

## 準二次元薄層電析における単一溝のカバレッジ\*

下本 豪紀<sup>\*1</sup>, 奥谷 仰<sup>\*2</sup>, 長谷 隆<sup>\*3</sup>Coverage of Single Trench in Quasi-Two-Dimensional  
Thin-Layer Electrochemical Deposition

Hidenori SHITAMOTO, Oose OKUTANI and Takashi NAGATANI

The step coverage of silver metal on copper substrates is investigated using the experimental method of electrochemical deposition. The quasi-two-dimensional electrochemical deposition of silver ions from  $\text{AgNO}_3$  aqueous solutions is achieved through a Hele-Shaw cell. Silver metal is grown around a copper deposition plate within the Hele-Shaw cell under an applied electric field. It is shown that the silver metal deposits become dense with increasing concentration of solutions or applied electric field.

**Key Words:** Electrochemical Deposition, Step Coverage, Hele-Shaw Cell, Diffusion, Migration

## 1. 緒言

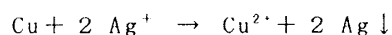
現在, 薄膜を必要とする分野では非常に高度な成膜技術が要求されるようになってきている. そこで様々な研究がこの現象を解明するために行われている. 薄膜の成長には, 気相成長 (例えば PVD, CVD) <sup>(1), (2), (3), (4)</sup> と液相成長 (例えば電気めっき, ECD) <sup>(5)</sup> がある. 気相成長では, 近年のコンピュータの進化に伴いシミュレーションが活発になされている. その代表的な例として池川ら <sup>(6), (7)</sup> が行った DSMC 法のシミュレーションと実際の成膜とを比較検討したものがある. また ECD の液相成長では, Kuhn ら <sup>(8)</sup> が行った実験がある. これは液相準二次元で薄層電析の形態変化および形態転移を観察したものであり, それは DLA (拡散律速凝集体) フラクタ

ル <sup>(9), (10)</sup> の研究で開発されたものである. その大きな特長は準二次元であるために電析成長を実時間で可視化観察できるということである. しかし成膜への応用は未だになされていない. 成膜過程は物質移動現象と表面反応によって支配されている. このため気相成長と液相成長では, ステップカバレッジはかなり異なるものと考えられる.

そこで本研究では液相薄膜成長のステップカバレッジの問題を薄層電析の方法を用いて液相準二次元モデル実験で調べる. 本研究は, 準二次元薄層電析の方法を液相薄膜成長のカバレッジ (段差被覆性) の問題に初めて応用を試みたものである.

## 2. 実験

硝酸銀水溶液中に銅板を入れるとイオン化傾向の違いから次式のように銀が銅板周りに析出する (図 1).



\* 原稿受付 1996 年 6 月 18 日.

<sup>\*1</sup> 静岡大学大学院 (〒432 浜松市城北 3 5 1).<sup>\*2</sup> 学生員, 静岡大学大学院.<sup>\*3</sup> 正員, 静岡大学工学部.

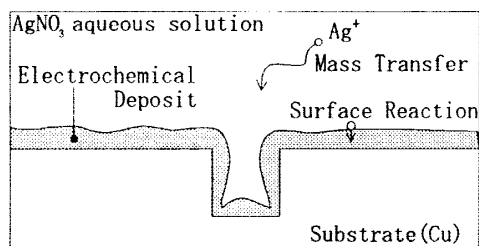


Fig. 1 Growth Model

この析出した銀の堆積物のことを電析といい、その成長パターンはラプラス成長現象とも呼ばれている。本実験ではこの電析を用いて銅基板の単一溝へのカパレジについて調べる。一般に電析は木の枝が密集したような形態をしており、その形態を決定する主因子としては次のものがある。それは硝酸銀水溶液中の銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) の物質移動と金属薄膜表面での表面反応の2種類である。イオンの物質移動には電気泳動、拡散、対流があるが、本実験は対流がない状態で行う。電気泳動は電界に比例するので印加電圧を変化させてその影響について調べる。また、表面反応の違いを調べるために硝酸銀水溶液の濃度を変化させ、さらに基板に間接的に電界をかける場合と基板自体を電極として直接的に電界をかける場合の実験を行う。

電析の形態は硝酸銀水溶液の濃度が濃いときには枝状の部分は非常に密になりすぐに針状に転移する。しかし、濃度が薄いときには非常に疎になりすぐには転移しない。そこで本実験では硝酸銀水溶液の濃度を 0.05, 0.1, 0.2 mol/l (以後 mol/l を M と書く) の3種類で実験を行う。また電界が強いときには電析の形態は枝状から連続膜に転移するので最大印加電圧を 8 V にし、以下 4 V, 2 V の3種類で実験を行う。

**2.1 実験装置** 図2は本実験で使用した準二次元電解セルであり、それはアクリル製容器、電極とスペーサーを取り付けたアクリル板、基板で構成されている。基板には準二次元での電析成長を実現させるために厚さ 0.1mm の非常に薄い銅板を用いる。このとき基板には深さ、幅がともに 1 cm の正方形の溝を設けておく。また零電界の場合には基板の溝形状が浅いものと深いものを用意し、

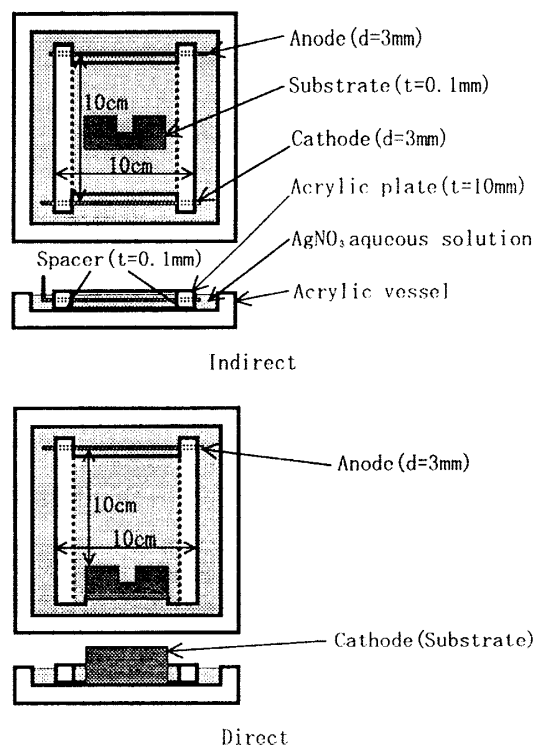


Fig. 2 Test Cell

その影響についても調べる。スペーサーには基板と同じ厚さの OHP フィルムを用いる。電極としては耐食性、導電性がともに優れているステンレス鋼を用いるが、直接電界の場合には基板自体を電極とする。このとき電界をかけると銀イオンはアノード (+ 極) からカソード (- 極) に向かって加速される。そのため間接電界の場合には基板の溝がアノードの方を向くように置き、直接電界の場合には基板をカソードとする。電極間の距離は間接電界の場合には 10 cm とし、直接電界の場合にはアノードから基板上部までが 10 cm となるようにする。また基板に電界をかけるために直流定電圧電源を、電析の形態を撮影するためにビデオカメラを使用する。

**2.2 実験方法** アクリル製容器の中に所定の濃度にした硝酸銀水溶液を注ぎ、その中に基板を入れる。そしてスペーサーが基板にあたらないように注意し、アクリル板で基板を上から押さえつけ、基板周りを準二次元状態にする。アノード、カソードの2電極を直流定電圧電源の + 極、- 極それぞれに接続し、所定の電圧に調節する。そして電解セル

中で成長する電析の形態をビデオカメラで撮影し、コンピュータに取り込み処理する。

### 3. 実験結果および考察

本実験では硝酸銀水溶液の濃度を3種類変化させて行ったが、すべての場合において0.1 Mと0.2 Mのときには電析の形態には大きな差が生じなかった。そのためこれ以降では濃度が0.05 Mの薄い場合と0.2 Mの濃い場合のみについて述べることにする。

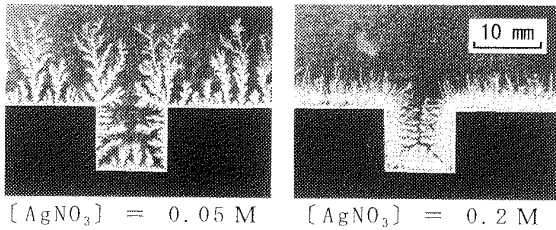


Fig. 3 Electrochemical Depositions

**3.1 零電界の電析** 電界をかけずに、溝の形状が異なる3種類の基板それぞれについて硝酸銀水溶液の濃度を変えて実験を行った。溝の形状が正方形のときには硝酸銀水溶液の濃度を変化させると電析の形態は図3のようになった。最初、電析は木の枝が密集したような形をしているが、基板上部の枝は形態転移し針のような形になった。これは Trigueros<sup>(5)</sup>らの研究においても確認されているが、そのメカニズムは未だに解明されていない。枝の部分は濃度が濃いほど密になるが、枝と枝の間は埋まることはない。これは枝と枝の間には銀イオンが全く存在しないからであると考えられる。濃度が濃いときには電析が形態転移を起こすまでは基板上部の電析の先端を結んだ線（包絡線）はほぼ直線で形態は密であり、転移を起こし針状化すると疎になった。しかし薄いときには転移を起こす前から形態は疎であり、その形態はDLAフラクタルに近かった。その原因は電析の表面反応が濃度によって変化し、濃いときにはイオンの拡散より表面反応の方が、薄いときには逆に表面反応よりイオンの拡散の方が電析の形態に大きな影響を与えているためと考えられる。濃度が薄いときには成長している枝の付近の枝はあまり成長していない。これは遮蔽効果のためであり、溝内

部において枝があまり成長しないのも溝上部の角の所から成長してきた枝の遮蔽効果のためであると考えられる。

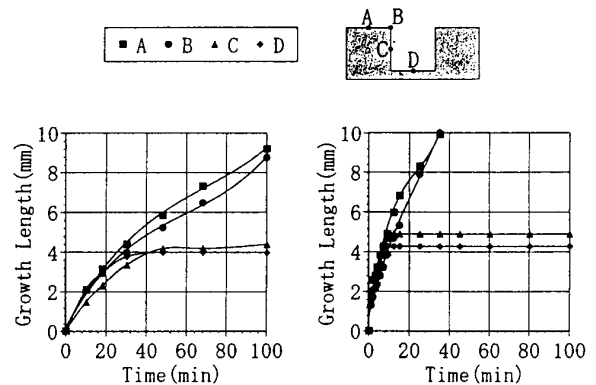


Fig. 4 Growth Length vs Time

2種類の濃度における時間と電析の成長距離の関係を図4に示す。成長距離は基板上に4個の測定点を設けて測定を行った。膜が複雑な樹枝状に成長するとき、A、C、D点においてはその付近で最も成長している電析樹枝の成長距離を測定した。また、B点においては水平方向から垂直方向までの間において最も成長している電析樹枝について測定した。これらのグラフから時間が経つと溝内部C、Dにおける成長は止まったが、基板上部A、Bにおいては成長を続けるということが分かった。これは濃度が濃いときは溝内部が電析で埋まるためであり、薄いときは先にも述べたように遮蔽効果のためである。また電析の成長速度は濃度が濃くなるほど大きくなるということがグラフの傾きから分かった。

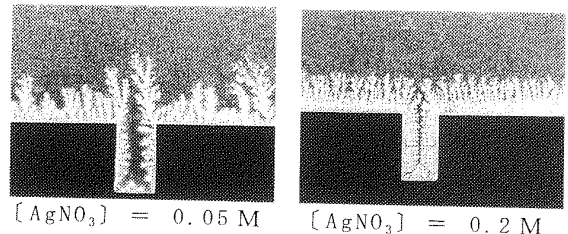


Fig. 5 Electrochemical Depositions

図5に基板の溝の形状が深いときの電析の形態を示す。濃度が濃いときには溝内部は電析で埋まり、基板上部の包絡線はほぼ直線であったのに対し、薄いときには溝内部が電析で埋まる前にその成長は止まり、包絡線は

全く直線ではない.この原因も遮蔽効果のためであり,特に溝幅が狭いために溝内部ではその効果が大きく現れた.

図 6 に基板の溝の形状が浅いときの電析の形態を示す.このときも電析の形態は溝の形状が深いときと同様の傾向を示したが,溝幅が広いために溝底部の電析は,溝幅が狭いときより若干成長していることが分かった.

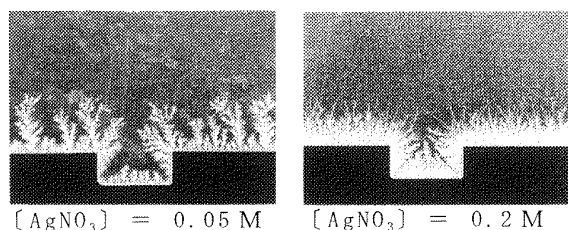


Fig. 6 Electrochemical Depositions

3.2 間接電界の電析 このとき硝酸銀水溶液の濃度と印加電圧を変化させて実験を行った.しかし,それぞれの濃度において印加電圧が 4 V と 8 V のときには電析の形態には大きな差が生じなかった.

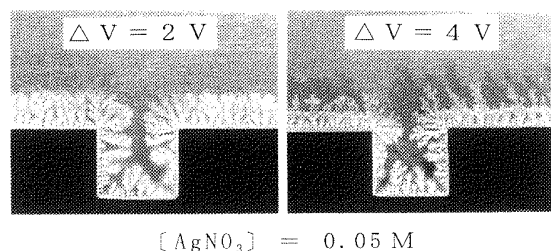


Fig. 7 Electrochemical Depositions

硝酸銀水溶液の濃度が 0.05 M の薄いときの電析の形態を図 7 に示す.ただし,印加電圧が 8 V の場合には電析の形態が枝状から連続膜にすぐに転移を起こしたので 2 V と 4 V のときの形態を示す.零電界の場合(図 3)と比べ形態は密になり形態転移を起こした.形態が密になった原因は,濃度が薄いときにはイオンの移動が拡散により支配されていたのが電場を掛けることによりマイグレーション(電気泳動)の影響が強くなったためである.このため零電場の場合には溝内部の電析は遮蔽効果によりあまり成長しなかったのに対し,この場合にはかなり成長した.また零電場の場合には電析は枝状から針状に転移したのに対し,この場合には枝状から連続膜に転移し,さらに 4 V のときには連

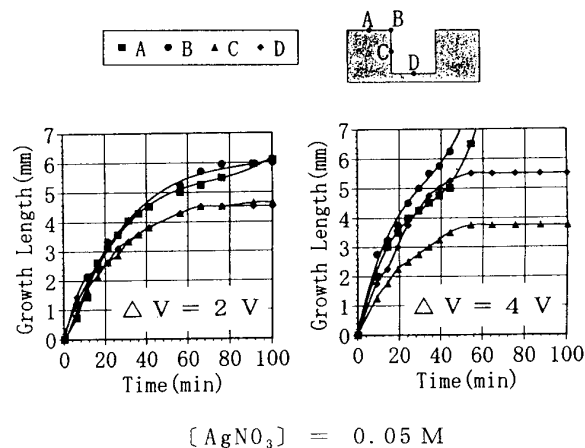


Fig. 8 Growth Lengths vs Time

続膜から再び転移し枝状の電析が成長した.

2 種類の電界における時間と電析の成長距離の関係を図 8 に示す.これらのグラフから電析の成長速度は電界が強いほど大きいということが分かった.また印加電圧が 4 V のときには溝底部 D の方が溝側面部 C より成長した.このことから電界を大きくすると溝側面より溝底面の方がマイグレーションの影響を強く受けるということが分かった.

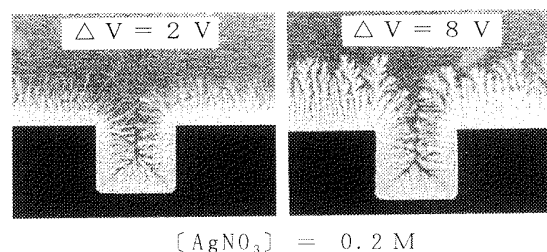


Fig. 9 Electrochemical Depositions

硝酸銀水溶液の濃度が 0.2 M の濃いときの電析の形態を図 9 に示す.印加電圧が 2 V の電界が弱いときには零電界の場合(図 4)と同様に電析は枝状から針状に形態転移を起こした.しかし印加電圧が 8 V の電界が強いときには枝状のまま転移を起こさず成長したが,枝の数は時間が経つにつれ減少した.

2 種類の電界における時間と電析の成長距離の関係を図 10 に示す.これらのグラフから電析の成長速度は電界が強くなるほど大きくなることが分かった.また電界が強いときには溝内部が電析で埋まるまでの溝内部と基板上部における成長速度には差が生じた.このことから電界を強くすると基板上部では電界の影響を強く受けるが,溝内部で

はほとんど受けないということが分かった。

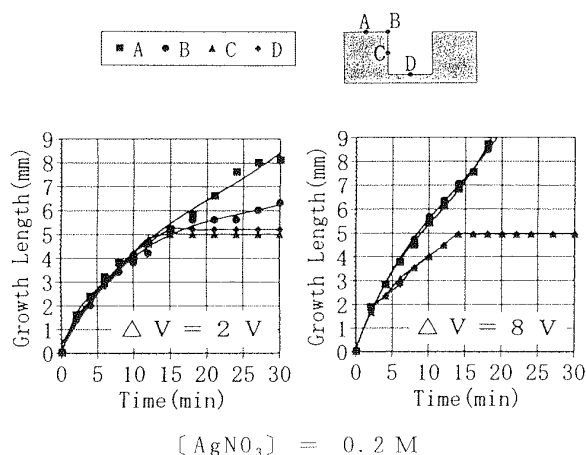


Fig.10 Growth Lengths vs Time

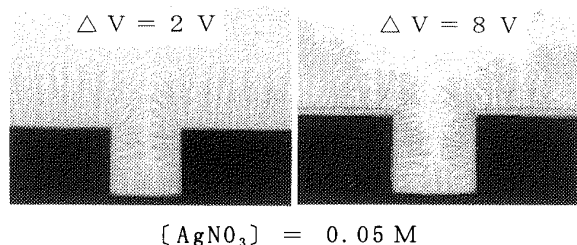


Fig.11 Electrochemical Depositions

3.3 直接電界の電析 硝酸銀水溶液の濃度が 0.05 M の薄いときの電析の形態を図 11 に示す。電界が弱いときには電析は溝内部、基板上部においても細い枝が転移することなく成長した。電界が強いときには電析は溝内部においては細い枝のまま成長したが、基板上部においては非常に密な形態から転移し、そこからさらに細い枝が成長した。この転移が起こる部分では電析の色は銀色から黒色に変化した。これらの形態は同じ条件の間接電界の場合と大きく異なった。

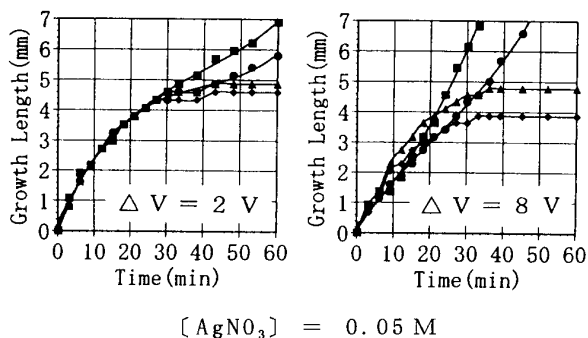


Fig.12 Growth Lengths vs Time

2 種類の電界における時間と電析の成長距離の関係を図 12 に示す。溝内部の電析の

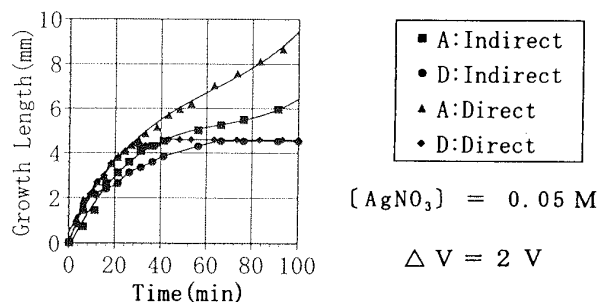


Fig.13 Growth Lengths vs Time

成長が止まる前の 20 分位までは両者はすべての測定点においてほぼ同じ速度で成長したが、20 分以後では基板上部においては電界が強いときの方が成長速度は大きかった。

濃度が薄く、電界が弱いときの間接電界と直接電界の場合の基板上部 A と溝内部 D における電析の成長距離と時間の関係を図 13 に示す。このグラフから A での電析の成長速度は間接電界より直接電界の場合の方が最初から大きく、これは D についても一定になるまでは同じことがいえる。以上のことから濃度が薄く、電界が弱いときには間接電界と直接電界の場合とでは、基板の表面反応が大きく異なることが分かった。

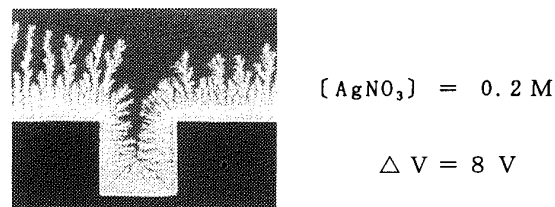


Fig.14 Electrochemical Deposition

硝酸銀水溶液の濃度が 0.2 M の濃いときの電析の形態を図 14 に示す。ただし、このときは印加電圧が 8 V の電界が強いときのみについて述べる。その理由は間接電界で濃度が濃く、電界が弱いときの形態が零電界の場合と比べあまり変化がなかったためである。このときの形態は間接電界の場合（図 9）と比べてあまり違いが生じなかった。

一般に外部電界が存在するとき、溝近傍における電界は大きく不平等で角部で特に強くなる。この不平等な電界によって角部の電析成長が特に促進されることが期待されたが、本実験において外部電界（間接、直接ともに）をかけた場合には、そのような結果に

はならなかった。その理由としては、局所的マイグレーション効果よりも電析表面での電荷移動を伴う表面反応の方が強くなったということが考えられる。

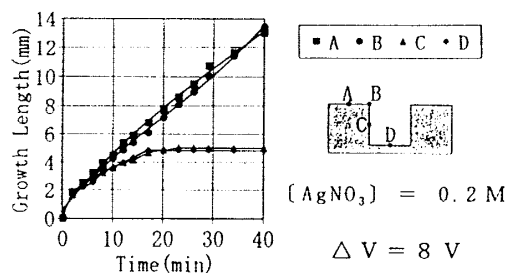


Fig.15 Growth Lengths vs Time

また時間と電析の成長距離の関係を図 15 に示す。この図から基板上部 A, B と溝内部 C, D がそれぞれほぼ同じ速度で成長し、その速度は A, B の方が最初から大きい。そして C, D が一定になっても A, B は成長を続けた。これは間接電界の場合 (図 10) と同じ傾向であった。

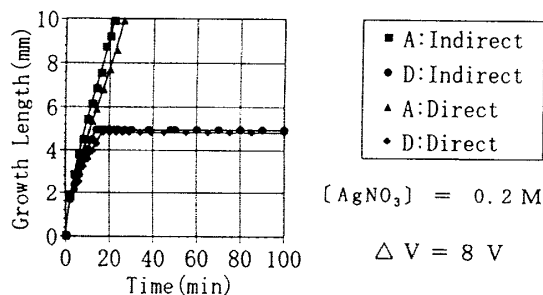


Fig.16 Growth Lengths vs Time

濃度が濃く、電界が強いときの間接電界と直接電界の場合の基板上部 A と溝内部 D における電析の成長距離と時間の関係を図 16 に示す。この図から両者はほぼ同じような成長をしていることが分かる。以上のことから濃度が濃く、電界が強いときには間接電界と直接電界の場合とでは、基板の表面反応はあまり変化しないということが分かった。

#### 4. 結言

準二次元薄層電析のカバレッジに関する実時間可視化実験から以下の結論を得た。

1. 時間に対する電析の成長距離の関係を実験から定量的に得ることができた。

零電界の場合には、

2. 電析は一般に木の枝が密集したような形態をしており、その形態は硝酸銀水溶液の濃度が濃くなるほど密になり、成長速度は大きくなった。
3. 濃度が薄いときには、遮蔽効果が顕著に現れ、電析の形態は DLA フラクタルに近かった。
4. 溝内部の電析の成長が止まるまでの基板上部と溝内部の電析の成長速度はほぼ同じであった。

電界をかけた場合には、

5. 一般に電析の形態は同じ濃度の零電界の場合より密になった。
6. 溝内部の電析の成長が止まるまでの基板上部と溝内部の電析の成長速度の差は、電界を大きくするにつれ大きくなった。
7. 濃度が薄く、電界が弱いときには、基板の表面反応が大きく異なった。

しかし、本研究の液相成長と気相成長のステップカバレッジにおいては、物質移動過程と表面反応がかなり異なるため、本研究結果を気相成長に適用するのは困難であると考えられる。

#### 文献

- (1) 五十嵐・南部・渡部, 日本機械学会論文集, 56-526, B (1990), 1716.
- (2) 南部・五十嵐・渡部, 日本機械学会論文集, 56-524, B (1990), 892.
- (3) C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Change and B. Wacker, J. Appl. Phys, 59 (1986) 2998.
- (4) R. Gottscho, Plasmas make progress, March 1993 Physics World.
- (5) P. P. Trigueros, F. Sagues and J. Claret, Phys. Rev. E, 49 (1994) 4328.
- (6) 池川・小林, 日本機械学会論文集, 59-567, B (1993), 3365.
- (7) M. Ikegawa and J. Kobayashi, J. Electrochem. Soc, 136 (1989) 2982.
- (8) A. Kuhn and F. Argoul, Phys. Rev. E, 49 (1994) 4298.
- (9) 松下, 数理科学, 特集“フラクタル”No. 221 (1981).
- (10) 高安編, フラクタル科学 (朝倉書店, 1986), 2 章.