

溶液中における金属電極の表面拡散



研究ノート

平井 信 充*

Enhanced diffusion of surface atoms of metal in solution under potential control

Key Words : Surface diffusion, Atomic force microscopy,
Metal-electrolyte interfaces, Gold, Solid-liquid interfaces

1. はじめに

1981年, Binnigらによる走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope, 以下STM)と, それに続く1986年の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, 以下AFM)の開発から, 表面に関するオノオーダーレベルでの研究は飛躍的な進展を遂げた. STMは先が鋭く尖った金属製の探針を導電性の試料表面に近接させ, 流れるトンネル電流が基板との距離に極めて敏感であることを利用して表面の凹凸を画像化する装置である. それに対してAFMは探針を試料表面に近づけた際に働く力を検出して試料表面の凹凸を画像化する装置である. これらの顕微鏡は上記のように原理は若干異なるものの, いずれも①実空間での情報が得られ, ②優れた3次元分解能を有し, しかも③超高真空中のみならず大気中もしくは溶液中でも動作可能であり, それ以前の表面分析装置とは一線を画す. これらの顕微鏡のように表面に先の尖った「プローブ」を近接させることにより表面を観察する顕微鏡を総称して走査型プロー

ブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope, 以下SPM)と呼ぶ.

上記の「動作環境を選ばない」という特徴③を生かして, 溶液中でSPMを使用する試みは開発当初から行われてきている. 筆者の研究グループにおいても1990年にAFMを導入, 大気中及び溶液中における表面観察を行ってきており, 溶液中における金属電極上の様々なプロセス, 即ち金属電析過程¹⁾およびアニオン吸着過程²⁾, 基板と電析原子との合金化過程³⁾, 酸化初期過程, 電極の表面拡散過程^{4,5)}についての研究を行ってきた. 本稿においては電気化学AFMの特徴を述べた後, 「溶液中における金属電極の表面拡散」について筆者が見出してきた知見について述べ, 最後に今後の展望について言及する.

2. 電気化学AFM(EC-AFM)の特徴

SPMのもつ測定雰囲気を選ばないという特徴は溶液中における材料表面を観察する有力な手段となる. 材料が金属もしくは半導体電極である場合, 電位制御下における電極表面のその場観察による電気化学反応の「直視」は, その反応を理解する上で大変興味深い. 電位制御下での溶液中AFMは電気化学AFM(以下EC-AFM)と呼ばれる. EC-AFMは, 大気中AFMで問題となるカンチレバーのポテンシャル曲線のヒステリシスが十分小さく, また, EC-STMのように探針からのもれ電流により反応場が乱されるのを考慮する必要が無いなど, 溶液中ナ

*Nobumitsu HIRAI
1969年8月7日生
1994年京都大学大学院工学研究科
電子工学専攻修了
現在, 大阪大学大学院工学研究科,
マテリアル応用工学専攻, 助手,
工学修士, 界面制御工学
TEL 06-879-7467
FAX 06-879-7467
E-Mail nhirai@mat.eng.
osaka-u.ac.jp



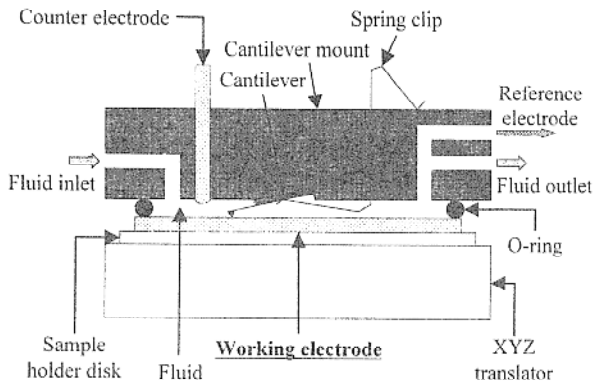


図1 EC-AFM電気化学セルの概略図

ノスケールその場観察に極めて適した装置である。図1にEC-AFMに用いられる一般的な電気化学セルの概略図を示す。このセルにポテンショスタットを組み合わせることで、電位制御下における溶液中電極表面のその場観察が可能となる。

3. 溶液中における金属電極の表面拡散^{4, 5)}

溶液中における表面拡散は電極最表面原子の活性度に対応しており、酸化や合金化と密接に関係していると考えられる。電析においては核生成速度、電析速度など析出原子の供給速度と表面拡散による水平方向の運動とのバランスがその機構を制御する一番のパラメータである。表面平坦に優れた材料を得るには、表面拡散を適度に加速することが必要である。このように表面拡散は様々な表面プロセスのキーである。表面拡散を制御する因子としてはまず基板温度が挙げられる。基板を加熱することにより表面拡散は加速されるが、この場合、基板内部の原子の拡散速度まで増加することとなる。また、材料やプロセスによっては、制御可能な温度に制限が生じる。

筆者の研究グループは溶液中において、電極電位を変化させると表面拡散係数が増加することを見出した。今回は溶液が50 mM 硫酸水溶液、電極が単結晶金(Au(100))である場合の例について述べるが、他の溶液であっても他の金属であっても多結晶であっても同様な原理が働くと考えている。

AFM観察下における表面拡散係数は以下の

ようにして測定できる。AFMのカンチレバーの触圧を強くした状態で、原子スケールで平坦なテラス上の微小領域(約数 nm 四方)を数分程度繰り返し掃引すると、表面に小さなくぼみができる。その後、電位を表面拡散測定を行う電位に設定すると同時に走査領域を広げて、上記のくぼみの埋め戻される過程を観察する。表面拡散係数の詳細な算出方法は割愛するが、くぼみが完全に生め戻されるまでの時間が短いほど表面拡散が速いことになる。

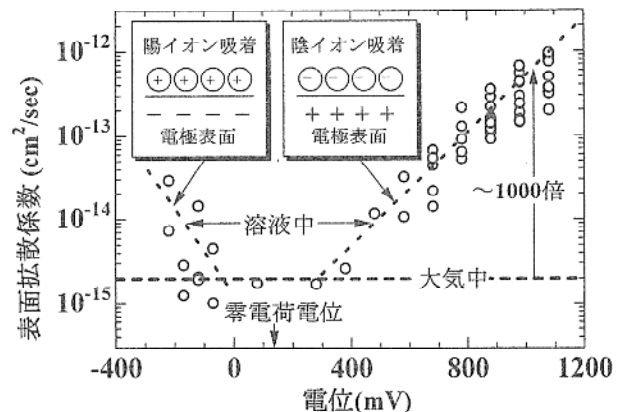


図2 単結晶金の溶液中における表面拡散係数

単結晶金の表面拡散係数の基板電位による変化の様子を図2に示す。大気中のデータはFCC金属についてGjosteinらによって得られた高温における表面拡散係数の経験式を室温まで外挿した値であり、溶液中における表面拡散係数の最小値とほぼ等しいことがわかる。表面拡散係数が最小値をとる電位は金/溶液界面に過剰電荷が存在しない零電荷電位(Point of Zero Charge, E_{PZC})に一致している。この図は大気中での表面拡散係数と比較して、電位を変化させると最大1000倍程度表面拡散係数が増加することを示している。この増加は大気中におかれた基板を約100℃加熱したときと同じである。但し基板を加熱した場合は基板内部にある原子の拡散も同じく加速されてしまうのに対し、電位による拡散加速効果は表面のみに限定され、基板内部の原子は全くかき乱されないのが大きな特徴である。電位を E_{PZC} から正または負に変化させると最表面原子の表面拡散が加速される理由については必ずしも明確ではな

いが、現在のところ次のように考えている。 E_{pzc} より正に分極すると溶液中の陰イオン、負に分極すると陽イオンの吸着により界面過剰電荷が貯えられ、この界面過剰電荷の存在により電極表面において最表面原子と下層原子との結合力の低下がおり、結果、表面拡散が加速されると考えている。

4. 今後の展望

電極表面状態の制御は古くからめっきや電池などデバイス製造のキーとなる技術である。しかしながら今から約10年前までは電極表面を直接観察する手段が無かった為に、反応に伴う電荷量の測定のような間接的観察、もしくは大気もしくは真空中に取り出す「その後」観察などを組み合わせて、電極表面における反応を理解してきた。SPMによる電極表面反応の直接観察は、今までの「理解」の再確認にとどまらず、新たな発見をも生み出す可能性を秘めている。

今回述べた電極の表面拡散の電位制御による加速効果は筆者の研究グループによって初めて見出された。この現象は単結晶金のみならず金属の種類や溶液の種類に関わらず普遍的に起こるものと考えている。今後は更に基板材料、面方位や溶液種(陰イオン種)を変えて表面拡散を測定することにより、表面拡散における界面過剰電荷の影響を明確にしようと考えている。

溶液中プロセス特有の興味ある知見に「2種の元素の新たな同時電析法」¹⁾がある。通常AとBという元素の同時電析を行う場合にはA、Bそれぞれの電析電位以上の電析電位に保持し、濃度などを最適化してそれぞれの電析速度を等しくするという手法が取られる⁶⁾。しかしこの場合、AB化合物のみならずA単独あるいはB単独の部分が析出する。そのため、純度のよいAB化合物を得るためには電析後に真空中でアニールを行う等の手法を取る必要があり、基板

や配線材料、プロセス等に制限が出る事となる。

筆者の研究グループはA(実際はCd)及びB(実際はTe)からなる金属のイオンを含む溶液をBの電析電位以上、Aの電析電位以下の電位に保持したところ、基板上にAB化合物が形成されることを見出した。これはAB間の結合力が極めて強いため、析出したB原子に引っ張られて、析出しないはずのA原子が析出するためと考えている。また、A、B濃度を最適化することによりA、及びB単独部分の析出が見られない事も見出した。今後はこの同時電析過程についてEC-AFMやEC-STMを用いたその場観察を行い、更なるメカニズムの解明を行いたいと考えている。

このようにイオン溶液と接する金属表面には反応場・ものづくりの場として興味深い様々な特徴がある。本稿がこの方面に関する理解の一助となれば、望外の喜びである。

最後になりましたが、本稿を執筆する機会を与えて頂きました大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻原茂太教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 田川智史, 平井信充, 原茂太; 日本金属学会春期大会講演概要(1998)380.
- 2) 平井信充, 高田健太郎, 佐野秀樹, 原茂太; 日本金属学会春期大会講演概要(1998)379.
- 3) R. Vidu, N. Hirai and S. Hara, Proc. Romanian 2nd Inter. Conf. on Mater. and Manuf. Tech., (1998)
- 4) N. Ikemiya, M. Nishide and S. Hara, Surf. Sci., 340 (1995) L965.
- 5) N. Hirai, H. Tanaka and S. Hara, Appl. Surf. Sci., 130-132 (1998) 506.
- 6) 電気鍍金研究会, めっき教本, 日刊工業新聞社(1986)16.

