

二次元薄層電析のカバレッジに関する
モンテカルロシミュレーション*奥谷 仰*¹, 下本 豪紀*², 長谷 隆*³Monte Carlo Simulation of Coverage
in Two-Dimensional Thin-Layer Electrodeposition

Oose OKUTANI, Hidenori SHITAMOTO and Takashi NAGATANI

Thin-layer electrodepositions at a single trench on a substrate are investigated using a Monte Carlo simulation. The Monte Carlo simulation method is obtained by extending the simulation method of the diffusion-limited aggregation (DLA) fractal. The method is applied to the coverage problem of a small trench on a substrate. The transport phenomena (diffusion and migration) and the surface reaction are taken into account as the Brownian motion with drift and the sticking probability. It is shown that the transport of metal ions and the surface reaction have an important effect on the morphology of the electrodeposits. It is found that a well-covered electrodeposit is formed when the sticking probability is low.

Key Words: Electrodeposition, Monte Carlo Simulation, Surface Reaction, Migration, Diffusion, Sticking Probability

1. 緒 言

現在, めっきや半導体など薄膜を必要とする分野では, 微細化が一段と進んでおり, 成膜技術はより高度になってきている. このような薄膜の成長には気相成長(例えば PVD, CVD)^{(1), (2)}と液相成長(例えば ECD)⁽³⁾があり, 気相成長に関しては, 池川ら^{(4), (5)}の DSMC 法による気相二次元の成膜過程をシミュレーションしたものなど数多くの研究が行われている. また実際の PVD や CVD において, 二次元モンテカルロシミュレーションと三次元実験との対応をはかってステップカバレッジを含む成膜プロセスを検討した研究例もある. 液相成長に関しては, Kuhn ら⁽⁶⁾が行った液相準二次元において金属イオンを電解析出させ, 形態変化, 形態転移を観察した薄層電析実験などがある. これは DLA (拡散律速凝集体) のフラクタル構造を研究⁽⁷⁾するためのものであり, 膜成長を実時間で可視化できるという特徴を持っている. しかし薄膜のカバレッジの問題

に関しての応用はなされておらず, 液相におけるシミュレーションの研究もあまり行われていない. これは液相における金属イオンの輸送現象ならびに電析表面での金属イオンの析出については詳しく解明されていないためである. 従来, 液相薄膜成長実験は三次元で行われており, 二次元シミュレーションとは容易に比較することが出来ない. また従来の液相実験では三次元であるため, 膜の成長が観察しにくいこと, 膜の表面反応が複雑であることなどのため, さらにシミュレーションとの比較を困難にしている.

そこで本研究では単一溝を有する基板に対する成膜現象を, 液相準二次元モデル実験と比較できる二次元でのモンテカルロシミュレーションの方法を提案し, 計算機シミュレーションを行った. 特にイオンの輸送現象と表面反応が薄膜のカバレッジにどのように影響を与えるかに主眼を置いた. ここでは, モデル化したシミュレーション技法とそのシミュレーション結果について示す. また液相準二次元薄層電析の実験結果との比較も示す. 比較を行う実験は硝酸銀水溶液中に単一溝を有する銅基板を入れ, イオン化傾向の違いにより銅板へ銀を析出させるものである. 本論文では液相二次元で単一溝を

* 原稿受付 1996年4月12日.

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

有する基板形状に対する成膜のプロセスをシミュレートする。液相では希釈電解質溶液であるため、金属イオンはドリフトを伴うブラウン運動を行う。そのためシミュレーションはドリフトを伴うDLAモンテカルロ法を適用する。また溝の形状も変化させ、膜成長への影響も調べる。

2. 支配方程式とシミュレーション方法

2.1 基礎方程式 電解質溶液中の単一溝を有する基板のカパレジは、金属イオンが外部電界によるドリフト(電気泳動に対応)を受けて拡散しながら基板表面あるいは薄膜表面に到達し、そこで電荷移動を伴う表面反応の後、基板あるいは薄膜表面に金属が付着する過程である。一般に、気相における流れは希薄流であり、ボルツマン方程式を解く必要がある。液相では金属イオンの運動は、希薄電解質溶液の場合、拡散近似が適用できる。また液相での特徴として、表面境界では表面反応によって、表面手前までの領域では金属イオンの移動現象によって、金属イオンは支配される。移動現象は、対流、拡散、そして電気泳動(migration)による。

二次元における金属イオンの輸送方程式は、次式によって与えられる⁽⁹⁾。

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

ここで u (m/s) は流れの速度, C (mol/l), D (m²/s), Z (C), μ (m/(N·S)) は金属イオンの濃度, 拡散定数, 電荷量, 移動度, そして E (N/C) は電界である。右辺第一項は対流項, 第二項は拡散項, 第三項は電気泳動の項である。この第三項からイオンドリフトの大きさは、電界に比例していることがわかる。

また表面における境界条件は、単位時間、単位面積当たり表面で反応する粒子数と表面境界における Mass Flux が等しいので、一次反応を仮定すると次式が成立する。

$$kC = D \frac{\partial C}{\partial n} \dots (2)$$

ここで k は一次反応率, $\partial C / \partial n$ は法線方向における濃度勾配である。

液相準二次元薄層電析の実験において対流は存在しないため、式(1)の右辺第一項は無視する。ま

た膜成長がイオンの移動速度と同等であるならば非定常項は無視することはできないが、今は成長が極端に遅く、イオンの移動は拡散とドリフトのみで扱えるため準定常近似ができるので、左辺はゼロとみなす。ここでイオンのドリフト速度を便宜上 $u_d (= Z\mu E_i)$ とおく。初期の金属イオン濃度を C_0 (一定) とし、代表長さを a として式(1)を無次元化すると次式になる。

$$\frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial \hat{x}^2} + \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial \hat{y}^2} + \left(\hat{U}_{dx} \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{x}} + \hat{U}_{dy} \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{y}}\right) = 0 \dots (3)$$

ただし $\hat{U}_d = u_d a / D$, $\hat{x} = x / a$, $\hat{C} = C / C_0$ である。また境界条件(2)を無次元化し書き換えると次式のようにになる。

$$(1 - P_s) \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{n}} - P_s \hat{C} = 0 \dots (4)$$

ここで $P_s = ka / (D + ka)$ である。この P_s がシミュレーションで用いるパラメータの一つである表面反応に対応している付着確率 $P_{2,2}$ に相当する。実際のPVDやCVDのステップカパレジにおいて表面におけるマイグレーションの効果が重要であると考えられているが、本研究では表面における反応は付着確率のみで行っている。そして式(3)を差分化し、金属イオンの移動をドリフトを伴うブラウン運動で近似することにより、次式が得られる⁽⁹⁾。

$$P_{(i,j)} = \left(\frac{1 - P_x - P_y}{4}\right) P_{(i+1,j)} + \left(\frac{1 - P_x - P_y}{4} + P_x\right) P_{(i-1,j)} + \left(\frac{1 - P_x - P_y}{4}\right) P_{(i,j+1)} + \left(\frac{1 - P_x - P_y}{4} + P_y\right) P_{(i,j-1)} \dots (5)$$

ただし $P_x = \frac{\hat{U}_{dx}}{1 + \hat{U}_{dx} + \hat{U}_{dy}}$, $P_y = \frac{\hat{U}_{dy}}{1 + \hat{U}_{dx} + \hat{U}_{dy}}$ である。

ここで $P_{(i,j)}$ は格子点 (i,j) に金属イオンが存在する確率であり、右辺の各項の係数は金属イオンが最近接点に移動する遷移確率である。

この式(5)を用いることで金属イオンの移動現象をシミュレートすることができる。

2.2 シミュレーション方法とそのモデル 液相二次元において金属イオンが基板に成膜する過程をシミュレートする。このシミュレーションモデルを図1に示す。粒子はドリフトを伴うブラウン運動をする。実験ではX方向に電界を掛けずにY方向にのみ電界を掛けているので、本シミュレーショ

ンでは粒子に加えるドリフトはX方向にゼロ, Y方向には P_2 として与える. 実際には溝近傍において

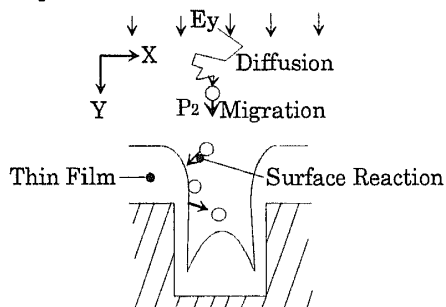


Fig. 1 Model

電界は大きく不平等となることが知られているが, 本研究では簡単化のためにY方向のみに一様な電界を与えた. 空間の格子の数は計算機の許容範囲で行い, 附着させるべき粒子数は N とする. 薄膜の表面反応に関しては附着確率 (Sticking Probability) というパラメータで扱い, P_{22} とする. この P_{22} の値が小さければ表面反応が律速になり, 反対に大きければ拡散律速である.

次にシミュレーションの手続きを述べる. 上限の境界の任意の場所を乱数を用いて選び, そこから粒子を一個放す. そして粒子の遷移確率に比例するように一様乱数を発生させ, 粒子が遷移する最近接点を選択する. 放たれた粒子はドリフトを伴うブラウン運動を行いながら基板あるいは薄膜表面境界に向かう. 表面境界に到着した粒子は P_{22} の確率で表面境界に附着し, 残りの確率 $(1 - P_{22})$ で反射する. 反射した粒子はドリフトを伴うブラウン運動を再び開始する. 附着した粒子は薄膜を形成し, 次の粒子が再び上限の境界から放たれる. X方向における境界条件は周期的になるようしている.

これは初期条件が濃度ゼロの場合にあたり, すべての粒子が上限の境界から移動してくる. しかし実際の液相では金属イオンの初期濃度は有限であるため, ある程度粒子が空間に存在していなければならない. そこで最初に溝を含む空間に対し, 乱数によって一様に粒子を割り振る. そして粒子の発生場所が決まるとその場所からドリフトを伴うブラウン運動を開始させ, 膜に粒子が附着したのち再び乱数を与えてやり発生させる. この空間に散布する初期の粒子がなくなったら, 上限の境界から放たれた粒子が拡散泳動を開始するという上記の手続きに戻る. 本論文では粒子数 N をパラメータの一つとしているので, 初期濃度が一定であると考え, 空間に存在する初期の粒子数を N_0 とおき, この N_0 を全体

に加算できるようにした.

3. シミュレーションの結果および考察

3.1 成長過程 基板形状として溝幅が狭く, 附着確率 $P_{22}=0.01$ で, ドリフト $P_2=0$ の拡散のみでイオンが移動する場合におけるシミュレーションを行った.

3.1.1 初期濃度ゼロの場合 図2 (a)-(c)は粒子数(N)がパラメータであり, これは実験における時間に対応している. 粒子数が少ない成長初期の段階(図2 (a))では, 溝内部は均一に粒子が膜を形成しているが, 粒子数が増加していく(図2 (b))と, 溝外部では一様に成長していくのに対し, 溝内部はわずかしか埋まらない. そして図2 (c)では完全に

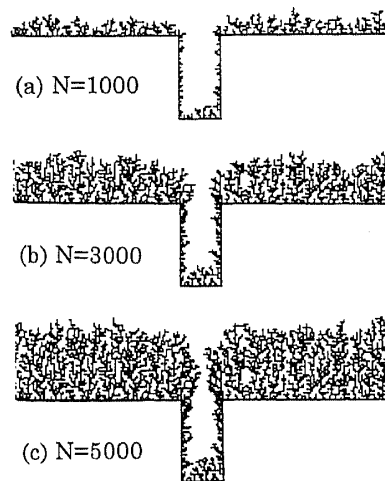


Fig. 2 Growth Process

Sticking Probability : $P_{22}=0.01$

Drift : $P_2=0$

Initial Number of Particles : $N_0=0$

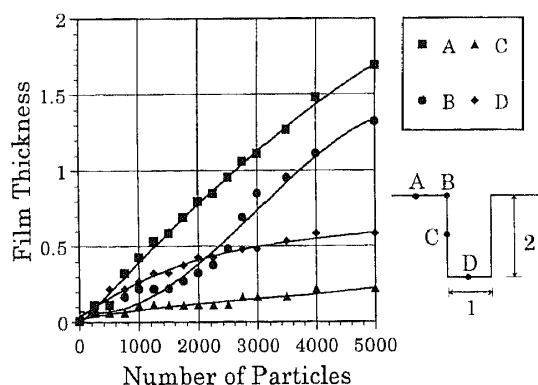


Fig. 3 Plot of Thickness vs. Particle Number

溝外部しか成長しておらず、溝内部における成長はほぼ停止している。この原因は図 2 (c) で顕著にみられる遮蔽効果が考えられる。この図 2 (c) は、池川らの気相成長の結果⁽⁶⁾によく似ている。同じ条件で点 A, B, C, D の場所における粒子数に対して膜厚をプロットしたものを図 3 に示す。横軸は粒子数、縦軸は膜厚であり、縦軸に関しては、内部底面長さを 1 として無次元化している。この図から、A 点では膜は一樣に成長していくのに対し、C 点、D 点ではある程度成長すると止まるということがわかる。また B 点における成長が A 点よりも若干遅い、つまり溝中心に成長していることもわかる。

ただし初期濃度を考慮していないため、図 2, 3 ともに C 点と D 点での膜厚が異なるという現象がでており、溝の表面全体に対する粒子の膜は一樣ではない。

3.1.2 初期濃度が有限の場合 初期濃度を考慮したものを図 4 に示す。図 4 (a) では、溝内部の埋まり方は図 2 (a) と変わらないが、粒子数が増加していく (図 4 (b), (c)) と、溝内部はより粒子が付着して埋まる。特に溝内部側面で大きく影響がでている。この現象は実験において電解質濃度を上げたときの成膜形態によく似た傾向である。図 3 と同様に各点における粒子数に対して膜厚をプロットしたものを図 5 として示す。図 3 と比べ C 点において、より成長しているということがわかる。しかし図 4 でも表面全体では一樣に膜は成長していない。これは単純化したシミュレーションであること、また実

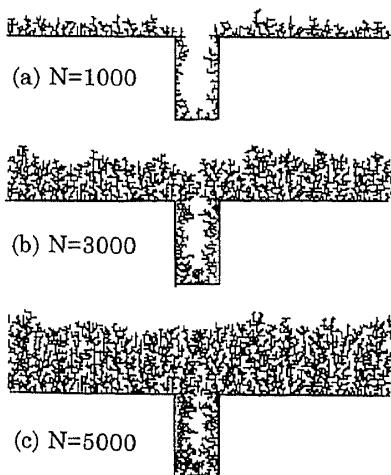


Fig. 4 Growth Process

Sticking Probability : $P_{22}=0.01$
 Drift : $P_2=0$
 Initial Number of Particles : $N_0=10000$

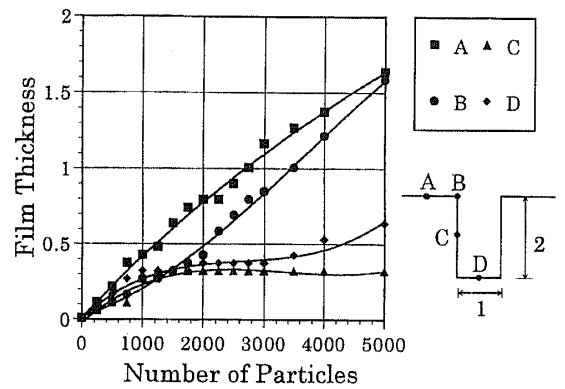


Fig. 5 Plot of Thickness vs. Particle Number

験では表面反応の複雑さ、混在する他イオンの影響などがあるためと思われる。

しかし初期濃度を考慮した方がよりよい結果であることが分かったので、これから加えるパラメータのものには全て初期濃度を考慮したシミュレーション結果を示す。

3.2 付着確率の影響 基板形状として溝幅が狭く、初期濃度 N_0 が有限で、ドリフト $P_2=0$ の拡散のみでイオンが移動する場合におけるシミュレーションを行った。

付着確率 (P_{22}) が大きい場合 (図 6 (a)), 全体の粒子数は少なく溝内部に付着している粒子も少ない。これは拡散律速であることを示しており、特に溝外部で成長している枝状のものは DLA (拡散律速凝集体) の一つによく似ている⁽⁷⁾。付着確率を小さくすると (図 6 (b)), 溝の内部、外部ともに枝の間

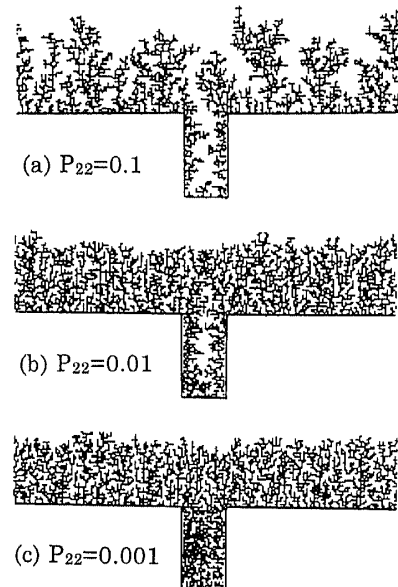


Fig. 6 Effect of Sticking Probability

Drift : $P_2=0$

隔は密になっていき、付着する総粒子数は増加している。しかし溝の内部は完全に粒子で埋まっていない。これは溝の角から成長している枝が、溝の中心に向かって成長しているため、粒子の溝内部への進行を妨げているからである（遮蔽効果）。付着確率が非常に小さくなる（図 6 (c)）と、溝内部は粒子でほぼ埋まり、枝の密な間隔は溝の内部、外部とも同じようになる。これは表面反応が律速であることを示している。即ち付着確率が 0 に近づくにつれ付着する総粒子数は増え、それと共に溝内部も埋まっていく。参照として準二次元薄層電析の実験結果を図 7 に示すが、条件は溝幅が狭く、電界がゼロで、硝酸銀水溶液の濃度が 0.05mol/l (以後 mol/l を M と略す) と 0.2 M の場合である。図 6 (a) は図 7 (a) に、また図 6 (c) は図 7 (b) に良く似ており、シミュレーション結果が実験結果に近いことがわかる。

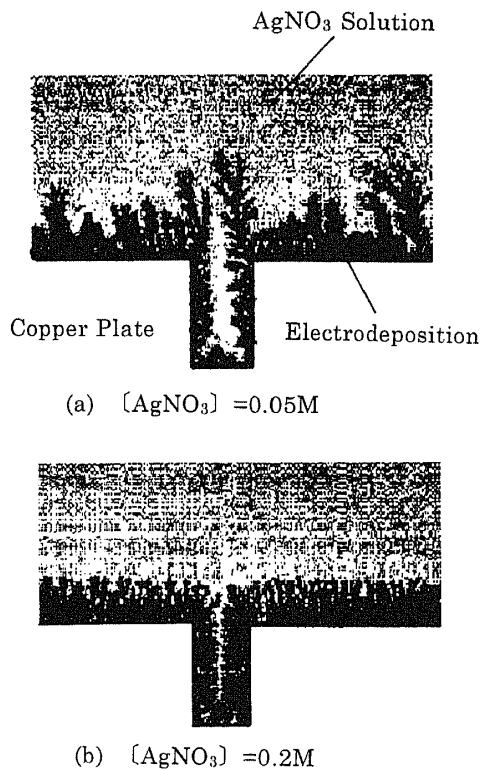


Fig. 7 Experimental Result

Electric Field : $E=0$

3.3 基板形状の影響 付着確率 $P_{22}=0.01$, 初期濃度 N_0 が有限で、ドリフト $P_2=0$ の拡散のみでイオンが移動する場合におけるシミュレーションを行った。

3.3.1 基板全体における比較 溝幅が大(図 8)と小(図 6)で比較する。溝幅が大きい方が溝内部面積は大きいので、粒子数は幅が小さい方に比べ

多く必要であり、全体的に埋まるのが遅い。しかし溝幅に関係なく溝外部では枝状の粒子は一樣に成長している。また溝角の枝状の粒子が中心に向かって成長して粒子の内部への進行を妨げていることも変わらない。

3.3.2 特定場所における比較 図 6 (b) と 8 から、溝外部、溝角で成長している枝の形、長さ、間隔などに違いはみられない。図 8 の溝内部側面では、遮蔽効果があるためいまいちがいに言えないが、粒子はより多く付着している。最も違いのた場所、溝内部の底面である。図 6 (b) では、その膜成長が平行なのかははっきりしないが、図 8 では底面の中心から粒子が付着しており突起状になっていることが確認できる。これは実験で得られた膜形態とよく似ている。

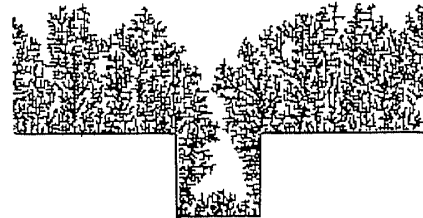


Fig. 8 Wide Trench

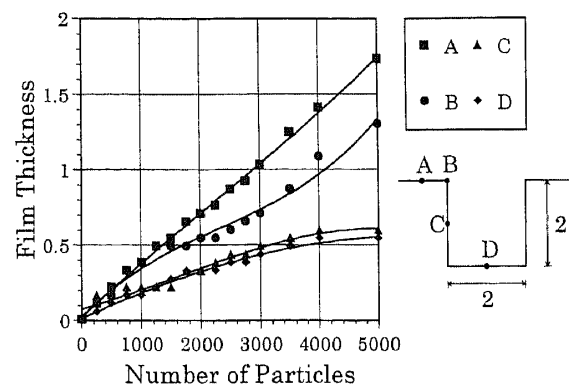
Sticking Probability : $P_{22}=0.01$ Drift : $P_2=0$ 

Fig. 9 Plot of Thickness vs. Particle Number

図 5 と同様に各点において粒子数に対する膜厚をプロットしたものを図 9 に示す。A 点、B 点、C 点における曲線の傾向は、図 5 と図 9 共に似ているが、D 点においては図 9 の方がより成長が著しいということがわかる。ただし図 9 の縦軸は溝内部底面長さを 2 として無次元化している。

即ち溝の幅が深さに対して大きければ溝内部においてより一樣な成膜ができる。

3.4 ドリフトの影響 最後に電界を掛けた場合,つまり電気泳動が膜形成に与える影響を調べるためY方向にドリフト P_2 をパラメータとして加えシミュレーションを行った.このとき場は拡散と電気泳動で支配される.初期濃度 N_0 が有限でドリフトを与えた図10は,与えない図6(a)に比べ総粒子数は多い.また溝内部では入り込む粒子数は増加しており,溝外部においても粒子の枝の本数,間隔,密度ともに増加している.

各点において粒子数に対する膜厚をプロットしたものを図11として示す.C点よりD点の方が非常に速く成長していることがわかる.

すなわち電気泳動を考えY方向にドリフトを加えると溝内部底面はより粒子が付着し,かつ総粒子数も増加する.

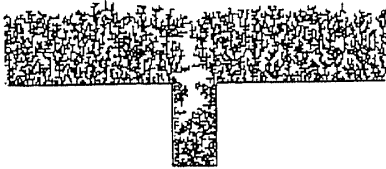


Fig.10 Effect of Drift ($P_2=0.1$)

Sticking Probability : $P_{22}=0.1$

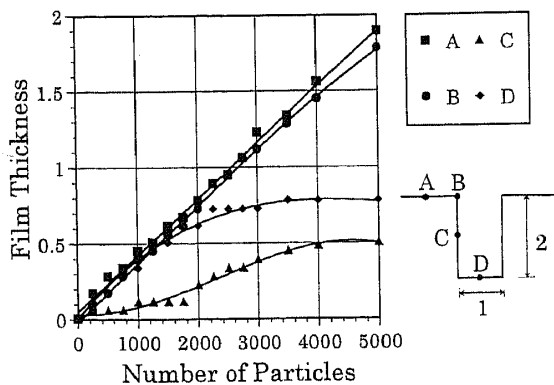


Fig.11 Plot of Thickness vs. Particle Number

Sticking Probability : $P_{22}=0.1$

Drift : $P_2=0.1$

4. 結 言

単一溝を有する基板形状に対する成膜現象に関して,液相準二次元薄層電析実験と比較できるシミュレーション方法を提案した.この方法による計算機シミュレーション結果から以下の結論を得た.

1. 金属イオンが拡散のみによって移動する場合 (Y方向の電界がゼロの場合)

- ・ 付着確率が0に近い表面反応が律速の状態では,成膜はより良くなる.
- ・ 反対に付着確率が0.1より大きい値のとき拡散が律速のため,その成長形態はDLAフラクタルのような樹枝状成長形態となる.
- ・ 溝幅が溝深さに対し大きいほど,溝内部においてより一様な成膜が得られる.
- ・ 溝内部側面における膜の成長は,遮蔽効果が大きく影響を与える.

2. 電界を掛けた場合

- ・ ドリフトの増加と共に,基板に付着する総粒子数は増加し,溝内部もより埋まる.

3. 実験に対応させて初期濃度を考えることは初期濃度ゼロよりもさらに有効な結果を得る.

DLAフラクタルのモンテカルロシミュレーションを液相における薄膜形成のカパレジに拡張したことで,準二次元液相薄膜実験の電析形態によく似た結果を得ることができた.ただ用いたシミュレーション法は単純であり,パラメータの数が少ないため実際の液相における成膜現象とはまだ異なる点が多い.今後はより実験に近づくために,表面におけるマイグレーションの影響,溝近傍における電界の影響など様々なパラメータを考慮してシミュレーション方法を改良する必要がある.

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) P.P.Trigueros, F.Sagues and J.Claret, Phys. Rev. E, 49(1994), 4328.
- (4) 池川・小林, 日本機械学会論文集, 59-567, B(1993), 3365.
- (5) M.Ikegawa and J.Kobayashi, J.Electrochem. Soc, 136(1989), 2982.
- (6) A.Kuhn and F.Argoul, Phys.Rev.E, 49(1994), 4298.
- (7) T. Vicsek, FRACTAL GROWTH PHE-NOMENA (World Scientific, 1989); 宮島佐介訳, フラクタル成長現象(朝倉書店,1990).
- (8) 高安編, フラクタル科学(朝倉書店,1986), 2章.
- (9) T.Nagatani and F.Sagues, Phys.Rev.A, 43(1991), 2970.