

二円板間における二次元電析の相互干渉に関する研究*

入江常雅*¹, 下本豪紀*², 長谷 隆*³

Interference between Electrodeposits on Two Circular Plates

Tsunemasa IRIE, Hidenori SHITAMOTO and Takashi NAGATANI*⁴⁴⁴ Shizuoka University, Department of Mechanical Engineering,
Jouhoku 3-5-1, Hamamatsu Shizuoka, 432-8561 Japan

This paper presents the experimental and simulation results for thin-layer electrochemical depositions. The effect of interaction between electrodeposits on morphology is investigated around the two circular deposition plates. The experiment is carried out on the two circular plates in Hele-Shaw cell. For comparing with the experiment, a Monte Carlo simulation is performed for the two-dimensional electrochemical deposits around the two circular plates. The mass transfer (diffusion and electric migration), the electric field and the surface reaction are taken into account in this simulation. The morphology obtained from the simulation agrees with experimental result.

Key Words: Electrochemical Deposition, Electric Migration, Diffusion, Electric Field

1. 結 言

現在, 成膜法⁽¹⁾⁻⁽²⁾は耐食性, 耐摩耗性の向上, また機能性薄膜として工業, 及び工学の分野で広く用いられている。なかでも液層成膜過程の電気メッキは以前から広く使われている成膜法の一つである。このような実際の成膜プロセスは三次元で行われているため膜成長を実時間で観察するのが困難である。そのため膜成長過程に関しては未だ詳しい説明がなされていない。そこで本研究ではフラクタルの研究分野で開発された準二次元電解セル⁽³⁾内での電析実験を用い, 成膜の基礎的現象を調べる。

現在までに銅や亜鉛電析に関する研究⁽⁴⁾は多く行われている。これらの研究では DLA フラクタル⁽⁵⁾領域から枝状密集形態(Dense Morphology 以下 DM)領域までの広い範囲の形態変化を取り扱っている。しかし実際に工業の分野で用いられている電気メッキの膜質は DLA フラクタルよりも DM に近い形態である。

そのため本研究では DM 領域のみにおいて研究を行う。

単基板に対する実験, 及びシミュレーションは前報⁽⁶⁾で既に行っている。成長形態, 成長速度, 膜質を決定する因子としては基板に対する物質移動(拡散, 電気泳動), 及び表面反応が重要であると考えられる。しかし実際の電気化学工業の分野では効率化のため, 同時に複数の製品に対しての成膜が行われる。複数の基板に対しての成膜は膜同士の干渉, 基板配置により変化する電位分布の影響などが加わり, いっそう複雑な現象になると考えられる。このような複数基板上での成膜過程の基礎的現象を明らかにするため, 二円板まわりの二次元電析に関する実験的ならびに理論的研究を行う。実験は実時間で膜成長過程を可視化観察できる準二次元電解セルを用い, 電界の向きに沿って平行な基板配置, 及び電界の向きに垂直な基板配置の二種類に対して行う。シミュレーションには格子気体モデルである Multiparticle モンテカルロ法⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾を用いる。このモデルでは液相濃度場と膜表面の時間的发展を考慮することが可能である。また実際の電界セル内の測定電位と差分法により求めた値との比較, 及びシミュレーション結果と実験結果との定量的な比較を行い, 提案したモデルがこのような

* 原稿受付 1998年9月21日。

¹ 学生員, 静岡大学大学院 (☎ 432-8561 浜松市城北 3-5-1)。² 准員, 住友金属工業(株) (☎ 314-0255 茨城県鹿島郡羽崎町 大字砂山 16-1)。³ 正員, 静岡大学工学部。

E-mail: tmtnaga@ipc.shizuoka.ac.jp

複雑な移動境界を持つ電気流体力学の問題に有効であることを示す。

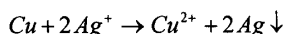
2. 実験

本研究では電析形態の DM 領域のみにおいて実験を行い、二円板上に成長する電析同士の干渉効果、及び基板配置により変化する電位分布の電析形態への影響を調べる。

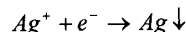
これまで直接電極を用いて電析実験を行った例⁽¹¹⁾はあるが、本実験のような二円板に対する電析実験では間接電界中で行う必要がある。そのため無電界においても電析析出が起こる硝酸銀水溶液-金属銅の組み合わせを用いる。基板配置は電界の向きに沿って平行な配置と電界の向きに垂直な配置の二種類を用い、それぞれに対し無電界、有限電界での実験を行う。また実験は三次元で可視化観察することが困難であることから準二次元電解セル内で行う。その結果二次元シミュレーションとの比較が可能となった。以下に本研究で用いた実験装置、及び実験方法を示す。

2.1 実験装置 電解質水溶液で満たしたアクリル容器に基板を入れ、上からアクリル板で挟みこむ。このとき電解セルの厚さは準二次元の仮定が成立つのに十分な薄さ($t = 0.1\text{mm}$)とし、こうしてできた準二次元空間において電析実験を行う。基板には直径($D_2 = 15\text{mm}$)の銅円板を用いる。このようなセルを用いることでイオンの流れ場における膜成長のモデル実験を行うことが可能となる。電解セルの概略を図 1 に示す。有限電界下での実験はセルに取り付けた平行電極に直流定電圧を加えて行う。電析実験は電極間距離、スペーサー間隔などに影響を受けるため、セルは電析の成長に影響を与えない程度の十分なサイズ(電極間距離 200mm, スペーサー間隔 100mm)のものを用いる。本実験で用いた二種類の基板配置及び解析のときの測定点を図 2 に示す。

2.2 実験方法 本実験では膜成長過程として硝酸銀水溶液から銅基板上に銀が析出する電解析出法を用いる。これは溶液中の銀イオンが基板上で次式の反応を起こし、銀被膜を形成する成膜法である。



膜表面においては電荷移動過程を含む表面反応により銀電析上に銀が堆積する。このとき銀の析出に伴ない銅基板中から銅イオンが溶液中に溶け出す。実験では基板以外にカソード部でもわずかに銀は析出する。この場合は直接電極の基板の場合と同様、次式の反応となる。



ただし、わずかながらアノード部からの金属イオンの溶け出しが考えられるため電極には腐食しにくいステンレス鋼を用いる。

実験で使用する電解質水溶液には硝酸銀水溶液に支持電解質として硝酸ナトリウムを付加したのものを用いる。これは不活性電解質であるナトリウムイオンを付加することで電析成長を促進させ、また枝状から針状への形態転移⁽¹²⁾を起こりにくくし、安定な電析成長を得るためである。電解質水溶液は最も安定な電析形態が得られる硝酸銀濃度 0.1mol/l(以後 mol/l を M と書く)、硝酸ナトリウム濃度 0.1M の濃度のものを用いる。この電解質濃度のもとで印加電圧、基板配置を変化させ電析の成長形態への影響を調べる。得られた画像データはコンピュータに取り込み、画像処理を施し解析を行う。

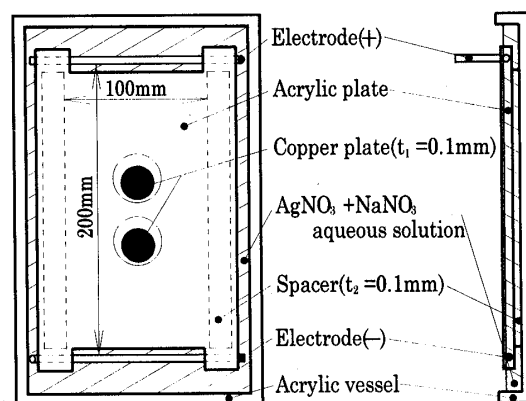


Fig.1 Experimental set-up

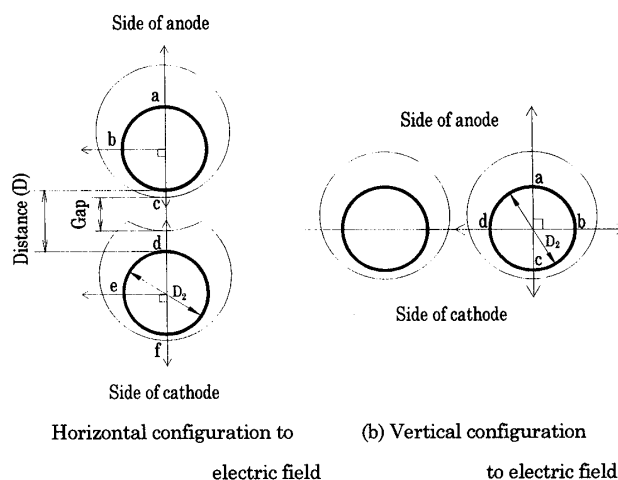


Fig.2 Configuration of plates and measurement points

3. 実験結果

硝酸銀、硝酸ナトリウム濃度ともに 0.1M の電解質水溶液を用いて行った実験結果のうち、基板間距離 10mm の場合において膜同士の干渉を顕著に観察することができた。そのため以下にこの条件で行った無電界、有限電界における結果を示す。

3.1 無電界 無電界のときの実験結果を図 3 に示す。電界の向きに対する基板配置の違いが無いこと、図 2 に示す二種類の基板配置で同様の結果が得られたことから結果は一種類のみについて示す。実験開始から 15 分までは同心円状に広がる電析の成長がみられる。15 分を過ぎたあたりから電析同士の干渉が始まり、電析は互いに接触することも、重なり合うこともなく成長する。その結果、基板間において直線状のギャップが形成される。ここで直線状のギャップが生じたのは両基板からの電析の成長が等しいためであると考えられる。

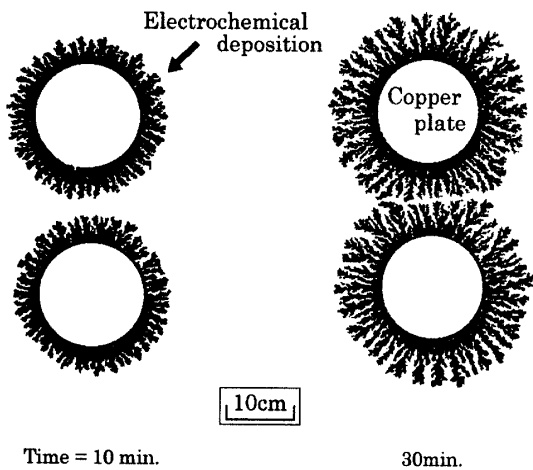
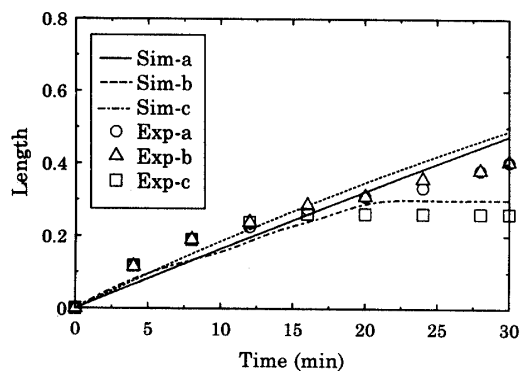


Fig.3 Experimental result
(Applied voltage : $\Delta V=0V$)



Sim : $D_r=0$ Exp : $\Delta V=0V$
Fig.4 Plot of length vs. time

電析の成長距離を時間に対してプロットしたものを図 4 に示す。電析の成長がギャップに対し対称であるため測定点は図 2 に示す a~c の 3 点のみについて示す。実験点は○, △, □で、後に示すシミュレーション結果は実線、点線、一点鎖線で表している。また電析の成長距離は円板直径を 1 として無次元化している。図からほぼ 15 分までは電析は各点において一様に成長していることがわかる。その後、基板間の c, d 点においては成長が止まるが、これは電析同士の干渉によるものである。また干渉が起こらない他の点では一様に成長する。

3.2 有限電界

3.2.1 電界の向きに平行な基板配置 図 5 は印加電圧 (ΔV) が 3 V の場合の結果である。図の上がアノード (上流) 側、下がカソード (下流) 側であり、イオンドリフトは下向きである。この図から基板のアノード側ほど成長が著しく、カソード側では電析の成長が非常に遅いことがわかる。これは溶液中の銀イオンがアノードからカソードに向かって電界の影響を受け電気泳動 (マイグレーション) するためである。二円板間におけるギャップは上流基板の電析に沿って生じる。これは下流基板前方での成長が上流基板後方の電析よりも速いため、下流基板上の電析が上流基板上の電析に沿って取り囲むように成長するためと考えられる。

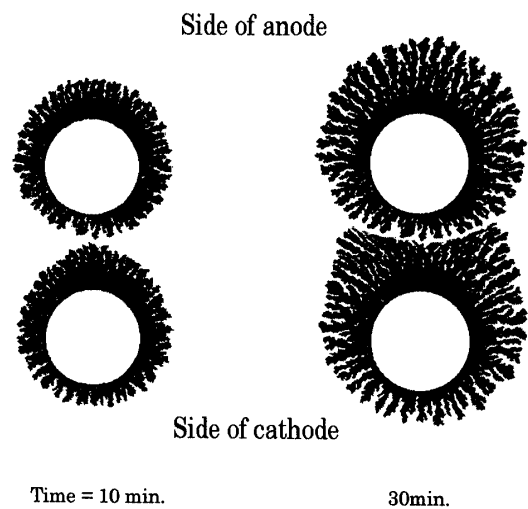


Fig.5 Experimental result
(Applied voltage : $\Delta V=3V$)

図 6 に $\Delta V=6V$ のときの結果を示す。図から印加電圧が高いほどアノードに偏った電析形態がより顕著にみられることがわかる。また二円板間においては、干渉により生じたギャップに沿って、著しく成長する

下流基板上的電析がみられる。

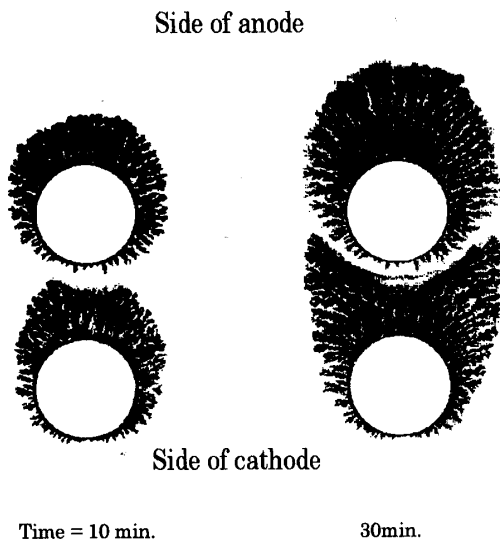
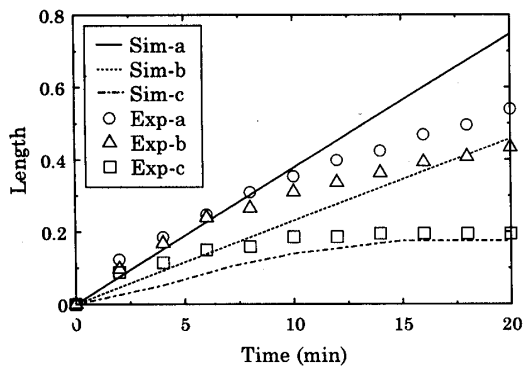


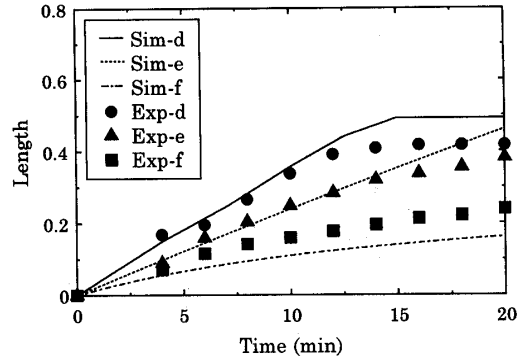
Fig.6 Experimental result
(Applied voltage : $\Delta V = 6V$)

図 7 に $\Delta V = 3V$ のときの電析の成長距離と時間との関係をプロットしたものを示す。図 7(a)は上流基板上的の a~c の 3 点について実験結果を○, △, □で、後に示すシミュレーション結果は実線, 破線, 一点鎖線で表わす。図 7(b)は下流基板上的の d~f の 3 点について実験結果を●, ▲, ■で、シミュレーション結果は実線, 点線, 一点鎖線で表わしている。図から基板間の c, d 点に注目すると 10 分を過ぎたあたりから電析同士の干渉により成長が止まっているのがわかる。

既報の一円板の場合⁽⁶⁾と比較すると、a 点で実験結果とシミュレーション結果のずれが大きくなっている。これは二円板の場合電析成長が進むに従って、電析成長による電界の変化が大きくなることによると推測される。



(a) Upper plate



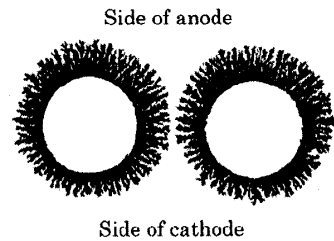
(b) Lower plate

Sim : $D_r = 0.001$ Exp : $\Delta V = 3V$

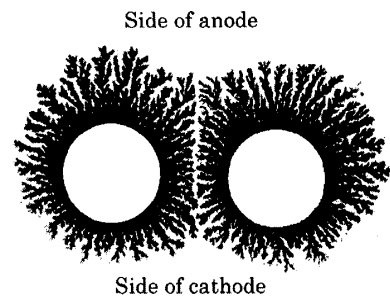
Fig.7 Plot of length vs. time

(Horizontal configuration to electric field)

3.2.2 電界の向きに垂直な基板配置 $\Delta V = 3V$ の場合の実験結果を図 8 に示す。図の上がアノード側, 下がカソード側でありイオンドリフトは下向きである。電界の影響により電析はアノード側に偏った形態をしている。二円板間においては無電界のときと同様、直線状のギャップが生じる。これは両基板からの電析の成長がギャップに対して対称であるためと考えられる。図 9 に $\Delta V = 6V$ の場合の形態を示す。図から強い電界の影響でアノードに偏った形態が顕著に表れ、カソード側では電析の成長がほとんどみられないことがわかる。また枝がより密集した膜質になっている。



(a) Time = 10min.



(b) Time = 30min.

Fig.8 Experimental result

(Applied voltage : $\Delta V = 3V$)

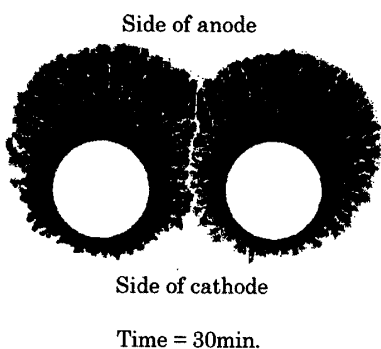
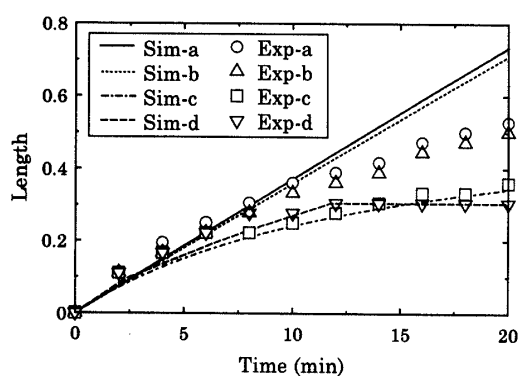


Fig.9 Experimental result
(Applied voltage: $\Delta V = 6V$)



Sim: $D_r = 0.001$ Exp: $\Delta V = 3V$

Fig.10 Plot of length vs. time
(Vertical configuration to electric field)

図 10 に $\Delta V = 3V$ のときの電析の成長距離と時間との関係をプロットしたものを示す。電析の成長がギャップを挟んで対称であるため、測定値は図 2 に示すように一方の基板に対してのみプロットする。実験は○, △, □, ▽で、シミュレーション結果は実線、点線、一点鎖線、破線で表している。図から d 方向への電析の成長に注目すると、12 分を過ぎたあたりから電析同士の干渉により成長が止まっているのがわかる。

既報の一円板の場合⁽⁶⁾と比較すると、a, b 点で実験結果とシミュレーション結果のずれが大きくなっている。これは平行二円板の場合と同様に電析成長による電界の変化によるものと推測される。

4. 理論及びシミュレーション

4.1 基礎方程式 直流定電圧を印加した薄層セル内での銀電析の成長は以下のようなプロセスで起こると考えられる。電解質溶液中の銀イオンの輸送メカニズムは拡散、電気泳動(マイグレーション)、対流で

ある。溶液中を移動する銀イオンが基板及び膜表面まで到達すると電荷移動を伴う表面反応により銀が析出する。本研究では金属陽イオン Cu^{2+} 、不活性電解質イオン Na^+ 、陰イオン NO_3^- についての輸送方程式は銀イオンの析出過程に直接関わらないため省略する。二次元での銀イオンの輸送方程式は次式で与えられる。

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

ここで u (m/s) は流れの速度、 C (mol/m³)、 D (m²/s)、 Z 、 μ (m/(V·s)) は金属イオンの濃度、拡散定数、イオンの価数、移動度、そして E (V/m) は電界の強さである。式(1)の右辺第一項は対流項、第二項は拡散項、第三項は電気泳動項であり、左辺は非定常項である。また実験で用いた電解セルにおいては対流が存在しない条件で行っているため本研究では対流項を無視する。

次に電界について考える。電解セル内では Chazalviel 層⁽¹³⁾と呼ばれる膜表面のごく近傍においてのみ電気的中性が壊れている。ただしイオンのデバイレンクスが $10 \mu m$ 程度のオーダーであることから、電析のごく近傍を除いてセル内は電気的中性が保たれていると考えられる。そのため電解セル内では次式のポテンシャル方程式が成立すると仮定する。

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2)$$

ここで ϕ (V) は電位である。

式(1)を代表長さ a (m)、代表時間 τ (s)、代表電位 E_0 (V) で無次元化すると次式が得られる。

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{t}} = \frac{Fo}{Le} \left(\frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial \hat{x}^2} + \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial \hat{y}^2}\right) + \frac{Fo}{Le} \text{Re} \text{Sc} \left(\hat{E}_x \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{x}} + \hat{E}_y \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{y}}\right) \quad (3)$$

ただし $\hat{C} = C/C_0$ 、 $\hat{x} = x/a$ 、 $\hat{y} = y/a$ 、 $\hat{t} = t/\tau$ 、 $\hat{E}_i = E_i/E_0$ 、 C_0 は初期濃度、 $u_e (= Z\mu E_0)$ はイオンの電気泳動による速度であり、そして $Fo = \kappa\tau/a^2$ 、 $Le = \kappa/D$ 、 $Sc = \nu/D$ 、 $Re = u_e a/\nu$ はそれぞれフーリエ数、ルイス数、シュミット数、レイノルズ数である。式中の $\hat{\cdot}$ はそれぞれの記号の無次元量を表している。また無次元数 $\text{Re} \text{Sc}$ は式(3)の拡散項と電気泳動項の比を表していることとなり、シミュレーションで用いるドリフト係数に相当するものとなる。式(3)を差分化すると金属イオンの物質移動は、ドリフトを伴うブラウン運動で近似することができ次式が得られる⁽¹⁴⁾。

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

ただし

$$P_x = \frac{\text{Re}Sc\hat{E}_x}{1 + \text{Re}Sc(\hat{E}_x + \hat{E}_y)}, \quad P_y = \frac{\text{Re}Sc\hat{E}_y}{1 + \text{Re}Sc(\hat{E}_x + \hat{E}_y)}$$

である。ここで $p_{(i,j)}(t)$ は時刻 t で空間の格子点 (i,j) に金属イオンが存在する確率であり、式(4)の右辺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 方向のドリフトを表している。これらは局所的な電界に依存している。

電析表面ではイオン吸着や電荷移動等の複雑な化学反応を伴うが、本研究ではこの反応を単純な一次反応であると仮定し付着確率 P_f で取り扱う。

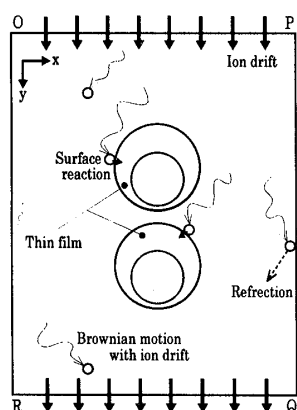


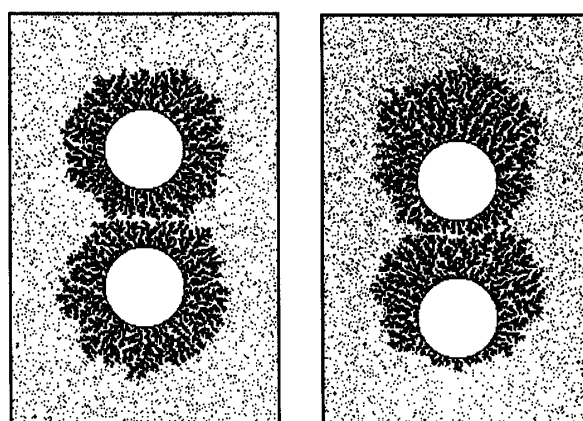
Fig.11 Simulation model

4.2 モデル 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 モンテカルロ法に電氣的マイグレーション効果⁽¹⁵⁾と表面緩和⁽¹⁶⁾を考慮したモデルを用い、実験と比較可能な二次元シミュレーションを行う(シミュレーションの詳細は前報⁽⁶⁾を参照)。システムサイズは 800×400 、基板サイズは直径 60 で行う。モデルを図 11 に示す。直線 OP, QR は電解セルのアノード、カソードに対応している。境界条件として直線 PQ, OR は絶縁壁であり、粒子はその境界上に到達したとき反射する。基板及び膜の表面に到達した粒子は付着確率 P_f で格子点に付着し電析を形成する。付着後の粒子は表面緩和によって最近接格子点に移動して固化する。固化した膜の密度は電析の見かけの密度に対応する。また局所的なドリフトに関する電解セ

ル内の電位分布が電析の成長にともない変化するため、本研究では膜がある程度成長する度に局所的な電界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

5.1 電界に沿って平行な基板配置 基板を電界に沿って平行に配置した場合の結果を図 12 に示す。(a)は粒子が拡散のみ($D_r = 0$)で移動する場合であり実験の無電界状態に対応、(b)はマイグレーションの効果を加えた場合($D_r = 0.001$)で上がアノード側、下がカソード側であり実験の $\Delta V = 3V$ の場合に対応する結果である。どちらも付着粒子数(N)が 10000 個のときのものである。図中の小さな点は粒子を表している。図 12(a)($D_r = 0$ の場合)では実験と同様同心円状に成長する膜形態が得られた。また二円板間においては直線状のギャップが形成される。図 12(b)($D_r = 0.001$ の場合)はアノードに偏った膜形態及び上流基板の膜に沿ってギャップが生じる。また粒子の濃度分布から下流基板後方においては極端に粒子濃度が低くなり、そこではもはや膜の成長がほとんど起こっていないことがわかる。図 12(b)のギャップの形状は図 5 の実験結果と異なるが、これはシミュレーションの表面緩和の単純化したモデル化によるものと考えられる。今後より複雑な表面形成モデルの構築が必要である。



(a) $D_r = 0$

(b) $D_r = 0.001$

Fig.12 Simulation result

($I_c = 10\%$, $P_f = 0.0005$, $N = 10000$)

図 13 に図 12(b)のときのギャップの拡大図を示す。図から膜同士の干渉により生じたギャップ領域には粒子が全く存在していないことがわかる。これは基板間に存在していた粒子がすでに成長に使われ、また他の粒子もギャップに進入する前に入り口の膜に捕獲され

ることにより銀イオンが枯渇するためである。したがって膜の成長が止まり結果的にギャップが生じたものと考えられる。

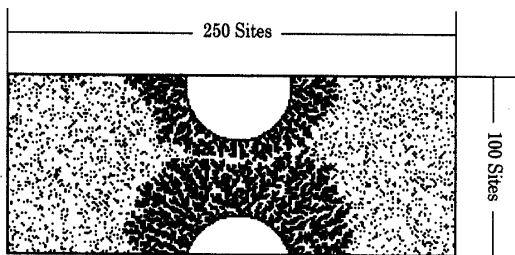


Fig.13 Simulation result

次に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。比較は以下の方法により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する。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、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を10分として換算する。この方法により実験とシミュレーションの膜成長距離の時間的发展を定量的に比較したものを図4,7に示す。図4から無電界においてはよい一致を示していることがわかる。図7から有限電界下では基板のアノード側での膜の成長に関して多少ずれが生じているものの、ほぼ一致する結果が得られた。

5.2 電界に沿って垂直な基板配置 基板を電界に対して垂直に配置した場合のシミュレーション結果を図14に示す。 $D_r = 0$ の場合の結果は図12(a)の結果と変わらなかったため省略する。マイグレーションの効果を加えた場合($D_r = 0.001$)で $\Delta V = 3V$ に対応する結果である。図から実験と同様アノードに偏った左右対称な膜形態が得られた。二円板間においては直線状のギャップがみられ、定性的に実験とよく一致していることがわかる。

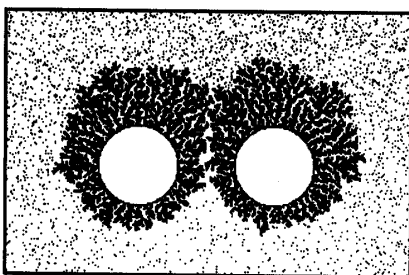
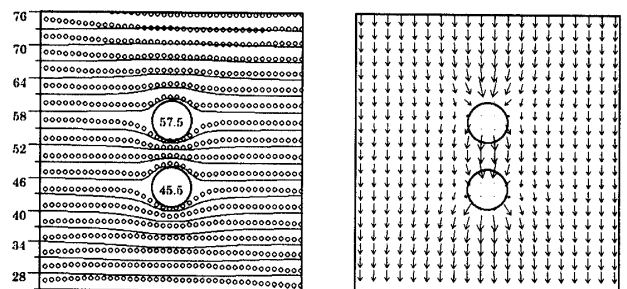


Fig.14 Simulation result

($I_c = 10\%$, $P_r = 0.0005$, $D_r = 0.001$, $N = 10000$)

実験結果とシミュレーション結果を定量的に比較したものを図10に示す。有限電界下では基板のアノード側のa, b点での膜の成長に関してずれが生じたがほぼ一致する結果が得られた。ここで図7でもみられたアノード側での膜成長における実験とシミュレーションとのずれは計算機により制限されるシステムサイズにより生じる格子の粗さの影響、また膜成長における表面反応を簡単化のために一次反応と仮定したことによる影響などが原因ではないかと考えられる。

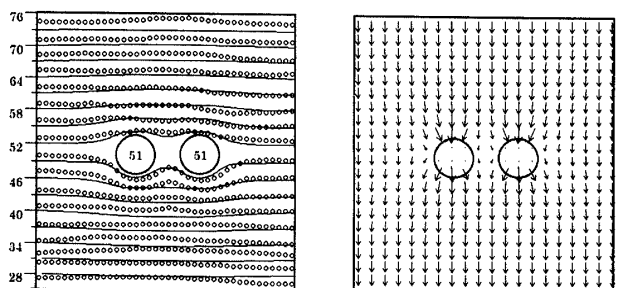
5.3 電位分布 ここでは電解セル内の電位測定を行い、差分法により求めた電位分布との比較を行う。測定は溶液と異なった種類の金属電極、測定端子を用いて測定すると電極、及び端子近傍で著しい電位降下が起こり正確な値が得られないため、硫酸銅水溶液に対し銅製の基板、電極、及び測定端子を用いて測定を行う。図15(a), (c)に測定結果と差分法により求めた初期の電位分布の比較したものを示す。図ではアノードの値を100、カソードを1として換算し、差分法により求めた結果を実線で、測定値を丸印で表してある。図から二種類の基板配置において計算値と測定値がほぼ一致することがわかる。図15(b), (d)に電流分布を示す。電流は矢印の向きに流れ、矢印の長さは電流の強さに比例している。図から等電位線の歪みが生じる基板まわりにおいて電流が強くなっていることがわかる。また電流の向きは基板の上部と下部で特に変化する。



(a) Equipotential curves

(b) Distribution of current

(Horizontal configuration to electric field)



(c) Equipotential curves

(d) Distribution of current

(Vertical configuration to electric field)

Fig.15 Electric field

6. 結 論

二円板まわりの電析の干渉に関する実験, 及びシミュレーションを行い以下の結論を得た.

- (1) 基板間における干渉効果により電析は互いに成長を妨げあい, 接触することなく成長するためギャップが生じることがわかった.
- (2) シミュレーションから得られた形態は実験結果とよく一致した.
- (3) 差分法により求めた電位分布が実験で測定した電位分布とよい一致を示した.
- (4) 基板及び膜まわりの粒子の濃度分布からギャップ領域には粒子が全く無いこと, またマイグレーションを加えた場合においては基板後方において粒子濃度が極端に低くなっていることがわかった.
- (5) 複数基板上への膜成長のような複雑な電気流体力学の問題に対し Multiparticle モンテカルロ法が有効であることがわかった.

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) 下本・ほか2名, 機論, 64-619, B(1998), 800.
- (4) Kuhn, A. and Argoul, F., *Fractals*, 1(1993), 451.
- (5) Cheng, Y., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 27(1994), 1938.
- (6) 奥谷・ほか3名, 機論, 64-623, B(1998), 2161.
- (7) Saito, Y., ほか2名, *PATTERN FORMATION COMPLEX DISSIPATIVE SYSTEM*, World Scientific (1992), 47.
- (8) 池川・小林, 機論, 59-567, B(1993), 3365.
- (9) Nagatani, T., *Phys. Rev. A*, 46(1992), 2022.
- (10) Riley, M., ほか3名, *Phys. Rev. E*, 49(1994), 3500.
- (11) Grier, D. and Mueth, D., *Phys. Rev. E*, 48(1993), 3841.
- (12) Trigueros, P., ほか2名, *Phys. Rev. E*, 49(1994), 4328.
- (13) Nagatani, T. and Sagues, F., *Phys. Rev. A*, 43(1991), 2970.
- (14) Fleury, V., ほか3名, *Phys. Rev. A*, 44(1991), 6693.
- (15) Marshall, G. and Mocsos, P., *Phys. Rev. E*, 55(1997), 549.
- (16) Brabasi, A.-L. and Stanley, H., *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge uni. Press (1995), 155.