

## 二次元電析の平板カバレジに及ぼすマイグレーション効果\*

下本 豪紀\*<sup>1</sup>, 奥谷 仰\*<sup>2</sup>, 長谷 隆\*<sup>3</sup>Effect of Migration upon Coverage of Electrochemical Deposit  
on Horizontal Plate

Hidenori SHITAMOTO, Oose OKUTANI and Takashi NAGATANI

This paper presents the experimental and theoretical results for thin-layer electrochemical deposition. The experiment is carried out on a horizontal substrate using a Hele Shaw cell. Morphological changes induced by ion drift are studied in the two-dimensional electrochemical deposition. It is shown that a locally electric migration has an important effect on the morphology of the deposits. For comparing with the experiment, a DLA Monte Carlo simulation is carried to take into account a surface relaxation and the local electric field. It is found that the morphology obtained by the simulation is consistent with the experimental result.

**Key Words:** Electrochemical Deposition, Monte Carlo Simulation, Electric Migration, Diffusion

## 1. 緒言

金属の耐食性,耐摩耗性を向上させるために表面を他の物質で覆って表面層を作る方法は非常に有効であり,その最たる例としてはメッキが挙げられる.メッキ法には各種あり,それらは液相で行われる.最も広く応用されている代表的な技術は電気メッキであり,この手法は工業的にも古くから実用化されている.また気相で行われる成膜には PVD や CVD<sup>(1)-(3)</sup> などがあり,半導体の僅か 0.1  $\mu\text{m}$  前後という配線幅への成膜を可能にしている.

しかし,このような成膜における過程は詳しくは解明されていない.それは成膜現象が三次元の水溶液中,または高真空中などで行われているため膜成長を実時間で観察することが難しいからである.また理論に関しても今まではこのような成膜現象を連続体として取扱い,その移動境界値問題が解析を困難にしていた.

近年,分子動力学の立場からこのような複雑な移動境界値問題を解く試みがなされている.中でも直接シミュレーションモンテカルロ(DSMC)法は希薄気体に

おける代表的な解法の一つであり,二次元で DSMC 法を用いて膜成長へのアプローチをはかった報告は既になされている<sup>(4),(5)</sup>.しかし気相二次元で行うシミュレーションを三次元での実際の成膜と比較対応させることは少し問題がある.

そこで本研究ではメッキ等の成膜過程の基礎的現象を明らかにするため水平基板上におけるカバレジの実験的ならびに理論的研究を行う.特に電氣的マイグレーション効果が膜形態にどのような影響を及ぼすかについて調べる.

実験は実時間で膜成長が可視化観察できる準二次元電解セル<sup>(6)</sup>を用いて行い,基板に対し平行に電圧を印加して電氣的マイグレーション効果を調べる.シミュレーションは実験と比較可能なドリフトを伴う二次元 DLA モンテカルロ法<sup>(7)</sup>に表面緩和を考慮して行う.

本実験において,最初は析出基板先端が電界特異点となり,そこで電流集中が起きる.この特異点は膜成長に大きな影響を与える.さらに膜が成長するにつれ,特異点は膜先端とともに移動する.そのため本シミュレーションでは膜成長によって変化する電界分布を考慮した局所的なマイグレーション効果を調べる.

また本論文ではこのような移動境界値問題に本研究で提案した DLA モンテカルロ法は非常に有効であることを示す.

\* 原稿受付 1997年4月7日.

<sup>1</sup> 静岡大学大学院 (〒432-8561 浜松市城北3-5-1).<sup>2</sup> 学員, 静岡大学大学院.<sup>3</sup> 正員, 静岡大学工学部.

## 2. 実験

本実験では硝酸銀水溶液からの銀イオンの析出法を用いて銅基板へのカバレッジを行う。この析出した銀の堆積物を電析といい、それは一般に枝が密集したような形態をしている。しかし硝酸銀水溶液の濃度や電界の強さを変化させると、その形態は針状や連続膜に転移する<sup>(6)</sup>。そのため本研究では硝酸銀水溶液に硝酸ナトリウム水溶液を付加して実験を行う。これは硝酸ナトリウム中の非析出イオン( $\text{Na}^+$ )の増加により水溶液中の電気伝導率および基板の表面反応を変化させ、電析の形態転移を防ぐためである。

**2.1 実験装置** 図1に本実験で用いた準二次元電析セルを示す。基板は電析が析出する析出基板と析出しない非析出基板で構成されている。本実験では析出基板に厚さ0.1mmの薄い銅板を、非析出基板には同じ厚さのアラルダイト膜を用いる。基板を押さえつける透明なアクリル板には2本の電極を取り付けておく。これは基板に対し平行にイオン流れを与えるためのものであり、その電極間距離は180mmである。

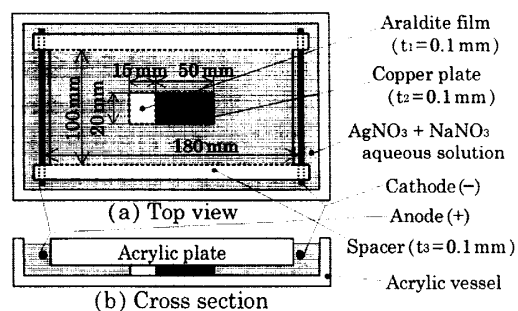


Fig. 1 Test cell

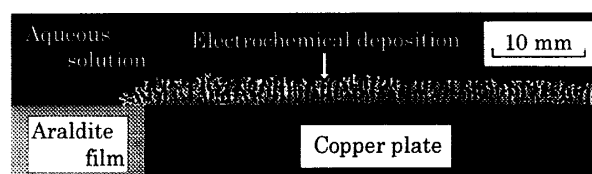
**2.2 実験方法** 本研究では水溶液濃度と印加電圧( $\Delta V$ )を変化させて実験を行う。硝酸銀水溶液濃度としては0.1, 0.2 mol/l (以後 mol/l をMと記す)の2種類を、硝酸ナトリウム濃度としては0.05, 0.1 Mの2種類を使用する。これらの濃度を用いた理由は電析形態の再現性が良いためである。また印加電圧が14V以上のときには電析は硝酸ナトリウムを付加したにも関わらず形態転移を起こす。そのため本実験では印加電圧は6, 10, 14Vの3種類を変化させて行う。

アクリル容器の中に硝酸ナトリウムを付加した硝酸銀水溶液を注ぎ、その水溶液中に基板を入れる。上からアクリル板で基板を押さえつけることにより準二次元電析の実時間可視化観察が可能となる。このとき非析出基板がアノード側を向くようにし、電極に直流電源を接続し定電圧を印加する。電解セル内において成長する電析の形態を上方からビデオカメラで撮影する。

## 3. 実験結果

本実験では硝酸銀、硝酸ナトリウム水溶液濃度が0.1, 0.05 Mで印加電圧が14Vのとき最も安定した電析形態が得られた。そのため本論文ではこの水溶液濃度で行った実験結果のみについて述べる。

**3.1 無電界での電析** 電解セル内が無電界のときの電析形態を図2に示す。電解セルの対称性から半分のみについて示す。この図から電析は木の枝が密集したような形態をしていることがわかる。このとき銅板とアラルダイト膜の境界(前縁)近傍では、電析は放射状に成長し、それ以外の部分では析出基板表面に対しては垂直方向に成長し、膜厚が表面に平行な方向に均一であった。



$\Delta V = 0 \text{ V}$ , Time = 7 min

Fig. 2 Experimental result

時間と電析の成長距離比の関係を図3に示す。ここで成長距離比とは電析成長距離をアラルダイト膜の短辺(15mm)で割り無次元化したものであり、これ以降は成長距離を無次元化して示す。成長距離は図3に示すa, b, cの3方向において測定したものである。この図から全測定方向において電析は一樣に成長していることがわかる。これは電解セル内が無電界であるため、銀イオンの移動が拡散のみに支配されているためである。

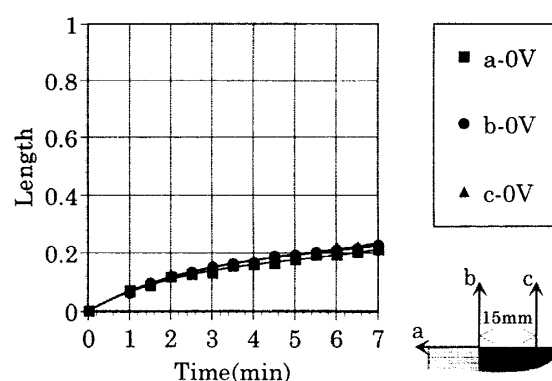
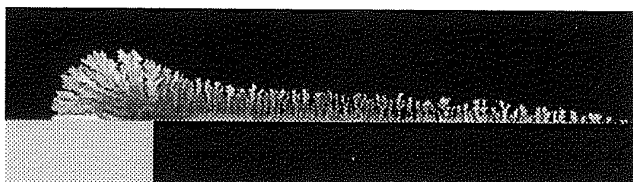


Fig. 3 Plot of length vs. Time

**3.2 有限電界での電析** 電解セルに電圧を印加したときの電析形態を図4に示す。このときの印加電圧は14Vであり、図の左側がアノード側、右側がカソード

ド側である。この図から電析はカソード側ではほとんど成長しないがアノード側、特に a 方向においては著しく成長するということがわかる。

時間と電析の成長距離比の関係を図 5 に示す。この図から電析は a, b, c の順に速く成長し、特に a, b においては無電界のときに比べ著しく速くなっていることがわかる。この違いはアノード側の電析の先端部分における電界特異性により生じたものであると考えられる。



$\Delta V = 14 \text{ V}$ , Time = 7 min

Fig. 4 Experimental result

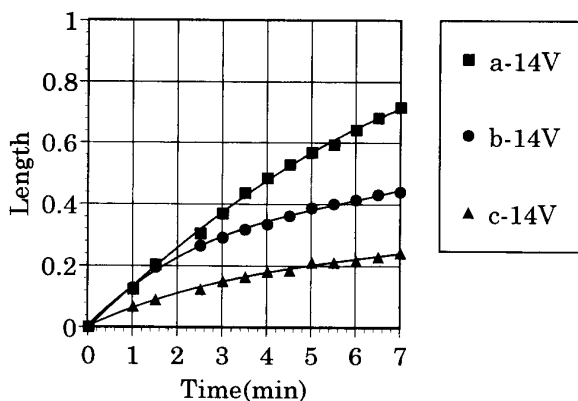


Fig. 5 Plot of length vs. Time

#### 4. 理論およびシミュレーション

4.1 基礎方程式 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。

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

ここで  $u$  (m/s) は流れの速度,  $C$  (mol/l),  $D$  (m<sup>2</sup>/s),  $Z$  (c),  $\mu$  (m/(N·s)) はそれぞれ金属イオンの濃度, 拡散定数, 電気量, 移動度であり,  $E$  (N/c) は電界である。

本実験では電析成長がイオンの移動速度に対し極端に遅いため準定常近似が適用できる。また対流は存在しない。このような条件下では式 (1) を差分化することにより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と次式が得られる<sup>(8)</sup>。

$$p_{(i,j)} = \left(\frac{1-P_x-P_y}{4}\right)p_{(i+1,j)} + \left(\frac{1-P_x-P_y}{4} + P_x\right)p_{(i-1,j)} + \left(\frac{1-P_x-P_y}{4}\right)p_{(i,j+1)} + \left(\frac{1-P_x-P_y}{4} + P_y\right)p_{(i,j-1)} \quad (2)$$

$$\text{ただし } P_x = \frac{aZ\mu E_x}{D+aZ\mu(E_x+E_y)}, \quad P_y = \frac{aZ\mu E_y}{D+aZ\mu(E_x+E_y)}$$

ここで  $a$  (m) は代表長さである。  $p_{(i,j)}$  は空間の格子点  $(i, j)$  に粒子が存在する確率であり,  $P_x, P_y$  はそれぞれ X, Y 方向のドリフトに対応する。式 (2) の右辺各項の係数は粒子が最近接格子点に移動する遷移確率を表している。すなわちブラウン運動による遷移確率は  $(1-P_x-P_y)/4$  であり, ドリフトによる X, Y 方向の遷移確率はそれぞれ  $P_x, P_y$  である。この式 (2) を用いることにより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。

本実験で用いた準二次元電解セル内が定常電界であると仮定するとラプラス方程式が成立する。

$$\nabla^2 V = 0 \quad (3)$$

ここで  $V$  (V) は電位である。この式 (3) を解くと、電界の強さは場所により異なり、電流集中が起こる特異点が存在するということがわかる。すなわち式 (1) の右辺第三項のドリフト項は常に一定ではない。前報<sup>(7)</sup>ではこの局所的マイグレーション効果を見逃し、全格子点におけるドリフトを一定としてシミュレーションを行っていた。そのため本研究では、このマイグレーション効果が膜形態に与える影響についても調べる。

#### 4.2 シミュレーション

4.2.1 モデル 液相二次元において金属イオンが、ドリフトを伴うブラウン運動をしてきて基板上に析出し膜を形成する過程をシミュレートする。このシミュレーションのモデルを図 6 に示す。直線 OP, QR はそれぞれ電解セルのアノード, カソードに対応している。四角形 ABCD, CDEF はそれぞれ実験で用いる非析出基板, 析出基板に対応している。空間の格子数は、計算機の許容範囲, 計算時間, 実験で使用した電解セル(図 1)のサ

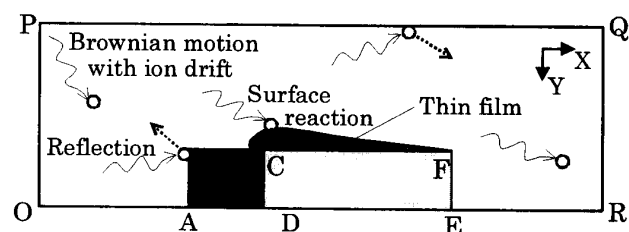


Fig. 6 Model

イズ及び対称性を考慮し  $540 \times 150$  とする。膜の表面反応に関しては、付着確率(Sticking Probability)というパラメータで扱い  $S_p$  とする。

4.2.2 電気的マイグレーション ドリフトは電界の強さに比例することから本シミュレーションでは空間内の全格子点における電位を反復法を用いて求め、その値から局所的ドリフトを決定する。

このとき析出基板上的電位が問題になってくる。そこで実際に実験で使用する電解セルに電圧を印加し、析出基板上的電位を測定したところ、その値は印加電圧の約  $1/3$  であった。そのため本研究では基板上的電位を印加電圧の  $1/3$  として局所的ドリフトを求める。

このようにして得られた電位値から中心差分法を用いて全格子点における  $X, Y$  方向の電界を求める。ドリフトは局所的な電界に比例することから本研究では  $X, Y$  方向の局所的なドリフト  $P_x, P_y$  をドリフト係数  $D_r$  を用いて以下のように定義する。

$$P_x = D_r \frac{(E_x)_i}{(E_x)_o}, \quad P_y = D_r \frac{(E_y)_i}{(E_x)_o} \quad (4)$$

ここで  $i$  は任意の格子サイト、 $o$  は図6における  $O$  点である。

4.2.3 シミュレーション方法 シミュレーションの手続きの概要を図6を用いて述べる。直線  $OP$  上で任意の格子点を乱数を用いて1個選び、そこから粒子を1個放つ。粒子は遷移確率に従い、局所的ドリフトを伴うブラウン運動を行う。基板もしくは膜表面境界に到着した粒子は  $S_p$  の付着確率で表面に付着し、残りの確率  $(1 - S_p)$  で反射する。粒子が付着した後、次の粒子を再び直線  $OP$  上の任意の格子点から放ち、上記と同様の過程を繰り返す。

境界条件として粒子が直線  $QR$  上に到着したときには一旦その粒子を消滅させ、直線  $OP$  上から新たな粒子を放つという上記の過程に戻る。これは粒子が再び直線  $OP$  上に到着したときも同様である。また直線  $AB, BC, PQ, OA, ER$  上に到着したときには付着確率に関わらず反射し、ブラウン運動を再開する。

以上の過程をふむことにより局所的ドリフトを考慮したシミュレーションを行うことができる。しかし、実際には膜が成長するにつれ基板及び膜周辺の電界も変化する。そのため本研究では基板あるいは膜に粒子がある個数付着する度に局所的ドリフトを改めて求め直してシミュレーションを行い、局所的ドリフトの変化が膜形態に及ぼす影響についても調べる。

4.2.4 表面緩和 従来の DLA モンテカルロシミュ

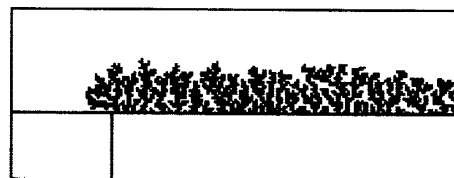
レーション法の中では実験の電析形態に比べて膜表面が粗くなる。そのため本研究では、粗面の研究で用いられている Wolf-Villain モデル<sup>(9)</sup>の表面緩和を電析成長の問題に導入する。

本シミュレーションにおいて粒子は上下、左右方向から膜を形成している粒子(膜粒子)に付着する。粒子が上方向から膜粒子に付着した場合、隣にその付着点より低い位置にステップ(膜段差)が存在するとき、粒子はそのステップに付着するものとする。これはステップに付着することにより、粒子と膜粒子の接する面積、すなわち結合エネルギーが増加し、より安定なエネルギー状態になるためである。また隣にステップが存在しない場合はそのまま付着させる<sup>(9)</sup>。

逆に下方向から粒子が膜粒子に付着した場合は  $Y$  方向を逆向きに考え以上の過程をふむ。また左あるいは右方向から粒子が膜粒子に付着した場合は  $X, Y$  方向を入れ替えて上の過程をふむ。

## 5. シミュレーション結果

5.1 ドリフトがゼロの場合 ドリフトがゼロ(イオンが拡散のみによって移動する)で表面緩和を考慮したときのシミュレーション結果を図7に示す。このときの付着確率は  $0.005$  であり、木の枝が密集しているような膜形態を得ることができた。このときの膜表面は同条件下で表面緩和を考慮しない場合(本論文では掲載していない)に比べ滑らかであり、その膜形態も無電界での実験結果(図2)と定性的に似たものであった。



$D_r = 0, S_p = 0.005$

Fig. 7 Simulation result

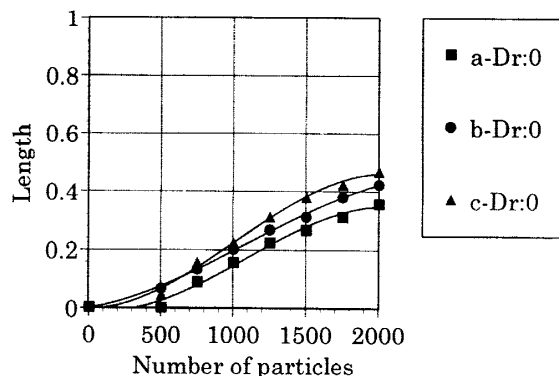


Fig. 8 Plot of length vs. Particles

このときの粒子数と膜成長距離比の関係を図8に示す。このときも膜成長距離比は実験で使用したアラルダイト膜の短辺に対応する距離(図6におけるBC間距離)で割り無次元化したものである。この図から粒子数とともに全測定方向において、膜はほぼ一様に成長していることがわかる。これは無電界における実験結果(図3)と同じ傾向である。

以上のことから本研究において提案した表面緩和は有効であることがわかった。そのため、これ以降のシミュレーションは付着確率を0.005とし表面緩和を考慮して行う。

**5.2 ドリフトを加えた場合** 本実験で用いた基板に対し平行に電界をかけても実際は基板周りにおいて電界の強さは大きく異なる。特に前縁は電界特異点となり、そこで電流集中が起こる。このような特異点は膜生成に大きな影響を与えるものと考えられる。

全格子点における初期電位を4.2.2で述べた方法で求め、得られた初期等電位分布を図9に示す。電位は図の左側から右側に行くほど低くなっていく。この図から前縁が電流集中が起こる特異点となっていることがわかる。また図10にこのときの電流分布を示す。電流は矢印の向きに流れ、矢印の長さは電流の大きさに比例している。この図から析出基板のアノード側近傍では電流は基板に向かって流れているが、カソード側近傍では逆向きに電流は流れていることがわかる。そのため実験において電析は基板のカソード側においてあまり成長しなかったものと考えられる。

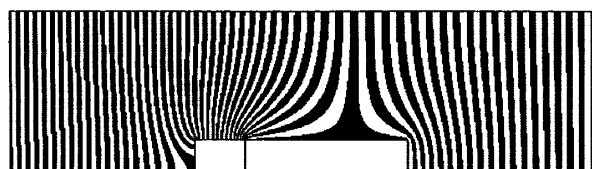


Fig. 9 Distribution of initial equipotential lines

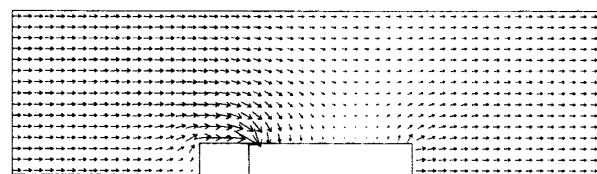
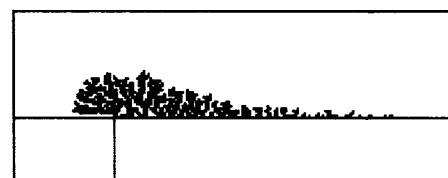
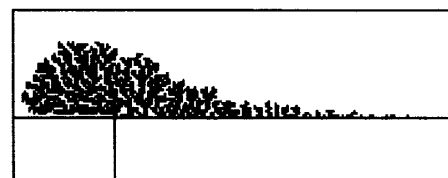


Fig. 10 Distribution of initial current

実験では電析表面において銀イオンが電荷移動を伴う表面反応の後、銀となり付着するので電析表面の電位は析出基板上の電位と等しいと考えられる。すなわち、電位分布は電析成長とともに変化する。そのため本研究では、膜成長過程において生じる局所的マイグレーションの変化についても調べた。



(a) Number of particles = 750



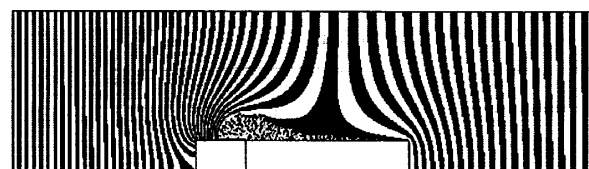
(b) Number of particles = 1500

$$D_r = 0.04$$

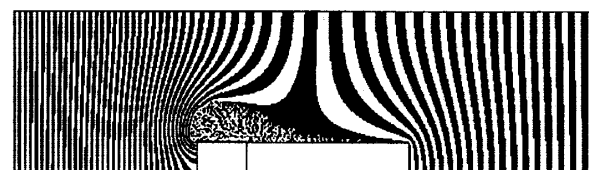
Fig. 11 Simulation result

膜に粒子が100個付着する度に改めてドリフトを求め直してシミュレーションを行ったときの膜成長過程を図11に示す。ここで粒子が100個付着する度にドリフトを求め直した理由は50個付着する度に行ったシミュレーション結果と大きな差がなかったためである。このときのドリフト係数は0.04であり、有限電界下での実験結果(図4)と定性的に似た形態が得られた。

膜成長過程において生じる電位分布の変化を図12に示す。電流集中の起こる特異点はアノード側の膜先端近傍に現れ、膜の成長とともに前縁からアノード側へ移動することがわかる。これは実験においても同様のことがいえ、そのため電析はa方向に著しく成長するものと考えられる。



(a) Number of particles = 1000



(b) Number of particles = 1900

$$D_r = 0.04$$

Fig. 12 Distribution of equipotential lines

このときの粒子数と膜成長距離比の関係を図13に示す。最初のうち膜はaとbではほぼ同じ速度で成長し、その速度はドリフトがゼロのときに比べ著しく速い。しかし、粒子数が1000個を越したあたりからbにおける成長速度は遅くなり、逆にaでは僅かではあるが

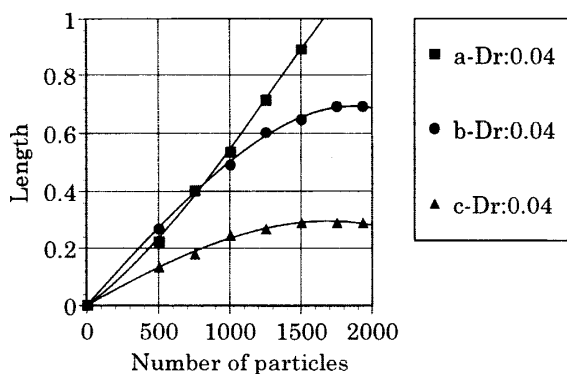
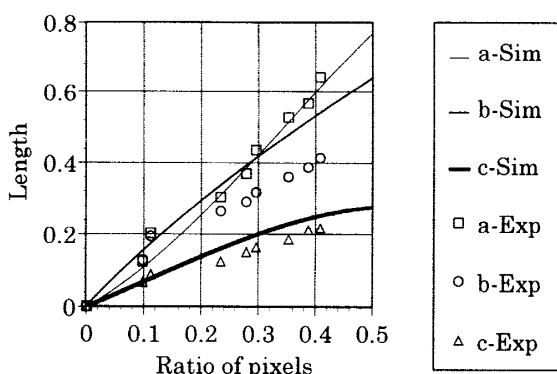


Fig. 13 Plot of length vs. Particles

速くなった。この原因は粒子数が 1000 個を越したあたりから b より a における電界が強くなったためであり、これは図 12 の等電位線の密度の変化をみれば明らかである。また c における膜成長速度は最初から遅く、ある粒子数を越すとほとんど成長しないことがわかる。これらは実験結果と似た傾向であり、膜成長過程において生じる局所的マイグレーションの変化を考慮することは非常に有効であることが確認された。

## 6. 実験との比較

本研究では以下のようにして実験とシミュレーションを定量的に比較した。実験においては得られた電析形態を二値化し電析部分の画素数を調べ、その値をアラダイト膜（非析出基板）部分に相当する画素数で割り無次元化する。シミュレーションにおいては粒子数を画素数と考え、膜粒子数を非析出基板に相当する画素数で割り無次元化する。本研究ではこの無次元化した画素数比を用いて有限電界下での実験とドリフトを加えた場合のシミュレーションの定量的な比較を行った。



Simulation :  $D_r = 0.04$   
Experiment :  $\Delta V = 14 \text{ V}$

Fig. 14 Comparison between experiment and simulation

図 14 に実験とシミュレーションの定量的な比較の結果を示す。この図から b では多少誤差が生じたが両者は全体的に良い一致を示していることがわかる。

以上のことから今回のような移動境界値問題には本研究で提案した DLA モンテカルロ法は非常に有効であることが確認された。

## 7. 結 言

平板上における二次元電析のカバレジに関する実験と、これと比較可能な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. 電気的マイグレーション効果を取り入れた DLA モンテカルロシミュレーション法を開発し、薄膜形成のカバレジの問題に適用した。
2. 実験において
  - ・無電界下では、物質移動が拡散のみによって支配されているため電析は析出基板表面に対しては垂直方向に成長し、膜厚が表面に平行な方向に均一であった。
  - ・有限電界下では、カソード側ではほとんど成長せず、アノード側で著しく成長する特徴的な電析形態が得られた。
3. シミュレーションにおいて
  - ・本研究において用いた表面緩和のアルゴリズムは本実験に対して非常に有効であった。
  - ・ドリフトがゼロの場合（実験の無電界に対応）、膜は析出基板上からほぼ一様に成長し、実験と定性的に似た形態を得ることができた。
  - ・ドリフトを加えた場合（実験の有限電界に対応）、アノード側先端部分における電流集中が起こる電界特異性を確認することができ、実験と良い一致を示した。

## 文 献

- (1) 五十嵐ほか 2 名, 機論, 56-526, B(1990), 1716.
- (2) 南部ほか 2 名, 機論, 56-524, B(1990), 892.
- (3) N.Shibata and S.Zembutsu, Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987), 1416.
- (4) 池川・小林, 機論, 59-567, B(1993), 3365.
- (5) M.Ikegawa and J.Kobayashi, J.Electrochem.Soc., 136(1989), 2982.
- (6) 下本ほか 2 名, 機論, 63-609, B(1997), 1728.
- (7) 奥谷ほか 2 名, 機論, 63-605, B(1997), 267.
- (8) T.Nagatani and F.Sagues, Phys.Rev.A, 43(1991), 2970.
- (9) A.-L.Brabasi and H.E.Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge uni. Press (1995), 155.