

エッティング過程の二次元可視化実験とシミュレーション*

下本豪紀^{*1}, 江間光良^{*2}, 長谷 隆^{*3}

Two-Dimensional Experiment and Simulation of Etching Process

Hidenori SHITAMOTO, Mitsuyoshi EMA and Takashi NAGATANI

The etching process is investigated using the two-dimensional experiment and the Monte Carlo simulation. The quasi-two-dimensional etching of aluminum plate from NaCl aqueous solution is achieved through a Hele-Shaw cell under an applied electric field. The time evolution of etching surface on the aluminum plate is analyzed by the two-dimensional technique. The transport equation of anions governing the etching process is shown. The transport phenomena (diffusion and migration) and the surface reaction are taken into account as the multiparticle Brownian motion with drift and the reaction probability. The etching process is simulated by the multiparticle Monte Carlo method. It is shown that the simulation result is nearly consistent with the experimental result.

Key Words: Etching Process, Corrosion, Monte Carlo Simulation, Surface Reaction, Diffusion, Migration

1. 緒 言

現在、各種の産業分野においてエッティングに関する技術が必要不可欠なものとなってきている。例えば輸送機械や構造物など従来からのマクロな分野では、自然または特殊環境下においての腐食による被害を防ぐため様々な研究⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾がなされてきた。また近年、急速な成長を続けるエレクトロニクスなどのミクロな分野では、エッティングを利用した超微細加工への応用^{(5),(6)}や、蒸気や粉塵が精密機械におよぼす腐食損傷^{(7),(8)}などを防ぐための研究が行われてきた。

しかし、エッティング過程に関する物理的な研究や、そのメカニズムを明らかにするような研究は少なく、物質移動論の立場から体系づけられた研究は十分にはなされていない。それはこれまでの研究が実用的な三次元実験条件下で行われてきたためである。このような実際の三次元的な実験では、エッティング速度が非常に遅いため測定時間がかかり、エッティング過程の観察が非常に困難であった。また、物質移動論に基づいた理論的解析はほとんどない。

最近になりフラクタル表面研究の立場から、液相二次元薄層内で実験を行うことによりエッティング速度をより速め、その表面特性を解析する研究が進められている。Holten ら⁽⁹⁾は腐食形態の測定により、その形態が自己アファインフラクタルで描写できることを示した。理論的な方面では、Balázs ら⁽¹⁰⁾はアルミニウム表面に生じるピットの形態を研究し、その形態がフラクタル特性⁽¹¹⁾を示すことや拡散型パーコレーションモデルにより解析できることを示した。

以上のことから、本研究ではエッティング過程の二次元可視化実験とシミュレーションを提案する。実験では局所的なエッティング過程を実時間で可視化観察し、印加電圧と電解質濃度を変化させ、エッティングに及ぼす影響について調べる。また、実際の技術により近いモデルとして、レジスト(耐腐食被膜)を伴う場合についても実験を行う。シミュレーションは二次元での液相濃度場とエッティング面の時間的発展を考慮することができる Multiparticle モンテカルロ法^{(12),(13)}を用いる。また、このモンテカルロ法では印加電圧によって電解質溶液内に生じる電界によるイオンドリフトの効果をも取り入れることができる。さらに本研究では二次元エッティング実験との直接的な比較を行い、提案した Multiparticle モンテカルロ法がエッティング過程のような移動境界値問題に有効であることを示す。

* 原稿受付 1997年8月6日。

^{*1} 学生員、静岡大学大学院(〒432-8561 浜松市城北3-5-1)。^{*2} (株)パルスティック工業(〒433-8104 浜松市東三方町90-3)。^{*3} 正員、静岡大学工学部。

2. 実験

本実験におけるエッティング過程のモデルを図 1 に示す。電解質水溶液中の陰イオンがドリフトを伴うブラウン運動を行い、アノード (+ 極) である金属基板上に到着し、表面反応の後、基板をエッティングするというものである。実際のエッティング過程においては非常に複雑な化学反応などが起こっているものと考えられる。しかし、本研究ではシミュレーションの簡単化のため複雑な化学反応の詳細にまでは言及しないことにする。このような金属をエッティングする金属-電解質水溶液の組み合わせは無数に存在する。しかし、そのほとんどの組み合わせにおいて可視化を妨げる有色のエッティング生成物やエッティング過程に大きな影響を与える気泡が発生する。そこで本研究では幾つかの予備実験を行い、それらの影響が最も少なかったアルミニウム-塩化ナトリウム水溶液の組み合わせを用いることにした。また、塩化ナトリウム水溶液中のアルミニウムの腐食は工業上最も重要なものの一つでもあり、例えば海水による熱交換器の腐食などが挙げられる。

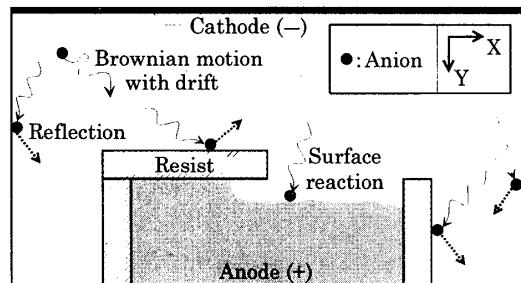


Fig.1 Model

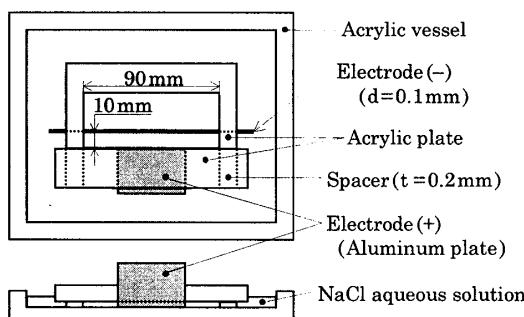


Fig.2 Experimental setup

2・1 実験装置 図 2 に本実験で用いた電解セルを示す。アノードには基板であるアルミニウム板を、カソード(-極)には銅線を用い、その電極間距離を 10 mm とする。この 2 電極に電圧を印加することにより、水溶液中の陰イオン(Cl^- , OH^-)に Y 方向へのドリフトを与

えることができる。

本実験で用いた基板を図 3 に示す。基板は厚さ 0.1 mm の薄いアルミニウム板の周りをアラルダイト膜で覆ったものであり、エッティングされる部分(前縁)と電源に接続する部分にのみアルミニウム板が露出している。また、図 3 (b) のようにレジスト(OHP フィルム)を伴う場合についても実験を行い、レジストの有無がエッティング形態に及ぼす影響についても調べる。

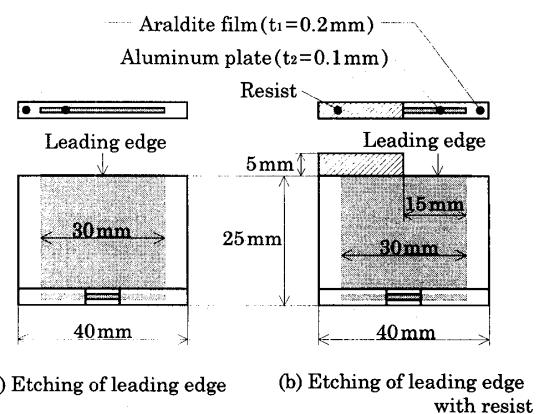


Fig.3 Substrates

2・2 実験方法 本研究では塩化ナトリウム水溶液の濃度と印加電圧を変化させて実験を行う。水溶液濃度にはエッティング形態の再現性が良い 0.1, 0.5 mol/l (以後 mol/l は M と記す) の 2 種類を使用する。印加電圧 (ΔV) は低すぎるとエッティング速度が遅いため実験に非常に時間がかかり、逆に高すぎると気泡等の発生が激しくなる。そのため本実験では印加電圧は 6.5, 15.5 V の 2 種類に変化させて行う。

アクリル製容器に所定の濃度にした塩化ナトリウム水溶液を注ぎ、アノードである基板を水溶液中に入れる。上からアクリル板で基板を押さえつけ、電極間に直流定電圧を印加する。準二次元状態のアラルダイト膜内で進行するアルミニウム板のエッティング形態を実時間でビデオカメラにより撮影する。撮影された形態はコンピュータに保存された後、画像処理が施される。

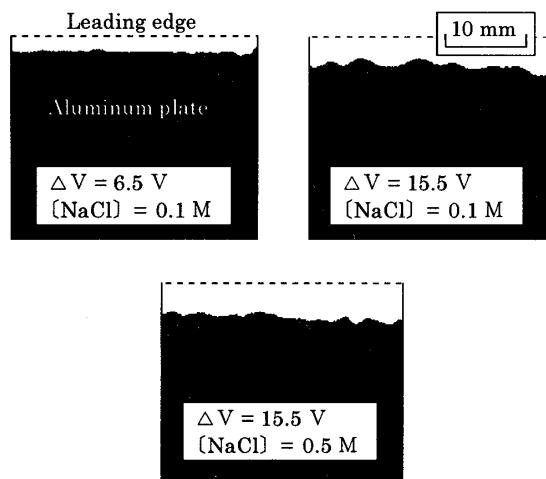
3. 実験結果

本実験で得られたエッティング形態の二値化したイメージを図 4 に示す。図の黒い部分がアルミニウム板であり、実験開始後から 60 分経過した後の形態である。

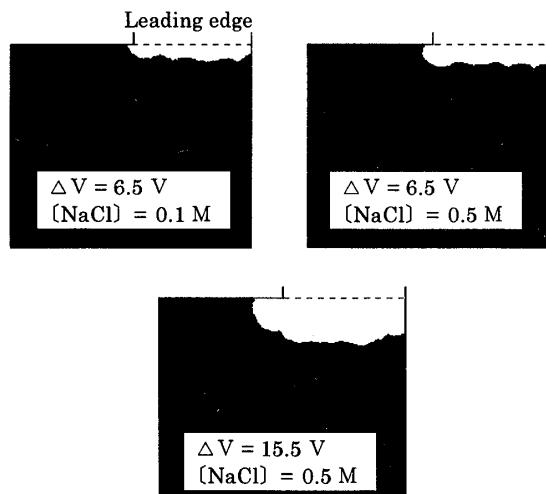
レジストがない場合(図 4 (a))、エッティング面は前縁に対しほぼ平行に進行し、印加電圧が高いほどエッティング速度は速く、表面は粗い。表面が粗くなった原因のひとつにはアルミニウム板から発生する微少な気泡やエ

ッティング生成物の増加が考えられる。また、印加電圧が高いときには電解質濃度を変化させても表面粗さが多少変化するだけでエッティング速度にはほとんど違いが生じない。

レジストを伴う場合(図4(b)),エッティングは前縁に対して垂直方向のみばかりでなく、レジストの裏側部分をえぐるように水平方向にも進行する。印加電圧が低いときには電解質濃度を濃くしてもエッティング面に対し垂直方向へのエッティング距離のみが増加するだけである。しかし、印加電圧を高くすると水平、垂直方向ともにエッティング速度は速くなり、水平方向へのエッティング距離は著しく増加し、垂直方向のそれと同じくらいである。



(a) Etching of leading edge



(b) Etching of leading edge with resist

Fig.4 Experimental results (Time = 60 min)

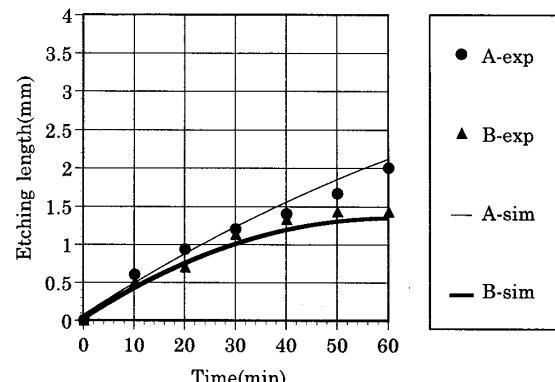
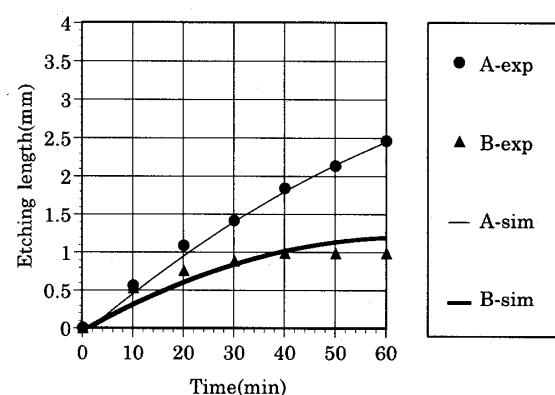
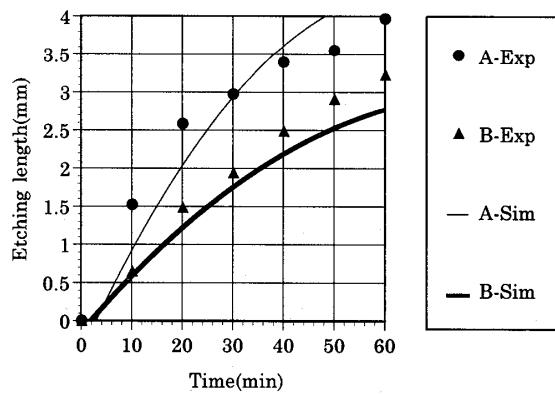
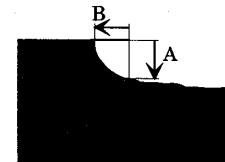
(a) Exp : $\Delta V = 6.5 \text{ V}$, $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$
Sim : $D_r = 0.01$, I.C = 1 %(b) Exp : $\Delta V = 6.5 \text{ V}$, $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ M}$
Sim : $D_r = 0.01$, I.C = 5 %(c) Exp : $\Delta V = 15.5 \text{ V}$, $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ M}$
Sim : $D_r = 0.02$, I.C = 5 %

Fig.5 Etching length vs. time

レジストを伴う場合(図4(b))の時間とエッティング距離の関係を図5に示す。このときのエッティング距離は垂直(A)、水平(B)の2方向について測定したものであ

り、それぞれを●,▲印で示す。この図から印加電圧が低い場合には電解質濃度が濃くなるとA方向へのエッティング速度は増加するが、B方向へは減少するということがわかる。また、印加電圧が高い場合には両方向ともにエッティング速度は速くなり、特にB方向に関しては60分後のエッティング距離は印加電圧が低いときの3倍以上の値であった。

以上のことから、本実験のエッティングにおいては電解質濃度より印加電圧の方が大きな影響を与えるということがわかる。特にレジストを伴う場合にはその影響が顕著に現れる。

4. 理論およびシミュレーション

4・1 基礎方程式 エッティング過程では電解質水溶液中の陰イオンがアルミニウム表面へ拡散と電気泳動によって物質移動する。金属表面に到達した陰イオンは金属との表面反応によって金属をエッティングする。二次元における水溶液中の陰イオンの輸送方程式は次式により与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \left(u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + Z \mu \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} + E_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (1)$$

ここで u (m/s) は流れの速度、 C (mol/m³)、 D (m²/s)、 Z 、 μ (m²/(V·s)) はそれぞれ陰イオンの濃度、拡散定数、価数、移動度であり、 E (V/m) は電界である。この式 (1) を無次元化すると次式が得られる。

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = - \left(\hat{u}_x \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{x}} + \hat{u}_y \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{y}} \right) + \frac{1}{Re Sc} \left(\frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial \hat{x}^2} + \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial \hat{y}^2} \right) + \frac{1}{Re Mc} \left(\hat{E}_x \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{x}} + \hat{E}_y \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{y}} \right) \quad (2)$$

ただし $Re = u_0 x_0 / \nu$ 、 $Sc = \nu / D$ 、 $Mc = \nu / (Z \mu \varphi_0)$ ⁽¹⁴⁾。ここで $\hat{\cdot}$ はそれぞれの記号の無次元量を表している。また u_0 (m/s)、 x_0 (m)、 φ_0 (V) はそれぞれ代表速度、代表長さ、代表電位であり、 ν (m²/s) は動粘度である。この式 (2) の右辺第一項は対流項、第二項は拡散項、第三項は電気泳動(ドリフト)項であり、左辺は非定常項である。 Cl^- 、 OH^- における移動度の値 $\mu_{Cl} = 7.71 \times 10^{-4}$ cm²/(V·s)、 $\mu_{OH} = 20.5 \times 10^{-4}$ cm²/(V·s) と本実験から見積もられた $u_0 = 10^{-4}$ cm/s、 $x_0 = 1$ cm、 $\varphi_0 = 15$ V により、電気泳動項の無次元数 $Re Mc$ を求めるとそれらの値は 8.62×10^{-3}

3.25×10^{-3} と非常に小さい。すなわち式 (2) の右辺第一項の対流項は無視できると考えられる。そのため本シミュレーションでは対流の影響については考えないことにする。そこで式 (2) の対流項を無視し、差分化すると陰イオンに関する差分方程式が得られる。この差分方程式で記述される電気泳動を伴う拡散過程をプラウン運動で近似すると見かけ上同じ式が得られるが、両者の解釈の仕方は大きく異なる。その結果、以下の陰イオンの存在確率に関する保存則が得られる⁽¹⁵⁾。

$$\begin{aligned} p_{(i,j)}(t+1) &= \left(\frac{1 - P_x - P_y}{4} \right) p_{(i+1,j)}(t) \\ &+ \left(\frac{1 - P_x - P_y}{4} + P_x \right) p_{(i-1,j)}(t) + \left(\frac{1 - P_x - P_y}{4} \right) p_{(i,j+1)}(t) \\ &+ \left(\frac{1 - P_x - P_y}{4} + P_y \right) p_{(i,j-1)}(t) \end{aligned} \quad (3)$$

ただし $P_{x(or y)} = \frac{\hat{E}_{x(or y)}}{Mc / Sc + (\hat{E}_x + \hat{E}_y)}$ である。ここで $p_{(i,j)}(t)$ は時刻 t で格子点 (i, j) に粒子が存在する確率であり、 P_x 、 P_y はそれぞれ X、Y 方向のイオンドリフトである。このドリフトは局所的な電界の強さに比例するものである。本実験においては電界の強さは場所により異なると考えられる。しかし、ここでは簡単化のため Y 方向のみに印加電圧に比例した一定ドリフトを与えてシミュレーションを行うこととする。

また本研究では金属表面における反応を単純な一次反応と仮定してシミュレーションを行う。

4・2 シミュレーション方法 本研究では濃度場の時間的変化をシミュレートすることができる Multiparticle モンテカルロ法を用いて実験と比較可能な二次元シミュレーションを行う。本シミュレーションの計算領域は X 方向 : 630 サイト、Y 方向 : 245 サイトの正方格子であり、実験のアルミニウム板に対応する部分のサイズは 210 × 175 サイトである。図 6 にこのシミュレーション法のモデルを示す。まず計算領域内に粒子(陰イオン)を初期陰イオン濃度(Initial concentration : I.C.)に対応する数だけ割り振る。この初期陰イオン濃度は実験における陰イオン濃度に比例するものである。実験では Cl^- 、 OH^- の 2 種類の陰イオンがエッティングに大きな影響を与えるが、本研究では簡単化のためエッティング種を 1 種類の陰イオンで代表させシミュレーションを行う。粒子の移動は格子点により拘束されるものとし、ある 1 個の粒子に着目し以下の規則により粒子を 1 回だけ移動させる。着目した粒子の最

近接格子点に粒子が存在しないとき、その粒子を一定の遷移確率で移動させる。例えば粒子の配置が図6のようなとき、粒子Aに着目するとAは4個の最近接格子点のいずれか1個に移動することができる。また、粒子B,Cに着目するとB,Cはそれぞれ3,2個の最近接格子点のいずれか1個に移動することができる。このときの移動する方向は遷移確率で決定されるが、粒子Dに関しては移動することができない。一般には遷移確率は各方向によって異なり、この値は陰イオンの輸送方程式を差分化した式(3)の右辺各項の係数により決定される。ここではY方向の電界により生じるイオンドリフトのため、Y方向の遷移確率は他方向に比べ大きくなっている。このような手続きの後、基板表面に到着した粒子は表面反応を起こし、基板をエッティングする。本シミュレーションではこの表面反応を表すパラメータとして反応確率(Reaction probability: R.P.)を用いる。このR.P.の値が大きいほど表面反応は活発になり、この値は無次元化した反応速度定数に対応している。しかし、本研究では金属表面における反応を一次反応と仮定しているが、実際には高次の複雑な化学反応が起きていると考えられる。すなわち本シミュレーションにおいて反応確率R.P.が定数(一次反応)であると仮定することには問題が生じる。そのため本研究ではR.P.の値は実験値から見積もり決定する。

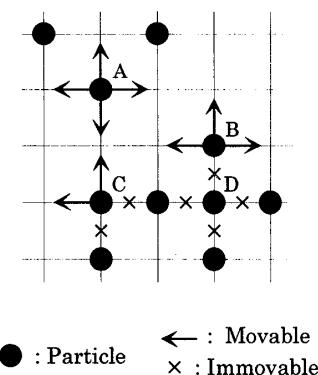


Fig.6 Model of multiparticle Monte Carlo method

手順をふむ。カソード側まで選び終えるとカソード上の濃度を初期陰イオン濃度と同じ割合にする。例えば初期陰イオン濃度が10%の場合、本研究ではX方向のシステムサイズが630サイトなのでカソード上の粒子数が63となるように調整する。この1回のアップデートを1タイムステップと考えることにより、実験と本シミュレーションのエッティング距離の時間的発展を定量的に比較することが可能となる。

5. シミュレーション結果

本シミュレーションにはY方向のドリフト(Dr)、初期濃度(I.C)、基板表面での反応確率(R.P.)の3個のパラメータが存在し、反応確率は初期濃度に依存するものと仮定する。しかし、反応確率と初期濃度、ドリフトと実験の印加電圧の関係を理論的に導くことは非常に困難である。そこで本研究ではこれら3個のパラメータは実験値を用いて決定した。

図7に本シミュレーションで得られたエッティング形態を示す。図の黒い部分が基板であり、実験のアルミニウム板に対応している。これらのシミュレーション結

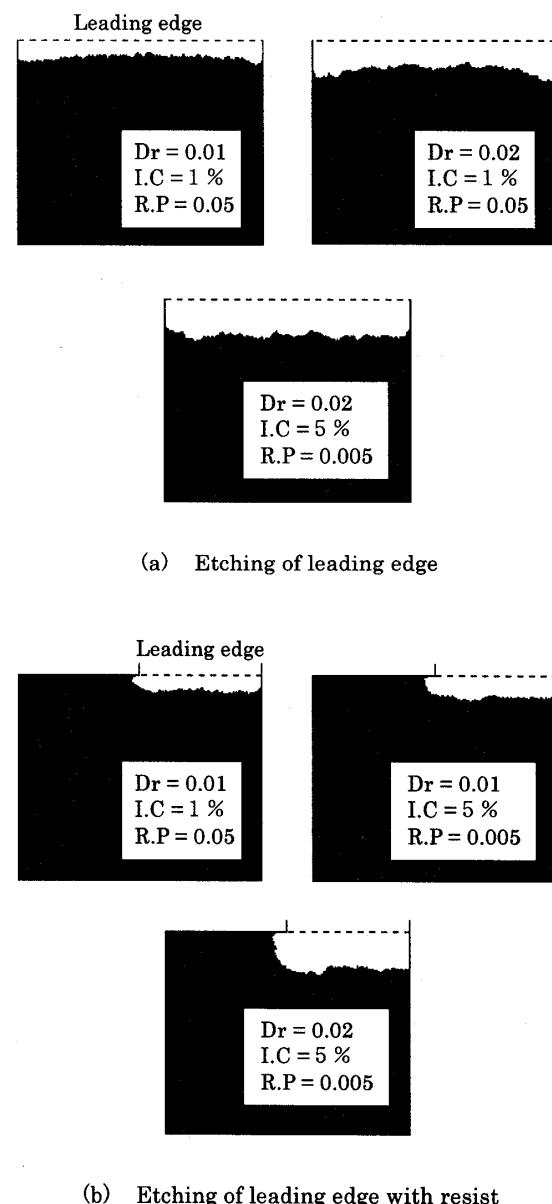


Fig.7 Simulation results

果のエッティングされた部分の面積は対応する実験結果(図4)のそれと同じである。これは両者のエッティング過程の定性的な傾向(エッティング面の粗さ、水平および垂直方向のエッティング距離の比など)の比較を可能にするためである。

レジストがない場合(図7(a)),ドリフトを大きくするとエッティング表面は粗くなるが、初期濃度を変化させても粗さには大きな変化はみられなかった。これは実験結果(図4(a))と同じ傾向であり、実験と定性的に良い一致を示した。

レジストを伴う場合(図7(b)),エッティングは垂直方向のみでなく、レジストの裏側部分をえぐるように水平方向にも進行し、これは実験結果(図4(b))と同じ傾向であった。しかし、実験では印加電圧を高くすると水平方向へのエッティング距離が著しく増加するのに対し、シミュレーションでは水平方向はあまり増加せず垂直方向のみが著しく増加した。実験ではエッティングの進行に伴い局所的な電界の強さと向きは変化し、この変化量はエッティングが進むにつれ大きくなってくる。しかし、本研究ではこのことを無視し、垂直方向に一定のドリフトしか与えずにシミュレーションを行ったため、この違いが生じたものと考えられる。

次に実験結果と本シミュレーション結果の比較を行う。そのためにはシミュレーションにおけるタイムステップ数を実験時間に換算しなくてはならない。そこで本研究では実験の30分後におけるA方向へのエッティング距離を基準値として換算を行う。すなわち実験に対応したシミュレーションにおけるA方向へのエッティング距離がその基準値と同じとき、そのときのタイムステップ数が30分となるように換算する。この換算を行うことにより、実験とシミュレーションにおけるエッティング距離の時間的発展を定量的に比較することが可能となる。

図5にレジストを伴う場合の実験結果(図4(b))とシミュレーション結果(図7(b))の定量的な比較を行った結果を示す。実験結果が●、▲印であり、シミュレーション結果が実線(細、太)である。図5(a),(b)からドリフトが小さい(印加電圧が低い)ときには濃度に関わらず、実験とシミュレーションは良い一致を示していることがわかる。しかし、図5(c)よりドリフトが大きい(印加電圧が高い)ときにはA、Bともに実験とシミュレーションには多少の誤差が生じた。この誤差の生じた最大の原因としては先ほどにも述べたようなエッティングの進行に伴う局所的な電界の変化が考えられる。また、気泡やエッティング生成物の増加も原因の一つであると考えられる。

6. 結 言

エッティング過程の二次元可視化実験と、これと比較可能な Multiparticle モンテカルロシミュレーションを行い以下の結論を得た。

1. 濃度場の時間的発展を考慮することができる Multiparticle モンテカルロ法を開発し、金属のエッティング問題に適用した。
2. 実験において
 - ・エッティングの形態、速度には電解質濃度より印加電圧の方が大きな影響を与えることがわかった。
 - ・印加電圧を大きくするとエッティング表面が粗くなることがわかった。
 - ・レジストを伴う場合、エッティングはレジストの裏側部分をえぐるように進行し、特に印加電圧が高いときには特徴的な形態が得られた。
3. シミュレーションにおいて
 - ・ドリフトを大きくするとエッティング表面は粗くなり、その形態は実験結果と定性的に似たものであった。
 - ・レジストを伴う場合、エッティングはレジストの裏側部分をえぐるように進行し、実験と定量的に良い一致を示した。

文 献

- (1) 中島・戸梶、機論、59-562, A(1993), 1562.
- (2) 青木・ほか2名、機論、59-565, A(1993), 2089.
- (3) 腐食防食部門委員会編、金属腐食の現地試験と評価、(さんせい出版, 1990).
- (4) 腐食防食協会編、エロージョンとコロージョン、(裳華社, 1987).
- (5) R.Gottsch, *PLASMAS MAKE PROGRESS*, (March 1993 physics World).
- (6) L.Peccoud, ほか3名, J.Phys.D, 20(1987), 851.
- (7) 井上・田中、機論、57-542, A(1991), 2550.
- (8) V.Novotny IEEE Trans.Mag.23-5,(1987),3645.
- (9) T.Holten, ほか3名, Phys.Rev.E, 50(1994), 754.
- (10) L.Balázs, Phys.Rev.E, 54(1996), 1183.
- (11) T.Nagatani, Phys.Rev.A, 45(1992), R6985.
- (12) PATTERN FORMATION COMPLEX DISSIPATIVE SYSTEM, edited by S.Kai, World Scientific (1992), 47.
- (13) T.Nagatani, Phys.Rev.A, 46(1992), 2022.
- (14) G.Marshall, Phys.Rev.E, 55(1997), 549.
- (15) T.Nagatani and F.Sagues, Phys.Rev.A, 43(1991), 2970.