

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：21750011

研究課題名 (和文) 絶縁体基板の金属・半導体による電気化学コーティング

研究課題名 (英文) Electrochemical metal/semiconductor coating of insulators

研究代表者

中西 周次 (NAKANISHI SHUJI)

東京大学先端科学技術研究センター・特任准教授

研究者番号：40333447

研究成果の概要 (和文)：

本研究では絶縁性のガラス基板およびシリコン基板を銀や銅などの金属で電気化学的にコーティングすることに成功した。電析薄膜の成長モードを電気化学的手法で解析した結果、成長中の電析薄膜の表面自由エネルギー、ひいては金属アトム密度の大小に応じて、絶縁性基板コーティングの成否が決定づけられることが分かった。その分子メカニズムをより詳細に知るために、原子間力顕微鏡および多重反射赤外分光法を用いて、シリコン基板上への銅薄膜形成過程を追跡した。

研究成果の概要 (英文)：

In the present work, electrochemical coating of insulators such as glass and silicon by metals was successfully achieved. Electrochemical characterization of the growth mode of the films revealed that adatom density at the growing films is a key factor that determines the success or failure of the coating of insulators.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：電気化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：結晶成長、表面界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

金属や半導体の電気化学的析出 (電析) はバッテリーやコーティング、薄膜形成、表面処理など様々な分野のキーテクノロジーの一つである。また、電析反応では反応のギブズ自由エネルギーを電極電位の操作を介して自在に制御することができるため、電析反応は結晶成長の基礎的研究においても重要な役割を担ってきた。結晶成長下における界面自由エネルギーの制御が望みの電析物を

得る上で最も重要であることは広く認識されており、この界面自由エネルギーを変調させる目的で様々な有機および無機の添加剤が電析浴に加えられる。しかし、現状では、なぜある種の添加剤がある特定の析出系に有効なのかに関しては体系的な知見はほとんど無かった。このように、結晶成長過程に対する理解が不十分であるが故に、電析反応を用いる材料創成はほとんど全てが経験的な知見に頼っていた。

## 2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに、「成長している結晶表面の自由エネルギーは成長していない場合に比べて非常に大きい」という実験事実を得ていた。この事実に基づくと、実験系を上手く工夫すれば、絶縁体基板上を電気化学的手法により金属・半導体コーティングすることができると考えられた。そこで本研究ではこれの実現を目指し、さらに成長している結晶界面の自由エネルギーの物理化学的実体に迫ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、成長中の薄膜の界面自由エネルギーを定性的・定量的に把握すること、およびその物理化学的実体を知ることが重要であった。そこで前者に関しては、成長している薄膜の上に微小油滴を配置し、その接触角変化を観察することにより界面エネルギーの大小を定性的に把握することとした。このラフな定性的評価が終わった後、先端を適当な有機分子で修飾したカンチレバーを備えた原子間力顕微鏡を用いて、その界面エネルギーを定量評価することを試みた。さらには、大きな界面エネルギーの物理化学的実体を知ることが目的に、シリコン基板上へのCu薄膜形成をモデル系として選択し、その薄膜成長過程を多重反射赤外分光法で追跡した。

## 4. 研究成果

初年度は、ガラス基板のAgによるコーティングを重点課題の1つとそえた。過去報において、Ag電析反応系では、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  浴（以後、A浴と呼ぶ）からの電析反応中には電析停止中に比べて界面自由エネルギーはほとんど変化しないのに対し、 $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$  浴（以後、B浴と呼ぶ）からの電析反応中にはそれは大きな変化を示すことが知られていた。そこで、これらの2種の電析浴を用いてガラス基板上にAgがコーティングされるかどうかを調べた。実験では、細長いガラス基板の両端を電極基板として使用するためにAuでコーティングした。これを電析浴に浸し、電極電位を制御してAgの電析反応を進行させた。その結果、B浴においてのみ、Ag結晶がガラス基板に沿う形で成長し、結果的にガラスがAgによりコーティングされることを見出した。A浴を用いた場合には、Au基板上にAgが堆積成長するのみで、ガラスコーティングは行われなかった。この違いが生じる原因として、両浴におけるAg結晶成長モードの違いが考えられたため、電析電流の経時変化を解析し両浴における成長モードを検討した。その結果、A浴ではAgが2次元成長するのに対し、B浴では3次元成長することが確認された。3次元成長した場合には、2次元成長時に比べ電析反応時における

表面拡散 Ag アドアトム密度が大きいことが推測される。この高エネルギーなアドアトム密度に応じて結晶成長時の表面自由エネルギーが大きく異なり、ガラス基板コーティングの成否が分けられることになったと思われる。

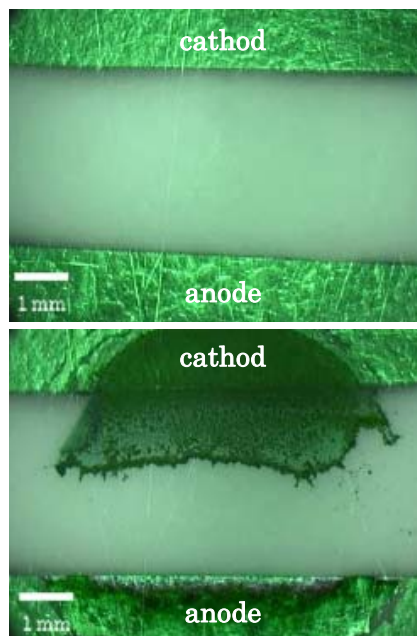


図1 ガラス基板の電気化学コーティング。  
(上) コーティング前、(下) コーティング後。

このように、初年度の研究を通して、絶縁ガラス基板の電析法による金属コーティングの可否が電析浴組成に強く依存することが明らかとなった。そこで、第二年度は、そのコーティング過程の分子機構の解明を目指して研究を展開した。一つのアプローチとしてAFMを用い、Auのカンチレバーを炭素鎖長の長いアルキル有機分子で修飾したものと非修飾のものとのAFM像の比較を試みた。これまでに絶縁ガラスコーティングが進む際には電析物表面が疎水性になっていることが分かっていたため、上記の2種のカンチレバーを用いればAFM像に差が得られ、定量的議論が可能になることを期待した。電析物をin-situで観測する際に有機修飾膜が破壊することが危惧されたので、測定前後でサンプル電圧Vを変化させて振幅シフト $\Delta I/A$ を測定し、その特性の有無から有機修飾膜の安定性を評価した。これにより安定測定条件を抽出することが出来たので、今後は実際にAFM観察に取り組んでいく。

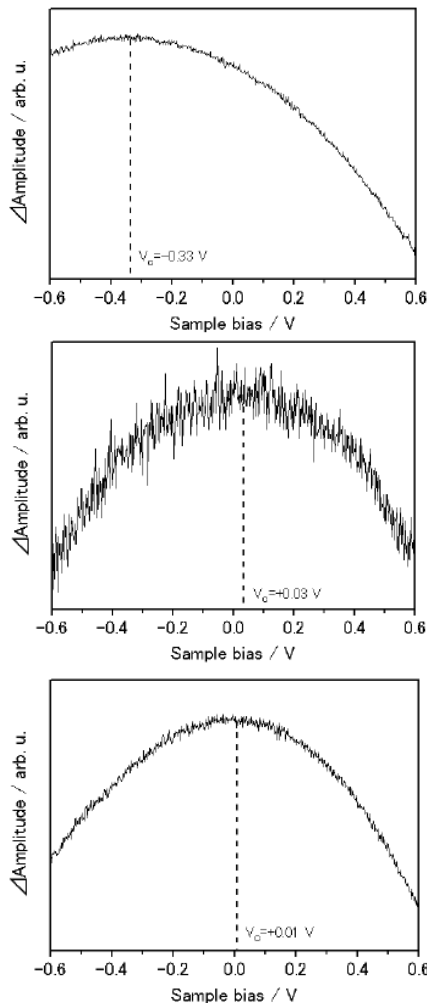


図2 振幅シフトーバイアス曲線。(上) Au コート、(中) SAM コートカンチレバー：AFM 観察前、(下) SAM コートカンチレバー：AFM 観察後。

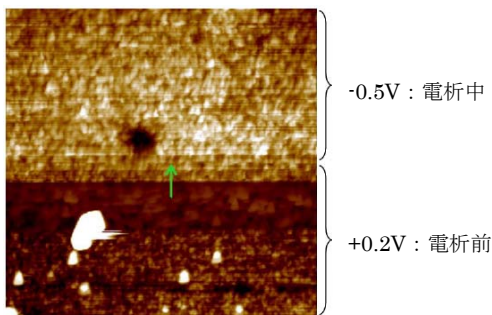


図3 SAM コートカンチレバーによるスズ電析過程の in-situ 観察イメージ。

また、もう一つのアプローチとして、電析中の基板表面の分子情報を赤外吸収により in-situ で得ることを試みた。この実験では、全反射 IR 法を用いるために IR 透過性のあるシリコンを基板として用いて実験を進めた。また電析物としては Cu を選択した。この

in-situ IR 測定により、系内から硫酸アニオンを完全に排除すると吸着水由来の IR 吸収モードが観測されたのに対し、微量の硫酸アニオンを加えるとその吸収が消失することが明らかになった。また、これによく対応して、系内の硫酸アニオンの有無に応じて銅薄膜の基板への付着性が大きく変化することを見出した。これらの成果の学術誌への投稿を現在準備中である。

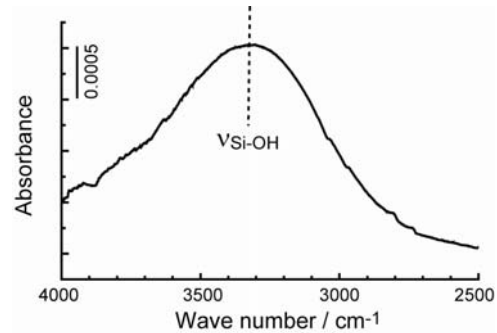


図4 Si 基板上への Cu 電析過程で得られた MIR-FTIR スペクトル。ここでは硫酸アニオンが系内にない場合を参照データとして、硫酸アニオンが系内にある場合の差スペクトルを示している。

## 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1件)

1. Daisuke Ihara, Tomoyuki Nagai, Ryo Yamada, Shuji Nakanishi,\*\* Interfacial energy gradient at a front of an electrochemical wave appearing in CuSn-alloy oscillatory electrodeposition, *Electrochimica Acta*, 55 (2009) 358-362.

[学会発表] (計3件)

1. Shuji Nakanishi, Electrochemical interfacial energy during metal electrodeposition, Annual Meeting of International Electrochemical Society (Beijing) (INVITED).

2. Shuji Nakanishi, Temporal and spatial self-organization in electrodeposition, 216<sup>th</sup> ECS meeting (The Electrochemical Society) (Vienna) (INVITED).

3. Shuji Nakanishi, Self-organized formation of layered micro- and nano-structures by oscillatory electrodeposition, 216<sup>th</sup> ECS meeting (The Electrochemical Society) (Vienna) (INVITED).

〔図書〕(計1件)

1. 中西周次、振動反応による鉄族系合金多層薄膜の自己組織化形成、表面技術、62(2011)80-84.

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中西 周次 (NAKANISHI SHUJI)

東京大学・先端科学技術研究センター・特任准教授

研究者番号: 40333447

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし