電気量制御装置の開発

高根 直人*, 成田 博

長野県工業技術総合センター精密・電子技術部門 (〒394-0084 岡谷市長地片間町1-3-1)

Development of Coulomb Controller

Naoto TAKANE* and Hiroshi NARITA

Precision and Electronics Technology Department, Nagano Prefecture General Industrial Technology Center (1-3-1 Osati-Katamacho, Okaya, Nagano 394-0084, Japan)

Received June 7, 2007 ; Accepted September 6, 2007

During the electrodeposition of a multilayer film, the thickness of each layer can be obtained accurately by controlling not only the potential but also the extent of the chemical reaction. The extent of the chemical reaction is usually controlled with the electrodeposition time. However, it is an approximate measure and not very precise. When a multilayer film is electrodeposited by the pulse potential technique, the fluctuation of current is unavoidable. Therefore, the deposition rate is unstable. As a solution to this problem, we have developed a “coulomb controller” that controls the quantity of electricity. The coulomb controller has been designed such that it can be used for monolayer electrodeposition. The circuit of the coulomb controller has been newly developed in order to detect the moment when the quantity of electricity reaches a target value. The coulomb controller has been assembled and used in a trial operation. The result of this operation has confirmed that the accuracy of the coulomb controller is suitable for the specification that is determined beforehand. Thus, it is confirmed that the coulomb controller can be installed in general electrochemical systems and can be used for monolayer electrodeposition.

Key Words : Electrodeposition, Multilayer Film, Quantity of Electricity, Coulomb Controller

1 緒 言

機能性薄膜の製造法として、液相を用いるめっき法が注目されている¹⁾。めっき法はドライプロセスと比較して簡便な装置で成膜を行える反面、成膜過程が複雑であり、成膜制御が重要な技術課題になっている²⁾。機能性薄膜の1つに多層膜がある。めっき法による多層膜の作製には精密性に優れる単一浴法が主に用いられている。単一浴法にはいくつかの成膜手法が報告されている^{3,4)}が、最も広く用いられているのは金属の還元電位差を利用した多層成膜法（以下電位差法と呼ぶ）である。

電位差法では卑な金属 M_1 および貴な金属 M_2 のイオンを含むめっき液を用いる。この液でめっき成膜を行う場合、 M_1 および M_2 が共に還元析出する基板電位 E_1 と、 M_2 のみ還元析出する基板電位 E_2 が存在するため、単一の基板上に E_1 および E_2 で交互に連続して成膜を行うことで多層膜が得られる。電位差法は多様な膜組成に適用できる⁵⁾が、 M_1 は必ず M_2 と共析するため、完全な組成変調構造は得られない。この問題を改善する手段として、めっき液中の M_2 濃度を希薄にすることで M_2 の共析を微量に抑え、実用的な組成変調構造を得る方法が用いられている。この場合、 M_2 の還元析出には物質移動律速が支配的に働くため、基板電位 E_2 ではめっき液の運動状態や濃度勾配の変化などを反映した電解電流の変化

が顕著に現れ⁶⁾、成膜速度が変動してしまう。一般的な電気化学装置は関数発生器により分極プログラムを実行しており、多層成膜を行う場合にも膜厚の制御は成膜時間で行う以外に方法がないため、成膜速度の変動は膜厚のばらつきを生じる。特に巨大磁気抵抗効果などの厳密な短周期多層構造に依存する物性の発現を目的に成膜する場合、このばらつきは深刻な問題になる。電位差法は電流制御でも行うことができるが、この場合は成膜電流を固定できる反面、基板電位が変動して膜の組成が不安定になる問題が発生してしまう。

電位差法による理想的な多層成膜法は、基板電位を成膜に使われる電気量の関数として定義し、この定義に従って成膜を行うこと（以下電気量制御法と呼ぶ）である。この方法を用いると基板電位により成膜反応が、電気量により成膜量が決定されることになり、最も原理に忠実な成膜が可能となる。電気量制御法を行うためには、関数発生器の代わりに、電気量と基板電位を規定したプログラム（以下、電気量制御プログラムと呼ぶ）に基づいて、電気量が規定値に達する毎に基板電位を変更する装置が必要であり、特に電気量が規定値に達した瞬間を正確に検出する機能が重要になる。電気量を計測する機器はクーロンメータとして広く利用されているが、通常のクーロンメータは、電気量制御プログラムに相当する複数の電気量規定値をプリセットしておく機能は備えていな

い。クーロンメータを用いて電気量制御を行うためには、クーロンメータとパーソナルコンピュータを接続し、電気量制御プログラムの実行をパーソナルコンピュータで管理する方法が考えられる。しかしクーロンメータは計測開始時点から観察時点の間に通過した電気量を計測するための装置であり、電気量が規定値に達した瞬間を正確に検出する精度が得られない問題がある。特にパーソナルコンピュータと接続して使用する場合、インターフェースやOS上でもタイムラグが発生するため、精度の高い電気量制御を行うことは困難である。このような背景から、電気量制御法により作製した多層膜に関する報告はごく一部に限られていた⁷⁾。そこで我々は電気量制御法を実現する装置の開発を行った結果、汎用的な電気量制御装置（以下本装置と呼ぶ）を作製することができた。本報では本装置の概要について報告する。

2 設計と作製

2.1 装置の仕様

本装置の機能目標値を Table 1 に示す。電位差法では単なる金属 M_1 および貴な金属 M_2 の液中濃度比は $10^2 \sim 10^3$ 程度^{6,7)} が一般的であるが、 M_1 および M_2 の還元電流比は濃度比より小さくなる傾向がある。まためっき成膜は多くの場合 100 mA/cm^2 以下の電流密度で行われる。これらのことから、実験に用いられる成膜基板面積を 1 cm^2 前後と仮定して本装置の電流範囲を定めた。また電気化学現象では過渡的に電流の向きが変化することも想定されるため、単一のレンジで双方向の電流を検出できることとした。Fig. 1 は金属の密度、原子量および価数から算出した単原子層の電析に相当する理論電気量を表したもので、一般に 0.5 mC/cm^2 程度であることが分かる。本装置では最小成膜厚さを単原子層程度と想定して設定可能な最小電気量を 0.5 mC としたが、これは電流 100 mA としたとき、 5 ms （以下最小積分時間と呼ぶ）に通

Table 1 Specifications of the coulomb controller.

Current range	$\pm 100 \text{ mA}$
Minimum current	0.1 mA
Accuracy of quantity of electricity	$\pm 1 \%$
Minimum quantity of electricity	0.5 mC

Fig. 1 Quantity of electricity equivalent to the oxidation/reduction of various metal monolayers. The number in parenthesis represents the atomic value of the ion.

過する電気量に相当する。

2.2 電気量制御方法

Fig. 2 に本装置に用いた回路の概要を示す。この回路は、電気量が規定値に達した瞬間を正確に検出するために開発した回路である。この回路の特徴について説明する。Fig. 2 の回路は電流 I_c に比例した電圧 V_i を周波数信号に変換する V-F 変換回路の一部を構成しているが、任意に変更できる電圧 V_r および $-V_r$ により、V-F 変換係数を任意に変更することができる。V-F 変換回路を利用すると、電圧 V_i を V-F 変換し、出力されるパルスを計数することで、電流 I_c で運ばれる電気量を簡便に計測することができる⁸⁾。電気量制御に用いることを考えると、従来型の変換係数が固定された V-F 変換回路を用いる場合、電気量の分解能は V-F 変換後の 1 パルスに相当する電気量 q で規制されてしまう。これに対し Fig. 2 の回路では、任意の電気量設定値 Q_s に対し、整数 N を用いて、1 パルスに相当する電気量を $q = Q_s/N$ となるように設定することで、電気量の精度を改善できる。電気量制御装置で設定可能な電気量の最小値を Q_{sMIN} とし、電気量の許容誤差率を P とすると、従来型の V-F 変換／パルス計数法では 1 パルスに相当する電気量 q は、

$$q \leq P \times Q_{sMIN} \quad (1)$$

となる必要がある。これに対し本装置の方法では q は任意の値に変更できるため、 V_r の分解能が十分に高ければ、 q の最小値において

$$q \leq Q_{sMIN} \quad (2)$$

を満たせばよい。これは本装置の方法が従来法に対して P 倍程度の V-F 変換周波数で同等の性能を確保できることを示している。Fig. 2 の回路は V-F 変換回路を構成するアナログ積分回路（以下積分器と呼ぶ）を 2 組備えている。これは一方の積分器がリセット動作を行う間に他方が積分動作を行うことで、積分器のリセット動作によって生じる欠測を無くするためである。また各々の積分器に対して 2 組のコンパレータを備えているが、これは積分器の正負両側の出力電圧に対応するためである。これにより、後述するように、Fig. 2 の回路は正負両側の電流 I_c に対応可能であり、また欠測を発生せずに連続して積分を行うことが可能である。

Fig. 2 の回路の構成について説明する。観察対象となる電流 I_c の経路（電気化学系）にシャント抵抗 R_s を直列に挿入し、 I_c に比例したシャント電圧 V_i が Fig. 2 中の端子 V_i に入力される。シャント抵抗は $\pm 100 \text{ mA}$ レンジで $R_s = 10 \Omega$ とした。電圧 V_i は、OP1 による検出アンプで検出、増幅される。SW1～SW4 はアナログスイッチ ADG433 で、検出アンプの出力は SW1, SW2 を介して 2 つの積分器 (a), (b) に選択的に入力できる。積分器 (a) は、SW1 を閉じて SW3 を開くことで積分動作モードとなり、また SW1 を開いて SW3 を閉じることでリセット動作モードとなる。同様に積分器 (b) も SW2 および SW4 により動作モードを切り替えることができる。 R_7 は可変抵抗を含み、 $R_6 C_2 = R_7 C_3$ と見なせるように調整した。また C_2, C_3 には漏洩電流が少なく誘電体吸収が小さいポリプロピレンコンデンサを用いている。積分器 (a) の出力電圧 V_a はコンパレータ OP4, OP5 により、また積分

Fig. 2 Circuit of the coulomb controller.

器 (b) の出力電圧 V_b は OP6, OP7 により参考電圧 $-V_r$, V_r と比較し, その比較判定結果が端子 J1 ~ J4 にデジタル信号として出力される. V_r は 12 ビット D-A コンバータ AD7248A を用いて発生する出力範囲 0 ~ 10 V の任意電圧であり, $-V_r$ は前記 V_r から増幅率 -1 倍の反転増幅器を用いて発生する電圧である. J1 ~ J4 と ADG433 および AD7248A のデジタル信号線は後述するデジタル制御回路に接続されている.

Fig. 2 の回路の動作について説明する. 積分器 (a) がリセット動作モードに, 積分器 (b) が積分動作モードになっている状態を考える. この状態で十分に時間が経過し, 積分器 (a) の出力は, $V_a = 0$ V になっているものとする. $t = 0$ において SW1 ~ SW4 の開閉状態を反転し, 積分器 (a) を積分動作モードに, 積分器 (b) をリセット動作モードに切り替える. 積分器 (a) は $t = 0$ から V_i の積分を行い, やがて $t = t_1$ において積分器 (a) の出力が $V_a = -V_r$ または V_r に達し, J1 または J2 のデジタル状態が反転する. このとき直ちに SW1 ~ SW4 の開閉状態を反転させ, 積分器 (a) をリセット動作モードに, 積分器 (b) を積分動作モードに切り替える. 積分器 (b) は $t = 0 \sim t_1$ の間にリセットを終了し, 積分器 (b) の出力は $t = t_1$ において $V_b = 0$ V になっている. $t = t_1$ からは積分器 (b) が V_i の積分を行い, やがて $t = t_2$ において $V_b = -V_r$ または V_r に達し, J3 または J4 のデジタル状態が反転する. このとき再度 SW1 ~ SW4 の開閉を反転させて各積分器の動作モードを切り替える. $t = t_1 \sim t_2$ の間に積分器 (a) はリセットを終了して $t = t_2$ において $V_a = 0$ V になっているため, Fig. 2 の回路は $t = t_2$ で $t = 0$ と同様の状態になっている. $t = t_2$ 以降は $t = 0 \sim t_2$ と同様の動作を繰り返して行うことで, Fig. 2 の回路は連続して V_i の積分を行うことができる. J1 ~ J4 のデジタル状態は積分器のリセットにより定常状態に戻るため, J1 ~ J4 には $t = t_1, t_2, t_3 \dots$ の時点でパルス信号が出力されることになる.

本装置の電気量制御原理について説明する. 積分器 (a), (b) の回路定数を $R_6 C_2 = R_7 C_3 = RC$ とする. 積分器 (a) または (b) の出力電圧の絶対値は, $t = t_n \sim t_{n+1}$ の積分区間 T において式 (3) となる.

$$|V_a| \text{ or } |V_b| = \left| \frac{1}{RC} \int_T \left(1 + \frac{R_3}{R_2} \right) V_i dt \right| = V_r \quad (3)$$

$$\text{但し } V_i = R_s I_c$$

この式を変形すると,

$$\left| \int_T I_c dt \right| = V_r \frac{RC}{GR_s} \equiv q \quad (4)$$

$$\text{但し } G \equiv 1 + \frac{R_3}{R_2}$$

となる. q は V_r と回路定数により任意に設定できる電気量で, $t = t_n$ の時点から電流 I_c によって輸送された電気量の絶対値が q に到達した時点が $t = t_{n+1}$ である. 電流 I_c の方向に相当する電気量の符号は, J1 ~ J4 のうちパルス信号が発生した端子によって表されるため, J1 および J3 にパルス信号が発生する回数を N_+ , J2 および J4 にパルス信号が発生する回数を N_- とし, 積分回数を $N = N_+ - N_-$ と定義することで, I_c によって運ばれる任意の電気量 Q_s を式 (5) で表すことができる.

$$Q_s = N \times q = \frac{RC}{GR_s} (N \times V_r) \quad (5)$$

すなわち任意の電気量の目標値 Q_s を N と V_r の積で表現することができるため, この回路を用いることで電流 I_c により運ばれる電気量 Q_r が目標値 Q_s に到達した瞬間を J1 ~ J4 の端子に発生する N 回目のパルス信号として検出でき, この瞬間に本装置の外部出力信号の発生・変更トリガをかけることで電気量制御法を実現することができる. V_r を発生する D-A コンバータは十分高い分解能を持つが, V_r の設定値が小さくなると量子化誤差が無視できなくなる. これを回避するため, 任意の Q_s に対し, V_r の最大値を $V_{r\text{MAX}}$ として

$$N \geq Q_s \times \frac{GR_s}{RC \cdot V_{r\text{MAX}}} \quad (6)$$

Fig. 3 Block diagram of the coulomb controller.

Fig. 4 Example of the method used to install the coulomb controller in an electrochemical system.

を満たす最小の N を式 (5) に代入すると, $V_{r\text{MAX}} \geq V_r \geq V_{r\text{MAX}}/2$ を満たす V_r を求めることができる. この N と V_r を用いて本装置の動作を管理することで, V_r の量子化誤差の影響が十分小さい領域のみを用いて本装置を動作させることが可能となる.

2.3 装置の構成

Fig. 3 に本装置全体のブロック図を示す. Fig. 2 の回路は Fig. 3 中の (A) および (B) に対応する. 本装置は一般的な電気化学装置に接続することを念頭に設計した. 接続例を Fig. 4 に示す. Fig. 3 中の (A) が電解セルに直列に接続され, (E) が制御用のパーソナルコンピュータに, (G) がポテンショスタットの外部信号入力端子に接続される. 電解セルを通過する電気量は (B) でデジタル信号に変換される. (C) はマイクロコンピュータ PIC16F877 とメモリを備えたデジタル制御回路である. 電気量制御プログラムを事前にメモリに記憶しておき, この電気量制御プログラムに基づいて本装置の動作を管理する. 電気量制御プログラムは式 (5), (6) を用いて求めた N と V_r および基板電位の組を 1 ステップとして, このステップを時系列に並べたデータで構成されている. 電気量制御プログラムはパーソナルコンピュータで作成し, 予め (E) を介して受信しておく. (G) は電気量制御プログラムの基板電位に相当する電圧信号を発生し, この電圧は前述したトリガにより変更される. 本装置の動作を管理する PIC16F877 のソフトウェアはアセンブラで作成した. また PIC16F877 の動作周波数は 20 MHz とした.

3 評価方法

本装置の ± 100 mA レンジにおける電気量精度の評価を行

Table 2 Example of a program that controls the quantity of electricity.

Step No.	Q_s/mC	Potential/mV
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
m	-1.4	-2500
m+1	1.4	2500
m+2	-1.4	-2500
m+3	1.4	2500
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

った. 本装置をポテンショスタット (北斗電工 HA-501G) に接続し, 負荷には 25.00 Ω , 500.3 Ω , 9.977 k Ω , 559.3 k Ω の 4 水準の固定抵抗器を用いた. 負荷を流れる電流の測定には 6-1/2 桁デジタルマルチメータ (アジレントテクノロジー 34411A, 以下 AT34411A と呼ぶ) を用いた. AT34411A により固定抵抗器の両端間電圧を測定し, AT34411A の入力抵抗 (10 M Ω) を考慮した実際の負荷抵抗値を用いて電流に換算した. AT34411A は $19.9524 \mu\text{s} \pm 0.01\%$ の時間分解能を有し, この整数倍の時間間隔で直流電圧を測定することができるため, 本装置の評価を行うのに十分な性能を有している. 本実験では AT34411A の測定分解能を考慮して, 負荷に印加される電圧の絶対値が 0.25 V $\sim$ 5 V の範囲になるように固定抵抗器の値を設定し, AT34411A のレンジは 10 V に固定して測定を行った. AT34411A による電圧測定間隔は, 電気量制御プログラムの 1 ステップあたり約 250 点以上の測定点を得られるように適宜変更しているが, AT34411A の A-D 変換に費やす積分時間は最小値に固定して測定を行った.

評価に用いた電気量制御プログラムの例を Table 2 に示す. 表中の電気量 Q_s は, N と V_r に換算される前の値である. 電気量および基板電位の絶対値を一定とし, 1 ステップ毎に符号を入れ替えている. AT34411A で取得した時間-電流データから 1 ステップ中に負荷を通過した実際の電気量 Q_r を求め, Q_s と比較した. 電気量誤差率は Q_r および Q_s の符号を考慮して, 式 (7) で定義した.

$$E_Q = \frac{|Q_r| - |Q_s|}{|Q_s|} \quad (7)$$

但し $(Q_r \times Q_s) > 0$

Fig. 5 Example of the current data measured by AT34411A. Graph B is a magnified part of graph A.

4 結果

Fig. 5にAT34411Aで取得した時間-電流データの一部を示す。負荷は25.00 Ω で電気量制御プログラムはTable 2と同様である。Fig. 5Bに見られるステップの移行は実験に用いた系全体の特性を反映したものであるが、本装置以外の矩形波の入力信号を用いてポテンシオスタットを動作させた場合も同様の出力波形が得られたことから、これはポテンシオスタットの応答特性に由来するものと言える。このため本装置内部でのステップ移行は、電流の変化が開始した時点と見ることが適当である。これ以降、電気量制御プログラムのステップ移行の時点は、電流の変化が確認できる測定点の直前の測定点として議論する。またこれ以降では、電気量制御プログラムで定義された基板電位を負荷の抵抗値で割った値を設定電流と呼ぶ。

電気量の目標値を $|Q_s| = 1.4$ mCとした場合の設定電流と E_Q の関係をFig. 6に示す。 $|Q_s| = 1.4$ mCとすると、 V_r は $V_{rMAX} \geq V_r \geq V_{rMAX}/2$ の中央値近傍の値となり、また $|N| = 2$ となるため、本装置は電気量制御プログラムの1ステップ中で2つの積分器が各々1回ずつ積分を行う基本的な動作を行う。Fig. 6から設定電流の絶対値が小さくなると、電流の向きによる E_Q の差異が大きくなり、0.01 mA以下で E_Q が $\pm 1\%$ の範囲を越えることが分かる。一方、設定電流の絶対値が大きくなると、100 mAで E_Q が電流の向きに依らない正の値を示した。Fig. 7に設定電流の絶対値を100 mAに固定した場合の $|Q_s|$ と E_Q の関係を示す。 E_Q は $|Q_s| = 0.5$ mCのとき約0.7%であるが $|Q_s|$ の増加に伴って減少し、 $|Q_s| > 2$ mCではほぼ0%となった。

Fig. 6 Dependence of the error of the quantity of electricity on the set current. The set value of the quantity of electricity is $|Q_s| = 1.4$ mC.

Fig. 7 Dependence of the error of the measured quantity of electricity on the set quantity of electricity. The set value of current is $|I_c| = 100$ mA.

5 考察

実験結果から、本装置はTable 1の目標値を満足するものであったが、Fig. 6で①電流の絶対値が小さい側で生じる電気量誤差と②電流の絶対値が大きい側で生じる電気量誤差が観察された。①は現象的に電流検出のオフセット誤差と言える。このため、必要に応じて検出アンプのオフセット電圧を調整、あるいは検出アンプ自体を見直すことで改善できるものと考えられる。一方②は、Fig. 7から $|Q_s|$ が小さくなるにつれて顕著になっていくことが分かる。すなわち電気量制御プログラムの1ステップに要する時間が短くなるにつれて E_Q が増加していることから、②はステップ移行時に発生する本装置の動作の遅れに由来するものと考えられる。本装置の設計から考えると、この遅れは検出アンプのスルーレートに起因する可能性が高い。OP177Fのスルーレートは代表値で0.3 V/ μ sであるため、Fig. 2中の検出アンプが最大幅の出力変化をするためには約70 μ sが必要である。これは最小積分時間の1%を越える値であり、計算上、本装置は最悪値で $\pm 1\%$

を越える②の誤差を発生させることになる。今回の実験では Fig. 5 から分かるようにポテンシostatの応答速度が有限であるため、ここで予測されるような大きさの誤差が観察されなかったものと見られる。今回の実験で②の誤差は本装置の最も過酷な動作条件下で観察されていることから一般的な用途で問題になることは無いと見て良いが、必要に応じて検出アンプを見直すことで改善されるものと考えられる。

本研究で作製した電気量制御装置は、電気量に対応する化学反応量と基板電位に対応する酸化還元反応の両者を規制できるため、めっき以外の電気化学処理の定量化にも応用することができる。また入力・出力回路を適宜変更することで様々な時間積分量に対する制御を行うことが可能であり、電気化学にとどまらない様々な分野での応用も期待できる。今後、本装置を用いて電気量制御法による多層膜の作製を行っていく予定である。

6 結 言

本研究により、電析多層成膜用の電気量制御装置の開発を行った結果、以下の結論を得た。

- ・一般的な電気化学系に接続可能な電気量制御装置を作製することができた。

- ・作製した電気量制御装置の評価を行った結果、単原子層程度の成膜に相当する電気量の制御が可能であった。
- ・作製した電気量制御装置の電気量誤差は、実用的な動作領域において1%以下であった。

文 献

- 1) M. Saito, H. Honma, T. Yamashita, and I. Koiwa, *Nyumon Shin-mekki-gijyutsu*, Kogyo Chosakai, Tokyo, Chap.7 (2006) [in Japanese].
- 2) T. Homma, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **29**, 1035 (2005) [in Japanese].
- 3) N. Takane, S. Nagaya, and H. Narita, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 784 (2006) [in Japanese].
- 4) E. W. Bohannon, M. G. Shumsky, and J. A. Switzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3530 (1998).
- 5) Y. Jyoko, S. Kashiwabara, and Y. Hayashi, *Hyomen Gijutsu*, **47**, 1025 (1996) [in Japanese].
- 6) N. V. Myung and K. Nobe, *Plat. & Surf. Fin.*, **87**, 125 (2000).
- 7) E. Chassaing, A. Morrone, and J. E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1794 (1999).
- 8) F. Ozawa, *Transistor Gijyutsu*, **40**, 275 (2003) [in Japanese].