

学 位 論 文 題 名

Study on the Electrochemical Deposition of Metal
by Optical Probe Techniques

(光学的プローブを用いた金属電析に関する研究)

学位論文内容の要旨

これまでの多くの研究から、電気化学反応の反応性は電極表面構造に大きく支配されることがわかってきた。したがって、電極表面構造を *in situ* で詳細に調べることが電気化学を本質的に理解する上で不可欠である。

近年、STM、ATM などの走査型プローブ顕微鏡が開発され、表面構造を実像として捉えることが可能になり、電気化学にも多く応用されてきた。しかしながら、走査型プローブ顕微鏡では、その原理から最表面しか観察できないこと、またその空間・時間分解能が低いことから、表面吸着物と下地との関係、より詳細な原子レベルでの構造解析また速い時間での表面モロロジーの変化を知ることはできない。一方、光をプローブとした構造解析の歴史は古く、実像観察はできないものの、これまでに様々な手法が開発・利用されてきた。光はその振動数(波長、光子エネルギー)や偏光状態を変えることで物質中のきわめて多様な光学過程の中から特定のものだけを選び出して調べることができる。特に、X線領域では原子レベルで結晶内の長周期構造や局所構造に関する情報が得られる。また、可視光を利用して散乱光強度変化や反射率変化から表面のモロロジーや膜厚に関する情報が実時間で得られる。電気化学においては、電極上には常に水が存在しているが、赤外線の一部の領域をのぞいて光は水を透過することができるので、光をプローブとする構造解析は、*in situ* での電極表面の構造解析において有力な手法といえる。

金属電析反応は、現在様々な形で工業的に利用されており、特に金属/半導体接合形成や金属上への異種金属薄膜形成は現在の電子工業において欠かせない基礎的な技術の 1 つである。また、学術的にも多くの研究者の興味の対象でもある。そこで本研究では p-GaAs(001)上への Cu の電析反応について、反射率/散乱強度測定および原子間力顕微鏡(AFM)を用いて電析過程における電極表面のモロロジー変化から電析過程の詳細を、また X線吸収微細構造を用いて形成した Cu クラスターの構造の原子レベルでの詳細を明らかにした。さらに、Au(111)上に電気化学的に形成した Pd 超薄膜の構造の原子レベルでの詳細を Au(111)表面との構造的関係を含めて表面 X線散乱法を用いて明らかにした。

本論文は 5 章から構成されている。

第 1 章では、光をプローブとする電極表面構造解析についての概略と、本研究で用いた手法(反射率/散乱強度測定、X線吸収微細構造、表面 X線散乱)の紹介および、それぞれの手法を用いた電極表面構造解析に関する研究例を紹介した。さらに本研究の目的を記した。

第 2 章では、p-GaAs(001)上への Cu 電析過程および、電極表面の硫黄処理の電析過程に対する影響を *in situ* 反射率/散乱光強度/AFM 測定により電極表面のモロ

ジー変化を評価することで検討した。Cu²⁺を含む H₂SO₄ 溶液中で、+0.1 V (vs. Ag/AgCl)から電極電位を負側に掃引していくと、Cu の電析反応が始まりカソード電流が流れる。このとき流れた電気量と、反射率/散乱光強度変化の関係から、電極電位を負側に掃引していくと、最初に表面酸化物の還元反応が起こり、ついで、電析反応が始まることがわかった。また、電析反応の進行に伴い散乱強度が増大するとともに反射率が減少することから、Cu は 3 次元クラスター成長することを示唆する結果が得られた。さらに電析反応が進行すると、Cu クラスター同士の拡散層が重なり合うことで、Cu²⁺イオンの拡散が電極表面垂直方向のみとなり、クラスターの成長が 1 次元(表面垂直)方向に限定して進行することを初めて明らかにした。また、p-GaAs(001)表面を硫黄処理し、表面欠陥を減少させた電極を用いて同様の実験を行った場合、電気化学測定の結果から、Cu の電析量が表面処理をしない場合と比較して約 1/2 に減少したこと、また AFM 観察の結果から電析に対する過電圧を-250 mV とした場合、形成される Cu クラスター数が表面処理をしない場合と比較して減少していたことから、Cu クラスターは表面欠陥サイトで形成されやすいことを明らかにした。

第 3 章では、p-GaAs(001)上に形成された Cu クラスターの原子レベルでの構造を、シンクロトロン放射光を利用した X 線吸収微細構造(XAFS)を用いて検討した。種々の電析量において、Cu K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)、X 線吸収端近傍測定(XANES)を行い解析した結果、被覆率が 0.05 モノレイヤー(ML)のとき、Cu-Cu の原子間距離と配位数はそれぞれ 2.08 Å、2.5 であった。また、さらに Cu-O 結合が存在が確認された。さらに、XANES スペクトルから、電析した Cu 原子の原子価は 0、つまり、電析した Cu は金属であることもわかった。これらの結果から、電析初期において、析出した Cu はナノクラスター(ダイマー、トリマーなど)を形成していること、また Cu 原子に水や硫酸イオンが配位していることを明らかにした。被覆率が 0.25 ML のときは、0.05 ML で観測された Cu ナノクラスターの他に、Cu-Cu 原子間距離が 2.56 Åである Cu クラスターの存在が確認された。原子間距離 2.56 Åはバルク(fcc)構造における Cu-Cu 原子間距離に対応していることから、0.25 ML では、すでにバルク構造を持つ Cu クラスターが形成されており、かつ、これらは Cu ナノクラスターと共存していることを明らかにした。被覆率が 1 ML 以上の場合、Cu-Cu 原子間距離がバルク構造の原子間距離とよく一致したもののみが確認されたが、配位数については、被覆率の増加に伴い増加し、6 ML でバルク構造に対応する配位数 12 となった。これらの結果に基づき、被覆率 0.25 ML で形成されたバルク構造を持つ Cu クラスターの成長の様子を明らかにした。

第 4 章では、Au(111)上に電気化学的に形成された Pd 超薄膜の構造を、シンクロトロン放射光を利用した表面 X 線散乱法(SXS)を用いて検討した。Au(111)上に Pd を 1 ML 電析させ、クリスタルトレーンレーションロッド (CTR)測定し構造解析した結果、Pd-Au 原子層間距離は 2.27 Åと求まった。この値は Au(111)上の 3 点ホローサイトに吸着したときに予想される原子層間距離とよく一致していた。さらに、Pd 原子は Au(111)上の fcc サイトに存在していることもわかった。以上のことから、第 1 層目の Pd は Au(111)上でエピタキシャル成長し、(1×1)構造をとることを初めて明らかにした。

第 5 章では、以上の結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 市 川 勝
副 査 教 授 稲 辺 保
副 査 教 授 大 塚 俊 明 (工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Study on the Electrochemical Deposition of Metal by Optical Probe Techniques

(光学的プローブを用いた金属電析に関する研究)

電気化学反応は固液界面における物質輸送と電荷移動とを含む不均一反応であり、基礎的に興味深いのみならず、電析、腐食・防食、電池、センサー、エッチングなど様々な工業的プロセスの素過程としても重要である。特に、電析反応は電子工業において非常に重要なプロセスであり、現在ナノスケールでの電析反応の制御といった微細なレベルでの反応制御に注目が注がれている。これまでの多くの研究から、電気化学反応の反応性は電極表面構造に大きく支配されることがわかってきた。したがって、電極表面構造を *in situ* で詳細に調べることが電気化学を本質的に理解する上で不可欠である。近年、STM、ATM などの走査型プローブ顕微鏡が開発され、表面構造を実像として捉えることが可能になり、電気化学にも多く応用されてきた。しかしながら、走査型プローブ顕微鏡では、その原理から最表面しか観察できないこと、またその空間・時間分解能が低いことから、表面吸着物と下地との関係、より詳細な原子レベルでの構造解析また速い時間での表面モホロジーの変化を知ることはできない。申請者は光が溶液相を透過し、その振動数(波長、光子エネルギー)や偏光状態を変えることで物質中のきわめて多様な光学過程の中から特定のものだけを選び出して高い空間・時間分解能で追跡可能であることから、光をプローブとして金属電析を理解することを目的に本研究を行っている。

具体的には、まず p-GaAs(001)上への銅の電析過程を反射率/散乱光/AFM 測定によりマクロな観点から検討した。その結果、p-GaAs(001)上では銅はクラスターを形成し、それらが電析とともに三次元成長すること、および、電析の進行に伴い成長モードが三次元成長から一次元成長(表面垂直方向)へと変化することを見いだした。また電極表面を硫黄処理し、表面欠陥サイトを減

少させた p-GaAs(001)表面に電析を行い同様の測定をし検討を行った結果、銅は電極表面の欠陥サイトに優先的に形成されることを明らかにした。

次いで、p-GaAs(001)上への銅の電析過程において形成された、銅クラスターの原子レベルでの構造をシンクロトン放射光を利用したX線吸収分光法を用いて検討することを試みた。種々の電析量での広域X線吸収微細構造測定およびX線吸収端近傍構造測定より、電析初期過程では電析した銅がナノクラスターを形成し、さらに銅原子には水や硫酸イオンの酸素原子が配位していることを明らかにした。また電析量が0.25 ML程度になるとバルク成長が始まることを示す結晶核が形成され、以降、銅クラスターが成長する事を明らかにした。

さらに、Au(111)上に電気化学的に形成したPd超薄膜の構造をシンクロトン放射光を利用した表面X線散乱法を用いて三次元的に決定し、第1層目のPd原子が下地Au(111)表面の3点ホローサイトのうちfccサイトに吸着しており、PdがAu(111)上でエピタキシャル成長することを見いだした。

本研究は金属電析過程での電極表面構造および電析物の構造を光をプローブとした種々の手法を用い様々な観点から検討したものであり、光を用いた構造解析法が電極表面の構造解析に非常に有用な手法であること、さらに、それらのいくつかを組み合わせることで電析反応を様々な観点からより詳細に明らかにできることを示したものとして大きな価値を有する。関連原著論文は6編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または掲載予定である。

以上、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。