

整理番号	2018-J-022	報告者氏名	松島 永佳
------	------------	-------	-------

研究課題名

めっき配線技術に向けた高速プローブ顕微鏡による核発生のその場観察

<代表研究者> 機関名：北海道大学 職名：准教授 氏名：松島 永佳

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

人工知能（AI）の普及には、超小型かつ低消費電力な半導体が不可欠である。しかし、配線への実用化には、めっき反応初期である核発生メカニズムを理解し、高精度な原子スケール制御が求められる。このため、ナノスケールでの微細構造を観察する色々な装置が開発されている。なかでも、水溶液中で電気化学反応を直接その場観察できる装置として、走査プローブ顕微鏡がある。しかしその走査速度は遅く、めっき反応を観察することは困難である。そこで本研究では高速原子間力顕微鏡を使い、めっき過程のその場観察を行った。ここでは、Au(111)基板上での銅核発生のその場観察を行い、析出核の成長速度や溶解速度の定量化に成功した。また電位と核発生数、粒径の成長速度から低過電圧領域における発生機構を考察した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会発表 口頭発表

1. 高速 AFM を用いた銅電析初期過程における電位依存性の研究、吉岡大騎、松島永佳、上田幹人、電気化学会第 86 回大会、京都大学、2019 年

2. 高速 AFM による Au (111) 基板上での PEG 吸脱着のその場観察、安田洋平、吉岡大騎、松島永佳、上田幹人、表面技術協会第 139 回講演大会、神奈川大学、2018 年

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

1. 研究目的

集積回路（半導体）による国内電力消費量は、十年以内に 10 倍(20MWh)に急増すると危惧され（NEDO フォーラム、2015 年 2 月）、モノのインターネット(IoT)や人工知能 (AI) の普及には、高速処理が行える超小型かつ低消費電力な半導体が不可欠である。半導体内部は、めっき配線技術により約 10nm の銅ナノ細線から成るが、今後は半分の 5nm 細線が目標とされている。一方で、5nm 付近になると原子 1 個の大きさが影響を与え、回路を流れる電流やリード線の幅に対する抵抗・発熱等、様々な問題が生じ電子回路そのものが設計不可能となることが指摘されている。

その解決策として、最近、量子サイズ効果を利用したビスマスの電気的性質が注目されている。めっき膜の大きさが 10nm 以下では、超伝導材料のように表面や界面に存在する電子（ディラック電子）が高速移動を可能とし、銅に置き換わる細線材料として期待されている。申請者は水溶液中のめっき電析を応用し、周期的なビスマス微細線（約 1nm 以下）を作製することに成功している（図 1）。しかし今後、複雑な電子回路に展開させるためには、めっき反応初期である核発生メカニズムを理解し、高精度な原子スケール制御技術が求められる。

そこで本研究では開発した高速走査プローブ顕微鏡を使い、電極表面上でおこる金属電析過程の核発生現象に関わる遷移状態を原子レベル・ミリ秒単位で観察し、金属電析分野における原子スケールでの高度な制御技術の確立を目指す。

2. 研究方法

本研究では、基板の凹凸（ステップ）で発生する不均一核発生のその場観察を高速プローブ顕微鏡にて行った。なお研究計画ではビスマスめっきを予定していたが、ビスマスの電析反応に伴う水素ガス発生により、微細領域（ナノスケール）での画像に揺らぎが生じるため、まず気泡発生が起こらない銅めっきをモデルとして行った。

実験は、高速プローブ顕微鏡用の電気化学セルを用いた（図 1）。作用極(W.E.)には高さ 2 mm、直径 3 mm の円柱型の単結晶 Au(111)を使用した。実験前に単結晶をブタンジエンガスバーナーで、アニーリング処理を施した。電解液は硫酸銅(II)五水和物および硫酸を用いて、濃度を 3 mM CuSO_4 と 50 mM H_2SO_4 に調整した。対極(C.E.)に Pt 線、参照極(R.E.)に Cu 線をそれぞれ用い、電析実験は室温で行った。

電気化学測定はポテンシオスタット装置を使い、Au 単結晶電極上での銅の電析及び溶解電位を特定するために、ボルタモグラム測定を $-300 \text{ mV} \sim 200 \text{ mV}$ の範囲で行った。その際の走査速度は 25 mVs^{-1} とした。実験後、得られた波形を解析し、銅の析出・溶解電位を決定し、定電位電解にて高速プローブ顕微鏡観察を行った。高速プローブ顕微鏡の操作条件は、走査速度は $1 \sim 2 \text{ Hz}$ 、走査範囲は $500 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲で行い、観察状況に応じながら探針と試料をとの距離を調整し、探針の基板表面への衝突を避ける工夫をした。

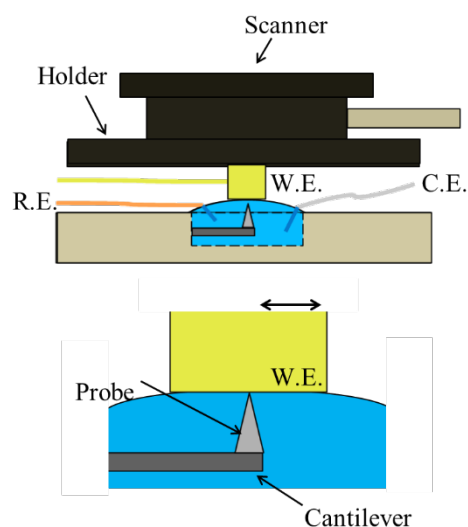


図 1：電気化学セル

2. 実験結果および考察

図2には、Au(111)析出・溶解による電位・電流曲線を示す。図2から Au(111)基板では、開回路から卑な方向に電位を掃引させると、 -30 mV 付近で電流値に変化が生じ、カソード電流の増加が確認された。これは、銅の核発生および核成長が開始したためである。その後、析出電位の増加に伴い、電流も増加し、核発生や成長反応の促進が分かった。約 -120 mV 以降では電流値は減少したが、これは Cu^{2+} イオンの拡散が制限され、電荷移動律速から拡散律速へと移行したと思われる。 -300 mV で走査電位をアノード方向に反転させると、アノード側では -10 mV 付近から溶解に伴うアノード電流が確認され、その後急激に電流が増加し、 90 mV 付近で電流値が最大値となった。これは卑な電位で析出した銅の溶解反応が起こり、先に析出した銅が完全に溶解したことによる。

得られた電位・電流曲線を参考にして、 80 mV での電析過程を高速 AFM 観察した(図3)。定電位電解開始前には、金基板に由来するテラス面が観察され、表面粗さは約 1 nm 未満であった。開始後すぐに、約 500 nm 四方に4つの析出核が最初に形成された。その後発生した核は、一定の高さを保ちつつ平面方向に成長した。幾つかの粒子を観察すると、端辺が 60 度で交わっていることが確認できた。これは、Au(111)の格子配列に沿って銅の核が成長していることを示唆する。高速 AFM 画像の走査速度(1 frame s^{-1})から、析出時間における平均の平面成長速度は約 14 nm s^{-1} であった。また析出物の上面は原子レベルで平滑であった。このように、今回の実験では、低い過電圧のために2次元成長モードが支配的であった。さらに各電位における電析開始3秒後の核発生数を計った(図4)。これより、過電圧が増加すると核発生数も増大し、指数関数的な関係が得られることが確認された。過電圧 η は放電の過電圧、拡散過電圧、反応過電圧、さらに結晶化過電圧に分けられ、それらのバランスによって議論される。例えば放電の過電圧が低く、結晶化過電圧が高いと、放電による析出が多くなるが、結晶化しにくい状態となるため、核生成が優先的に起こり、粒径の小さい多数の核で構成される。放電の過電圧が高く、結晶化の過電圧が低ければ、析出よりも結晶成長が優先的に生じ、粒径が大きくなる。一般的に純金属めっきでは、低過電圧で大きな結晶が見られ、高過電圧では微細な結晶が見られる。今回の実験においても同様の結果が得られ、過電圧理論に当てはまる成長であった。

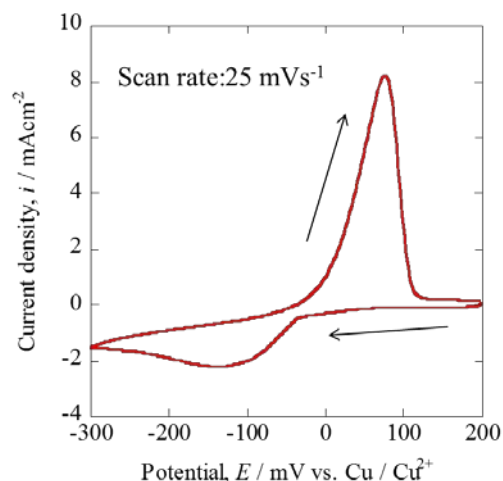


図2: 電位・電流曲線

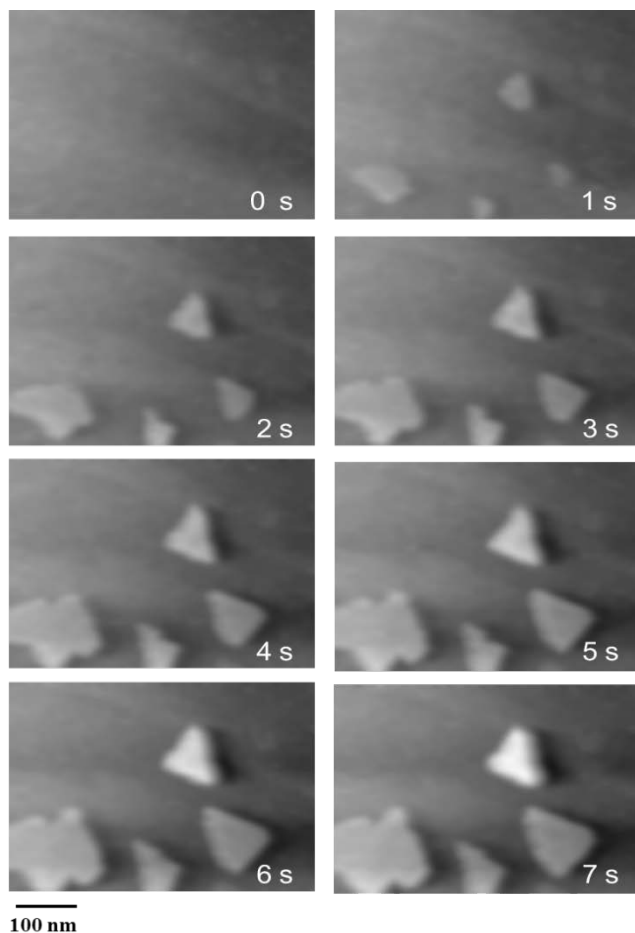


図3: 高速 AFM による銅電析の様子

図3に示した -80mV における析出物における、成長速度を考察するために、粒径と時間との関係をプロットした(図5)。縦軸及び横軸は対数軸を取り、 xy 方向の成長に関しては時間毎に析出物の面積を求め、そこから有効半径を算出しプロットした。図5より粒径と時間とは対数軸上で直線関係にあったが、その傾きは2つに分けることができた。それぞれの傾きを成長指数 α 、 β とおくと、短時間(1~5 s)においては $\alpha=0.63$ 、長時間(5~18 s)においては $\beta=0.35$ となる。このことから、これらの析出物は二次元成長が優先的であることが分かった。

図6に 50mV における銅の溶解過程を示す。こちらは -80mV において定電位電解を行った直後、電位を 50mV にして撮影した。 50mV の電位で電解を開始した直後に銅の溶解が起こり、電解開始から13秒で電析物は完全に溶解した。また、図6の一連の画像から溶解はエッジ部分から不均一に起こり、溶解していくことがわかる。これはエッジ部分がエネルギー的に不安定であるために、選択的に溶解が起こったと考えられる。また溶解の際に、クラスター状の粒子の存在を確認した。こちらのクラスター粒子の半径はおよそ 10nm で、銅の原子量を 63.5g mol^{-1} 、密度を 8.94g cm^{-3} 、銅の原子半径を 0.128nm として、クラスター粒子をと仮定すると、銅原子がおよそ 1.8×10^5 個集合したクラスター粒子であると算出することができた。

今回の研究成果では、高速プローブ顕微鏡を活用することで、今までのプローブ顕微鏡では得られなかった、ナノスケールで核成長速度や溶解速度のダイナミックな知見が得られた。これらは、電極電位と核発生機構との関係を明らかにする、重要な第一歩となる知見となる。今後はビスマス金属を含めた色々な電析プロセスを対象として、更なる時間分解能や空間分解能の向上により短時間・原子オーダーでの析出・溶解をその場観察することに取り組む。

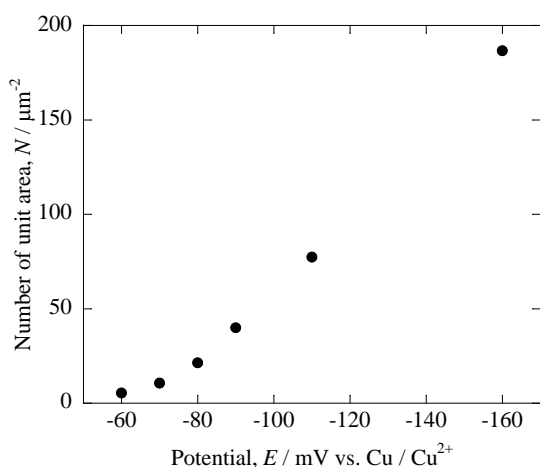


図4：電位と核発生数の関係

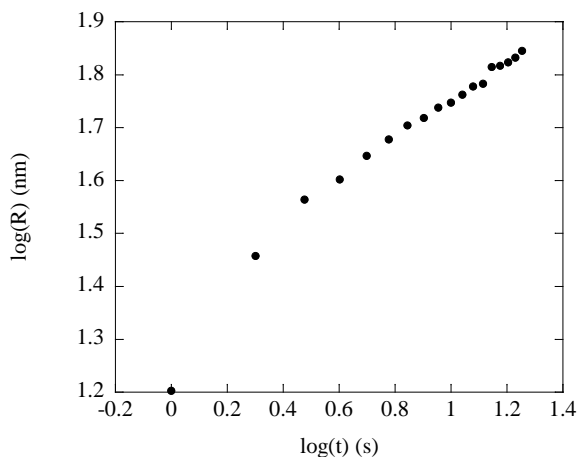


図5：粒子径と析出時間の対数グラフ

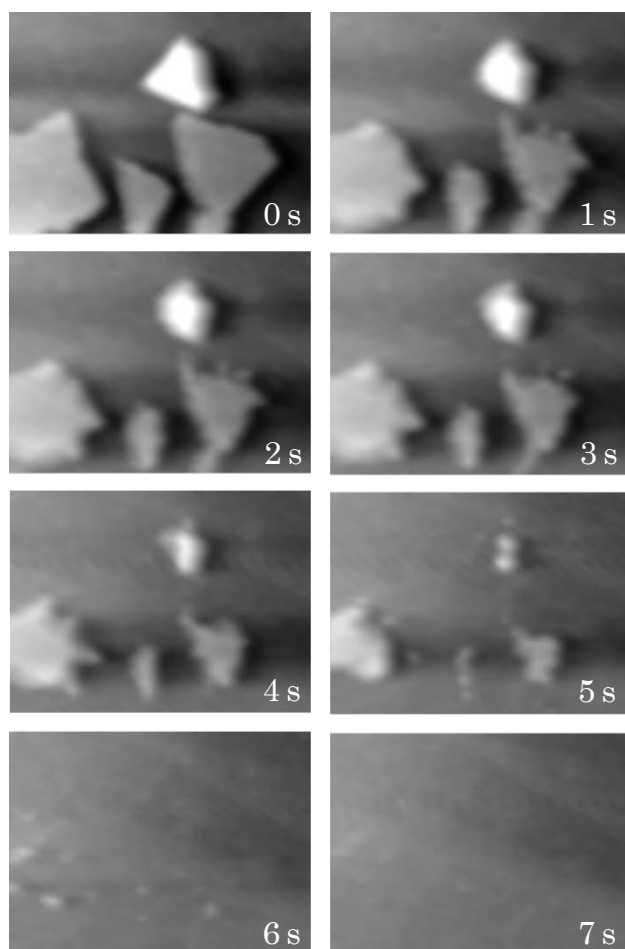


図6：高速AFMによる銅溶解の様子