

# 琉球大学学術リポジトリ

## アノード溶解したニッケル薄膜の表面フラクタル次元

|       |  |
|-------|--|
| メタデータ | 言語:<br>出版者: 日本機械学会<br>公開日: 2007-03-04<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En): Electrochemistry, Surface Roughness, Fractal, Nickel, Surface Morphology, Atomic Force Microscopy<br>作成者: 真壁, 朝宏, 押川, 渡, 斉藤, 正敏<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/124">http://hdl.handle.net/20.500.12000/124</a>  |

## アノード溶解したニッケル薄膜の表面フラクタル次元\*

眞壁朝宏\*<sup>1</sup>, 押川 渡\*<sup>2</sup>, 斉藤正敏\*<sup>2</sup>

## Surface Fractal Dimension of Anodic Dissolved Nickel Films

Asahiro MAKABI\*<sup>1</sup>, Wataru OSHIKAWA and Masatoshi SAITOU<sup>\*</sup> Department of Mechanical Systems Engineering, University of the Ryukyus,  
1 Senbaru Nishihara cho, Okinawa. 903-0213 Japan

Quantitative characterization of surfaces of anodic dissolved nickel films was performed using the roughness exponent, the Hurst rescaled range analysis and the Fourier transform of their AFM images. Of three methods, the first and second methods give almost the same fractal dimension 2.06 and 2.02 respectively, which indicate the roughness exponent  $\sigma$  interchanged with the Hurst exponent, but the third method determines a little larger fractal dimension 2.25. The value of the fractal dimension, 2.0, implies that the anodic dissolved nickel films surface have no fractal structure.

**Key Words:** Electrochemistry, Surface Roughness, Fractal, Nickel, Surface Morphology, Atomic Force Microscopy

## 1. 緒 言

近年、薄膜成長に関する表面ラフニング現象を理解するために多くの努力が払われてきた<sup>1)</sup>。一般に、表面形態と成長表面の動力学は、フラクタル次元<sup>2,3)</sup>とスケーリング指数に関連するシンプルなスケーリング則で記述できることが解っている。例えばスケーリング指数の一つである粗さ指数 $\alpha$ は、height-difference相関関数 $G(r)$ <sup>4)</sup>との間に次の様な関係がある

$$G(r, t) = \left( \left[ h(r+r_1, t) - h(r_1, t) \right]^2 \right)_n \propto r^{2z}, \text{ for } r \ll \xi, \quad (1)$$

$$\xi \propto t^{1/z}. \quad (2)$$

ここで、 $t$ は薄膜の成長時間、 $r$ は任意の原点  $n$  からの水平距離、 $(\dots)_n$ は測定範囲  $n$  にわたる空間的な平均、 $\xi$ は相関距離であり、 $z$ は動力学指数である。これらのスケーリング指数は、表面成長モデル<sup>5)</sup>を特徴づける。我々は、電気化学的に溶解したニッケル薄膜表面についても、同様な動的スケーリ

ングが成り立つことを示すために研究を行ってきた<sup>6)</sup>。その研究において、溶解ニッケル原子の表面拡散は、表面拡散駆動モデル<sup>6)</sup>に従っており、粗さ指数 $\alpha=0.94 \pm 0.04$ であることを報告した。

電気メッキによる薄膜のフラクタル次元  $D$  は、Witten と Sander<sup>7)</sup>によって提唱された DLA (Diffusion-limited aggregates) モデル( $D \sim 2.5$ )のコンピュータシミュレーションと類似したフラクタル構造を持つことが報告されている。例えば、Brady と Ball<sup>8)</sup>は、ワイヤーの先端に電気的に成長させた3次元的な銅付着に関する草分け的な研究を行い、銅付着がDLAタイプのフラクタルであることを示した。さらに、2次元基板上に成長させた薄膜のフラクタル次元  $D$  についていくつかの実験<sup>9-11)</sup>が行われており、2.5からそれほど離れていないフラクタル次元が報告されている。

また、腐食あるいは溶解した表面のフラクタル性に関する研究について、Ding と Liu<sup>12)</sup>がNi-Mo合金を非水素で腐食し、Ni-rich領域に集中した2次元的なフラクタルパターンを観察した。Hoban<sup>13)</sup>らはアルミニウムの腐食に関する実験を行い、腐食界面がセルファフィンで記述できることを示した。

我々の疑問は、電気化学的溶解により形成された連続的なマウンド(小丘)からなる表面のフラクタル次元が

\* 原稿受付 2000年12月18日。

<sup>1)</sup> 学生員、琉球大学大学院(〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町字千原1)。<sup>2)</sup> 正員、琉球大学工学部。

E-mail: k008363@eve.u-ryukyu.ac.jp

2.5に近い値を持つのか、あるいは、2に近い値を持つのかと言うことである。仮に、2.5に近い値ならば、表面形状はポーラスであり、溶解する原子は表面拡散が制限されたランダム運動をしていることを意味している。このことは、我々の実験に対する動機の一つである。本研究では、アノード電極としてスパッタリングにより形成したニッケル薄膜を選択した。その理由は、表面高さのrmsが49nmの非常に平滑な表面を得ることができ、その成長過程におけるスケージング<sup>(6)</sup>について把握しているからである。本研究では、ITO(Indium Thin Oxide:酸化インジウム膜)上にスパッタリングによって成長させたニッケル薄膜をアノード電極に置き、スルファミン酸ニッケル浴中で低電流密度によってそのニッケル薄膜を溶解した。

表面のフラクタル次元を測定するために多くの方法<sup>(9)</sup>が提案されている。高速フーリエ変換(FFT)を使ったフーリエ変換(FT)法<sup>(10)</sup>は、しばしば適用されている。しかしながら、Evans<sup>(17)</sup>は、FT法によるフラクタル次元が必ずしもハウスドルフ次元と一致しないことを示した。更にG-Rodríguezら<sup>(18)</sup>は、FT法が $D < 2.5$ に対してフラクタル次元 $D$ を過大評価し、 $D > 2.5$ に対して $D$ を過小評価している事を指摘している。本研究では、FT法に加え、ハースト指数 $H$ とフラクタル次元 $D$ を直接関連づけるために、ノイズの影響が小さい<sup>(19)</sup>Hurst Rescaled Range (RS)分析<sup>(20)</sup>を用いた。これまでハースト指数 $H$ と粗さ指数 $\alpha$ の両方を測定した実験研究は、ほとんどない。粗さ指数 $\alpha$ は、統計力学的表面モデルから導かれた表面のセルフアフィン性を定義する。一方、ハースト指数 $H$ は、フラクタルブラウン運動の解析から導かれた表面のセルフアフィン性を定義する量である。従って、粗さ指数 $\alpha$ とハースト指数 $H$ は、異なる観点から論じられているが、同じものである。例えば、フラクタル次元 $D$ は、 $D = 3 - H = 3 - \alpha$ である。

本論文では、アノード電極で電気的に溶解したニッケル薄膜のフラクタル次元 $D$ をFT法とRS分析を用いて評価する。粗さ指数 $\alpha$ がハースト指数 $H$ と等しいこと及び、電気化学的に溶解したニッケル薄膜表面のフラクタル次元を求めることを目的とする。

## 2. 実験

### (a) 実験方法<sup>(5)</sup>

サイズ $15 \times 3.0 \text{ cm}^2$ のITOガラス(シート抵抗 $6 \Omega/\square$ , 表面粗さのrms $12 \text{ nm}$ )を湿式プロセスで洗浄し、基板とした。DCマグネトロンスパッタリング装置(Ar圧 $3 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ , 基板温度 $473 \text{ K}$ )でITOガラス上に、厚さ $270 \text{ nm}$ 、表面粗さのrms $49 \text{ nm}$ 、純度99.99%のニッケル薄膜を堆積させ、そのニッケル薄膜をアノード電極として使用した。

アノード電極としてはスパッタ堆積ニッケル薄膜、カソード電極としてはITOを用い、静的メッキ浴中に平行に配置した。メッキ浴(nickel sulfamate, 600g/l; nickel chloride, 5; boric acid, 40)をpH4, 温度 $323 \text{ K}$ に保ち、ニッケル薄膜の溶解速度を一定にするために電流密度を $2 \text{ mA/cm}^2$ に保持した。アノード電極であるスパッタ堆積ニッケル薄膜が溶解すると同時にカソード電極であるITOガラス上にはニッケル薄膜が形成される。アノードで溶解したニッケル薄膜のサンプルは、 $512 \times 512$ ピクセルの分解能を持つAFMで、大気中で観察された。 $500 \times 500, 1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ の異なる走査領域のAFM像が、フラクタル次元の計算のために使用された。

### (b) 高速フーリエ変換を用いたFT法<sup>(10)</sup>

AFMは、通常 $M \times M$ ピクセルから構成される画像 $L \times L \text{ nm}^2$ に対して、デジタル化された輪郭高さ $h(k, l)$ を与える。ここで、 $k$ と $l$ は $x, y$ 方向中での整数である。 $h(k, l)$ の離散フーリエ変換<sup>(10)</sup>は(3)式で表される、

$$H(m, n) = (1/M^2) \sum_{k, l} h(k, l) \exp[-2\pi(mk + nl)/M] \quad (3)$$

$m$ と $n$ は $[0, M-1]$ の範囲内の整数であり、 $k$ と $l$ の範囲は $-M/2 \leq k, l \leq (M-2)/2$ である。非整数的なブラウン運動モデル表面におけるフーリエ変換は、パワースペクトル $\omega$ を持ち、

$$|H(m, n)|^2 \propto (m^2 + n^2)^{-H-1}. \quad (4)$$

$H$ は常に $0 \leq H \leq 1$ であるハースト指数で、3次元において $D = 3 - H$ である。妥当なフラクタル次元を得るためには、ノイズ<sup>(21)</sup>に対応する $l=0$ または $K=0$ におけるパワースペクトル成分を除くことに留意する必要がある。

### (c) RS分析<sup>(20)</sup>

AFM像にRS分析を適用してフラクタル次元を決定する。ハースト指数 $H$ に対する式は、(5)式で表され、

$$R(k, t)/S(k, t) \propto r_k^H, \quad (5)$$

$r_k$ はAFM像上の任意の半径、 $t$ は薄膜の成長時間であり、

$$R(k, t) = \max_{0 \leq i \leq k} X(i, t) - \min_{0 \leq i \leq k} X(i, t), \quad (6)$$

$$S(k, t) = \left\{ k^{-1} \sum_{i=1}^k [h(r_i, t) - \langle h(r, t) \rangle_k]^2 \right\}^{1/2}, \quad (7)$$

$$X(k, t) = \sum_{i=1}^k [h(r_i, t) - \langle h(r, t) \rangle_k] \quad (8)$$

である。本研究では、 $512 \times 512$ 画素上の任意の点を原点として距離 $r$ を求めている。従って、原点が異なる $r$ を区別するのに添え字 $k$ を用いている。 $r_k$ とRSの $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-D}$

ロットにおける傾きがHであり、 $D=3-H$ からフラクタル次元が求められる。

3. 実験結果及び考察

図1(a)は、一定低電流密度  $2\text{mA}/\text{cm}^2$  溶解時間 380秒でアノード溶解したニッケル表面の AFM 像である。画像サイズは  $1000 \times 1000\text{nm}^2$  であり、 $512 \times 512$  ピクセルの分解能を持っている。(b)は、(a)で示された AFM 像において実線 X-X'で示されたニッケル表面の断面形状である。これより、ニッケルの表面形態は連続的なマウンドの様に見える。

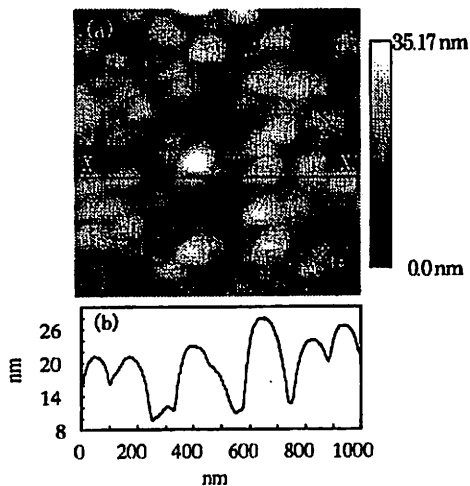


Fig.1 (a) AFM image of the anodic dissolved nickel film with a size of  $1000 \times 1000\text{nm}^2$  at a fixed current density of  $2\text{mA}/\text{cm}^2$  for 380sec. (b) Cross-section of the nickel film in the direction of the solid line X-X' in Fig.1 (a).

図2は、320秒間溶解したニッケル薄膜のサイズ  $1000 \times 1000\text{nm}^2$  の AFM 像を使って計算した  $(m^2+n^2)$  と  $|H(m,n)|^2$  の対数プロットを示している。 $|H(m,n)|^2$  は  $(m^2+n^2)$  と共に直線的に減少している。(4)式よりグラフの傾きが  $-H-1$  であり、 $D=3-H$  から FT 法によるフラクタル次元が求まる。図3は、種々の溶解時間に対する FT 法によるフラクタル次元の平均値  $D=2.25 \pm 0.03$  を与える。図4は溶解時間 380秒、サイズ  $1000 \times 1000\text{nm}^2$  の AFM 像に対する  $r_k$  と RS の  $\text{kg}-\text{kg}$  プロットである。グラフの傾きからハースト指数 H が求められる。図5は、溶解時間 80~800秒間のニッケル薄膜表面の RS 分析を用いたフラクタル次元を明示したものであり、これよりフラクタル次元とハースト指数の平均値はそれぞれ  $D=2.02 \pm 0.06$ ,  $H=0.98 \pm 0.06$  となる。

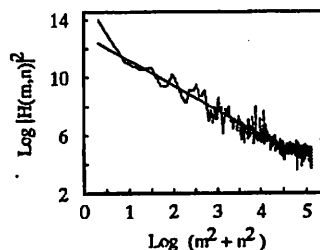


Fig.2 Log-log plot of  $(m^2+n^2)$  vs  $|H(m,n)|^2$  calculated from the AFM image of  $1000 \times 1000\text{nm}^2$  dissolved for 320sec. The slope best fitted to the data is  $-1.73$ .

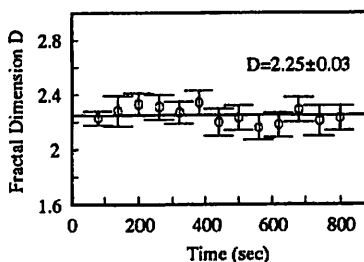


Fig.3 Fractal dimension by the FT analysis calculated from the AFM images of the nickel films dissolved for 80-800sec. The mean fractal dimension is  $2.25 \pm 0.03$ .

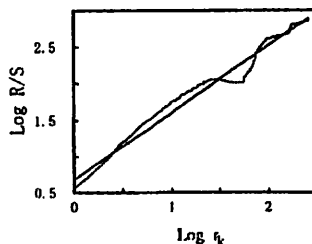


Fig.4 Log-log plot of  $r_k$  vs  $R/S$  calculated from the AFM image of  $1000 \times 1000\text{nm}^2$  dissolved for 380sec. The slope best fitted to the data is  $0.92$ .

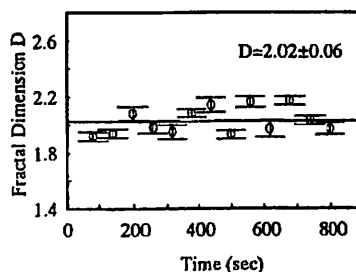


Fig.5 Fractal dimension by the Hurst rescaled analysis calculated from the AFM images of the nickel films dissolved for 80-800sec. The mean fractal dimension is  $2.02 \pm 0.06$ .

RS 分析より求めたハースト指数  $H = 0.98 \pm 0.06$  は、文献<sup>1)</sup>の中で報告した粗さ指数  $\alpha = 0.91 \pm 0.04$  とほぼ等しい。従って、今回の実験では  $H = \alpha$  が実験的に示された。また、図 3 及び図 5 のフラクタル次元と溶解時間のプロットから、フラクタル次元  $D$  は溶解時間に依存していない。このことは実験時間範囲内では、その溶解メカニズムが変化しないことを意味している。FT 法によるフラクタル次元  $D = 2.25 \pm 0.03$  は、RS 分析から求められる値  $D = 2.02 \pm 0.06$  よりも大きくなっている。G-Rodríguez<sup>18)</sup> は、FT 法は  $D < 2.5$  に対してはフラクタル次元  $D$  を過大評価することを指摘している。 $H = \alpha$  が要求される条件であり、これを満たしているのが RS 分析なので、本実験のフラクタル次元として  $D \sim 2$  とする。電気化学的に溶解したニッケル薄膜表面のフラクタル次元  $D$  は、DLA モデルの 2.5 よりもずっと小さな値となっている。 $D \sim 2$  は、ニッケル表面にフラクタル性がないことを示している。フラクタル性がないと言うことは、マウンドから成る溶解表面形状に統計的な相似性がないことを意味している。

#### 4. 結 論

低電流密度でアノード溶解したスパッタ堆積ニッケル薄膜表面のフラクタル次元は、RS 分析及び FT 法によって決定された。RS 分析及び FT 法により AFM 像から計算されたフラクタル次元はそれぞれ  $D = 2.02 \pm 0.06$  と  $D = 2.25 \pm 0.03$  である。 $H = \alpha$  が要求される条件であり、これを満たしているのが RS 分析であるから、我々はフラクタル次元として  $D \sim 2$  とした。 $D \sim 2$  より、電気化学的に溶解したニッケル薄膜表面にフラクタル性はない、つまり、溶解表面形状に統計的な相似性はないと結論づけられる。

#### 文 献

- (1) P. Meakin, *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*, (Cambridge University Press 1998).
- (2) A. -L. Barabási and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, (Cambridge Uni. Pr., 1995).
- (3) B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982).
- (4) J. H. Jeffries, J. -K. Zuo, and M. M. Craig, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 4931.
- (5) M. Saitou, A. Makabe, and T. Tomoyose, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 2397.
- (6) Z. -W. Lai and S. D. Surma, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2348.
- (7) T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981) 1400.
- (8) R. M. Brady and R. C. Ball, *Nature* **309** (1984) 225.
- (9) J. M. G-Rodríguez, A. M. Baró, L. Vázquez, R. C. Salvarezza, J. M. Vara, and A. J. Arvia, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 347.
- (10) S. M. Jordan, R. Sead, D. J. L. Hermann, J. F. Lawler, and H. van Kempen, *phys. Rev.*, **B 58** (1998) 13132.
- (11) P. L. Antonucci, R. Barberi, A. S. Arico, A. Amoddeo, and V. Antonucci, *Mater. Sci. Eng.* **B38** (1996) 9.
- (12) J. R. Ding and B. X. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 1971.
- (13) T. Holten, T. Jossang, P. Meakin, and J. Feder, *Phys. Rev.*, **E 50** (1994) 754.
- (14) M. Saitou, A. Makabe, T. Tomoyose, *Europhys. Lett.*, **52** (2000) 185.
- (15) J. C. Russ, *Fractal Surface* (Plenum Press, New York, 1994).
- (16) Ph. Dumas, B. Bouffalreddine, C. Amra, O. Vatel, E. Andre, R. Galindo, and F. Sulvan, *Europhys.*, **22** (1993) 717.
- (17) A. K. Evans, *Chaos, Solitons & Fractals*, **9** (1998) 1977.
- (18) J. M. G-Rodríguez, A. Asenjo, R. C. Salvarezza, and A. M. Baró, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1321.
- (19) J. C. Russ, *J. Computer-Assisted Microscopy*, **2** (1990) 161.
- (20) J. Feder, *Fractals*, (Plenum press, 1988).
- (21) R. M. Crowmover, *Introduction to Fractals and Chaos*, (Jones and Bartlett Pub., London, 1995).