 525 (2000).
- 22) J. Ustarroz, X. Ke, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn ; *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2322 (2012).
- 23) A. Radisic, F. M. Ross, P. C. Searson ; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7862 (2006).
- 24) Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez, S. Morita ; *Science*, **322**, 413 (2008).