

極薄超精密無電解金めっき

Ultrathin ultraprecision electroless Au plating

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 教授 真島 豊

Yutaka Majima (Professor)

Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology



キーワード

無電解金めっき、セルフターミネーション、ナノギャップ電極

01 はじめに

めっきは、金属あるいは非金属の物体の表面に金属の被膜をつくる表面処理方法である。金は、イオン化傾向が最も小さいため錆びにくく、やわらかく、重く、安定で、無毒な貴金属である。金の膜を材料表面に形成する無電解金めっきは、3400年前に行われた記録があり極めて長い歴史を持つ。金めっきは、ボンディング性などの物理的性質、低接触抵抗性などの電気的性質、信頼性が要求される電子機器内のデバイスの電気的な接続に用いられるなど、さまざまな優れた特性を有する。

我々の研究室では、ナノ粒子や分子を半導体として用いる数ナノメートルスケールの固体基板上トランジスタの実現に向けた研究開発に長らく取り組んできた^{1)~6)}。1~5nmのナノ粒子や分子と電気的な接続を行うソース/ドレイン電極対と、その近傍にサイドゲート、ボトムゲート、あるいはトップゲート電極を配置した3端子構造からなるナノギャップ電極を固体基板上に作製している^{7)~9)}。ナノギャップ電極とは、ナノサイズのギャップを有する電極対であり、我々の3端子構造ではソース/ドレイン電極対のことを示す。

ナノギャップ電極の作製方法は、機械的ブレードジャンクション法、エレクトロマイグレーション法、斜め蒸着法、電解めっき法、自己組織化単分子膜を用いたナノリソグラフィ法など、多様な方法がこれまで試みられてきた。いずれの方法においても、最初にある程度のギャップを持つ電極対構造、あるいは電極ワイヤ構造をトップダウン手法であるフォトリソグラフィ技術、あるいは電子ビームリソグラフィ(EBL)技術¹⁰⁾で作製し、より狭いギャップを作製するという点が共通している。これはナノ粒子や分子などの数ナノメートルスケールの半導体材料をマクロな電子回路に接続して利用するためには、トップダウン手法とナノギャップ作製手法の融合が必要不可欠であるということを示唆している。

我々が開発してきた無電解金めっきを施したナノギャップ電極の断面透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す(図1)。本無電解金めっきでは、薬品としては、ヨードチンキ、金箔、L(+)-アスコルビン酸(ビタミンC)といった身近にある材料を用いている。

SiO₂/Si基板上にEBLでAu/Ti層からなる初期電極対とサイドゲート電極を作製し、フォトリソグラフィで電極/パッドを作製し、Au電極表面に無電解金めっきを行っている。断面TEM像は、EBLと無電解金めっきで作製したナノギャップ電極を基板面に対して垂直方向、すなわち横方向から観察している。ハッチング部分は、EBLで作製した初期電極対である。この像から明らかのように、金めっきの厚さは、厚いところで約38nmであるが、電極対の間のギャップ部では10nm以下である。用途にもよるが一般的なめっき膜厚がマイクロメートルオーダーであることを考えると、10nmのめっき厚は、100分の1であり、極薄膜の金めっきを行っていることになる。ギャップ部の金めっきの膜厚が、厚いところと比較して、4分の1となっているのは、ギャップ部でのめっきが抑制されるセルフターミネーション機能が働いているからである。さらに、ギャップ部分の最も狭い間隔に相当するギャップ長は、本断面TEM像では9nm程度であるが、条件を整えると3nmに制御することが可能である。ナノギャップ電極

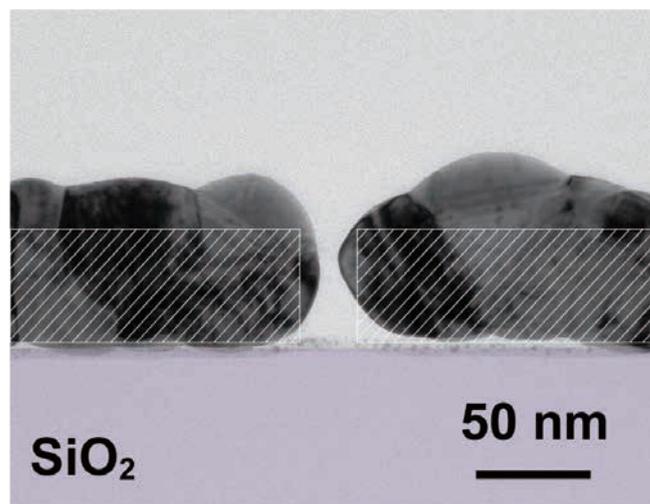


図1 無電解金めっきにより作製したナノギャップ電極の断面透過型電子顕微鏡(TEM)像

ハッチング部分は、電子線リソグラフィにより作製した初期電極対部分を示す。初期電極とめっき層の界面は観察されず、全ての界面で連続的にエピタキシャル成長しており、多結晶構造となっている。

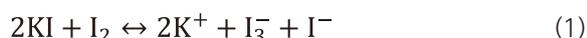
の表面は、平滑で、初期電極とめっき層の界面の区別がつかない。断面TEM像の濃淡は、結晶方位を反映するため、初期電極は多結晶構造となっている。初期電極表面において、この無電解金めっき膜は、それぞれの微結晶金表面と結晶性を持って接続するエピタキシャル成長している。本稿では、このような極薄で、エピタキシャル成長する超精密な無電解金めっき手法について紹介する。

02 | ヨードチンキを用いた 無電解金めっき

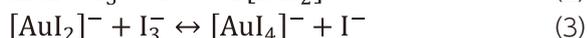
無電解金めっき液は、以下のように準備する⁷⁾⁻⁸⁾。金箔 (Au:99.99%、109x109mm².65 mg) をヨードチンキ (100ml中にI₂ 6g、添加物として、KI、エタノールを含有) に溶かし (図2a)、静置後、L(+)-アスコルビン酸を加える (図2b)。静置後、黄色い上澄み液を取り出す。L(+)-アスコルビン酸をさらに加える (図2c)。

洗浄した容器に8 mlの超純水に8 μlの上記めっき液を加え1000倍に希釈し、サンプルを30秒ほど浸すことにより、無電解金めっきが進行する。洗浄後、必要に応じて、新たにめっき液を用意し、無電解金めっきを繰り返す。

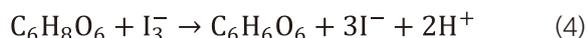
ヨードチンキ内では以下の化学平衡が成り立っている。



ヨードチンキ内で金は、次の化学平衡のもと溶解する。



還元剤のL(+)-アスコルビン酸を加えると、次式の平衡状態は右側に動く。



ヨウ素は、ヨードチンキに含まれているエタノールにはよく溶けるが、水にはあまり溶解しないため、過剰な純水で希釈した際

には、(1)式の平衡状態は右側に動く。

還元剤のL(+)-アスコルビン酸と、金電極の自己触媒作用により、(2)式が左に動くことにより、金表面に金が析出し、めっきが進行する。

03 | 無電解金めっきの均一な核生成と 自己停止(セルフターミネーション)機能

本無電解金めっきでは、金電極の全表面において初期段階から均一に核生成がすすみ、一様な金のエピタキシャル成長を施すことが可能である。さまざまな、初期金電極構造に、無電解金めっきを行った際のSEM像を図3に示す。何れの場合も、表面は平滑で、電極対は接続すること無くギャップが保たれている。我々はこのギャップが保たれる現象を、無電解金めっきのセルフターミネーション機能と呼んでいる。セルフターミネーション機能のメカニズムは、ギャップ長が数nmに狭くなると金イオンの拡散によるギャップ部への供給が起こりにくくなり、ギャップ間での成長が止まることで説明できる (図4)。

無電解めっき後にギャップが存在することは、電極対が電気的に短絡しないことを意味する。初期電極対と無電解金めっき後のギャップ長のヒストグラムを図5に示す。90個の初期電極 (平均初期ギャップ長25nm) を含むチップに無電解金めっきを行った際、1つの電極対も短絡することなく、平均ギャップ長3.0nm (標準偏差1.7nm) のナノギャップ電極チップが無電解金めっきにより作製できている。このことは、数nmスケールのトランジスタのプラットホームとなるナノギャップ電極チップを、本無電解金めっきで作製することが可能であることを意味する。

04 | エッチングとクラスタリング

本無電解金めっきでは、めっきが進行すると反応式(2)が左に進行することにより、I₃⁻イオンが生成する。反応式(2)において、I₃⁻イオン濃度が増加すると反応式(2)が右に進行することにより、エッチングが起こることがある (図6)。図1の断面TEM像に示したように、本無電解金めっきでは、初期電極構造とめ

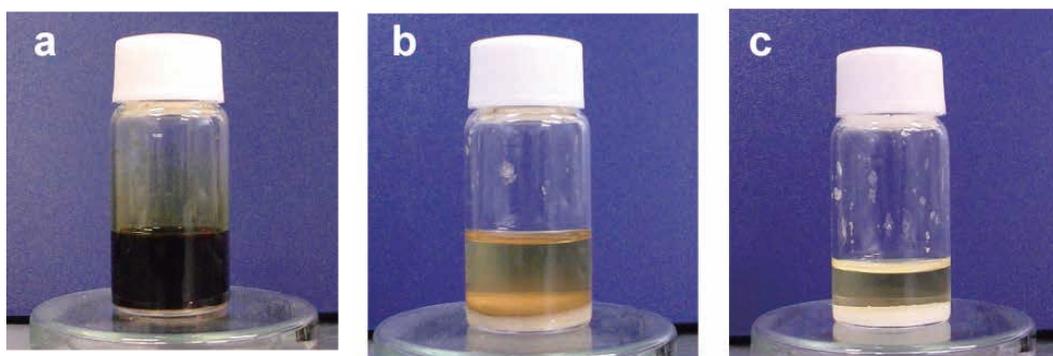


図2 めっき液の様子 a: ヨードチンキに金箔を加えた溶液、b: 1回目のアスコルビン酸を加えた後の溶液、c: 上澄み液に2回目のアスコルビン酸を加えた溶液。この溶液を1000倍希釈して、めっき液とする。

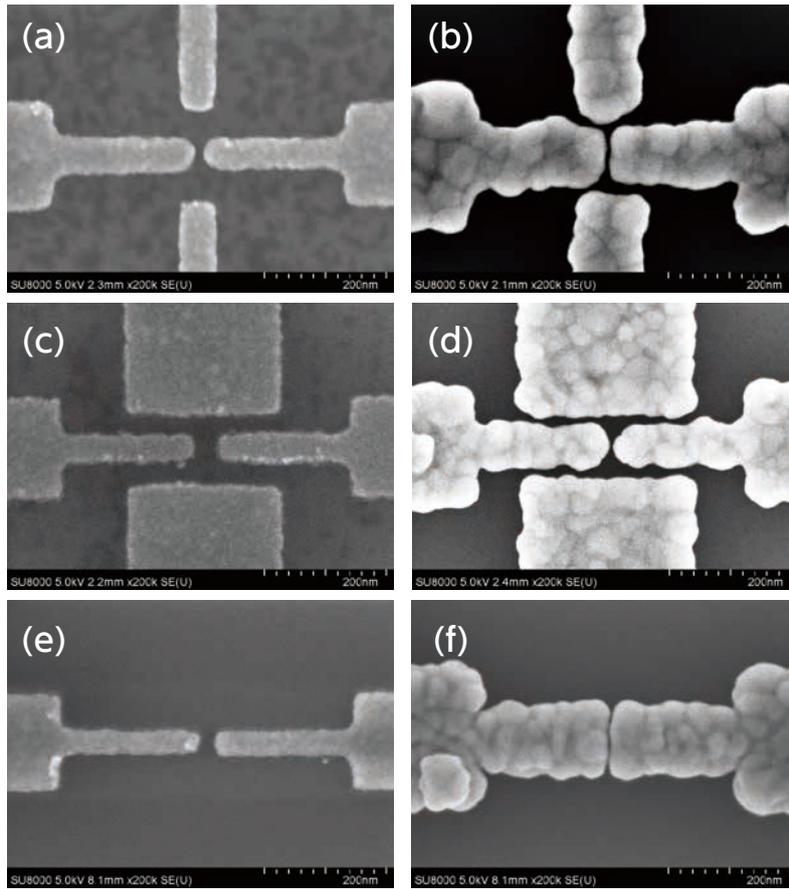


図3 無電解金めっきのセルフターミネーション (a)、(c)、(e): 初期金電極対のSEM像。(b)、(d)、(f): 初期電極対(a),(c),(e)それぞれに無電解金めっきを行った後のSEM像。セルフターミネーション機能により、上下左右の電極対は短絡せず、ギャップが存在する。

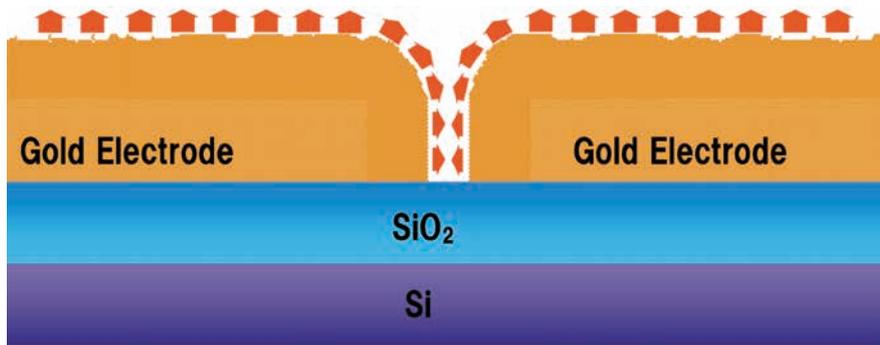


図4 セルフターミネーションの模式図。矢印は成長速度を示す。ギャップ長が狭くなると金イオンの拡散による電極表面への供給が起きにくくなり、電極間が短絡すること無く成長が止まる。

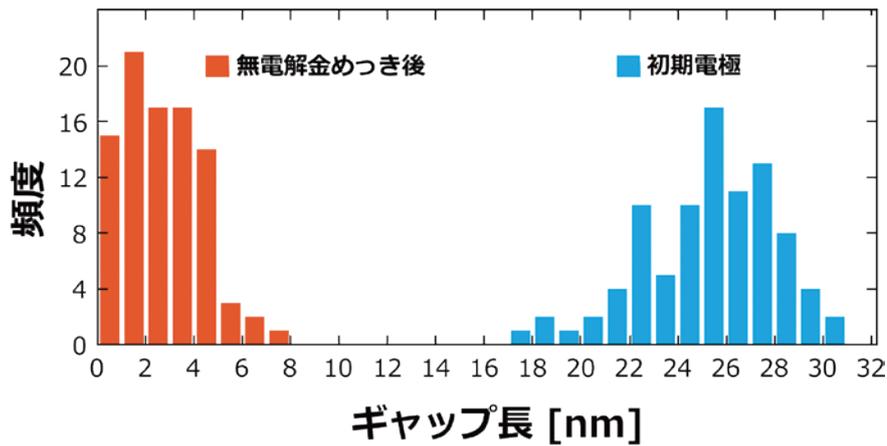


図5 初期電極と、無電解金めっき後のギャップ長のヒストグラム。初期電極の平均ギャップ長は25nm、無電解金めっき後の平均ギャップ長は3nm。90電極対中、短絡した電極対はゼロ。

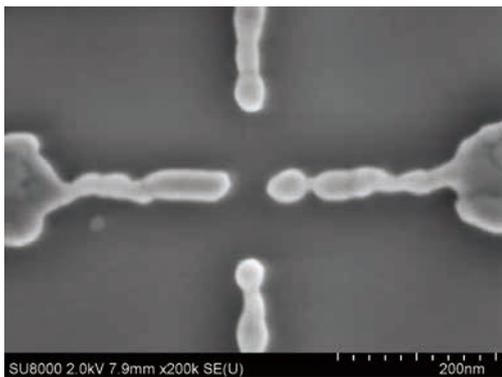


図6 無電解金めっき溶液浸漬時にエッチングを起こした状況におけるSEM像。初期電極構造がエッチングにより削られてい。エッチングが起きた際の表面は平滑である。

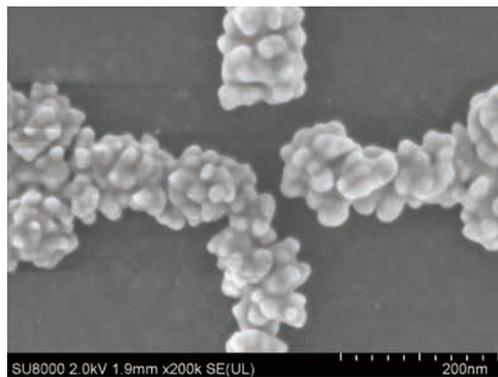


図7 めっき液中で成長したクラスターが、電極表面に物理吸着し、さらにめっきを進行させた際のSEM像。クラスター表面でめっきが進行したため、凸凹のある表面となっており、初期電極構造をなぞった平滑表面とは異なる。このように、本めっきではめっき中にクラスターが付着した際にはSEM像で判別できる。また、左と下の電極はクラスターがギャップを埋めることにより短絡接続している。クラスターが付着する状況では、セルフターミネーション機能は使えない。

き層の境界が無く、多結晶構造の初期電極の配向状態をめっき層は継承しつつ、エピタキシャル成長しており、表面は平滑である。特にめっきの初期過程では、めっき進行が可能な活性表面を得ることは極めて重要である。本めっき方法では、めっきとエッチングが共存しており、めっき時間の進行と共にめっきからエッチングにモードが連続的に移行する。このエッチングモードは、めっきが可能な活性表面状態をつくる、前処理過程として利用することができる。活性表面が形成されると、次の金めっき液の浸漬時にめっきが進行する。

本金めっきは、上澄み液を純水で希釈することによって、無電解金めっきが開始する。液中において核が発生すると、核は金クラスターとして時間の経過と共に成長する。めっき液中で発生したクラスターを敢えて初期電極上に吸着させた際のSEM像を図7に示す。金クラスターは、電極上に物理吸着する傾向がある。SEM像では、表面が粒状の金で覆われており、図3(b)のSEM像と比較すると、凹凸が大きくなっている。クラスターが表面に物理吸着するとクラスター表面でめっきが成長することにより図7のような粒状の表面となる。このように本手法では、クラスターの吸着の有無をSEM像で判別することができる。このことから、本無電解金めっきでは、エッチングモードとクラスターの吸着を避けた条件で、金めっきを進行させることができる。

05 | 分子定規無電解金めっき

1~5nmのナノ粒子や分子をナノギャップ間で電気的に接続したナノ電子デバイスを作製するためには、ギャップ長はナノ粒子や分子の大きさと同じにする必要がある。電気伝導機構がトンネル過程である場合、抵抗はトンネル距離に対して指数関数的に変化し、真空ギャップの場合、1 Å (0.1nm) で一桁抵抗が変化する。したがって、ギャップ長を精密に制御することは、ナノ電子デバイスの収率を向上させることにつながる。上記の無電解金めっきでは、ギャップ長が狭くなった際の金イオンの拡散律速によるセルフターミネーションにより、ギャップ長を制御しており、ギャップ長の標準偏差は1.7nmである。さらなる精密なギャップ長制御に向けて、分子同士の絡まりあい (Interdigitation) により、ギャップ長を分子鎖長によって制御する分子定規無電解金めっき法を以下に示す⁹⁾。

界面活性剤、モノアルキルトリメチルアンモニウムブロマイド (図8) では、アルキル鎖長を選択することにより分子長を調節できる。トリメチルアンモニウム基は金の表面に弱く化学吸着し、金表面を覆いつつも、金めっきを進行させることができる。

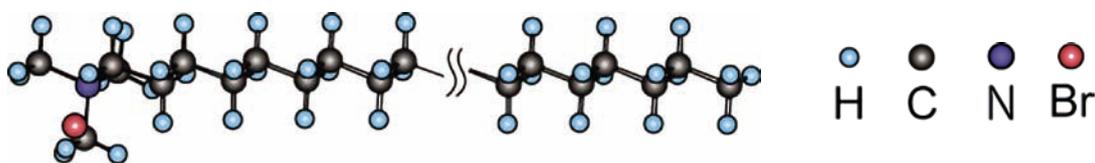


図8 界面活性剤、モノアルキルトリメチルアンモニウムブロマイド($C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3Br$)の構造

金イオン源として塩化金酸、界面活性剤、酢酸、還元剤としてL(+)-アスコルビン酸を用いる。上記界面活性剤水溶液(25mM、28ml)(図9(a))に、塩化金酸(50 mM、120 μ l)を混合すると、界面活性剤の臭化物イオンが金と錯体を形成することにより橙色に変色する(図9(b))。緩衝溶液とすべく酢酸

を適宜加える。L(+)-アスコルビン酸(100 mM、3.6 ml)を加え、金イオンを3価から1価に還元する。このとき、溶液は再び透明になる(図9(c))。本溶液に、試料を浸漬することにより、金表面に界面活性剤がある状態で、金イオンを還元することによりめっきは進行する。

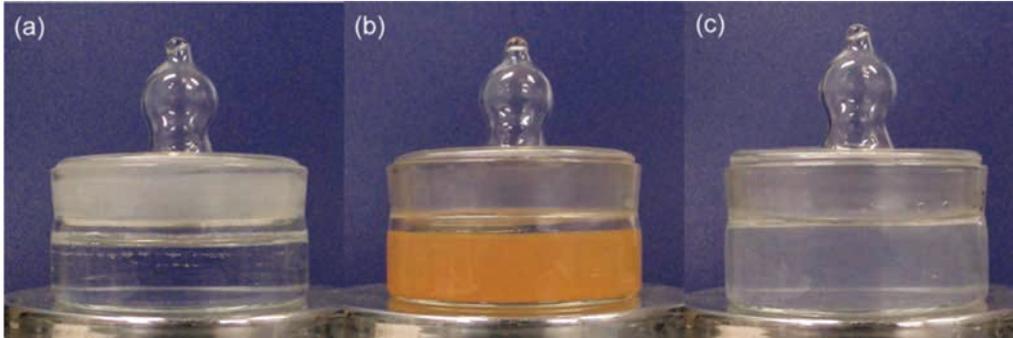


図9 溶液の色の変化 ((a):界面活性剤溶液、(b):塩化金酸投入後、(c):L(+)-アスコルビン酸溶液投入後)

界面活性剤としてDecyltrimethylammonium bromide (C_{10} TAB)を用いた際のめっき前後のSEM像を図10に示す。めっき後にナノギャップ電極が形成されている。めっき後の平均ギャップ長と標準偏差は、ヒストグラムよりそれぞれ2.5nm、0.6nmとなっている(図11)。ヨウ素を用いた無電解金めっき

(図5)では、ギャップ長、標準偏差は、それぞれ3.0nm、1.7nmである。このように分子定規無電解金めっきでは、ヨウ素を用いた無電解金めっきよりも、ギャップ長が狭く、ギャップ長のばらつきの小さいナノギャップ電極を形成することができる。

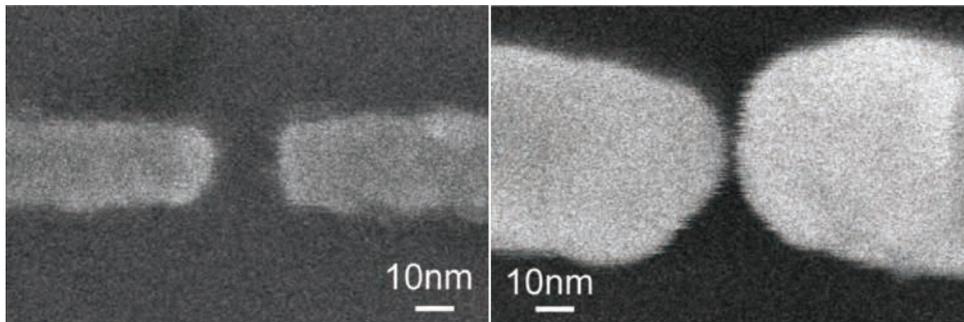


図10 界面活性剤としてDecyltrimethylammonium bromide (C_{10} TAB)を用いた金めっき前後のナノギャップ電極のSEM像 (左:初期電極、右:無電解金めっき後)

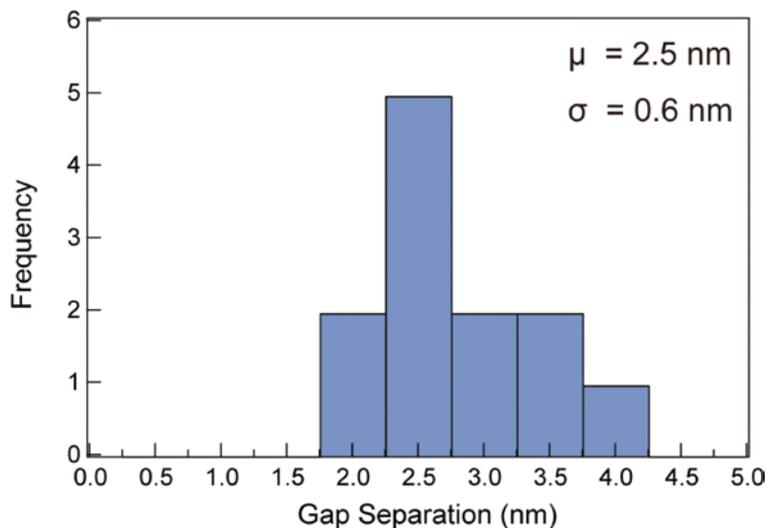


図11 界面活性剤として C_{10} TABを用いた金めっき後のギャップ長のヒストグラム

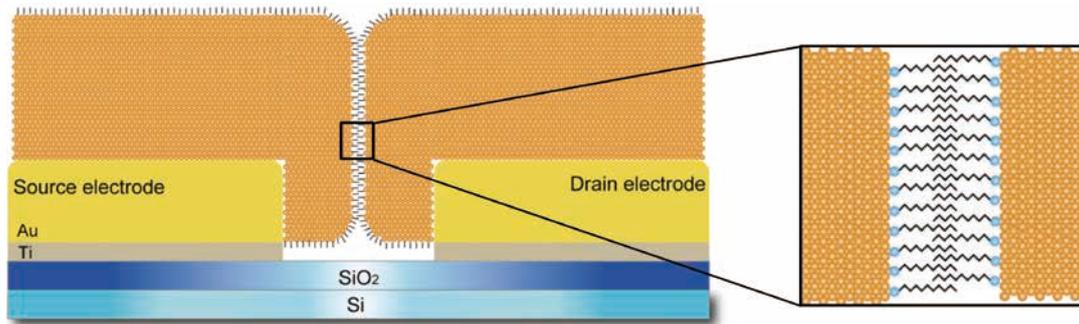


図12 分子定規無電解金めっきの模式図

C₁₀TABの分子長(1.85nm)を考えると、平均ギャップ長は分子長の2倍よりも小さい。このめっきでは、電極表面に界面活性剤が弱い化学吸着により並んだ状態でめっきが進行し、ギャップ長が2分子長を下回った所で分子同士は、図12の模式図に示すようにインターディジテーションし、めっきの成長が停止するセルフターミネーション機能が働く。このように分子定規無電解金めっきでは、界面活性剤の分子鎖長を選択することにより、ギャップ長を2.5~3.2nmの範囲で、標準偏差1nm以下で高精度に制御することが可能である。

界面活性剤は金表面と弱く化学吸着しているため、金表面から取り除くことが可能である。また、チオール基を含む例えばアルカンチオール溶液に浸漬すると、界面活性剤はアルカンチオールに置き換わり、ナノギャップ表面をアルカンチオールの自己組織化単分子膜で被覆することが可能である。

分子定規無電解金めっきでは、ヨウ素無電解金めっきのようなエッチングモードが存在しないため、めっきが進行する活性表面を得るための前処理が必要となる。

06 | まとめ

本稿では、10nmの極薄超精密無電解金めっき方法について概説した。めっき表面は極めて平滑であり、クラスターの吸着を判別できる。セルフターミネーション機能は、ギャップ長を3nm、ばらつきを2nm以下に抑えると共に、電気的な短絡を防ぐことができる。ヨウ素を用いた無電解金めっきでは、めっきとエッチングの真逆の反応が共存するため、反応を理解しつつ複数回めっきを行うことにより、被金めっき表面と境界が無いエピタキシャル成長を進行させることができる。分子定規無電解金めっきでは、界面活性剤の鎖長を選択することにより、ギャップ長を精度よく制御することができる。

本めっきをおこなった試料の表面は、めっきが継続する活性表面であるため、本めっき後に商業的に確立している厚付け金めっきを行うことができる。

このように本無電解金めっきは、ナノデバイスのプラットフォームとなるナノギャップ電極を提供すると共に、試料の被めっき表面との境界が存在しない極薄無電解金めっき膜としての利用、さらには、強固で接触抵抗の小さい厚付け金めっきのシード層として有用である。

参考文献

- 1) 真島豊, CSJ Current Review 31:分子アーキテクニクス 第13章「単分子トランジスタ」(日本化学会, 2018)
- 2) Y. Azuma, Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Majima, Single-Electron Transistor Fabricated by Two Bottom-Up Processes of Electroless Au Plating and Chemisorption of Au Nanoparticle. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 090206(1-3) (2010).
- 3) N. Okabayashi, K. Maeda, T. Muraki, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, Uniform charging energy of single-electron transistors by using size-controlled Au nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **100** 033101(1-3) (2012).
- 4) K. Maeda, N. Okabayashi, S. Kano, S. Takeshita, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, Logic Operations of Chemically Assembled Single-Electron Transistor. *ACS Nano* **6**(3), 2798-2803 (2012).
- 5) Y. Majima, G. Hackenberger, Y. Azuma, S. Kano, K. Matsuzaki, T. Susaki, M. Sakamoto, T. Teranishi, Three-input gate logic circuits on chemically assembled single-electron transistors with organic and inorganic hybrid passivation layers. *Science and Technology of Advanced Materials* **18**(1), 374-380 (2017).
- 6) C. Ouyang, K. Hashimoto, H. Tsuji, E. Nakamura, and Y. Majima, Coherent Resonant Electron Tunneling at 9 and 300 K through a 4.5 nm Long, Rigid, Planar Organic Molecular Wire. *ACS Omega* **3**(5), 5125-5130 (2018).
- 7) Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, T. Teranishi, M. R. Buitelaar, C. G. Smith and Yutaka Majima, Simultaneous fabrication of nanogap gold electrodes by electroless gold plating using a common medical liquid. *Appl. Phys. Lett.* **91**(20) 203107(1-3) (2007).
- 8) V. M. Serdio V., Y. Azuma, S. Takeshita, T. Muraki, T. Teranishi and Y. Majima, Robust nanogap electrodes by self-terminating electroless gold plating. *Nanoscale* **4**(22) 7161-7167 (2012).
- 9) V. M. Serdio V., T. Muraki, S. Takeshita, D. E. Hurtado S, S. Kano, T. Teranishi, Y. Majima, Gap separation-controlled nanogap electrodes by molecular ruler electroless gold plating. *RSC Advances* **5**(28), 22160-22167 (2015).
- 10) Y. Y. Choi, T. Teranishi, Y. Majima, Robust Pt-based nanogap electrodes with 10 nm scale ultrafine linewidth. *Appl. Phys. Express* **12**(2), 025002 (2019).

謝辞

無電解金めっき手法の研究開発に対して、安武裕輔助教(東京大学総合文化研究科)、Victor Serdio博士(Mursla Nanosensor)、村木太郎氏(ローム)、武下宗平氏(リコー)ならびに寺西利治教授(京都大学)、SEM像の観察に対して宮川みちよ氏(東京工業大学フロンティア材料研究所)に、深く謝意を表します。