

高速走査プローブ顕微鏡を応用したアルミニウム めっき膜による鋼板防食への展開

研究代表者 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門 准教授 松島永佳

1. 緒言

電解アルミニウムめっき膜は、鋼板などの金属に対して犠牲防食作用を示し、かつ優れた耐食性や下地との密着性が評価されている。しかし更なる高性能化に向けて、めっき膜中の不純物や表面構造を原子オーダーで制御することが重要である。そのためには、電極表面上で時々刻々と変化する“表面の動き（ダイナミクス）”を原子・分子レベルから理解し、制御することが必要不可欠となる。

一般的に金属電析では、図1に示すように電極上に析出した原子が表面拡散をし、ステップやキンクに辿り着くことで、結晶が形成させる。その過程で、表面に吸着した溶媒や添加剤と一緒に析出膜に取り込まれる。これは不純物として膜中に存在し、結晶欠陥や表面欠陥を生じさせ、アルミニウムめっき膜の性能劣化に繋がるおそれがある。これら一連の電極反応プロセスは微細領域かつ高速で起こるがゆえ、そのメカニズムは非常に複雑で、原子スケールでのメッキ膜の高度な組成制御技術は未だに工業化されていない。

学術的には、今まで核発生や電析の初期過程を対象とした表面形態をその場観察する手法は、色々研究されている。なかでも、1980年代の走査型プローブ顕微鏡の発明により、探針（プローブ）を使った原子スケールのその場観察に道筋が開け、現在、水溶液中の金属電析に関する報告例は多く、核発生に関する研究も活発に議論されている。しかし既存の走査型プローブ顕微鏡(走査トンネル電流顕微鏡：STM,原子間力顕微鏡：AFM)では、表面を測定するのに2～3分程度を要するため、刻々と変化する吸着原子の表面拡散運動や、核発生現象などの遷移過程を観察することは非常に困難である。このため、「拡散運動と不純物との関係」や「拡散運動と核発生モデルの関係」といった本質的理解が依然として明らかにされていない。

今まで高速走査プローブ顕微鏡を使い、金属表面の腐食過程[1,2] や金属析出過程 [3,4]のその場観察を報告してきた。ビスマス金属の電析過程では、結晶の側壁部分（ステップ）では、ほとんど変化がなく静的挙動をするのに対し、先端部分は絶えずビスマス原子が吸離脱を繰り返した動的挙動を示した。

そのような活発な動的挙動を通じて、

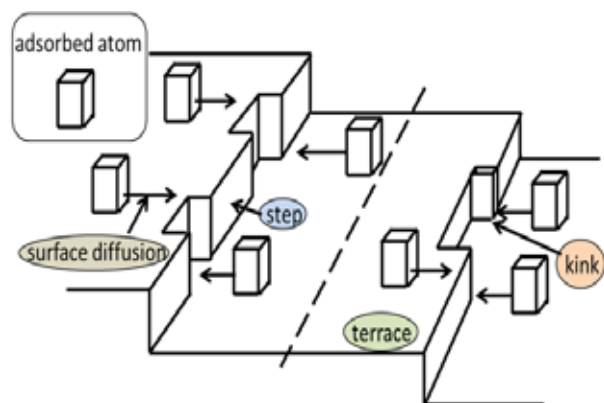


図1 電析反応過程の原子スケールモデル

一つのビスマス原子が角（キンク）に付いたり離れたりしながら、ジグザグ構造を伴った2原子列の結晶を形成した。この結果を通じて、今まで観察不可能であった電析の結晶成長過程を原子レベルで明らかにした。したがって、このプローブ顕微鏡観察技術を電析の核発生に応用すれば、そのメカニズム解明に突破口を開き、高性能耐腐食めっき膜の工業化に大きく貢献すると確信する。

そこで本研究では開発した高速走査プローブ顕微鏡を使い、まずアルミニウムめっきのモデル実験として、水溶液中における銅金属の核発生や溶解現象をその場観察した。

2. 実験装置および方法

2-1 高速プローブ顕微鏡装置

前項でも述べたように、微細な領域で、高速かつ連続的に起こる電極反応の過程の観察は難しい。現在、その両者を満足するような顕微鏡は走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope, STM）と原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope, AFM）である。STMはトンネル効果によって微小な電流を流し、その電流は試料と探針の距離に対して指数関数的に変化するため、電流を一定に制御するフィードバック回路を用いることで正確に探針-試料間距離を保つことができる。しかしながら、トンネル電流が核発生などの電極反応に影響を与える懸念がある。よって本研究では、電極反応の観察としてはAFMが最適であると考え、AFMの走査速度が飛躍的に速くなった「高速原子間力顕微鏡（Video-AFM）」を使用し、電極反応のその場観察を行った。

Video-AFMでは、カンチレバーに縦方向の振動励起を加え、共振周波数付近で振動させる。この状態でカンチレバー先端の探針が試料に接近すると、振幅が変化する。この現象を利用して振動振幅が一定になるようにスキャナーへフィードバック制御を行う。カンチレバーには引力から斥力までの力が繰り返しかかる。この動作により、従来のAFMに比べると最高で1000倍程度の走査速度が得られるため、それに伴い短時間で画像が取得でき、高速で起こる電極反応をリアルタイムでの観察を可能にしている。本研究で使用したVideo-AFMは0.01~30 fps(Hz)の範囲で走査することが可能とした。

2-2 電気化学測定

銅の電析/溶解過程のその場観察のために、3電極式のAFMセルを用いた。実験装置の全体像を図2に示す。

C.E.(Counter Electrode; 対極)にはΦ0.3 mmのCu wireをコイル状に折り曲げたものを使用し、W.E.(Working Electrode; 作用極)にはΦ3 mmのHOPG基板(厚さ50-75μm)とn-Si(100)単結晶基板(3×3 mm)をそれぞれ用いた。表面処理としてSi基板は2分間1%HF水溶液に浸漬させ、表面の酸化膜を除去した[5,6]。銅柱側面には、はんだを用いて、エナメル被覆されたCuリードワイヤー(こぼる製)を接着した。また側面が液体に触れないようにするため、マニキュアで側面を被覆した。作製した作用極は、スキャナー上にグ

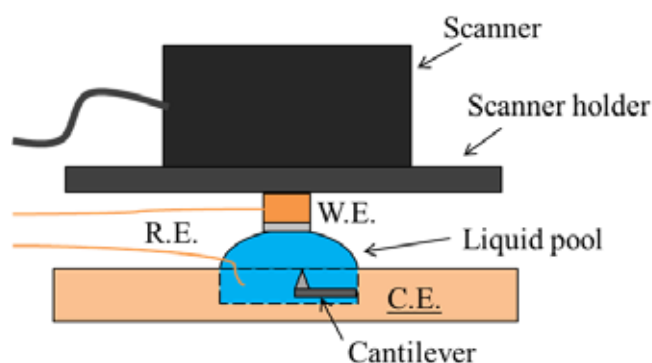
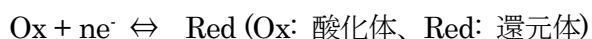


図2 電気化学AFM装置図

リスを塗り銅柱の底面を接着させ、HOPG、Si 表面側を電解液に接触させて実験を行った。R.E.(Reference Electrode；参照極)にはテフロン被覆された Cu リードワイヤー(ニラコ製)を用いた。先端部分はテフロンをはがし、その部分を電解液に浸すように配置した。電解液は、硫酸銅(II)五水和物(関東化学 製)の試薬を用いて硫酸を添加した水溶液 (1 mM CuSO₄+ 50 mM H₂SO₄) を作成し、25°Cで電気化学測定を行った。

サイクリックボルタンメトリー(CV)は、電位掃引を時間について規則的に繰り返し、一方向の掃引で生成した分子種を逆掃引で確認したり、電子移動速度の見積もり、反応の可逆性や生成物の安定性や不安定性を推定したり、反応機構の考察などに利用される電気化学的手法の1つである。電解溶液中における酸化還元反応の一般式を次に示す。



電極電位を電極反応が起こらない電位から、一定の掃引速度で、ある電位まで変化させる。そして、そこから電位の掃引方向を反転させ、順方向と同じ速度で掃引し、初期電位に戻るまでを1サイクルとする。この時に流れる電流Iは電位Eの関数として測定される。電位を卑な方向に掃引させたときには還元反応が起こり、電位を貴な方向に掃引させたときには酸化反応が起こる。

本研究では、HOPG 基板での CV は-0.6 ~ 0.4 V、Si 基板では-1.0 V ~ 0 V の範囲で走査を行い、走査速度は 50 mV s⁻¹とした。

3. 実験結果

3-1 CV 結果

電気化学 AFM 装置に 80 μl の硫酸銅水溶液(1 mM)をマイクロピペットで滴下し、室温下で CV 測定を行った。実験開始前に、開回路電位の値が定常となることを確認した後、測定を行った。

HOPG 電極上でのサイクリックボルタモグラムを図3に示す。サイクルを繰り返すごとに、電流と電位の関係は定常的になり、3 回目以降は、ほぼ同様なボルタモグラムの形状

となった。

HOPG 基板で、開回路電位 (OCP) から 50 mVs^{-1} で卑な方向へ電位をシフトさせていくと、 -0.4 V 付近で傾きが変わり、カソード電流の増加が確認された。これは、銅の析出・成長が開始したためであると考えられる。その後も電位の低下とともにカソード電流は増加し、銅の析出・成長反応が進行した。そして -0.5 V から電流密度は横ばいになり、拡散限界電流の挙動を示した。これは銅イオン (Cu^{2+}) の電極面への物質供給が律速したことを示している。電位を -0.6 V でアノード方向に反転させ、そのときの電流密度の挙動を観察すると、アノード側では、 0 V 付近から溶解に伴うアノード電流が観察され、 $+0.1 \text{ V}$ 付近でアノード電流のピークが見られた。その後、カソードで析出した銅がすべて溶解したため、電流値は急激に減少した。

次に 1% の HF 水溶液によって表面の酸化膜を除去した Si 基板を使用し、実験を行った結果を図 4 に示す。図 4 から分かるように、硫酸を添加した硫酸銅水溶液の CV は、 -0.5 V 付近で傾きが変わり、カソード電流の増加が見られる。よってこの電位付近で、銅の析出・成長が進行したと考えられる。また、電位を -1.0 V で反転させ、貴な方向に掃引させると、 -0.5 V 付近からアノード電流が観察され、 -0.3 V 付近まで、溶解に伴うアノード電流の増加が観察された。その後、さらに貴な方向に印加すると、Si 表面の酸化膜形成によると思われるアノード電流の増加が観察された。このことから硫酸を添加した硫酸銅水溶液に対しては、表面処理によって非導電性である表面酸化膜が除去され通電性の向上が確認された。

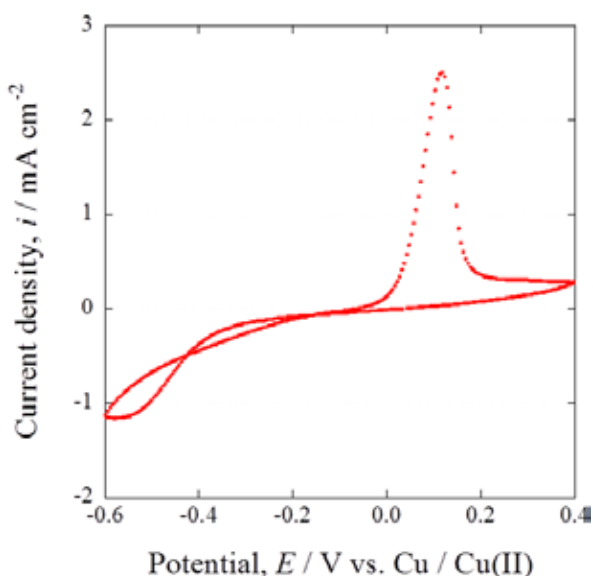


図3 HOPG基板を用いたときのCV結果

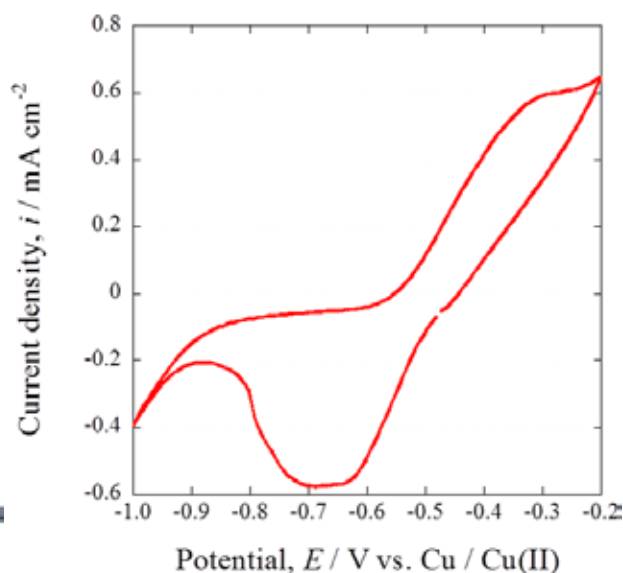


図4 Si基板を用いたときのCV結果

3-2 表面観察結果

電気化学 AFM 装置に 80 μl の硫酸銅水溶液(1 mM)をマイクロピペットで滴下し、室温下で実験を行った。実験開始前に、開回路電位の値が定常となることを確認した後、測定を行った。

硫酸を添加した硫酸銅水溶液を用いて、Si 基板上での銅の電析・溶解過程のその場観察を行った。まず、電析前の Si 基板状態を観察した結果を図 5 に示す。画像はプローブのフレーム速度を 0.1 Hz で撮影したものであり、10 秒ごとの経過を示している。この写真より、10 ~ 100 nm 程度の球状の物体が基板に付着しているのが観察された。小さい物体に関しては、その存在密度は 200 個/ μm^2 程度であり、また別の実験で、不純物の影響が少ない純水で行っても同様な結果が得られた。これらの物体は時間の経過に伴う経時変化が見られず非常に安定であった。今回観察されたナノ球状体の考えられる一つとして、溶液中で表面に付着したナノバブルが考えられる。AFM によるナノバブルの観察はタッピングモード(ダイナミックモード)で行われているものがほとんどであり[7-9]、本実験で用いた Video-AFM も同様のモードである。またコンタクトモードでの走査では、プロービングフォースが非常に高いので、ナノバブルの観察にとってあまり効果的ではない[9]。タッピングモードでは前述したように、走査時に探針が試料を引っかくことが少ないため、動きやすい試料・柔らかい表面や吸着性のある試料に向いているので、ナノバブルの観察に適している。さらに、高速観察用に作製されたカンチレバーは、窒化シリコン上にカー

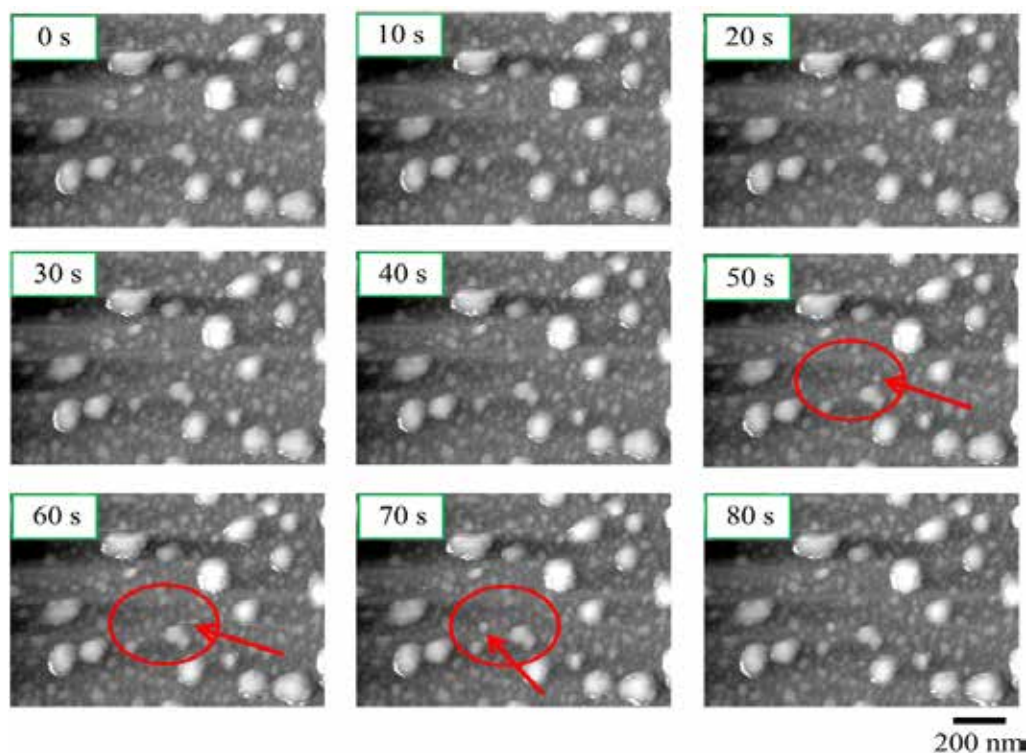


図 5 Si 基板の Video-AFM 観察結果

ボンナノチューブが接合されているため、その疎水性相互作用も寄与したかもしれない。今回の観察では 10~100 nm 程度のナノバブルと考えられる吸着物が観察されたが、ナノバブルのサイズや個数は測定溶液の種類や濃度、ナノバブルが付着する基板の疎水性などによって変化すると考えられるため、測定条件の違いによる Video-AFM データも今後必要と考える。図中の 50~70 s において中央の円で囲った範囲内で、10~20 nm 程度の球状の物体の移動が観察され、また他の範囲においても同様の物体の移動が見られた。フレーム速度が 0.1 Hz であり、一つのフレームを撮影するのに 10 s を要したために、物体が飛んでいるように感じるが、フレーム速度を上げることが出来れば 1 フレームを短時間で撮影できるため、今回観察できなかった途中の移動過程が観察されるであろうと考える。

次に、Si 基板上で実際に銅電析過程のその場観察を行った。先に述べた結果から、Si 基板では表面にナノバブルと思われる物体が付着することが同様に考えられる。さらにフッ酸処理によって Si 表面の Si 原子の結合手の大部分は水素で終端され、疎水化することが報告されているため[10-12]、ナノバブルの影響を考慮し、まず Video-AFM 測定の前に一度 Si 基板上に銅電析を行い、Si 基板表面にナノバブルが付着していない状態であることを確認した。

図 6 には電極電位を -0.6 V とし、フレーム速度 0.5 Hz で撮影した 2 秒毎の経過を示す。測定範囲での高さスケールは最大 105 nm である。まず 0 s では、全体に角ばった粒が見える。これは、Si 基板上に析出した銅の結晶粒であると考えられる。0~6 s の範囲で画像の中央右に円で示した部分のみ、銅析出物のクラスターのサイズが大きくなっていること

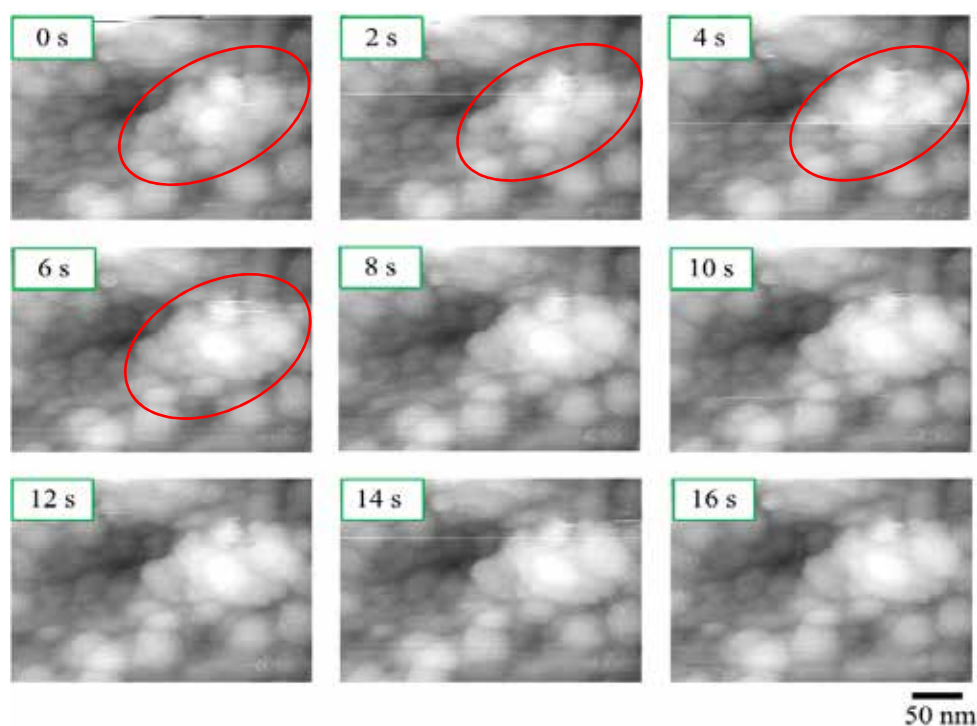


図 6 Si 基板上の銅析出・溶解挙動の Video-AFM 観察結果

がわかった。銅析出物の成長サイズは電極面方向に約 30 nm 程度であり、元々あった銅析出物のクラスターに覆い被さるように、析出・成長していることがわかる。また土台の細かい粒子に対応するように、新たに析出した成長膜も細かい数十個程度のナノ粒子からなっていた。また高さ方向は横方向よりは大きく変化し、50 nm 程度増加していることがわかった。このことから、観察時に生じた銅析出物の局所的な析出速度は XY 平面方向にはおよそ 5 nm/s、Z 高さ方向にはおよそ 8 nm/s 程度であることが計算された。6 s 以降は析出・成長が見られず、また円で示した部分以外の範囲では、0~16 s にかけてほとんど析出物のサイズの変化が見られなかった。このことから、Si 基板での銅の析出・成長は、時間的に不連続だったことがわかる。この理由として、元々の銅析出物は Si 基板との密着性があまりよくないため、ふくれやはがれが生じやすくなっており、それに伴い析出物表面への電流の流れが変化し、局所的な銅析出・成長反応が生じたためと考えている。また、先の CV 結果が示すように、電位が -0.6 V では銅の析出後に物質移動の影響が顕著になり、銅イオンの拡散によって成長速度がコントロールされていると考えられるため、拡散律速となった 6 s 以降では銅析出物の成長の経時変化が見られなかった、という可能性も挙げられる。

Si 基板上での銅の溶解過程のその場観察は、密着性などの影響により変化が確認されなかった。そこで基板を HOPG に替え、HOPG 基板上での銅の溶解過程の観察を試みた。初めに電位を -0.5 V に保持し、HOPG 基板上に銅電析を行った。電析後、プローブを基板にアプローチし、その後、画像が鮮明になった状態から電極電位を +0.1 V にして溶解過程のその場観察を行った。その結果を図 7 に示す。フレーム速度は 0.5 Hz とし、10 秒毎の経過を示している。高さスケールは最大 141 nm である。0 s での画像では 200 nm 程度の大きな銅析出物を確認した。また 0 s において、図中に破線で示すように銅析出物は XY 平面方向においてそれぞれ方向を持って成長したため、その境界は結晶粒界になっており、一部結晶粒が層状形態になっていることも確認できた。画像は若干不鮮明であるが、この層状析出物の厚さは、10 nm 以下であった。これは、Si 基板上では 3 次元的な析出物が主に観察されたが、HOPG 基板上ではエピタキシャル成長を示唆する 2 次元的な成長機構が確認された。

一方、50 s での円で示す範囲において、析出物の平面方向におよそ 50 nm 程度減少した。このことから溶解による析出物の XY 方向の減少速度は、1 nm/s と計算された。また結晶粒が一様に溶けていくのではなく、所々で砕けるように溶解が起こっていることを発見した。また今回の観察範囲において、0 s の円で示す範囲は 20~30 s での画像では高さが上昇していることがわかった。その後は高さが減少し、凹凸の減少も確認される。これらの観察結果から、溶解時における析出物の高さは一様に減少せず、一部では高さの上昇を伴いミクロ的な成長が起こり、時間が経過するにつれ、なだらかになっていくという複雑な過程を経ることが示唆された。

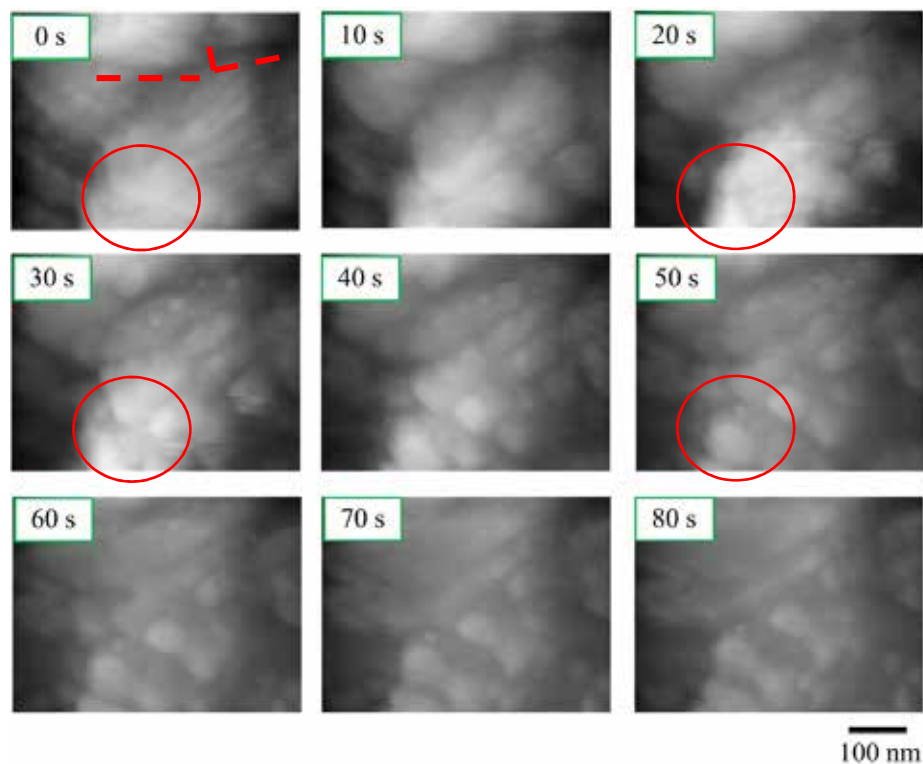


図7 HOPG基板上的銅析出・溶解挙動のVideo-AFM観察結果

4. まとめ

本研究では、Video-AFMを使ったアルミニウム電析のその場観察に向けたモデル実験として、Si基板上及びHOPG基板上での銅の析出・溶解過程について調べ、高速な動画取得（1画像／2秒）でその場観察できた。本研究を通じて、電気化学AFMセルの設計や、溶液中でのプローブ操作の設定条件を明らかにすることができた。これらの知見から、今後のアルミニウム電析の核発生や不純物の吸着挙動を対象としたイオン液体中での高速プローブ観察に道筋を開くことができた。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団の2014年度技術研究助成によって行われたものである。ここに記し、深甚の謝意を表す。

参考文献

1. H. Matsushima, C. Haak, A. Taranovskyy, Y. Gründer, O. Magnussen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 12, PP. 13992 – 13998 (2010).
2. H. Matsushima, A. Taranovskyy, C. Haak, Y. Gruender, O. Magnussen, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, PP. 10362-10363 (2009).

3. A. Taranovskyy, G. Sophie, H. Matsushima, Y. Gründer, O. Magnussen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 30, PP.10579-10588 (2012).
4. G. Sophie, A. Taranovskyy, H. Matsushima, O. Magnussen, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.115, PP. 19336-19342 (2011).
5. Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 639, PP. 95-101 (2010).
6. J. Chunxin, G. Oskam, P. C. Searson, *Surface Science*, Vol. 492, PP. 115-124 (2001).
7. B. Bhushan, Y. Pan, S. Daniels, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 392, PP. 105-116 (2013).
8. M.A.Hampton, A.V.Nguyen, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 154, PP. 30-55 (2010).
9. W. Guo, H. Shan, M. Guan, L. Gao, M. Liu, Y. Dong, *Surface Science*, Vol. 606, PP. 1462-1466 (2012).
10. N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, K. Higashitani, *Langmuir*, Vol. 16, PP. 6377-6380 (2000).
11. J.D Miller, Y. Hu, S. Veeramasuneni, Y. Lu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 154, PP. 137-147 (1999).
12. T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, *Journal of Applied Physics*, Vol. 64, PP. 3516-3521 (1988).