

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：12604  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2013～2015  
 課題番号：25820373  
 研究課題名(和文) Electrodeposition of copper on silicon studied with in-situ X-ray scattering  
  
 研究課題名(英文) Electrodeposition of copper on silicon studied with in-situ X-ray scattering  
  
 研究代表者  
 Voegeli Wolfgang (Voegeli, Wolfgang)  
  
 東京学芸大学・教育学部・助教  
  
 研究者番号：90624924  
  
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、薄膜の電気化学成長等における構造変化を時分割X線反射率法でその場観察できる手法を確立し、シリコン上の薄膜成長等に応用した。実験に、秒程度で反射率曲線全体の測定できる波長角度同時分散型のX線反射率法を用いた。

シリコン上の銅薄膜の電析、シリコンの陽極酸化による酸化シリコン薄膜の成長、イオン液体電解液と電極の界面(電気二重層)の構造形成、を研究対象とした。シリコンの陽極酸化に関して、成長中の構造緩和が構造形成の理解において重要であると分かった。また、イオン液体の電気二重層が電位変化に応答するときに、電流を伴わないゆっくりとした構造緩和が起こることを証明した。

研究成果の概要(英文)：Time-resolved in-situ X-ray reflectivity was used to investigate structural changes during the electrochemical growth of thin films and related phenomena. For the experiments, the simultaneous multiple-angle dispersive X-ray scattering method was used, which can measure the whole reflectivity curve at once with a time resolution of seconds.

In particular, the electrodeposition of copper thin films onto silicon, the anodic oxidation of silicon to grow thin silicon dioxide films, and the structure of the electric double layer of an ionic liquid were investigated. For the oxidation of silicon, it was found that relaxations of the film during growth are important for its final structure. The investigation of the electric double layer formation showed that slow relaxations not associated with current flow occur.

研究分野：表面界面科学

キーワード：X線反射率 シリコン 薄膜成長

### 1. 研究開始当初の背景

電解液中で金属や半導体の基板と対極の間に電圧をかけることで、電解液に含めた素材の膜を基板に付着させたり、基板を酸化させたりすることができる。このような電気化学成長は安価でありながら、質の高い膜の作製が可能であるため、金属の電気メッキから磁気多層膜デバイス・センサー・太陽光電池等の電子デバイス製造まで、広く利用されている。電子デバイス製造に極めて重要なシリコン基板上の金属膜の成長もその例の一つである。しかし、先端的な応用には構造や質等という薄膜の特性の精密な制御が不可欠であり、成長プロセスの最適化が課題である。

膜形成の初期過程にできる基板と膜の間の界面が、出来上がった膜の電気特性や機械的性質に大きく寄与するため、この界面の構造の解明が必要である。成長過程を解明するため、成長中に膜の構造をその場で観察し、成長条件の影響を調べることは有効である。金属基板上の電気化学成長の場合、X線散乱や走査型プローブ顕微鏡という実験手法による観察で、電解液中の試料の表面構造等が明らかになりつつある。しかしながら、こういった手法は測定時間が長く、ほとんどの研究は静止状態や遅い構造変化の観察にとどまっている。数分で終了する初期成長過程に薄膜の構造変化を追跡することは従来の手法では困難である。

これに対して、高エネルギー加速器研究機構等で薄膜や表面によるX線散乱強度分布を広範囲で迅速に同時測定できる新たな手法が開発された[1, 2]。シンクロトロン放射光から波長分散した集束X線ビームを作り出し、試料表面からの散乱X線分布を二次元検出器で測定することで、秒程度の時間分解能で薄膜構造の観察に成功している。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、薄膜の電気化学成長等をX線反射率法でその場観察できる手法を確立し、成長過程の解明に応用することであった。特に、電子デバイス製造に必要であるシリコン基板上の銅の薄膜及び酸化シリコン層の成長に注目した。

研究開始時は、電子デバイスの集積回路の配線として使用されている銅の薄膜成長を研究対象とした。その後、シリコンの陽極酸化による酸化シリコン薄膜の成長やイオン液体電解液と電極の界面の研究にも応用できると分かり、研究対象をそれらの系に広げた。

### 3. 研究の方法

成長中の薄膜構造をその場鏡面X線反射率で観察した。薄膜の構造を調べられる測定法はいくつかあるが、薄膜の厚さや荒さについての情報を得られるX線反射率法は液体環境中でも精密な測定が可能で、電気化学成長のその場観察に適している。従来のX線

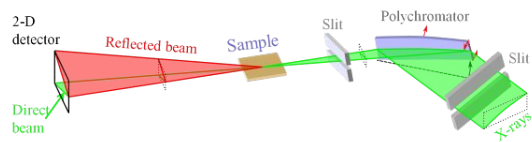


図1 波長角度同時分散型X線散乱反射率法の模式図。

反射率法では、モノクロメーター結晶で単色化したX線ビームを用いる。試料や検出器を逐次動かしながら、散乱X線の強度分布を一点ずつ測定するため、十分なデータセットを取得するのに長時間を要する。試料や測定法によるが、最も早い測定でも数分の測定時間、多くの場合、数時間の測定時間が必要である。

最近に開発された波長角度同時分散型X線反射率法によって、成長過程を秒程度の時間分解能で時分割測定できるようになった[1, 2]。X線反射率測定と逆空間マッピングの両測定が可能で、幅広い情報を得ることができる。新しい測定法の図1に示す実験配置を用いることで、高効率化を達成している。シンクロトロン放射光の白色X線を、モノクロメーター結晶の代わりに設置した湾曲結晶ポリクロメーターに入射して、波長分散した集束X線ビームを作りだし、その焦点においた試料からの散乱強度分布を二次元検出器で検出する。これによって、反射率曲線全体や回折曲線全体を同時に測定することができ、1秒程度の時間分解能の測定が可能になった。

この新しいX線散乱法を用いて、図2のような実験配置で様々な成長条件の電気化学成長等を観察した。実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設PF-ARで行った。

また、放射光実験では実験時間が限られており、効率的な実験が不可欠である。X線実験に適した電気化学セルによる実験の効率化のため、そのセルを設計と製作し、さらに試料温度を調整できる試料セルも設計と製作した。

### 4. 研究成果

#### 4.1. 電気化学セルの設計

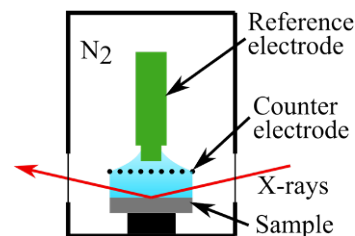


図2 X線反射率を用いた電気化学成長のその場観察。

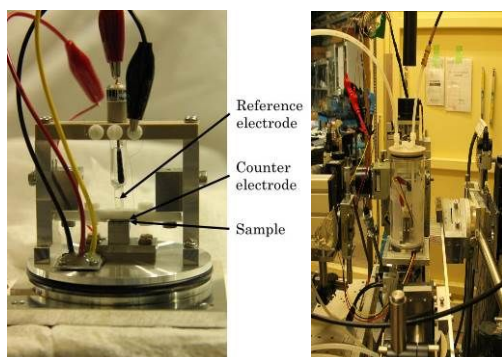


図3 設計と作製したその場時分割X線反射率測定用電気化学セルの写真とX線反射率測定の様子。

その場時分割X線反射率測定に用いる電気化学セルは、試料全体で成長速度が同じく、電解液の量が十分、電位を正確に測れる、試料の大きさが十分で電解液によるX線の散乱と吸収を解析過程で補正できる等、様々な条件を満たさないといけないので、新しいセルの設計及び製作を行った。完成したセルの写真を図3に示す。テスト測定で、このセルで正確で安定した電気化学測定とX線反射率測定が可能であると確認した。さらに、試料の温度を熱電素子及びセラミックヒータで変化できるセルも設計と製作した(図4)。

#### 4.2. 銅薄膜成長中のX線反射率測定

作製した電気化学セルを用いて、電気化学的な銅薄膜成長を行いながらX線反射率の変化を測定した。最初の実験で、X線が当たったところの反射率が当たっていないところと異なり、目視で確認できるX線が当たった跡が現れるなど、成長はX線照射に非常に影響されやすいことが分かった。これは基板のシリコン及び電解液がX線によって励起されるせいと思われる。その後の実験で、X線の影響を減らすようX線強度をできるだけ弱くした。

図5に銅薄膜成長中に測定したX線の反



図4 設計と作製した温度可変のその場時分割X線反射率測定用電気化学セルの写真。

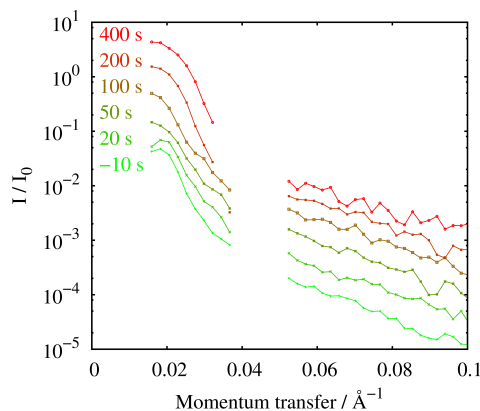


図5 銅薄膜成長中に測定した入射強度で規格化したX線の反射強度の変化。

射強度の変化を示す。成長開始時に高い電圧をかけて結晶核を形成させてから、より小さい電圧で銅を成長させた。時間分解能が5秒の測定は可能であった。成長開始後、低い移行運動量の強度が一旦下がり、その後再び上昇した。高い移行運動量の強度は成長時間とともに下がった。これは銅の粗い薄膜が成長したことを表す。

以上の実験から、X線反射率のその場測定が有効な手法であると分かり、その他の電気化学に関する系でも応用した。

#### 4.3. 酸化シリコン薄膜の成長

硫酸を含めた電解液でシリコンを陽極酸化し、酸化シリコン薄膜を成長させた。成長中に測定したX線反射率曲線で酸化開始数10秒後から干渉縞が現れ、酸化シリコン薄膜の成長を確認できた(図6)。干渉縞の間隔が次第に小さくなっていることから、膜厚が厚くなったと分かる。反射率曲線の解析から酸化シリコン薄膜の厚さ、密度、表面粗さなどを得られる(図7)。これらの変化から成長中の緩和が大事と分かる。

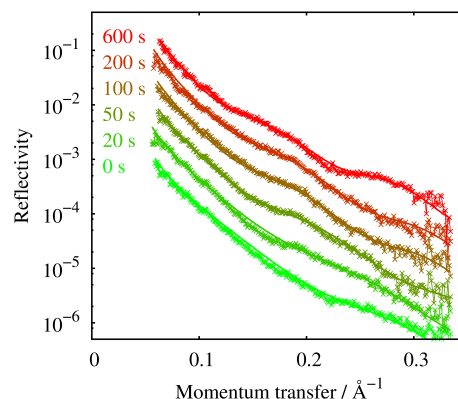


図6 シリコンの陽極酸化中に測定したX線反射率曲線の変化。

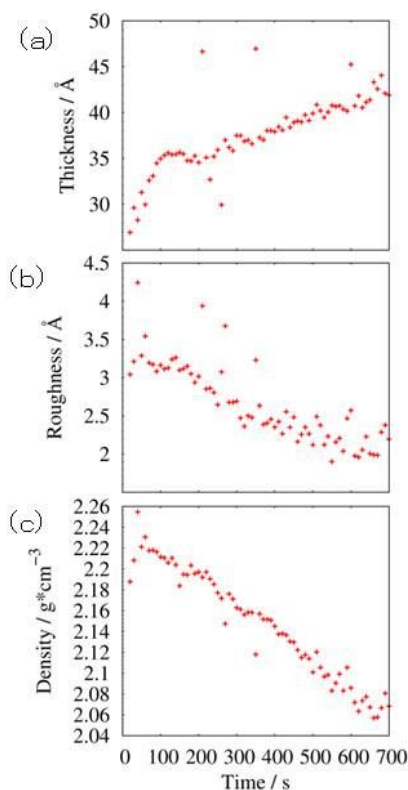


図7 陽極酸化中の酸化シリコン薄膜の (a) 厚さ、(b) 表面粗さ (c) 密度の変化。

#### 4.4. 電気二重層の形成過程

電圧が与えられた電極と電解液の界面で電気二重層と呼ばれる正負の電荷が並んだ層が形成される。電解液がイオン液体の場合、電気二重層が層状構造になっていることが知られている[3]。時分割X線反射率を用いて、この層状構造が形成される過程を観測した。図8は、繰り返し電位を変えて測ったX線反射率の変化を示す。X線反射率の変化は赤い線で示した電流の変化と比べて遅いことが分かる。この結果は、電位変化に応じてイオンが移動した後、安定的な構造が形成されるまで時間がかかり、構造緩和が重要であることを示している。

#### 4.5. 結論と展望

時分割X線反射率測定は電気化学において重要な過程で起こる構造変化の観測に有効であると証明し、電気化学的手法による薄膜成長などに応用した。その結果、成長中の構造緩和が構造形成の理解において重要であると分かった。

今後も、時分割X線反射率測定が電気化学で起こる現象の解明に役立つと期待できる。

#### <引用文献>

[1] Tadashi Matsushita, Etsuo Arakawa, Wolfgang Voegeli, and Yohko F. Yano, "A Simultaneous Multiple Angle- Wavelength

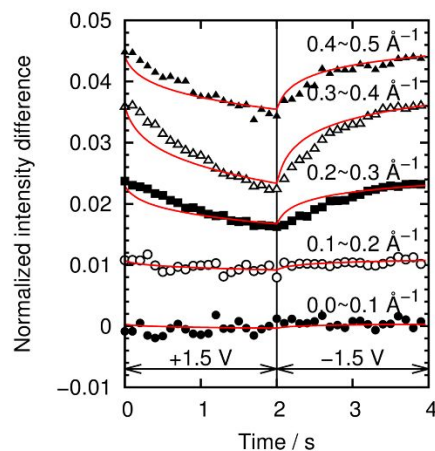


図8 電極に与えた電位を変えたときのX線反射率の変化。赤い線は電流の変化を表す。

Dispersive X-Ray Reflectometer Using a Bent-Twisted Polychromator Crystal", J. Synchrotron Rad. 20, 80-88 (2013).

[2] Wolfgang Voegeli, Tadashi Matsushita, Etsuo Arakawa, Tetsuroh Shirasawa, Toshio Takahashi and Yohko F. Yano, "A method for measuring the specular X-ray reflectivity with millisecond time resolution", J. Phys.: Conf. Ser. 425, 092003 (2013).

[3] Ryosuke Yamamoto, Hazuki Morisaki, Osami Sakata, Hidekazu Shimotani, Hongtao Yuan, Yoshihiro Iwasa, Tsuyoshi Kimura and Yusuke Wakabayashi, "External electric field dependence of the structure of the electric double layer at an ionic liquid/Au interface", Appl. Phys. Lett. 101, 053122 (2012).

#### 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)

Wolfgang Voegeli, Etsuo Arakawa, Tadashi Matsushita, Osami Sakata, Yusuke Wakabayashi, Dynamical Response of the Electric Double Layer Structure of the DEME-TFSI Ionic Liquid to Potential Changes Observed by Time-Resolved X-ray Reflectivity, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 査読有、Vol. 230, No. 4, 2016, pp. 577-585

〔学会発表〕(計 9件)

W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, R. Iwami, T. Shirasawa and T. Matsushita, Anodic Oxidation of Silicon Observed In-Situ by Specular X-ray Reflectivity, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials

and Devices '15, Matsue, Japan, 2016 年  
10月25~30日

Wolfgang Voegeli, Etsuo Arakawa,  
Tetsuroh Shirasawa, Toshio Takahashi,  
Yohko F. Yano, Tadashi Matsushita,  
Observation of irreversible structural  
changes of surfaces and thin films with  
time-resolved X-ray reflectivity and  
diffraction, 588. WE-Heraeus Seminar:  
Element Specific Structure Determination  
in Materials on Nanometer and  
Sub-Nanometer Scales using modern X-Ray  
and Neutron Techniques

Bad Honnef, Germany, 2015年4月26~30日

Voegeli Wolfgang, 白澤徹郎、荒川悦雄、  
亀沢知夏、岩見隆太郎、松下正, A method for  
quick measurement of the surface X-ray  
diffraction profile, 日本物理学会第70回  
年次大会, 東京, 日本, 2015年3月24日

W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa,  
R. Iwami, T. Shirasawa, T. Matsushita,  
Observation of oxide growth during anodic  
oxidation of silicon by time-resolved  
X-ray reflectivity, 日本放射光学会年会,  
日本・草津市, 2015年1月11日

W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa,  
R. Iwami, T. Shirasawa, T. Matsushita,  
In-situ X-ray reflectivity observation of  
oxide growth during anodic oxidation of Si,  
The 7th International Symposium on Surface  
Science, 日本・松江市, 2014年11月3日

Voegeli Wolfgang, 荒川悦雄、亀沢知夏、  
岩見隆太郎、白澤徹郎、松下正, その場 X 線  
反射率測定による薄膜成長の観察, 2014年電  
気化学秋季大会, 日本・札幌市, 2014年9月  
27日

Voegeli Wolfgang, 荒川悦雄、亀沢知夏、  
岩見隆太郎、白澤徹郎、松下正, X 線反射率  
による電気化学的薄膜成長のその場観察,  
日本物理学会2014年秋季大会, 日本・春  
日井市, 2014年9月7日

W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa,  
R. Iwami, T. Shirasawa, T. Matsushita,  
Electrochemical thin-film growth  
investigated by time-resolved X-ray  
reflectivity, The 13th Surface X-ray and  
Neutron Scattering conference, ドイツ・  
ハンブルク, 2014年7月8日

松下 正, 荒川悦雄, Wolfgang Voegeli,  
岩見 隆太郎, 亀沢 知夏, 矢野 陽子, 西  
直哉, 池田 陽一, X線反射率曲線の時分割  
測定法の開発と応用, 物構研サイエンスフ  
ェスタ2013, 日本・つくば, 2013年3月  
18日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

Voegeli Wolfgang  
(Voegeli Wolfgang)  
東京学芸大学・教育学部・助教  
研究者番号: 90624924