解説

原子レベルで制御された電極反応

板谷 謹 悟*

Electrode Reactions at the Atomic Level

Kingo ITAYA*

Key Words : Scanning Tunneling Microscopy

液体中走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた電極表面反応の原子レベルでの研究の動向について述べる。

1. 緒 言

金属電極,あるいは,半導体電極が電解質溶液と接する界面で起こる種々の物理,化学的過程は,主に電気化学の分野で体系化されてきた。

この固液界面の模式図を図1に示す。固液界面を構成する固体側は,原子の集合体であり,その表面は,ある特定の表面構造を有している。液体側には,溶媒分子,電解質カチオン,あるいはアニオンが存在し,電極表面近傍で一定の配向構造を有しているものと推定されている。電解質アニオン(例えばハロゲンイオン,硫酸イオン,シアニドイオン,あるいは有機酸等)は,時に電極表面に強吸着し,電子移動反応に重大な影響を与える場合が多い。

このような固液界面に関する情報は,これまで電気化学的手法によって蓄積されてきたが,いずれの測定方法によっても,固液界面構造の原子,分子レベルの情報を得ることができなかった。しかし,走査トンネル顕微鏡 (STM) の開発により,これまで原子レベルでの直接観察が不可能であった固液界面の構造,さらには,そこで起こる電気化学反応を実空間的に観測可能な状況が出現した^{1),2)}。

2. 電気化学 STM 装置

電解質溶液中に存在する電極表面上では,「電極の電位」に依存する種々の電気化学反応が起こる。このような反応を厳密に制御するには,試料の電極電位を参照電極に対して規制することが必要となる。探針についても

同様である。しかし,STMが溶液中の試料に応用された初期の頃には,真空あるいは大気中のSTMと同様に,試料と探針のみを用いた2極方式で測定が行われていたため,表面で起こる反応を厳密に制御する状況ではなかった。筆者らはこの問題を解決するために,電極電位を厳密に制御しながら,同時に原子分解能で表面構造や反応過程を解析できる,新しい4電極電位制御型・電気化学STM装置 (Electrochemical STM; ESTM) を世界に先駆けて開発した^{1),3)}。図2(a)および(b)に電気化学STM装置の基本構成と電極溶液界面でのSTM探針と試料間の電子トンネリングの概念図を示す。この新しい装置では,バイポテンショスタットをSTMの制御回路に組み込んだものとなっており,試料および探針の電位を参照電極に対してそれぞれ独立に設定することができる。この場合,トンネルバイアス電圧はこの両者の電極電位差となる。また,第4番目の電極である対極は試料上の電気化学反応にともなう電流を流すために用いられる。

図1 固液界面の原子スケールでの概念図

* 東北大学 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区青葉 04)
Tohoku Univ. (04 Aoba, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579)

図2 四極方式電気化学STM装置の基本構成(a), および溶液中における試料-探針間の原子スケールでの概念図(b)

2. 1 溶液中での清浄金属表面

著者等は, これまで, 清浄かつ原子的に規制された固体表面は, 超高真空中でのみ存在するとして一般常識を覆し, 溶液中でも清浄表面が安定に存在することをPt単結晶を用いて実証した。

試料の前処理法については省略するが¹⁾, 原子的に規制されたPt(111)面が硫酸水溶液中に露出された場合, Pt(111)面のサイクリックボルタモグラム(CV)は, 図3に示すようなPt(111)面に固有な形状になることが知られている。0~0.6 V vs. RHE(可逆水素電極)に見られる対称な電流ピークは式(1)に示される酸化還元反応に基づくPt(111)面上への水素の吸着脱離反応と, 硫酸アニオン等の吸着脱着反応によると考えられている¹⁾。

電極表面が被毒されると, この電流ピークは直ちに消失する。電極電位をアノード側に掃引すると約1.4 V付近に, 表面の1~2層の白金が酸化されてPt-Oを形成する電流ピークが現れる(図中破線)。酸化物層の形成によってPt(111)表面の原子配列が(1×1)構造から乱された場合にも, 図3の可逆的な吸脱着ピーク波形は異なる形状に変化する^{4),5)}。CV測定でPt(111)面に固有な電流

図3 0.05 M H₂SO₄ 溶液中におけるPt(111)面のサイクリックボルタモグラム^{1),4)}
電位掃引速度: 50 mV/s

ピークを確認し, 表面が清浄であることを確かめた後に, 試料電位を, 水素が完全に脱離している0.9 Vに保持して得られたSTM像を図4(a)に示す⁴⁾。STM像はSTMの探針が試料表面を掃引した際の軌跡によって表されている。表面には幅40~60 nm程度の原子的に平滑なテラスと直線的な単原子ステップが観察されている。ステップの高さは白金の単原子層に相当する0.23 nmであり, 各ステップは60°の正数倍で交差している。面心立方格子の(111)面が3回対称の最密充填構造であることから, 得られた表面構造はPt(111)面の理想的な(1×1)構造を反映したものであると考えられる。現在ではPt(111)面上の個々の原子も解像可能になっている。平滑なテラス上で高解像度のSTM測定を行った結果を図4(b)に示す。3回対称で規則正しく配列した白金原子が鮮明に解像され, 吸着物も観測されない^{6),7)}。以上の結果は, 原子的に規制された表面が電解質水溶液中で安定に存在することを直接実証したことになり, 以後の研究の出発点となった。

これまでに, Pt以外にも重要な金属であるAu, Ag, Rh, Pd, Ir, Ni, Co, Cu等多くの単結晶銀表面においても図4に示したような平滑なテラスと単原子高さのステップが観察され, テラス上では基板の原子像が得られるにいたっており, 原子レベルでの電極反応の解明が急速に行われている^{1),2)}。各種金属表面上へのイオン, あるいは有機分子の吸着構造の解明, さらにはアノード溶解過程, めっき過程等が原子レベルで解明されつつあ

図4 硫酸水溶液中で測定された Pt(111)面の典型的な STM 像(a)と Pt(111)面の原子像(b)^(4),63,7)

り、まさに 21 世紀の新しい表面処理技術の地平線が見えつつある状況である。

3. 半導体表面のエッチング過程

金属のめっきあるいは電解研磨(アノード溶解)と並んで重要な湿式プロセスに半導体のエッチング過程がある。現在の半導体工業を担っている Si, GaAs, InP 等の半導体材料においては、原子レベルで平坦な清浄表面を形成することが、デバイスの高性能化のために必要であると言われ始めている^{13,8)}。溶液中での化学エッチングにより、半導体表面を原子レベルで平坦にしたり、表面上に超微細構造を形成することができれば、今後の極めて重要な技術になるであろう。これらを実現するためには、まず原子レベルでの半導体のエッチング過程を解明することが必要不可欠であると考えられる。最近になり、Si や GaAs, あるいは InP では、化学エッチングにより原子レベルで平坦な清浄表面を溶液中に露出できることが示され、このような表面での原子層レベルのエッチング過程が STM により「その場観察」できるようになってきた^{13,8)}。

例えば Si(111)表面をフッ酸系溶液でエッチングすると、表面原子が水素終端されることが赤外吸収測定により明らかにされている^{9),10)}。この水素終端されたシリコン表面は化学的に非常に安定であり、大気中に放置され

図5 0.05 M H_2SO_4 溶液中における Si(111)面の STM 像^{12),14)}。(a)は HF 処理後、(b)は NH_4F 処理後である。

ても表面の酸化が進みにくいという特徴がある。このような水素終端された Si 表面の原子レベルでの構造が、まず超高真空中において STM 観察されている¹¹⁾。一方、筆者等は、Si(111)面をフッ化アンモニウム(NH_4F)溶液で処理すると原子レベルで平坦な表面が得られることを液体中で直接見だし、水素終端された Si(111)面の溶液中での原子像観察に初めて成功した¹²⁾。図 5 (a)は、1%HF により自然酸化膜を除去後の典型的な Si(111)面の STM 像を示した。広い領域にわたって $\pm 1\text{nm}$ 程度の平滑性を示すものの、原子レベルで規定された表面ではない。一方、 NH_4F 溶液でエッチングした Si(111)表面の STM 像(図 5 (b))は原子的に平滑なテラスと約 0.32nm の 2 原子層高さに相当するステップからなる原子的に規定された表面であることがわかる。原子的に平滑なテラス上で高分解能の STM 観察を行うと、図 6 に示すような原子像が溶液中で初めて得られた¹²⁾。この原子像が、原子間距離が 0.38nm の 3 回対称な構造であることから、表面 Si 原子は水素原子 1 個(モノハイドライド)で終端された (1×1) 構造であることがわかる。図 7 (a)に示した HF 処理した表面上には、トリハイドライドあるいはダイハイドライドが混在しているため、その表面形状は緩やかな起伏に富むのに対し、 NH_4F 中で処理した表面では、これらのハイドライドが選択的に化学エッチングされ、最終的にモノハイドライドで終端化して、表面が安定に液体中で露出されたものと考えられる(図 7 (b))。

図6 硫酸水溶液中でのSi(111)面の原子像¹²⁾

図7 NH₄F 溶液中でのSi(111)面上での選択エッチング過程の模式図

最近では、水酸化ナトリウム¹³⁾、あるいはNH₄F溶液中において¹⁴⁾、実際のエッチング過程を実時間で検討した結果が報告されている。図8には、0.27 M NH₄F溶液中で実際にエッチングが進行している状況下でのSTM像を示した¹⁴⁾。図8(a)には $[11\bar{2}]$ および $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向のステップが同時に観測されているので、同一実験条件下で、2種類のステップ位置に存在するSi原子の化学反応性を厳密に比較することができる。図8(d)には、それぞれのステップの構造モデルを示してある。結果的には、Si(111)面は1原子層ごとにエッチングが進行する

図8 NH₄F 溶液中でのSi(111)表面のエッチング過程のSTM像¹⁴⁾。(a)、(b)、(c)は約13秒ごとに得られた像である。(d)はステップの構造の模式図である。

が、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向のエッチング速度は $[11\bar{2}]$ に比較して、非常に大きく、テラス(T)は基本的には $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向のステップのエッチングによって、消失することが判る。エッチングが進行する $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップはダイハイドライドであるのに対し、 $[11\bar{2}]$ ステップは、テラス上のモノハイドライドと同様な化学種(モノハイドライド)と考えられるので、この方向のエッチングは、基本的には進行しない。しかし、興味のあることには、キंक密度の高い $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップ(図8(b)中のD)はエッチングが急速に進行するのに対し、原子的に直線的な同じ構造を有する $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップ(図中D')は耐エッチング性を示す。すなわち、反応性の高いと思われるダイハイドライドからなるステップでも無欠陥の場合には、エッチングが進行しないことがわかる。この場合の $[\bar{1}\bar{1}2]$ のステップの後退は、ステップ線の終端から原子1列づつのエッチングによってもたらされることになる。この事実、Si(100)の平滑化を考える上で重要な示唆を与えるものである。

モノハイドライドとダイハイドライドの反応性の相違を詳細に検討する目的で、表面原子配列の対象性の低い(110)面についても検討が行われた¹⁵⁾。詳細は省略するが、 $\langle 110 \rangle$ 方向の原子列の終端は、2個の水素原子を有するSi原子からなっており、エッチングはこのダイハイドライドのSi原子が溶液中に選択的に溶解することによって開始するものと考えられる。ダイハイドライドSi原子が溶解によって除去されると、そのSi原子に隣接したSi原子がモノハイドライドからダイハイドライ

ドに変化し、この Si 原子が次に溶解するという過程が次々と起こることにより〈110〉方向のエッチングが進行することになる。つまり、高度に制御された化学反応が連鎖的に行われていることが、直接原子レベルで解明されたことになる¹⁵⁾。ある種の高分子が分子鎖の端から分解してゆくような過程である。

Si(100)表面は現在 LSI の基板として最も多く使用されている基板であり、この表面の原子レベルでの平坦化が望まれている。しかし、現在までの研究では、 NH_4F 溶液を用いる限り(100)面の平坦化は起こらず、(111)ファセット面が露出した表面構造になることが判明している。この(100)面のエッチング過程に関してはさらなる研究が必要であろう。

いずれにしても、原子レベルで表面化学反応の素過程を直接観測して、反応機構の議論が可能な状況になったことを強調したい。Si のみならず、GaAs¹⁶⁾、InP¹⁷⁾、或いは、ZnO¹⁸⁾ 等の半導体表面反応を原子レベルで解明することが可能であるし、ひいては、極微細加工への道を開くものと期待されよう。

4. むすび

以上、述べてきたように、これまで超高真空中でのみ実現可能と思われていた、原子レベルで構造の規定された金属および半導体の清浄表面が、水溶液中の電気化学的環境下において出現し、安定に存在することが STM 観察から明らかとなった。また、様々な電極反応が原子レベルで次々と明らかにされつつある。このことは、広範な表面処理技術に大きなブレイクスルーを与えるものと期待される。

(1999-7-13 受理)

文 献

- 1) K. Itaya ; *Prog. Surf. Sci.*, **58**, 121 (1998)
- 2) A. A. Gewirth and B. K. Niece ; *Chem. Rev.* **97**, 1129 (1997)
- 3) K. Itaya and E. Tomita ; *Surf. Sci.*, **201**, L 507 (1988)
- 4) K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashikata, and N. Furuya ; *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 515 (1990)
- 5) N. Furuya and M. Shibata ; *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 85 (1999)
- 6) S. Tanaka, S.-L. Yau, and K. Itaya ; *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 125 (1995)
- 7) S.-L. Yau, Y.-G. Kim and K. Itaya ; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7795 (1996)
- 8) 板谷謹悟 ; 応用物理, **65**, 279 (1996)
- 9) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari ; *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 656 (1990)
- 10) P. Jakob and Y. J. Chabal ; *J. Chem. Phys.*, **94**, 2897 (1991)
- 11) G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal and A. J. Becker ; *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1656 (1991)
- 12) K. Itaya, R. Sugawara, Y. Morita and H. Tokumoto ; *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2534 (1992)
- 13) P. Allongue, V. Costa-Kieling and H. Gerischer ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1009 (1993) ; *Appl. Phys. Lett.*, **140**, 1018 (1993)
- 14) K. Kaji, S.-L. Yau and K. Itaya ; *J. Appl. Phys.*, **78**, 5727 (1995)
- 15) J. H. Ye, K. Kaji and K. Itaya ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 4012 (1996)
- 16) H. Yao, S.-L. Yau and K. Itaya ; *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1473 (1996)
- 17) H. Yau and K. Itaya ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3090 (1998)
- 18) J. Inukai, K. Ito and K. Itaya ; *Electrochemistry* (電気化学および工業物理化学), in press (1999)