

円板まわりの二次元電析に及ぼすイオンドリフトの影響*

奥谷 仰^{*1}, 入江 常 雅^{*2}
下本 豪 紀^{*3}, 長谷 隆^{*4}Effect of Ion Drift on Two-Dimensional Electrochemical Deposit
around Circular PlateOose OKUTANI, Tsunemasa IRIE,
Hidenori SHITAMOTO and Takashi NAGATANI

This paper presents the experimental and simulation results for thin-layer electrochemical deposition around the circular plate. The effect of the ion drift on the electrochemical deposit is investigated by using the experimental method of electrodeless reduction of silver ions from a AgNO_3 aqueous solution. For comparing with the experiment, a Monte Carlo simulation is carried out for the two-dimensional thin-layer electrochemical deposit around the circular plate. The mass transfer (diffusion and electric migration) and the surface reaction are taken into account in this simulation. It is shown that the experimental growth process of the electrochemical deposit is consistent with the Monte Carlo simulation result.

Key Words: Electrochemical Deposition, Ion Drift, Electric Migration, Diffusion, Surface Reaction

1. 緒 言

現在, 気相や液相で行われる成膜には高度な技術が求められている. 例えば気相で行われる PVD や CVD⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾では半導体の僅か $0.1 \mu\text{m}$ 前後という非常に微小な溝への成膜が要求されている. また液相で行われるメッキについても複雑な形状をした金属表面への一様かつ均一な成膜が必要とされている.

このような成膜現象を解析するには実時間でその過程を可視化観測する必要がある. しかし, 実際の成膜は三次元状態で行われているため, 実時間観測を難しくしている. 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り扱い, その移動境界値問題が解析を困難にしていた.

そこで本研究では円板まわりの成膜過程の基礎的現象を明らかにするため, 実験的ならびに理論的研究を行う. 実験は準二次元電解セルを用いて行い, 円板形状の析出基板に対し間接的に電圧を印加し電気泳動効果が成膜形態に与える影響について調べる. この電解セルは実時間で膜成長が可視化観察できるという大きな利点を持っている. シミュレーションは液相濃度場と膜表面の時間的发展を考慮することができる Multiparticle モンテカルロ法^{(6),(7)}に表面緩和を考慮して行う. このモンテカルロ法では膜表面における反応や印加電圧により生じるイオンドリフトの効果を取り入れることができる.

また本シミュレーションでは電解セル内の不平等電界による局所的な電気泳動効果についても調べる. さらに実験結果とシミュレーション結果との定量的な比較を行い, 提案したモンテカルロ法が電析成長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3月11日.

*¹ 学生員, 静岡大学大学院(☎432-8561 浜松市城北3-5-1).*² 静岡大学学部生.*³ 静岡大学大学院.*⁴ 正員, 静岡大学工学部.

2. 実験

準二次元状態で成膜実験を行うため、実時間で膜成長過程の可視化観察が可能な電解セル⁽⁸⁾を用いる。硝酸銀水溶液中に銅板を入れると銀イオンが銅板まわりに電解析出して膜を形成する。この成長過程と形態を印加電圧と硝酸銀濃度を変化させて観察する。

2.1 実験装置 準二次元状態で膜成長の可視化を実現するため、硝酸銀水溶液で満たしたアクリル容器中に銅板を入れ、上から透明なアクリル板で挟み込む。このとき銅板と同じ厚さのスペーサを用いて基板まわりのすき間を一定にした準二次元空間をつくる。この電解セルの概略を図1に示す。基板には銅板を使用し、その直径および厚さはそれぞれ 15, 0.1mm である。電界を与える電極としてステンレス鋼を使用し、これを直流定電圧電源に接続する。硝酸銀水溶液の濃度や印加電圧を変化させ、基板上で成長する膜の形態変化を調べる。

2.2 実験方法 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成膜を行う。この析出した銀の堆積物を電析といい、その成長形態はラプラス成長現象とも呼ばれる。一般に電析は木の枝が密集しているような形態であり、硝酸銀水溶液の濃度や電界の大きさなどによりその密度、形態は変化する。そこで本実験では硝酸銀水溶液濃度を 0.05, 0.2mol/l (以後 mol/l を M と書く) の 2 種類で実験を行った。これ以上濃度が低いと電析の成長は非常に遅く、またその形態は非常に疎なものとなり成膜が不可能となる。反対に 0.2 M 以上の濃度では枝状から針状への形態転移⁽⁹⁾が早

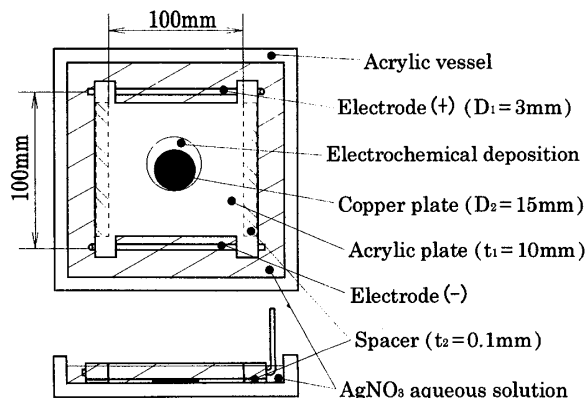


Fig.1 Test cell

く生じ、転移するまでの形態の観察が難しくなる。電界を与えたときは無電界のときに比べ、電析の形態は密になり、その成長距離は+極側に向かう側で増加し、-極側に向かう側では逆に減少する。また電界が高いときには、連続膜の形態に転移するので本実験では最大印加電圧を 8 V にしている。このようにして電解セル中で成長する電析の形態を実時間で逐次ビデオカメラで撮影し、その画像データをコンピュータに取り込み処理する。

3. 実験結果

無電界状態で、硝酸銀水溶液濃度を変化させたときの電析形態を図2に示す。濃度が低いとき(図2(a)), 銀電析の枝と枝の間隔は大きく密度は低い。この成長形態は DLA フラクタルに良く似ている。濃度が高くなる(図2(b))と枝と枝の間隔は狭くなっていき、密度は高くなる。また濃度に関係なく電析は同心円状に成長している。このときの時間に対する電析成長距離をプロットしたものを図3に示す。成長距離は図に示す A, B, C の 3 方向において測定したものであり、それは円板直径を 1 として無次元化されている。この図から成長速度は濃度が高いと速く、また各点において一様であることがわかる。

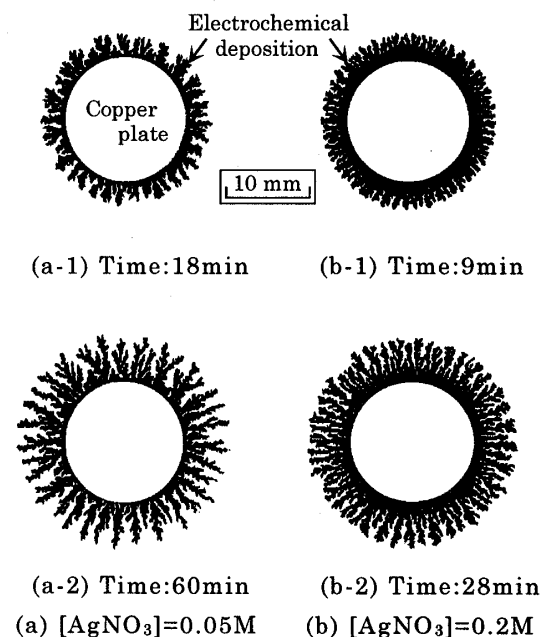


Fig.2 Experimental result
Applied voltage : V=0V

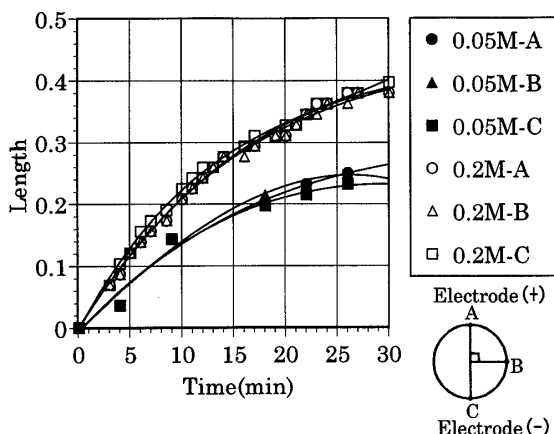


Fig. 3 Plot of length vs. time
Applied voltage : V=0V

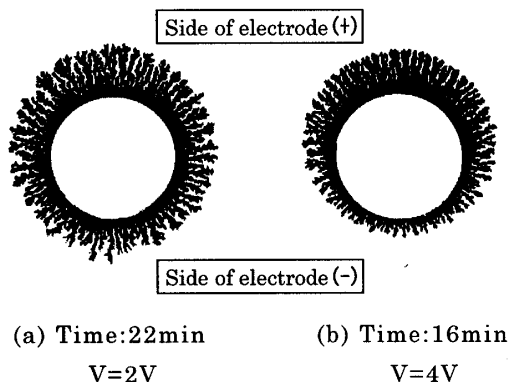


Fig. 4 Experimental result
[AgNO₃]=0.2M

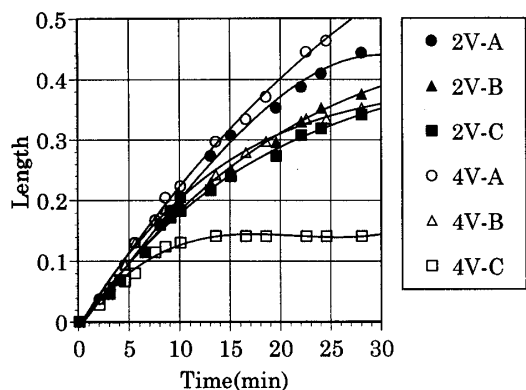


Fig. 5 Plot of length vs. time
[AgNO₃]=0.2M

硝酸銀水溶液濃度を 0.2 M とし、印加電圧を変化させたときの電析形態を図 4 に示す。この図から電析は電圧が高くなるほど + 極側に偏った特徴的な形態になることがわかる。これは

下流方向への電気泳動が加わったことにより、A 点付近の銀イオンが円板の中心に向かってドリフトを受けるためである。しかし C 点付近の銀イオンは A 点付近とは逆向きにドリフトを受けるため円板下方では電析はほとんど成長しなくなる。このときの時間に対する電析成長距離をプロットしたものを図 5 に示す。電圧が高くなるほど + 極側 (A 点側) に偏って成長し、各点における成長速度が異なるということがわかる。

以上から、濃度が高くなるにつれて電析の密度は高くなり、一本一本の枝は太く成長すること、印加電圧を高くしていくと + 極側に偏って成長し、各点における成長距離の差が大きくなっていくことが確認できる。

4. 理論およびシミュレーション

電解質溶液中の基板に対する成膜は金属イオンが外部電界による電気泳動(ドリフト)を受けて拡散しながら、基板または膜の表面に到達し、電荷移動を伴う表面反応の後、基板あるいは膜表面に金属が析出する過程である。液相において金属イオンの移動は希薄電解質溶液の場合拡散近似が適用できる。膜表面での表面反応と電解質溶液中での金属イオンの物質移動現象によって金属イオンの挙動は支配される。これらの物質移動と表面反応が膜成長に影響を与えるため、これらに対応したパラメータを考慮する。

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/m³)、 D (m²/s)、 Z 、 μ (m²/(V·s)) は金属イオンの濃度、拡散定数、価数、移動度、そして E (V/m) は電界である。この式(1)の右辺第一項は対流項、第二項は拡散項、第三項はドリフト項であり、左辺は非定常項である。液相準二次元薄層電析の本実験においては対流は存在しない。そこで右辺第一項を無視し、差分化すると金属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

るドリフトを伴う拡散過程をブラウン運動で近似すると次式が得られる(10).

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

ただし $P_{x(or y)} = \frac{aZ\mu E_{x(or y)}}{D+aZ\mu(E_x+E_y)}$ であり, a (m) は代表長さである. ここで $p_{(i,j)}(t)$ は時刻 t で格子点 (i, j) に金属イオンが存在する確率であり, 式(2)の右辺の各項の係数は金属イオンが最近接格子点に移動する遷移確率である.

P_x, P_y はそれぞれ X, Y 方向のイオンドリフトを表しているが, その大きさは局所的な電界に比例している. すなわち不平等電界の影響を考慮することは重要である. そこで本実験で用いた電解セル内が定常電界であると仮定すると次式が成立する.

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

ここで V (V) は電位である. 本研究ではこの式(3)から局所的な電位を反復法を用いて求める. このとき基板上的電位が問題となってくる. そこで実際に銅基板の電位を測定したところ, その値は印加電圧の約 1/2 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 1/2 として電位計算を行う. このようにして得られた電位値から全格子点における X, Y 方向の電界 E_x, E_y 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.

$$P_{x(or y)} = D_r \frac{|E_{x(or y)}|_i}{|E_y|_0} \quad (4)$$

ここで i は任意の格子点, 0 は + 電極上の中心に対応する格子点である. このドリフト係数 D_r を用いることにより局所的な電気泳動効果を考慮することができる.

電析表面ではイオン吸着や電荷移動といった複雑な化学反応が伴う. そのため, 実際には高次の化学反応が電析表面において起こっているものと考えられ, そのときの境界条件は次式で表される.

$$kC^q = D \frac{\partial C}{\partial n} \quad (5)$$

ここで k ($\text{mol}^{1-q} \cdot \text{m} / (\text{m}^3(1-q) \cdot \text{s})$), q はそれぞれ反応速度, 反応次数であり, $\partial C / \partial n$ (mol / m^4) は法線方向における濃度勾配である. しかしこの式(5)の境界条件は非線形のためシミュレートするのは困難である. そこで反応速度が濃度に依存していると考え, $k_c = kC^{q-1}$ (m/s) と仮定し式(5)を無次元化すると次式が得られる.

$$(1-P_a) \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{n}} - P_a \hat{C} = 0 \quad (6)$$

ここで $P_a = ak_c / (D + ak_c)$ であり, 式中の \wedge は各記号の無次元量を意味している. この P_a は本シミュレーションにおける表面反応を支配するパラメータである付着確率 P_{22} に対応し, 濃度に依存するものである.

4.2 シミュレーション方法とそのモデル

4.2.1 モデル 液相二次元において金属イオンが円板上に析出し, 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. 粒子は液相中では局所的ドリフトを伴うブラウン運動により, 基板および

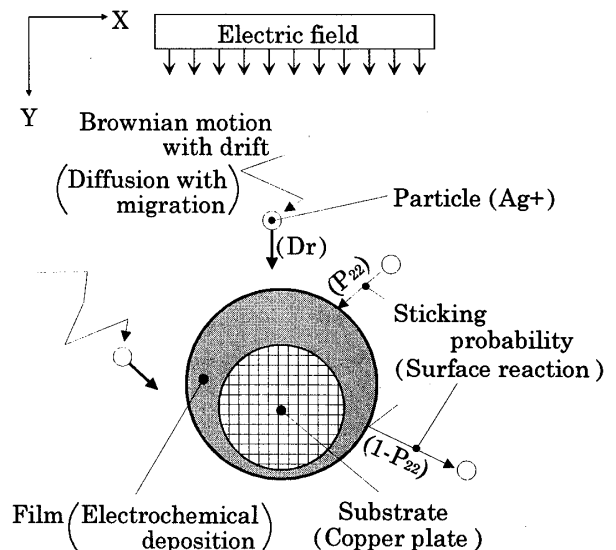


Fig.6 Model

膜表面上に到着したときは付着確率により支配されるものとする。

また従来の DLA モンテカルロシミュレーション法⁽¹¹⁾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⁽¹²⁾の表面緩和を導入する。

4.2.2 シミュレーション方法 本研究では濃度場の時間的发展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, Y 方向ともに 400 サイトの正方形格子であり、基板直径は 60 サイトである。まず計算領域内に粒子を初期濃度 I_c に対応する数だけ割り振る。この初期濃度は実験における硝酸銀濃度に比例するものである。粒子の移動は格子点に拘束されるものとし、ある 1 個の粒子を抽出し以下の規則により 1 回だけ移動させる。抽出した粒子の最近接格子点に粒子が存在しないとき、その粒子をドリフト係数 D_r に応じた遷移確率で移動させる。例えば粒子の配置が図 7 のようなとき、粒子 A_1 に着目すると A_1 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_1, C_1 に着目すると B_1, C_1 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_1 に関しては移動することができない。このような手続きの後、基板および膜表面に到着した粒子は確率 P_{22} で表面反応を起こして膜を形成し、残りの確率 $(1 - P_{22})$ で反射する。

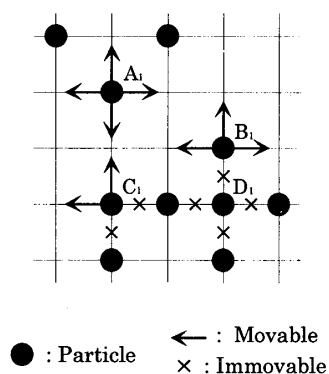


Fig.7 Model of multiparticle Monte Carlo method

本シミュレーションでは計算領域内に存在する粒子をランダムに抽出し上記の手続きを一回踏む。ただしこのとき一度抽出された粒子は抽出されない。計算領域内全ての粒子を抽出し終えたとき、+極上における粒子濃度を初期

濃度と同じ割合に調整する。この 1 回のアップデートを 1 タイムステップと考える。このアップデートを順次繰り返していくことにより濃度場及び膜表面の時間的发展を計算することができる。

本研究では局所的な電気泳動効果を考慮してシミュレーションを行う。しかし、本実験において電解セル内の電位分布は電析の成長とともに変化するため局所的なドリフトも変化する。そのため本研究では膜がある程度成長する度に局所的なドリフトを求め直してシミュレーションを行う。

5. シミュレーション結果

本シミュレーションには初期濃度 I_c と付着確率 P_{22} とドリフト係数 D_r の 3 個のパラメータが存在する。しかし、付着確率に対する初期濃度の依存性やドリフト係数と実験の印加電圧の関係を理論的に導くことは困難である。そこで本研究ではこれら 3 個のパラメータは実験から見積もり、表面緩和を考慮してシミュレーションを行う。

粒子が拡散のみ(ドリフト係数がゼロ)で移動する場合(実験の無電界状態に対応)の結果を図 8 に示す。初期濃度が低いとき(図 8 (a)), 膜の形態は疎であり、それは枝状のまま一様に成長し、実験結果(図 2 (a))と定性的に良い一致をしている。反対に初期濃度が高いと(図 8 (b)), 膜形態は密になり、より成膜が向上する。このときの形態は実験結果(図 2 (b))と比べると多少密ではあるが、枝が密集した状態のまま一様に成長するという点では定性的に良い一致がみられる。

またこれらの結果は同条件下で表面緩和を考慮しないときの結果(本論文では掲載していない)に比べ、初期濃度が低いときには一本一本の枝が太く成長し、高いときには膜表面が滑らかで形態はより実験に近いものとなった。

本研究では不平等電界が膜成長におよぼす影響について調べるため、基板および膜に粒子が 1000 個付着する度に改めて局所的なドリフトを求め直してシミュレーションを行った。ここで粒子が 1000 個付着する度にドリフトを求め直した理由は、粒子が 200 個付着する度にドリフトを求め直して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。

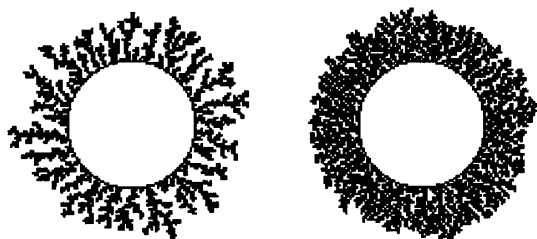
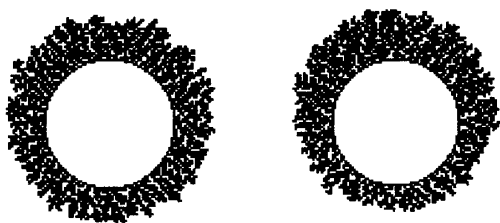
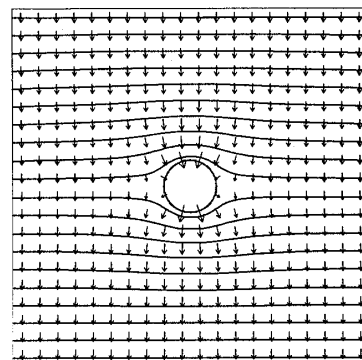
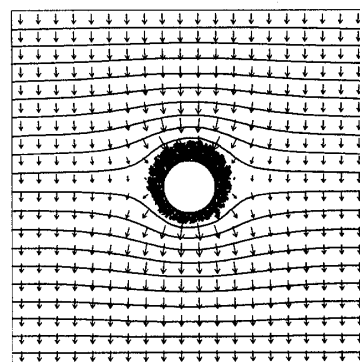
(a) $I_C=0.05$
 $P_{22}=0.9$ (b) $I_C=0.2$
 $P_{22}=0.05$ Fig.8 Simulation result ($D_r = 0$)(a) $D_r = 0.03$ (b) $D_r = 0.05$ Fig.9 Simulation result ($I_C=0.2, P_{22}=0.05$)

図9に図8(b)の条件下で局所的なドリフトを考慮して行ったシミュレーション結果を示す。この図から膜はドリフトが大きくなるほど+極側に偏った特徴的な形態になり、これは実験結果(図4)と定性的に良く似た傾向である。図10に図9(b)のときの膜成長過程を等電位線と電流分布とともに示す。電位は図の上側から下側にいくほど低くなっていく。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。図10(a)は実験の初期状態に対応するものであり、この図から基板まわりに不平等電界が生じていることがわかる。また基板の上(+極)側半分では電流は基板に向かって流れているが、下側半分では逆向きに電流は流れていることがわかる。そのため有限電界状態での実験において電析はC方向へあまり成長しなかったものと考えられる。図10(b)は膜を形成する粒子数が3000個のときの状態であり、この図からは膜成長によって基板まわりの不平等電界が変化することがわかる。

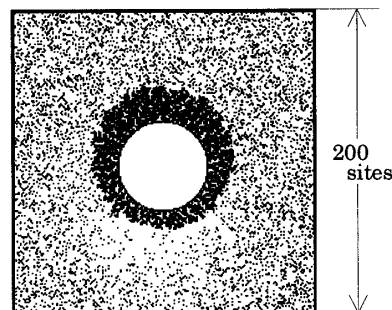
図11に図9(b)のときの基板まわりの濃度分布を示す。図中の小さな点が粒子であり、この図から基板の下側近傍における粒子濃度が極端に低いことがわかる。これは先に述べた電流の流れの向きや粒子が基板下部に流入する前に上部において膜を形成するためである。



(a) Number of deposited particles = 0



(b) Number of deposited particles = 3000

Fig.10 Equipotential lines and distribution of current ($I_C=0.2, P_{22}=0.05$)

Number of deposited particles = 3000

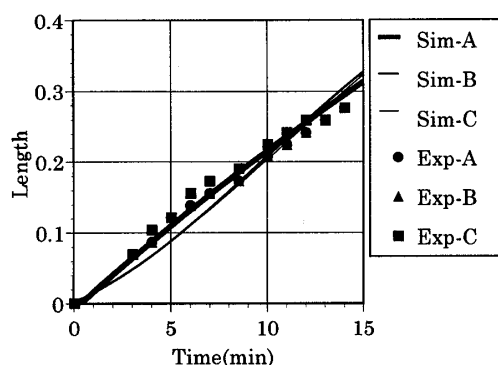
Fig.11 Profile of particle concentration ($I_C=0.2, P_{22}=0.05$)

6. 実験との比較

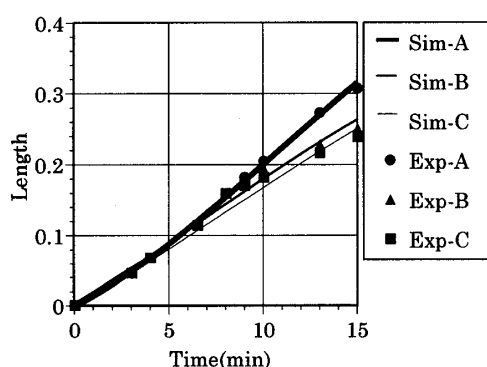
本研究では実験結果とシミュレーション結果の定量的な比較を行う。そのためにはシミュレーションにおけるタイムステップ数を実験時間に換算しなければならない。そこで本研究では実験の10分後におけるA方向への成長距離を基準値として換算を行う。すなわち実験に対応したシミュレーションにおけるA方向への成長距離がその基準値と同じときのタイムステップ数が10分となるように換算する。こ

の換算により実験とシミュレーションにおける膜成長距離の時間的发展を定量的に比較することができる。

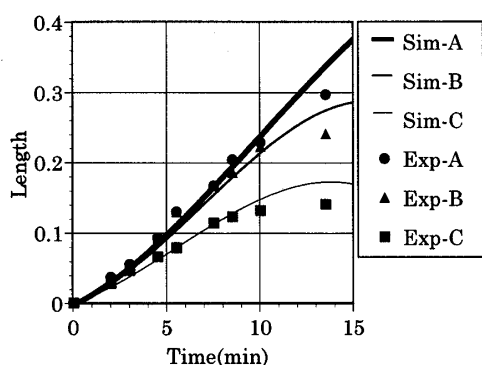
図12に硝酸銀水溶液濃度が高いときの実験とそれに対応したシミュレーションの定量的な比較を行った結果を示す。これらの図から印加電圧(ドリフト係数)が大きいとき(図12(c))には10分以降で多少誤差が生じたが両者は全体的に良い一致を示していることがわかる。



(a) Exp : $V=0V$, Sim : $D_r=0$



(b) Exp : $V=2V$, Sim : $D_r=0.03$



(c) Exp : $V=4V$, Sim : $D_r=0.05$

Fig.12 Comparison between experiment and simulation
(Exp : $[AgNO_3]=0.2M$, Sim : $I_c=0.2$)

7. 結 言

円板まわりの二次元電析の成膜に関する実験と、これと比較可能なシミュレーションを行い以下の結論を得た。

- 実験において
 - 無電界状態では電析は同心円状にかつ一様に成長し、溶液濃度が高いほどその形態は密になり、成長速度は速くなった。
 - 有限電界状態では電析は+極側に偏って成長し、電界が大きくなるとその傾向は顕著に現れた。
- 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有効であった。
 - ドリフトがゼロの場合(実験の無電界状態に対応)、膜は一様に成長し、初期濃度が高いほどその形態は密になり、実験と定量的に似た結果を得ることができた。
 - ドリフトを加えた場合(実験の有限電界状態に対応)、基板近傍における不平等電界と粒子濃度場を確認することができた。またドリフトを大きくすると膜形態が+極側に偏っていくという結果が得られ、これは実験と定量的にも良い一致を示した。

文 献

- (1) 南部ほか2名, 機論, 56-524, B(1990), 892.
- (2) 五十嵐ほか2名, 機論, 56-526, B(1990), 1716.
- (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) T.Nagatani, Phys. Rev. A, 46(1992), 2022.
- (7) PATTERN FORMATION COMPLEX DISSIPATIVE SYSTEM, edited by S.Kai, World Scientific (1992), 47.
- (8) P.P.Trigueros et.all, Phys. Rev. E, 49(1994), 4328.
- (9) 下本ほか2名, 機論, 63-609, B(1997), 1728.
- (10) T.Nagatani and F.Sagues, Phys.Rev.A, 43(1991), 2970.
- (11) 奥谷ほか2名, 機論, 63-605, B(1997), 267.
- (12) A.-L.Brabasi and H.E.Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge uni. Press (1995), 155.