

溶液中で原子を一層ずつ積み上げて薄膜を作る

—電気化学原子層エピタキシー (ECALE) 法
による新材料の創製—



原 茂 太*

Growth of Thin Films by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy

Key words : Atomic Layer Epitaxy, Atomic Force Microscopy, Electrochemistry

1. は じ め に

原子一つ一つをあやつり、自然界には存在しない原子配列や物性を持つ人工的な新材料を作り出す事は、材料分野の研究者だけでなく人類の持つ魅惑的な夢の一つであろう。近年、多くの材料研究者はこの夢の実現にむけて、超高真空下で気相より原子を供給しながら基板上に膜成長をさせる、いわゆるエピタキシャル成長を利用して Si, Ge, GaAs, AlAs などの半導体薄膜や自然界では実現の困難な人工超格子構造を持つ新材料の創製に向けて活発に研究を進めている。

2. 走査型プローブ顕微鏡

材料の表面・界面を制御して新機能を持つ材料を創製する場合に出会う大きな困難の一つは、材料の表面・界面の原子レベルでの構造を認知する手段にある。1981年、IBM のチューリッヒ研究所の Binig, Rohrer による走査型トンネル顕微鏡 (STM)、それに続く 1986 年の原子間力顕微鏡 (AFM) の開発は、この問題解決へのブレークスルーとなった。

この走査型プローブ顕微鏡の特徴を示すと、

- (1) 0.1 Å 以上の高い空間分解能
- (2) 測定雰囲気を選ばない
- (3) プローブとしてさまざまな物理量の利用などである。

例えば、表面原子と走査型プローブ顕微鏡の探針間に働く力をプローブとする AFM を用いると実用上重要な、大気中、水中、溶媒中などのもとで、導電体や半導体、セラミックスのような絶縁体と材料を選ぶこと無しに原子分解能をもって表面観察ができる。この点からは、AFM は光学顕微鏡の後継者とも言えよう。これらの特徴から、走査型プローブ顕微鏡は材料研究者だけでなく、医学、生物学、薬学などの研究者に広く受け入れられている¹⁾。著者らのグループは、1989 年に、商業ベースで供給されるようになった AFM 第 1 号機を導入した。

走査型プローブ顕微鏡は、曲率半径 10 ~ 50 nm の探針で材料の表面をなぞり、原子スケールで表面の凹凸を検出して画像化する装置である。このような単純な原理によりなぜ原子分解能が達成されるかにはついてはさまざまな議論があるが、黒鉛の劈開面を観察すると、炭素原子の表面構造に相当する 0.14 nm の間隔で三回対称をもつ凹凸像として、一つ一つの炭素原子が捉えられる。黒鉛は 2 次元のシート構造を取るが、このシート間にさまざまな原子、イオン、分子などを挿入すると新たな機能を持った黒鉛層間化合物となる。黒鉛層間化合物は C 軸方向に対して周期性に欠ける場合が多く X 線や電子線で構造を決めることが困難な場合が多い。このような層間構造は劈開面を AFM により観

* Shigeta HARA
1940年12月1日生
昭和38年大阪大学工学部冶金学科卒業
現在、大阪大学工学部、材料開発工学科、教授、工学博士、界面制御工学
TEL 06-879-7465



察して明らかにできた^{2),3)}。このように, AFMは構造解析の有力な手段である。

他方, AFMは反応途中における原子スケールの変化を知ることができる。そこで, 筆者はその特徴を生かして, 溶媒中における膜成長過程の観察している。

3. ECALE過程のAFM観察^{4),5)}

MBEなどの装置による原子層ピタキシー(ALE)による膜成長に関する研究は古くから行われてきた。このような積層プロセスを溶媒中において電気化学反応を利用して遂行できれば, 経済的にも実用段階へと一歩前進することが期待できる。図1には電気化学原子層エピタキシー(ECALE)法の概念を示している。溶媒和した金属イオンは電子交換反応を経て金属アドアトムとして基板となる電極金属上に析出する。テラス上に析出したアドアトムはステップエッジやキンクサイトにトラップされて合体成長する。このようなプロセスのその場観察がAFMによって可能となる。

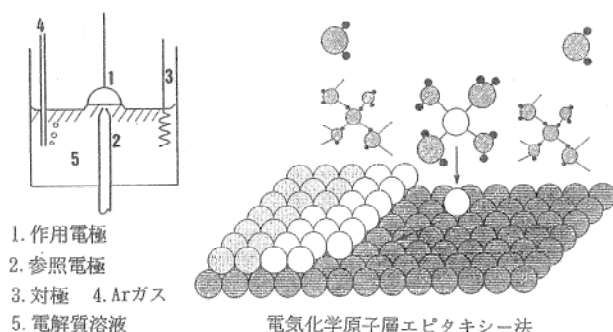


図1 電気化学原子層エピタキシー法の概念図

図2には, 銅イオンを含む硫酸水溶液中の金単結晶(111)の電位を150mV(vs. Ag/AgCl)に制御して金表面の1/3が銅単原子で覆われた $\text{Cu}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 構造を作り, 次いで画面を右から左へと掃引しながら電位+400mVまで増加させた場合のAFM像を示している。試料電位が250mVに達すると $\text{Cu}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 構造は瞬時に消失し, 基板である再構成されていない $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ 構造が出現する様子がうかがえる。このような被覆率の低い構造は溶媒の影響を受けて出現する。たとえば, 図

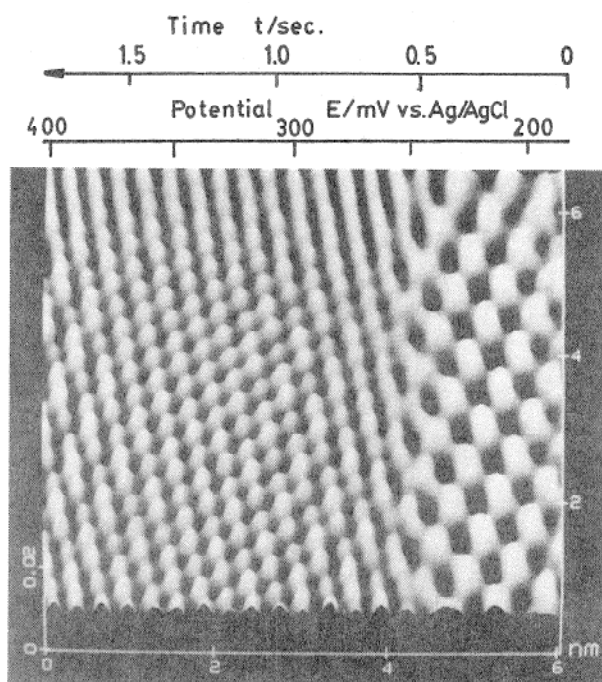


図2 $\text{Au}(111)$ 面上に電析した $\text{Cu}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 構造の電位を変化させたときの消失過程のAFM像

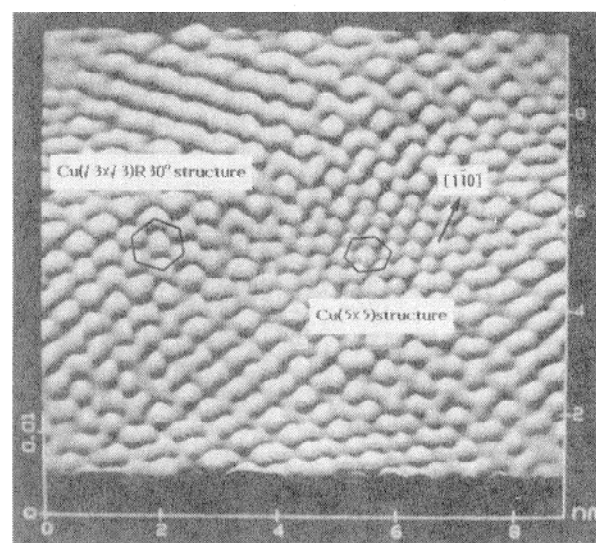


図3 $\text{Au}(111)$ 面上に電析した $\text{Cu}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 構造が塩素イオンの微量添加で $\text{Cu}(5 \times 5)$ 構造へ変化の過程

3のAFM像が示すように, 被覆率0.33の $\text{Cu}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 構造を作り, ついで溶媒中に微量の塩素イオンを加えると $\text{Cu}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 構造が消失し被覆率0.64の $\text{Cu}(5 \times 5)$ 構造へと変化する。このことは, 溶媒と基板材料を組み合わせ, 適切な電位を設定するときさまざまな被覆率をもつ規則性に優れた単原子膜を作り出せることを意味している。試料電位を更

に卑へ移動させると基板と同じ構造で被覆率1.0のCu(1×1)構造を通してバルク成長が始まる。バルク成長の様式も電位、電流により制御することが可能である。ここで一例として述べたAu基板上のCuの電析初期過程は図4のようにまとめられる。

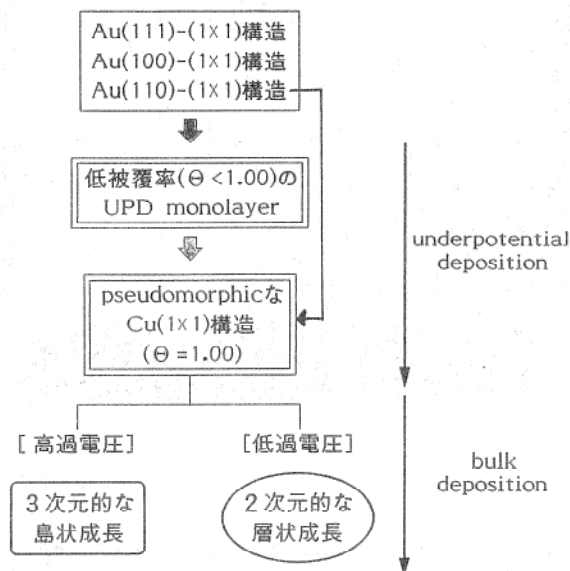


図4 金属基板上への電析による膜成長過程の制御の例

4. ECALEにかける夢

原子レベルで制御された膜成長の場として溶液中を用いる研究は、多くの可能性を秘めているとは言え、まだ端緒についたところである。ECALE法の長所を述べると、

- (1) 結晶成長の場として真空の不要、
 - (2) 溶媒の選択と電位制御による、周期性の良い被覆率の異なる単原子膜の作成
 - (3) 電流・電位制御による、原子レベルで平坦な多層薄膜の作成
- などである。

この手法による新材料の創製の夢は、金属人工格子、記録材料、センサー材料、半導体レーザー素子、触媒材料、超耐食材料などへと無限に広がっている。現在、著者らの研究は、溶媒と電位および電析イオン濃度などを操作因子とし、II族-VI族の原子を一つ一つ並べて化合物半導体の薄膜をつくる新しい手法の確立に向けて展開している。

5. 参考文献

- 1) ナノ表面研究会編：走査型トンネル顕微鏡 / 原子間力顕微鏡利用技術集成, (平成6年7月), [(株) ティー・アイ・シー]
- 2) N. Ikemiya, S. Hara, K. Ogino, T. Nakajima, Surface structure of fluorine-graphite intercalation compounds observed by atomic force microscopy, Surface Science 274 (1992), L524-L528
- 3) N. Ikemiya, Y. Okazaki, S. Hara, T. Nakajima, Cleaved surface structures of CuCl₂- and FeCl₃-graphite intercalation compounds detected by atomic force microscopy, Carbon, 32 (1994), 1191-1196
- 4) N. Ikemiya, S. Miyaoka, S. Hara, Observations of Cu (1×1) adlayer in a sulfuric acid solution using atomic force microscopy, Surface Science, 311 (1994), L641-L648
- 5) N. Ikemiya, S. Miyaoka, S. Hara, In situ observations of the initial stage of electrodeposition Cu on Au (100) from an aqueous sulfuric acid solution using atomic force microscopy, surface Science, (1995) in press

