

スパッタリング薄膜の構造・機械的特性
に関する分子動力学解析

飯 塚 高 志

スパッタリング薄膜の構造・機械的特性
に関する分子動力学解析

飯 塚 高 志

目次

第1章 緒論	1
1.1 薄膜材料の機械的特性	1
1.2 スパッタリング薄膜	2
1.2.1 スパッタリング法の概要	2
1.2.2 スパッタリング薄膜の成長様式	4
1.2.3 スパッタリング薄膜の形態	6
1.3 本論文の目的と構成	7
参考文献	8
第2章 分子動力学法および物性値評価法	11
2.1 緒言	11
2.2 運動方程式と時間積分	11
2.3 原子間ポテンシャル	13
2.3.1 原子間ポテンシャルの発展	13
2.3.2 剛体ポテンシャル	16
2.3.3 Morse ポテンシャル	16
2.3.4 EAM ポテンシャル	17
2.3.5 EMT ポテンシャル	21
2.3.6 MEAM ポテンシャル	23
2.4 MD 法における時間と空間	32
2.5 原子レベルから見た温度と温度制御法	35
2.5.1 原子レベルから見た温度	35
2.5.2 速度スケーリング法	35
2.5.3 能勢・Hoover 法	36
2.5.4 Langevin 方程式の利用	37
2.6 原子レベルから見た圧力と圧力制御法	39
2.6.1 原子レベルから見た圧力	39
2.6.2 分子動力学法における圧力制御法	40
2.7 構造的および機械的特性の評価	41
2.7.1 解析結果の評価	41
2.7.2 動径分布関数	41
2.7.3 被膜部分の同定	42
2.7.4 表面の同定と表面気孔率	42

2.7.5	充填率の評価	43
2.7.6	原子レベルにおける応力と弾性係数の評価	44
2.8	モデル化	47
2.8.1	薄膜形成過程のモデル化	47
2.8.2	硬度試験のモデル化	49
2.8.3	引張試験のモデル化	51
2.9	結言	52
	参考文献	53
第3章	Al 基板上にスパッタされた Al 薄膜の構造的および機械的特性	57
3.1	緒言	57
3.2	Al 融点特性の評価	57
3.3	薄膜の形成条件と構造的特性	60
3.3.1	解析モデル	60
3.3.2	堆積過程による熱の蓄積	61
3.3.3	形成薄膜の結晶構造	62
3.3.4	形成薄膜の形状特性	65
3.4	薄膜の成長過程における形状特性の変化	67
3.4.1	解析モデル	67
3.4.2	薄膜形成時における膜厚の変化	68
3.4.3	薄膜形成時における形状特性の変化	69
3.5	形成薄膜の機械的特徴	71
3.5.1	形成薄膜の硬度特性	71
3.5.2	形成薄膜の引張強度特性	72
3.6	結言	73
	参考文献	74
第4章	Si 基板上の Al 薄膜の気孔率と機械的特性の関係	75
4.1	緒言	75
4.2	負荷応力と硬度の関係	75
4.2.1	解析モデル	75
4.2.2	負荷応力の影響	76
4.3	Si 基板上の Al 薄膜に一様に分布させた気孔と 構造的・機械的特性の関係	77
4.3.1	解析モデル	77

4.3.2	原子空孔率と薄膜の構造的特性	79
4.3.3	気孔の大きさと薄膜の構造的特性	81
4.3.4	薄膜の構造的特性と硬度特性の関係	84
4.3.5	薄膜の構造的特性と引張強度特性の関係	86
4.4	Si 基板上の Al 薄膜における膜厚方向の気孔分布による 構造的および機械的特性への影響	88
4.4.1	解析モデル	88
4.4.2	厚さ方向の気孔分布の構造的特性への影響	89
4.4.3	厚さ方向の気孔分布の硬度特性への影響	90
4.4.4	厚さ方向の気孔分布の引張強度特性への影響	91
4.5	結言	92
	参考文献	94
第 5 章	Si 基板上にスパッタされた Al 薄膜の構造的および機械的特性	95
5.1	緒言	95
5.2	Si および Al の融点特性の評価	95
5.3	解析モデル	97
5.4	薄膜形成過程における膜状態の変化	100
5.4.1	膜厚の変化	100
5.4.2	形状特性の変化	100
5.5	形成薄膜の形成条件による構造的特性の相違	103
5.5.1	形成薄膜の結晶構造	103
5.5.2	形成薄膜の構造的特性	105
5.6	形成薄膜の機械的特性の評価	108
5.6.1	形成薄膜の硬度特性	108
5.6.2	水平方向の引張強度の評価	110
5.6.3	垂直方向の引張強度の評価	113
5.7	結言	115
	参考文献	116
第 6 章	スパッタセラミック薄膜の剛体球モデルによる解析	119
6.1	緒言	119
6.2	解析モデル	120
6.2.1	剛体ポテンシャルを用いた薄膜形成過程のモデル化	120
6.2.2	運動方程式	122

6.2.3	剛体球の直径と入射束	124
6.2.4	その他の解析条件	124
6.3	解析結果と実験との比較	125
6.3.1	形成薄膜の形状	125
6.3.2	形成薄膜の形状の評価	126
6.3.3	実験との比較	129
6.4	結言	130
	参考文献	131
第7章 結論		133
付録 スパッタリング薄膜の機械的特性に関する実験的検討		137
A.1	ガラス基板にスパッタしたAl薄膜の硬度および曲げ強度特性	137
A.1.1	実験方法	137
A.1.2	実験結果	138
A.2	ガラス基板にスパッタしたアルミナセラミックス薄膜の硬度特性	139
A.2.1	実験方法	139
A.2.2	実験結果	139
公表論文等		141
謝辞		143

第1章 緒論

1.1 薄膜材料の機械的特性

通常数 μm 以下の被膜を薄膜という。この“薄さ”のためにバルク材料にはない機能的・力学的特性を持つ。そのため、磁気・電子・光デバイスなどに応用され、それらの分野においては大変重要な位置を占めるようになっている。また、薄膜材料の特性はその形成法および形成条件に大きく依存することは興味深いことである。薄膜の用途に応じてそれらを適切に選択する必要がある。新たな方法の開発や展開によって新機能を発現することも可能である。このように薄膜材料の性能を向上させ、デバイスの高密度化・微細化を進める上では形成される薄膜の構造を制御し、その機能的特性のみならず、機械的特性を十分把握することが重要である⁽¹⁾。

上述のような薄膜の特異性と複雑さのため、薄膜科学という分野が開拓されたことは、薄膜の重要性を表している。最初に光学の分野で17世紀頃から研究されはじめ⁽²⁾、電磁気学をはじめ、化学、材料学、表面物性学など、理工学のさまざまな分野へと拡大している。さらに、それぞれの分野において種々のアプローチがなされており、これまでに多くの興味深い知見が得られている。

薄膜は母材の耐熱・耐摩耗特性や強度の向上を目的として応用される場合もある。このような構造材料としての使用においては、薄膜もしくは被覆材として持つ機械的特性が問題の中心となる。また、電子デバイスとしての応用においてもエレクトロマイグレーション (electromigration) やストレスマイグレーション^{(3), (4)} (stress-migration) といった薄膜材料特有の現象が存在しており、機能材料としての応用においても安全性・耐久性を保証するにはその機械的特性が重要な意味を持つことになる。一方、その“薄さ”ゆえに生じる技術的な制約から、強度や付着力、残留応力など、機械的特性の評価自体にもまだ多くの問題が残っている⁽⁵⁾。このような観点から、薄膜材料のさまざまな応用に対して

それぞれの使用環境を考慮した上で、機械的特性を把握すると同時にその評価法を検討することが必要である。

薄膜は、基本的に原子もしくは分子が基板上に堆積する原子レベルの現象⁽⁶⁾によって形成される。そのようにして形成された膜構造には、それと同等のレベルでの不均一性が存在し、薄膜の構造および機械的特性における特異性を連続体として扱うには問題がある。また、機械的特性の評価に関係する現象もそのような構造が関与する以上、原子レベルで考えることが妥当である。このような意味で薄膜の構造および機械的特性の評価のためには、原子レベルにおける薄膜の形成過程も含めた統一的な解析が不可欠である。

本研究においては、薄膜材料、特にスパッタリング (sputtering) 薄膜について、その形成過程における基本的現象および形成薄膜の構造および機械的特性の関係を分子動力学 (MD) 解析により把握することを目的としている。MD 法については具体的な解析手法を含めて第 2 章において詳述するが、以下に本論文で対象とするスパッタリング法およびそれによる形成薄膜の特徴について言及しておく。

1.2 スパッタリング薄膜^{(1), (2), (6)}

1.2.1 スパッタリング法の概要

薄膜の形成方法は形成の原理から 2 種類に大別される。すなわち、蒸気相からの物理的現象および化学的現象による膜成長で、それぞれ PVD(physical vapor deposition)および CVD(chemical vapor deposition)と呼ばれている。そのほかに液相成長による電気化学的方法も存在し、融液からの成長と電気メッキがその代表として挙げられる。代表的な PVD には真空蒸着 (vacuum evaporation) 法、スパッタリング法がある。真空蒸着法は試料の直接・間接の加熱による蒸発過程を利用した膜形成法である。また、放電空間などで加速された粒子が固体表面に衝突したときの運動量交換によって固体を構成している原子が空間へ放出される現象をスパッタリングという。この現象を利用した膜形成法がスパッタリ

ング法である。

PVD の代表的な方法としての真空蒸着法とスパッタリング法の違いは以下の通りである。真空蒸着法はエネルギー交換過程を利用しており、蒸発はスカラー的である。蒸発原子は熱エネルギーを有するだけで、その値はおよそ 0.2eV である。また、膜生成時に基板は蒸着原子以外の高エネルギー粒子の衝撃を受けない。一方、スパッタリング法は運動量交換過程を利用して、蒸発はベクトル的といえる。ターゲット (target) と放電空間の間には通常 400V 程度の陰極降下がかかけられ、蒸発原子を弾き出すイオンはここで加速される。このため、蒸発原子はこの値に近いエネルギーを持ち、その値はおよそ $1\sim 10\text{eV}$ と大きい。同時に膜生成時に基板はイオンや中性原子によって衝撃を受ける。この2点がスパッタ薄膜と真空蒸着膜とで異なる性質を持つ主な原因となる。

以下にスパッタリング装置の概要を説明する。気体中に対抗電極を置き電圧を印加すると自然発生した正イオンや電子は電場で加速される。正イオンは陰極に衝突するが、電圧が高い電極との衝突で2次電子を放出し、2次電子は加速されて陽極へ向かう。加速された2次電子のエネルギーが十分に大きくなると気体分子と衝突し、これがイオン化されて電子を次々に発生し、なだれ現象を生じる。このような2次電子の冷陰極放出をグロー (glow) 放電という。このとき、正イオンは陰極の周辺に正の空間電荷層 (陰極暗部) を形成し、電圧降下の大部分がこの部分で生じる。またこの層に隣接した陽極側に負の空間電荷 (負グロー部) が生じる。陰極側にターゲットを配置し、陽極側に基板を置くことで陰極降下によって加速されたイオンがターゲットの原子または分子をスパッタし、スパッタされたターゲット粒子により基板上に薄膜が形成される。ターゲットがセラミックスなどの絶縁体である場合は陽極とターゲットの電位差がなくなるため、代わりに高周波 (radio frequency : RF) 電圧を印加する。これにより、ターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突し、グロー放電が持続する (高周波放電)。プラズマ中では電子の易動度の方が大きいため、電子がターゲット上に過剰に蓄積され、負電位にバイアスされる。この電圧でスパッタリングを行うことを高周波ス

パッタリングという。また電極版に平行に磁場を印加すると陰極から出た電子は磁場のために電極の近くに閉じこめられ、気体分子との衝突確率を増加させる。この現象を利用したものをマグネトロンスパッタリングという。

スパッタされた原子の持つエネルギーはターゲット材料、雰囲気ガス元素、陰極効果電圧および雰囲気ガス圧などの諸条件によって変化する。K⁺で(110)面を表面に持つCuターゲットを900eVでスパッタした場合、スパッタ粒子は90%以上が1eV以上のエネルギーを持ち、エネルギー分布はピーク値2.9eV、平均値9.25eVとなるが、50eV以上のエネルギーを持つものも存在する⁽²⁾。スパッタされた原子のほとんどはターゲットを構成する単原子であるが、化合物ターゲットのスパッタリングにおいては複雑な分子のまま放出されることもあり、スパッタ粒子の構成はターゲットの組成に依存すると考えられている。入射イオンあたりの放出原子の割合をスパッタリング率(sputtering yield)と呼ぶが、これは陰極降下(高周波出力)の大きさやターゲットとイオンの種類などに依存する⁽¹⁾。

なお、スパッタ粒子が放電空間を移動する際に一部の原子はイオン化されるが、90%以上の原子が中性のまま基板に付着する。このため、イオン化された原子による影響は一般に小さいといわれている。

1.2.2 スパッタリング薄膜の成長様式^{(2), (6)}

次に薄膜の形成過程であるが、基板に入射した原子は基板上を動き回り、安定な位置で落ち着いたり、他の原子や原子集団と衝突して止まる。そうでない場合は再び気相として蒸発すると考えられている。真空蒸着法によって形成される薄膜とともにその膜の形成様式として、Fig.1-1に模式的に示した3種類が一般に認知されている。第一にVolmer-Weber型と呼ばれる3次元的成長様式がある。これは、堆積後に複数個の原子が核を形成し、それが成長・合体して連続膜になるというものである。堆積原子の相互作用が基板原子との相互作用より大きい場合、この成長

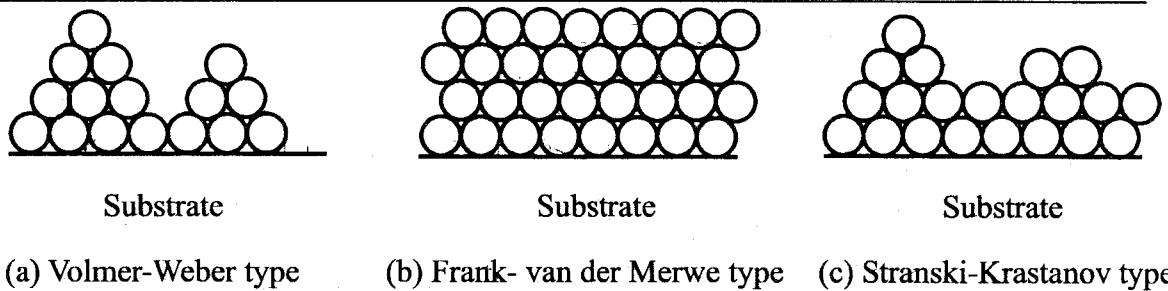


Fig.1-1. Three different growth modes of thin films.

様式となる。次に、堆積原子が基板表面を一様に覆い、単原子層を逐次形成し、膜が2次元的に成長する様式を Frank-van der Merwe 型という。エピタキシャル成長がこの様式の代表である。最後の様式は、基板上に単層状にまず成長した後、その上に3次元的に成長する様式であり、これを Stranski-Krastanov 型という。

核生成の際に重要であると考えられている因子は、原子集団が安定成長を始める最小の核の大きさであり、これを臨界核という。こういった膜形成初期の現象は重要であるが、臨界核の大きさ、安定核の発生速度、核の密度、核の成長速度などに関連した理論を核生成理論という。また、核生成後の核成長の過程を調べた核成長理論も重要であると考えられている。Chopra は、スパッタ原子の持つエネルギーが大きいと、基板表面上での易動度が大きいため、核が凝集しやすく島の大きさを拡大している⁽⁷⁾。また、スパッタ原子が高いエネルギーを持つため、その原子が基板内部に侵入して基板に点欠陥を作り、それが吸着サイトとなって核生成を促進していると考えられている。

基板に入射する高エネルギーのスパッタ粒子は、実効的な表面温度を上げ、基板との付着力の増加や準安定相の形成を助長する。このほか、膜中への不純物原子の混入や欠陥の生成、膜の内部応力の増加、再スパッタなどの現象も引き起こす。

スパッタ原子の易動度が小さいと、再配列が生じにくくなり、そのまま粒界が形成される。薄膜形成過程において表面に現れる島の成長は射影効果によって影響を受ける。これは、一度突起部が形成されると凹部が陰になってその部分の成長が妨げられるために生じる現象である。

1.2.3 スパッタリング薄膜の形態^{(1), (6)}

薄膜の形態は、スパッタリング装置における基板温度、(高周波)出力、放電ガス圧などのマクロパラメータによって経験的にある程度制御できる。Movchan と Demichishin は、薄膜の表面構造は薄膜や基板材料に依らず膜作成時の基板温度 T_s と膜材料の融点 T_m の比 T_s/T_m によって決まるとして、それに応じて4つの形態に分類した。Thornton はこの構造モデルに雰囲気ガス圧 P の影響を加えてモデルを拡張した。Thornton のマグネトロンスパッタ薄膜に対する微細構造モデル⁽⁸⁾を Fig.1-2 に示す。雰囲気ガス圧は陰極効果(高周波出力)とともに主に基板に堆積する原子のエネルギーおよび角度分布に関係するパラメータである。

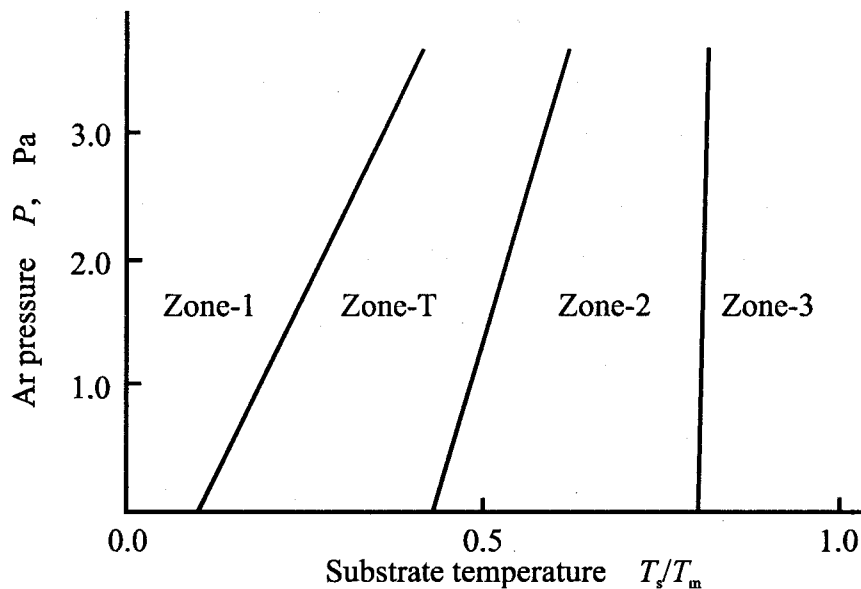


Fig.2-2. Microstructure zone diagram for metal films deposited by magnetron sputtering; Thornton model.

ZONE-1 はガス圧が高く、基板温度が低い($T_s/T_m < 0.3$)領域で、入射原子の表面拡散が小さく、微小柱状で空隙や孔が多い多孔性の膜が形成される。このため、密度が低く、電気比抵抗が高い膜になる。次は ZONE-T で ZONE-1 と ZONE-2 の間の遷移領域にあたる。ガス圧が低く、基板温度も低い場合($T_s/T_m < 0.3$)、基本的に繊維状の柱状構造であるが、粒界の

間の隙間が埋まり、結晶粒も消滅したりするので、柱状構造のあいまいな緻密な膜になる。基板温度を $0.5 > T_s/T_m > 0.3$ 程度に上げると、ZONE-2 の領域になる。自己拡散・表面拡散が盛んになり、粒界の移動も可能になって結晶粒の大きな柱状構造になる。最後は ZONE-3 で基板温度をさらに上昇させた場合 ($T_s/T_m > 0.5$) に対応する。等方的で、柱状構造ではないバルクに近い状態である。このような分類は、実際に膜を作成する上で経験的な構造制御を可能にしている。

1.3 本論文の目的と構成

1.2.3 項で述べたような簡単なモデルは、形成薄膜の構造の一般的傾向を表すことはできても、個々の材料あるいはより細部にわたる条件に依存した現象を十分説明できない。したがって、スパッタリング薄膜に関する分野の発展においてはより正確な情報が必要になる。また、薄膜の硬度および曲げ強度といった機械的特性は薄膜内の気孔と関係があり、気孔率は出力や雰囲気ガス圧などの条件によって変化することが実験的に確認されている。しかし、その理論的根拠は十分に解明されているとは言いがたい。このような特性を以下の章において原子レベルの観点からの解析手法の一つである分子動力学 (molecular dynamics : MD) シミュレーションによって明らかにする。

そこで、本論文ではスパッタリング法による薄膜形成過程に関係して生じる構造のおよび機械的特性について、MD シミュレーションを行うことによって原子レベルから明らかにすることを目的とした。

まず、第 2 章においては本論文を通して用いられる解析手法である MD 法について概説するとともに、解析に用いる手法および薄膜の構造のおよび機械的特性の評価法についても説明した。

第 3 章では、スパッタリング法による薄膜形成過程の最も単純な系である単元系の薄膜形成過程を代表として Al 薄膜についてシミュレーションを行い、スパッタリング薄膜が有する基本的性質について考察する。さらに、MD シミュレーションにおける固有の問題である原子間ポテンシャルによる評価特性の相違についても言及する。

第4章および第5章では、薄膜材料特有な異種界面をもつ材料について解析を行う。本論文では、異種界面をもつ最も単純な系として2元系の薄膜材料を対象に、その代表として半導体デバイスで重要となる Si-Al 系について考える。まず、第4章において、薄膜内部の気孔の機械的性質に及ぼす影響について単結晶薄膜モデルを用いて検討し、気孔の性質と機械的特性の関連を明らかにする。第5章においては、Si 単結晶基板上のスパッタ Al 薄膜の形成過程をシミュレートし、形成された薄膜の構造的および機械的特性について気孔率との関連から議論する。

第6章では、材料をセラミックアモルファス薄膜に限定して、スパッタリング法による形成薄膜の特性について議論する。このように構造を特定した系においてはモデルの簡略化ができることから、単純な剛体球モデルに基づいた解析を行っている。さらに、実験結果との対比によりモデルの有効性について検討を行う。

第7章においては、本研究によって得られた結果を要約している。

なお、付録として、本論文における解析と関連するいくつかの実験的検討結果を示す。

参考文献

- (1) 小林春洋, スパッタ薄膜, 日刊工業新聞社, 1993.
- (2) 吉田貞史, 薄膜, 培風館, 1990.
- (3) 北村隆行, 大谷隆一, 山中哲哉, 表面拡散と粒界拡散に基づく電子パッケージ内のアルミ配線のストレス・マイグレーション破壊の数値シミュレーション, 日本機会学会論文集 (A 編), 59 巻, 563 号, 1993, p.1625.
- (4) D. Pramanik and A. N. Saxena, Aluminum Metallization for ULSI, Solid State Technology, Vol.33, 1990, p.73.
- (5) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編, 薄膜ハンドブック, オーム社, 1983.
- (6) 金原稔, スパッタリング現象, 東京大学出版会, 1984.

-
- (7) K.L. Chopra, J. Appl. Phys., Growth of Sputtered vs Evaporated Metal Films, J. Appl. Phys., 1966, p.3405.
- (8) J. A. Thornton, The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.4, No.6, 1986, p.3059.

第2章 分子動力学法および物性値評価法

2.1 緒言

自然界の現象については，目に見えるレベルでの現象は一般にあるマクロなレベルでの時間および空間で特徴付けられているものと考えられる．しかし，実際にはこのようなマクロなレベルでの現象はミクロなレベルで特徴付けられる現象の累積からもたらされる結果である．この結果として現れるマクロな現象を解明するためには，その原因であるよりミクロなレベルでの現象を調べる必要がある．このように対象とする現象の構成要素を微視化していくという作業においては，原子・分子のレベルまで考えなければならない場合がある．

上述のように物質の性質および原子・分子レベルでの現象を解明する際に原子・分子のレベルで解析する方法の1つが分子動力学（MD）法である⁽¹⁾．この章ではMD法および本研究において用いる解析手順について説明を行う．

2.2 運動方程式と時間積分⁽¹⁾

MD法とは，原子を質点とみなし，その運動がニュートンの運動の法則によって記述されると仮定するとき，原子の運動の時間変化を追跡する解析である．すなわち，質量 m ，位置 \mathbf{r} ，速度 \mathbf{v} の原子に働く力 \mathbf{F} は，

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad (2-1)$$

で表される．いま，力 \mathbf{F} が保存力であるとする場合，このような保存力は原子の位置 \mathbf{r} に関するスカラー関数（ポテンシャル関数） $\Phi(\mathbf{r})$ の勾配によって表される．

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla \Phi(\mathbf{r}). \quad (2-2)$$

したがって、原子間力が保存力であるとする、与えられたポテンシャル関数の1階微分によって原子間力が求められる。

時間変化に対して上述の運動方程式を系に存在する全原子について時間ステップ Δt ごとに解いていくことで原子の運動を求める。しかし、ポテンシャル関数が一般に N 個の原子の位置 $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$ の関数として表現されるために、その解析は N 体問題として扱う必要がある。3次元空間の場合、式(2-1)は原子位置 r に関する $3N$ 個の連立2階常微分方程式になり、一般には解析的に解けないため、計算においては数値的に逐次積分して各時刻 t における原子の位置 r と速度 v を求めなければならない。

質量 m を持つ原子 α の位置および運動量をそれぞれ独立な時間の関数 $q^\alpha(t)$ および $p^\alpha(t)$ とする位相空間においてはハミルトン形式の運動方程式を考えることができる⁽²⁾。このとき、式(2-1)の方程式を次の連立1階微分方程式に置き換えることができる。

$$\frac{dq^\alpha(t)}{dt} = \frac{p^\alpha(t)}{m}, \quad (2-3)$$

$$\frac{dp^\alpha(t)}{dt} = F^\alpha(t). \quad (2-4)$$

このような置き換えによって、一般的な N 元連立常微分方程式の初期値問題に帰着され、一般的な常微分方程式の解法を用いることができる。

MD法において一般的に用いられる数値積分法には、ベルレの方法、かえる跳び法、予測子-修正子法などがある。計算の簡略化のために、本研究においては単純なかえる跳び法を用いる。この方法では、現時刻における力と中間時刻における速度を用いて現時刻における位置を計算する。時刻 t における原子 α の位置 $r^\alpha(t)$ と、それにかかる力 $F^\alpha(t)$ および中間時刻 $t - \Delta t/2$ における速度 $v^\alpha(t - \Delta t/2)$ を用いると時刻 $t + \Delta t$ における位置 $r^\alpha(t + \Delta t)$ および次の中間時刻 $t + \Delta t/2$ における速度 $v^\alpha(t + \Delta t/2)$ は次

のようになる。

$$r^{\alpha}(t + \Delta t) = r^{\alpha}(t) + v^{\alpha}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t, \quad (2-5)$$

$$v^{\alpha}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v^{\alpha}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F^{\alpha}}{m}\Delta t. \quad (2-6)$$

また、現時点での速度は次式で計算できる。

$$v^{\alpha}(t) = \frac{\left\{v^{\alpha}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + v^{\alpha}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)\right\}}{2}. \quad (2-7)$$

2.3 原子間ポテンシャル

2.3.1 原子間ポテンシャルの発展

物質の性質は、物質の外界からの作用を除いた場合、物質内に存在する原子の状態によって決定される。1つの原子は原子核と電子によって構成されており、系内に存在する全粒子（原子および電子）の位置およびその速度が系の状態を記述するにあたって必要となる。系の状態の時間変化は、全粒子についてのシュレディンガー方程式を解くことによって求めることができる⁽³⁾。ただし、一般にこれは実行不可能となる。

上述の問題を解決するために2つの近似が導入される⁽⁴⁾。電子の質量は原子核に比較して何千倍も軽いことから、その速度も数百倍になる。このことから、電子はある原子核の配置の変化に対して十分速やかに新しい配置に対する安定な軌道へと状態を変化させると考えられる。そこで、電子系の運動と原子系の運動を断熱的に分離するという近似が可能となる。これが第1の近似で断熱近似もしくはボルン-オッペンハイマー近似(Born-Oppenheimer approximation)という。原子系に関しては古典

的な運動方程式で近似的に表現可能であるが、電子系に関しては全電子に関するシュレディンガー方程式を解く必要があり、これを解くことは現状では依然として難しい問題である。そこで、電子間の相互作用を無視し、電子の波動関数を1電子の状態の波動関数として扱う第2の近似が考えられる。これを1電子近似という。

以上の2つの近似によって電子運動と原子運動を求めることができ、このようにして原子の状態を解析する方法を一般に第一原理法という。第一原理法の1つの流れとして密度汎関数法がある⁽³⁾。この方法においては電子の性質のすべてを電子密度によって表現する方法である。この理論によって原子核とそれに対応する電子密度の状態によって系が記述できることの根拠が与えられる。

この観点から系の原子の運動を求めるためにポテンシャルエネルギーを原子の座標を用いて簡単に記述しようとする試みがなされている。このポテンシャルエネルギーを原子の座標で表した関数を原子間ポテンシャルもしくは単にポテンシャル関数という。金属材料を考える場合、その材料を均一なジェリウム (jellium) と考え、その中に原子を埋め込むために必要なエネルギーとしてポテンシャルエネルギーを与える。Jacobsen らは密度汎関数法の理論の枠組みからさらに近似を導入することでポテンシャルエネルギーの関数形を決める有効媒質 (effective medium theory; EMT) 法を開発した^{(5), (6)}。この方法は、実験結果を全く参照していないため、単純化された第一原理法の一つと考えられる。さらに、Stokbro らはその理論を金属結合性から共有結合性の材料に拡張しようとした⁽⁷⁾。この場合、近似の程度を金属の場合よりも一段と少なくする必要があり、理論はより複雑になる。その方法は以前からバンド計算に用いられていた強結合近似 (tight binding approximation) を利用しており、有効媒質強結合法 (effective medium tight binding method; EMTB) と称されている。

EMT の開発とほぼ同時期に Baskes らは同じ理論的枠組みから実験値を用いてポテンシャル関数の関数形を決める方法を開発した^{(8), (9)}。これは原子埋込み法 (embedded atom method; EAM) と呼ばれている。実験

結果を用いるパラメータ化は、それに用いるパラメータの不確かさ、もしくはそれらに暗に含まれている現象の複雑さを考慮することが難しく、理論のみによって導出された関数に比較するとその信頼性にやや疑問が残る。そのため EAM は、EMT に比較して結果に含まれる誤差が大きくなる可能性はあるものの、実験結果を用いることによる簡便さと十分に誤差を補うその有用性から広く用いられているのが現状である。

また、Baskes も同様に金属のみの関数形から共有結合性の特徴を含むものへの拡張を行い、修正埋込み原子法 (modified embedded atom method; MEAM) を開発した^{(10), (11)}。MEAM は EMTB に比べると EAM の枠組みで比較的簡便な拡張を行っており、取扱いの容易さが特徴である。ただし、理論的な根拠は薄いためにパラメータ化において多くの誤差が含まれており、信頼性は必ずしも十分とはいえない。

電子密度が系に存在する原子の相互の位置関係によって決まると考えれば、系のポテンシャル関数は存在する原子の配置のみによって近似的に記述できる可能性がある。このとき、ポテンシャル関数は一般に多体間の相互作用を含んだ形で考えられるが、多体的な効果は 2 体間もしくは 3 体間の相互作用が大きいと考えられる。それら 2 体間および 3 体間までの相互作用でポテンシャル関数を記述したもの 2 体間ポテンシャルおよび 3 体間ポテンシャルという⁽¹⁾。希ガスや金属などに対しては 2 体間ポテンシャルが広く使われていて、特に希ガス原子に対する Lennard-Jones (L-J) ポテンシャルは有名である。金属系に対しては Morse ポテンシャルが用いられているが、上述した EMT や EAM に比較して信頼性は不十分であるものの簡便であることがその利点である。共有結合性を表現するには 3 体間の効果を考慮する必要がある。有名な Tersoff⁽¹²⁾、Stillinger-Weber ポテンシャルはその一種である。これら 3 体間ポテンシャルは Si や Ge に関する解析では大きな成果をもたらしている⁽¹³⁾。

さて、2 体間ポテンシャルの特別なものとして剛体ポテンシャルがある。剛体ポテンシャルはその取扱いの容易さから薄膜の構造解析に対して古くから用いられている⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。このポテンシャルでは、原子間の相互作用を考慮しないため各元素特有の性質は評価できないが、各元素に

共通した普遍的な性質を評価するためには有効であると考えられる。剛体ポテンシャルは特に射影効果の研究に成果を残している

本論文では、Al 基板および Si 基板上への Al 薄膜の形成過程および形成された Al 薄膜の機械的特性の解析を行う。Al 単元系に対して Morse ポテンシャル、EAM ポテンシャルおよび EMT ポテンシャルの 3 種類を、Si-Al 系に対しては MEAM ポテンシャルを用いた解析を行う。また、セラミックス薄膜を対象にした剛体球モデルを使った解析も行い、射影効果のもたらす現象を解明する。以下に、上記のそれぞれのポテンシャル関数について詳細に述べる。

2.3.2 剛体ポテンシャル⁽¹⁷⁾

剛体ポテンシャルは剛体球を表現するポテンシャルでその意味で最も簡単な原子間ポテンシャルといえる。関数形は以下の形になる。

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & , \quad r \leq r_0 \\ 0 & , \quad r > r_0 \end{cases} \quad (2-8)$$

原子間の相互作用は原子半径 r_0 より離れているところでは存在せず、2 体間の距離がちょうど原子半径 r_0 に等しいところでの完全弾性衝突としてのみ存在する。

2.3.3 Morse ポテンシャル

本研究においては、このポテンシャル関数は第 3 章で扱われる Al 原子を対象にして用いる。Morse ポテンシャルは 2 原子分子の相互作用を記述するために提案されたもので指数型の関数型をとる。近距離の強い反発力と中距離での引力を持ち、遠距離では 0 に収束する。

このような 2 体間ポテンシャルは使用の簡便さから広く用いられている。しかしながら、ポテンシャル関数の導出の際に結晶の持つ凝集性や、膨張、圧縮およびせん断変形に対する安定性などの単純な物理的根拠しか考えられておらず、その妥当性は必ずしも明確にされていない。それ

らは物理的な適当さから最密構造をとるように意図されており、構造が完全結晶から離れるにつれて十分記述できなくなる⁽¹⁸⁾。表面、粒界、破壊のような局部的に不均一な環境が問題になる状態では適当さを欠き、発生する現象やその状態における物性値を正確に表現できない。

実際の関数は

$$\phi(r) = D[\exp\{-2\eta(r - r_0)\} - 2\exp\{-\eta(r - r_0)\}] \quad (2-9)$$

で表され、 r が ∞ で 0, $r=r_0$ で $-D$ の最小値をとる。3 個のポテンシャルパラメータ D , η および r_0 は適当な物理定数でフィッティングがされる。これらのポテンシャルパラメータとしては一般的に広く用いられている Girifalco と Weizer⁽¹⁹⁾ が結晶の昇華エネルギー、圧縮率および格子定数を用いて Al に対してフィットした値を用いる。ポテンシャルパラメータを Table 2-1 に示す。原子間ポテンシャルを用いる場合、遠距離での相互作用の弱さから、計算時間を短縮するために遠距離での相互作用を一般に無視する近似をとる。このしきい値となる距離をカットオフ距離という。予備的計算の結果、本研究においてモースポテンシャルを用いる場合のカットオフ距離は $3r_0$ に設定した。

Table 2-1. Morse potential parameters for Al.

η (nm ⁻¹)	r_0 (nm)	D (eV)
11.646	0.3253	0.2703

2.3.4 EAM ポテンシャル

EAM ポテンシャルは Daw と Baskes^{(8), (9)} によって開発された金属に対する多体原子間ポテンシャルである。ここでは、不純物のあるホストのエネルギーはホストの電子密度および不純物の原子種と位置によって決定される関数であると仮定される。固体内にある不純物原子を置くときに必要とされるエネルギー（埋込みエネルギー）をある特定の位置での

ホストの背景電子密度をパラメータとする各原子種にそれぞれ一義的に与えられるエネルギー関数として定義する。さらにホストの背景電子密度はホスト内に存在する各原子の電子密度からの寄与の線形結合で十分表現できるものとする。Daw と Baskes はこれに核間斥力として2体間ポテンシャルを加えることで原子位置での変化を許す一般的な格子モデルへと拡張した。一般的にこのポテンシャルは

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} \left\{ F(\rho_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \phi(r^{\alpha\beta}) \right\}, \quad (2-10)$$

$$\rho_{\alpha} = \sum_{\beta (\neq \alpha)} f_{\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (2-11)$$

で表される。ここで、 ρ_{α} は他の全原子からの寄与による原子 α の位置での電子密度、 $f_{\beta}(r^{\alpha\beta})$ は距離の関数としての原子 β からの電子密度への寄与、 $F_{\beta}(\rho_{\beta})$ は電子密度 ρ_{β} への原子 α に対する埋込みエネルギー、そして $\phi_{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})$ は原子 α と β の間の2体間ポテンシャルである。ここで、 $r^{\alpha\beta} = r^{\alpha} - r^{\beta}$ である。

本研究においては関数形およびそのパラメータとして Mei^{(20), (21)}らが導出したものを用いる。Meiらの方法では、電子密度が指数的減衰によってよく近似できることから、

$$\rho(r) = \rho_c \exp \left\{ -\chi \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right\} \quad (2-12)$$

と置くことができる。このとき、式(2-11)の $f(r)$ はパラメータ化された関数として以下のように置くことができる。

$$f(r) = \rho_c \sum_{l=0}^5 \frac{c_l}{12} \left(\frac{r_0}{r} \right)^l. \quad (2-13)$$

ただし, ρ_e および r_0 は平衡電子密度および平衡原子間距離である. 適合パラメータ χ および各 l に対する係数 c_l に関しては Hartree-Fock 理論から計算された自由電子密度を用いてフィッティングがされる.

埋込みエネルギーの形は Foiles⁽¹¹⁾が行ったように Rose⁽²²⁾らの普遍的状態方程式を用いて決定される. その方程式において原子あたりのエネルギーは $E^u(r)$ は各元素に対して平衡凝集エネルギー E_c , 平衡原子体積 Ω_c , 平衡体積弾性率 B を用いて, 次のように表現される.

$$E^u(r) = -E_c \left\{ 1 + \xi \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right\} \exp \left\{ -\xi \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right\}, \quad (2-14)$$

$$\xi = 3 \sqrt{\frac{\Omega_c B}{E_c}}. \quad (2-15)$$

したがって, 式(2-10)より, 2体間ポテンシャル $\phi(r)$ を用いて

$$F(r) = E^u(r) - \frac{1}{2} \sum_m s_m \phi(r_m) \quad (2-16)$$

となる. ここで, s_m および r_m はそれぞれ結晶における第 m 近接原子数およびその原子との距離である. 簡単化のために2体ポテンシャル関数を状態方程式(2-14)と同じ形に設定する.

$$\phi(r) = -\phi_0 \left\{ 1 + \delta \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right\} \exp \left\{ -\gamma \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right\}. \quad (2-17)$$

ただし, ϕ_0 , δ および γ は適合パラメータである. したがって, 式(2-12), (2-16)および(2-17)より, 埋込み関数の形が以下のように決定される.

$$F(\rho) = -E_c \left\{ 1 - \frac{\xi}{\chi} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) \right\} \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^{\frac{\xi}{\chi}} + \frac{1}{2} \phi_0 \sum_{m=1}^3 s_m \exp\{-(\sqrt{m}-1)\gamma\} \left\{ 1 + (\sqrt{m}-1)\delta - \sqrt{m} \frac{\delta}{\chi} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) \right\} \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^{\frac{\sqrt{m}\gamma}{\chi}} \quad (2-18)$$

この場合、式(2-16)において安定結晶の第3近接距離内に存在する原子のみを対象にしており、 s_m はそれぞれ $s_1=12$, $s_2=6$, $s_3=24$ である。ここにおいて未決定のパラメータは ρ_c , ϕ_0 , δ および γ であるが、そのうち ρ_c は計算する際に相殺される。残りのパラメータは非緩和空孔形成エネルギーと弾性定数に関する実験値にフィッティングをすることによって決定される。

Table 2-2. EAM potential parameters for Al.

E_c (eV)	ϕ_0 (eV)	r_0 (nm)	ξ	χ	γ	δ
3.39	0.1318	0.28638	4.60	7.10	7.34759	7.35
c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	
0.64085	-0.683764	26.75616	-47.16495	-8.60834	36.18625	

Mei によって決定されたパラメータ⁽²¹⁾を Table 2-2 に示す。また、Rose らの普遍的状態方程式⁽²²⁾を用いているので凝集エネルギー、格子定数および体積弾性率の正確さは保証されている。カットオフ距離でポテンシャルが滑らかに0に収束するようにカットオフ関数 $f_c(r)$ を導入する。カットオフ距離を r_c とするとき、

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & , r \leq r_n \\ (1-x)^3(1+3x+6x^2) & , r_n < r < r_c \\ 0 & , r \geq r_c \end{cases} \quad (2-19)$$

$$x = \frac{r - r_n}{r_c - r_n} \quad (2-20)$$

ここで導入される距離 r_n は任意に選択できるが、fcc 金属の第 3 近接距離内の原子までの相互作用を考慮する場合、 $r_n=1.75r_0$ 、 $r_c=1.95r_0$ と選ばばよい⁽²⁰⁾。

2.3.5 EMT ポテンシャル

上述したとおり EMT ポテンシャルは Jacobsen ら^{(5), (6)}によって密度汎関数法の理論の枠組みからさらに近似を導入することで開発されたポテンシャル関数である。密度汎関数論において Kohn-Sham 形式のエネルギー汎関数はセルフコンシステントに解を求めることができる⁽³⁾。その際、一般に局部密度近似を導入することによって交換-相関項を求め、Kohn-Sham 方程式から固有値および固有関数が決定される。この密度汎関数の枠組みにおいて Stokbro ら⁽⁶⁾は Harris の汎関数の考え方を導入することで近似的にセルフコンシステント計算を軽減した。これが EMT ポテンシャル関数導出のための第 1 の近似である。

次に第 2 の近似として、自由電子密度の重なりによって 1 原子に対する電子密度を表現する最適電子密度の考え方を導入する。ある原子の全電荷を ρ_{tot} 、付近の各原子からその原子への電子密度の寄与を $\Delta\rho_{\text{atom}}$ として以下のように表すことができる。

$$\rho_{\text{tot}} = \sum \Delta\rho_{\text{atom}} \quad (2-21)$$

この近似は電子密度の計算を飛躍的に容易にすることができ、原子間ポテンシャル関数のパラメータとして電子密度の使用を考える際に決定的な役割を演じることになる。

最後の大きな近似として有効媒質論(the effective medium theory, EMT)の導入を行うことで EMT ポテンシャルが導出される。EMT において適当な参照系を導入することがその本質である。実際には、参照系に対す

るエネルギーに対象系と参照系のエネルギー差を付加することでエネルギーを決定する。参照系として計算が簡単な系を選ぶことによって差の計算自体も容易なものとなる。簡単な系とは一般に最安定結晶構造を指す。式としては以下のように表される。

$$E_{\alpha}[\rho_{\alpha}] = E_{\alpha}[\rho_{\alpha}] - E_{\alpha}^{\text{ref}}[\rho_{\alpha}^{\text{ref}}] + E_{\alpha}^{\text{ref}}[\rho_{\alpha}^{\text{ref}}] = E_{\alpha}^{\text{ref}}[\rho_{\alpha}^{\text{ref}}] + \Delta E_{\alpha}. \quad (2-22)$$

ここで、 ρ_{α} 、 E_{α} および ΔE は原子 α の電子密度、エネルギーおよび対象の系と参照系のエネルギー差である。上付 ref は参照系に対する値であることを示している。エネルギー差の計算において原子球近似 (the atomic sphere approximation, ASA) および tight-binding 法を導入して計算を行うのが EMTB 法である。結局、エネルギー差の部分を原子球近似項 ΔE_{AS} と 1 電子修正項 ΔE_{1el} に分割して考えることになり、EMT ポテンシャルの一般形は次式のようになる。

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{\text{ref}}(\rho_{\alpha}) + \Delta E_{\text{AS}} + \Delta E_{\text{1el}}. \quad (2-23)$$

ただし、 ΔE_{AS} および ΔE_{1el} は系全体の値として示している。1 電子修正項 ΔE_{1el} は一般に 2 体間相互作用ではない。Al のような fcc 金属の場合には 1 電子修正項 ΔE_{1el} は無視することができ、原子球近似項 ΔE_{AS} も電子密度の関数として近似的に簡略化できる^{(5), (6)}。EMT の Al に対するポテンシャルは最終的に以下のようになる^{(5), (23)}。

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} E^{\text{ref}}(\rho_{\alpha}) + \Delta E_{\text{AS}} = \sum_{\alpha} \left\{ E_c(\rho_{\alpha}) + \phi_{\text{AS}}(\rho_{\alpha} - \rho_{\alpha}^{\text{fcc}}) \right\}, \quad (2-24)$$

$$E^{\text{ref}}(\rho_{\alpha}) = -\phi_0 + \phi_2 \left(\frac{\rho_{\alpha}}{\rho_0} - 1 \right)^2 - \phi_3 \left(\frac{\rho_{\alpha}}{\rho_0} - 1 \right)^3, \quad (2-25)$$

$$\rho_{\alpha} = \rho_0 \exp(\eta s_0) \left\{ \frac{1}{12\gamma_1} \sum_{\beta \neq \alpha} \exp(-\eta_2 r^{\alpha\beta}) f_c(r^{\alpha\beta}) \right\}^{\frac{\eta}{\xi\eta_2}}, \quad (2-26)$$

$$\rho_{\alpha}^{\text{fcc}} = \frac{\rho_0 \exp(\eta s_0)}{12\gamma_2} \sum_{\beta \neq \alpha} \exp\left(-\frac{\eta r^{\alpha\beta}}{\xi}\right) f_c(r^{\alpha\beta}), \quad (2-27)$$

$$f_c(r) = \frac{1}{1 + \exp\{-A(r_c - r)\}}. \quad (2-28)$$

このときの参照系は fcc 構造にとっている。 $r^{\alpha\beta}$ および ρ_0 は原子 α と β の間の距離および参照系における平衡電子密度で関数 $f_c(r)$ はカットオフ関数である。ポテンシャルパラメータを Table 2-3 に示す⁽⁵⁾。2.3.3 項で述べた EAM ポテンシャルは EMT ポテンシャルの導出の際の理論の枠組みからその合理性が保証されている。ただし、パラメータのフィッティングに実験値を用いることは簡便である反面、精度を落とす原因になっている。

Table 2-3. EMT potential parameters for Al.

ρ_0 (nm ⁻³)	s_0 (nm)	r_c (nm)	η (nm ⁻¹)	η_2 (nm ⁻¹)	A	ξ
47.2	0.159	0.536	37.8	24.0	-15.0	1.809
ϕ_{As} (eV/nm ⁻³)	ϕ_0 (eV)	ϕ_2 (eV)	ϕ_3 (eV)	γ_1	γ_2	
8.64×10^6	-3.28	1.12	-0.35	1.0416	1.0664	

2.3.6 MEAM ポテンシャル^{(10), (11)}

MEAM ポテンシャルは角度依存性を考慮することによって EAM ポテンシャルを拡張した原子間ポテンシャルである。EAM ポテンシャルにおいて問題となっていた準安定構造の評価などがクリアされており、また第一原理法や EMTB 法などに比べて計算が簡便である利点がある。

ただし、パラメータが極端に増加したことからフィッティングにおける困難さとともに適切なパラメータを決定することは難しい。本研究において MEAM ポテンシャルは第4章および第5章における Si-Al の2元系に対して用いられる。2元系への拡張は Al_{12}Si クラスタを参照系として Baskes らの提案する方法⁽²⁴⁾に従って行う。参照系としてバルクな結晶構造が用いる必要があるが、Si-Al 系は一般に固溶体であるためにこのようなデータが不足していることから、参照系として不十分であるが Al_{12}Si クラスタの安定構造^{(25), (26)}を用いた。

EAM ポテンシャルの場合と同様に全エネルギー E_{tot} を以下の式で表現する。

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} \left\{ F(\rho_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \phi(r^{\alpha\beta}) \right\}. \quad (2-29)$$

ここで、 $F(\rho_{\alpha})$ は原子 α に対する背景電子密度 ρ_{α} への埋込みエネルギー、 $\phi(r^{\alpha\beta})$ は距離 $r^{\alpha\beta}$ 離れた2体間に働く2体間ポテンシャルを表している。MEAM ポテンシャルでは埋込みエネルギー $F(\rho_{\alpha})$ が

$$F_{\text{sys}}(\rho_{\alpha}) = A_{\text{sys}} E_{\text{sys}}^c \frac{\rho_{\alpha}}{Z_{\text{sys}}^{\text{ref}} \rho_{\text{sys}}^0} \ln \frac{\rho_{\alpha}}{Z_{\text{sys}}^{\text{ref}} \rho_{\text{sys}}^0} \quad (2-30)$$

の形に仮定される。 A は適合パラメータ、 E_c は凝集エネルギー、 ρ^0 は電子スケーリングパラメータ、 Z は結晶構造における最近接原子数である。下付の sys は Si もしくは Al のいずれかを表す。このとき、2体間ポテンシャル $\phi(r^{\alpha\beta})$ は Rose ら⁽²²⁾の状態方程式に対するユニバーサル関数 $E^u(r)$ を用いて同種間の原子に対して

$$\phi_{\text{sys}}(r^{\alpha\beta}) = \frac{2}{Z_{\text{sys}}^{\text{ref}}} \{ E_{\text{sys}}^u(r^{\alpha\beta}) - F_{\text{sys}}[\rho_{\text{sys}}^{\text{ref}}(r^{\alpha\beta})] \}, \quad (2-31)$$

異種間の原子に対して

$$\phi_{\text{Si-Al}}(r^{\alpha\beta}) = \frac{13}{12} E_{\text{clu}}^u(r^{\alpha\beta}) - \frac{1}{12} F_{\text{Si}}[\rho_{\text{Si}}^{\text{clu}}(r^{\alpha\beta})] - F_{\text{Al}}[\rho_{\text{Al}}^{\text{clu}}(r^{\alpha\beta})] - \frac{5}{2} \phi_{\text{Al}}(n_2^{\text{clu}} r^{\alpha\beta}) \quad (2-32)$$

のように表される。 $\rho^{\text{ref}}(r)$ は最近接距離 r を持つ参照構造での電子密度に換算した電子密度、 n_2 は Al_{12}Si クラスターの Al に対する第 2 近接原子間距離である。下付および上付の clu は Al_{12}Si クラスターに対する値であることを表している。ユニバーサル関数⁽²²⁾は EAM ポテンシャルの説明の際に述べたとおりである。

$$E_{\text{sys}}^u(r) = -E_{\text{sys}}^c \left\{ 1 + \xi_{\text{sys}} \left(\frac{r^{\alpha\beta}}{r_{\text{sys}}^{\text{eq}}} - 1 \right) \right\} \exp \left\{ -\xi_{\text{sys}} \left(\frac{r^{\alpha\beta}}{r_{\text{sys}}^{\text{eq}}} - 1 \right) \right\}, \quad (2-33)$$

$$\xi_{\text{sys}}^2 = \frac{9\Omega_{\text{sys}}^{\text{eq}} B_{\text{sys}}^{\text{eq}}}{E_{\text{sys}}^c}. \quad (2-34)$$

各原子に対する背景電子密度 ρ_{α} は球状対称電子密度 $\rho^{(0)}$ を角度依存型の寄与 $G(\Gamma)$ によって修正する形式で与えられる。

$$\rho_{\alpha} = \rho_{\alpha}^{(0)} G(\Gamma_{\alpha}), \quad (2-35)$$

$$G(\Gamma) = \frac{2}{1 + \exp(-\Gamma)}, \quad (2-36)$$

$$\Gamma_{\alpha} = \sum_{h=1}^3 t_{\alpha}^h \left(\frac{\rho_{\alpha}^{(h)}}{\rho_{\alpha}^{(0)}} \right). \quad (2-37)$$

ここで、 $\rho^{(h)}$ ($h=0-3$) は対象とする原子の近傍に存在する原子の原子電子密

度 $\rho^{a(h)}$ からの寄与の和で表される部分電子密度である。 $G(r)$ の関数形に関しては Baskes らによって何度も修正されているが、ここでは最も新しい形式⁽²⁷⁾を用いている。

$$\rho_{\alpha}^{(0)} = \sum_{\beta=\alpha} \rho_{\beta}^{a(0)}(r^{\alpha\beta}), \quad (2-38)$$

$$(\rho_{\alpha}^{(1)})^2 = \sum_r \left\{ \sum_{\beta=\alpha} \rho_{\beta}^{a(1)}(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\}^2, \quad (2-39)$$

$$(\rho_{\alpha}^{(2)})^2 = \sum_{i,j} \left\{ \sum_{\beta=\alpha} \rho_{\beta}^{a(2)}(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right\}^2 - \frac{1}{3} \left\{ \sum_{\beta=\alpha} \rho_{\beta}^{a(2)}(r^{\alpha\beta}) \right\}^2, \quad (2-40)$$

$$(\rho_{\alpha}^{(3)})^2 = \sum_{i,j,k} \left\{ \sum_{\beta=\alpha} \rho_{\beta}^{a(3)}(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^3} \right\}^2. \quad (2-41)$$

ここで、 i, j および k は3つの直角座標系の和を示す。部分電子密度はそれぞれ s, p, d および f 型の異なる対象性からの寄与を表現している。各原子電子密度 $\rho^{a(h)}$ は指数関数の形で与えることができ、

$$\rho_{\text{sys}}^{a(h)}(r) = \rho_{\text{sys}}^0 \exp \left\{ -\zeta_{\text{sys}}^{(h)} \left(\frac{r}{r_{\text{sys}}^{\text{eq}}} - 1 \right) \right\} \quad (2-42)$$

のように与えられる。

以上によって、MEAM ポテンシャルの主要な関数の導出を行ったが、MEAM ポテンシャル導出の際に Baskes らが導入したもう1つの重要な因子として遮蔽 (screen) 関数がある。遮蔽関数はカットオフ関数と同様の役割を果たすものであるが、MEAM ポテンシャルの定式化において第1近接原子からの寄与のみを考慮した形式になっていること、およ

び原子間の距離だけではなく幾何学的配置によって相互作用の大きさが変化すると考え方からこの関数が導入された。遮蔽関数は3体間の幾何学的配置から電子密度の寄与を制限し、表面や欠陥など不均一な系においてその重要制は増す。ただし、3体効果のためにポテンシャル計算に要する時間がかかなり大きなものになると考えられる。そこで、本研究においては遮蔽関数と同様の効果を持つような関数として距離と電子密度に依存する形のカットオフ関数を用いる。この関数では各原子のカットオフ距離を背景電子密度に依存する形で与える。それによって主な相互作用を第一近接原子の寄与のみとし、また、表面などの不均一な構造においては相互作用が十分長距離に存在することが実現できる。カットオフ関数としては EMT ポテンシャルに対して用いた式(2-28)と同じものを用いる。

完全結晶における第1近接距離と第2近接距離の間の距離になるようにカットオフ距離を定める。近似的に以下の対数型の関数としてカットオフ距離を決定した。

$$r_{\alpha}^c = \kappa_1^{\text{sys}} + \kappa_2^{\text{sys}} \log(\bar{\rho}_{\alpha}), \quad (2-42)$$

$$\bar{\rho}_{\alpha} = \frac{\sum_{\beta \neq \alpha} \omega(r^{\alpha\beta}) \rho_{\beta}^{\alpha(0)}(r^{\alpha\beta})}{\rho_0^{\text{sys}} \sum_{\beta \neq \alpha} \omega(r^{\alpha\beta})}. \quad (2-43)$$

この場合、背景電子密度 $\bar{\rho}_{\alpha}$ は十分な距離 (0.53nm) でとる。距離の関数 $\omega(r^{\alpha\beta})$ は重み関数で今回は指数型の関数を使用した。ここで定義されたカットオフ関数は原子電子密度および2体間ポテンシャル関数に積の形で寄与する。

ポテンシャルパラメーターとしてはSiおよびAlに対してBaskesら⁽¹¹⁾が与えたものを用いる。これらのパラメータと今回導入したカットオフ関数を用いてSiおよびAlそれぞれに対して計算された準安定構造の体積 V_s の変化に伴う1原子当たりのエネルギー E_s および弾性率 (C_{11} , C_{12} , C_{44} , 平均

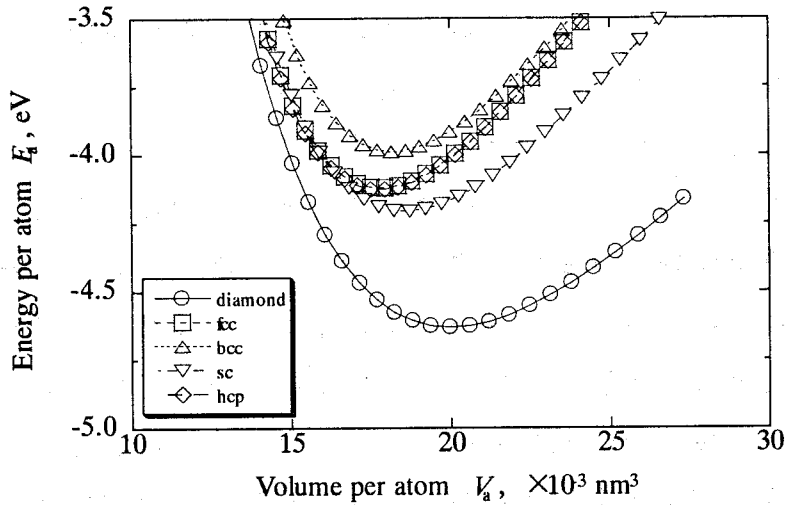


Fig.2-1. Variation of energy per atom for different metastable structure of Si.

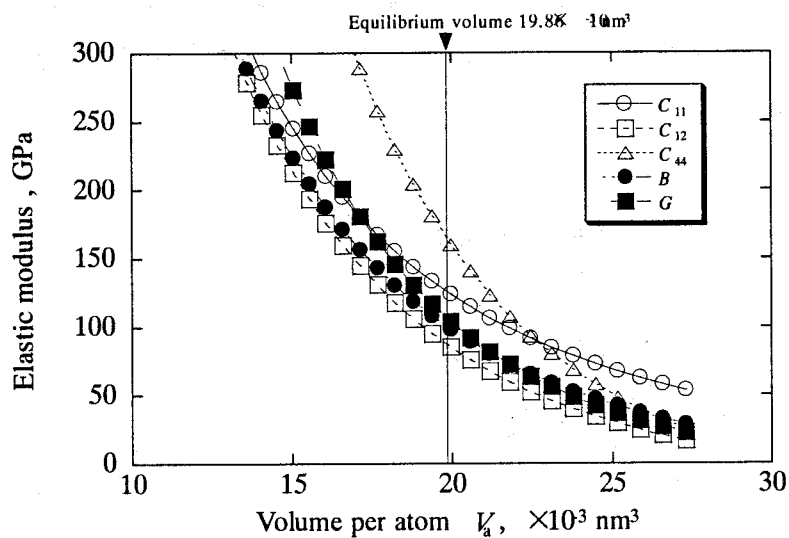


Fig.2-2. Variation of elastic modulus for diamond structure of Si.

体積弾性率 B および平均せん断弾性率 G)の変化を参考としてFig.2-1~2-4に示す^{(28), (29)}. このとき, 弾性率の変化に対する図については平衡体積の位置を示してある. また, 内部ひずみの影響は考慮していない.

Si-Al相互作用に関しては新たに ρ_{Si}^0 , ρ_{Al}^0 およびSi-Al相互作用に対する2体間ポテンシャルのパラメータ E_{clu}^c , $r_{\text{clu}}^{\text{eq}}$ および α_{clu} を決定す

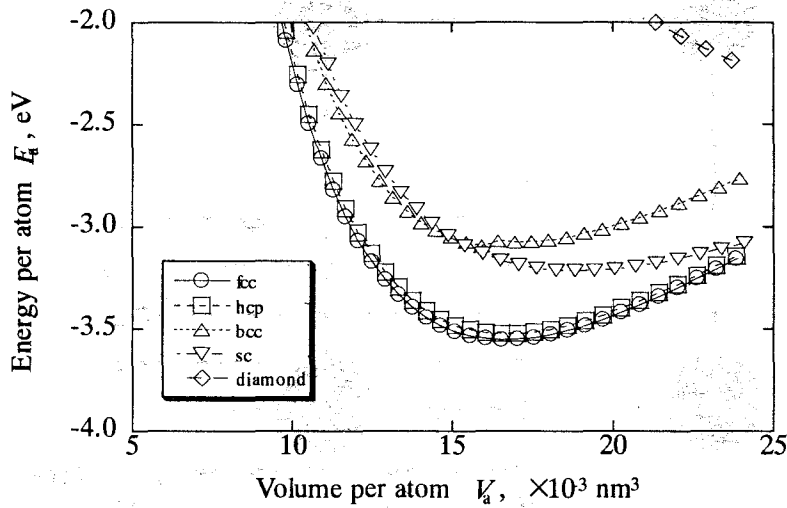


Fig.2-3. Variation of energy per atom for different metastable structure of Al.

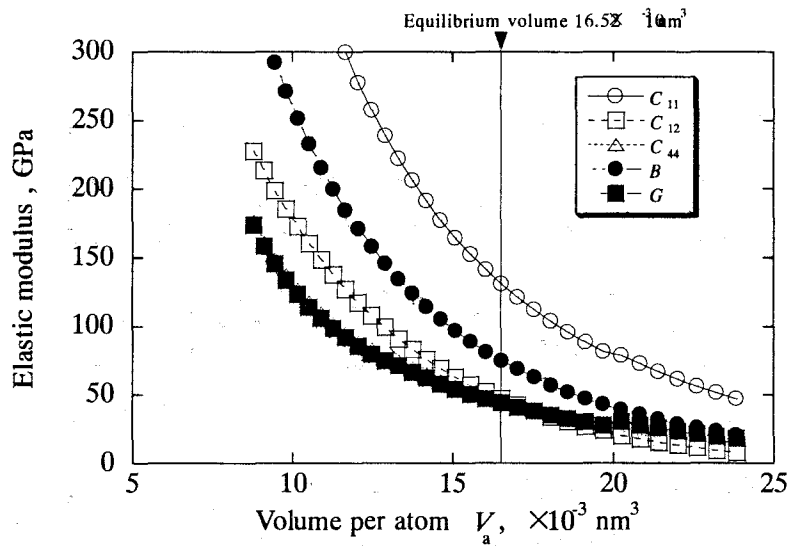


Fig.2-4. Variation of elastic modulus for fcc structure of Al.

る必要がある。このとき、 E_{clu}^c および r_{clu}^{eq} に関しては $Al_{12}Si$ クラスターの安定構造に関する Gong⁽²⁶⁾ による第一原理計算の結果を参考に直接決定できる。また、 ρ_{Si}^0 は便宜上、1 に設定して良い。そのため、フィッティング計算から決定すべきパラメータは ρ_{Al}^0 および α_{clu} のみとなる。

これらのパラメータは $Si(100)2 \times 1$ 再構成面上の Al 原子の吸着位置およ

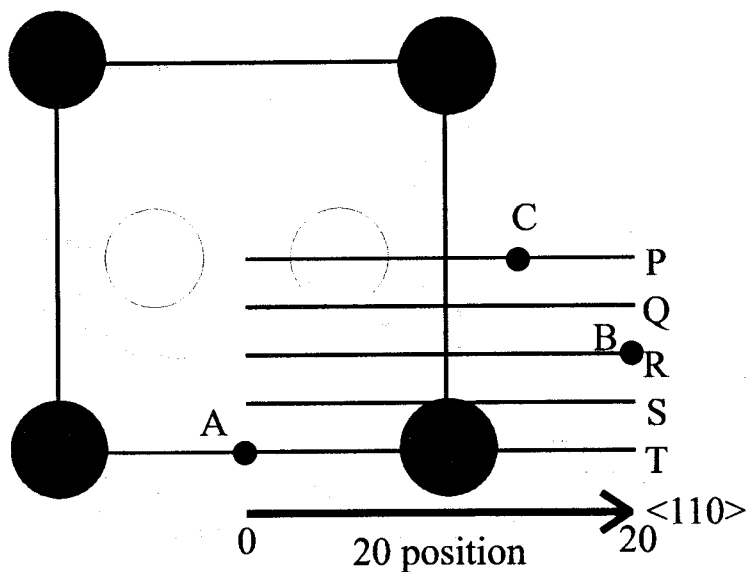


Fig.2-5. Illustration of fitting single Al atom on Si (100) 2×1 reconstructed surface.

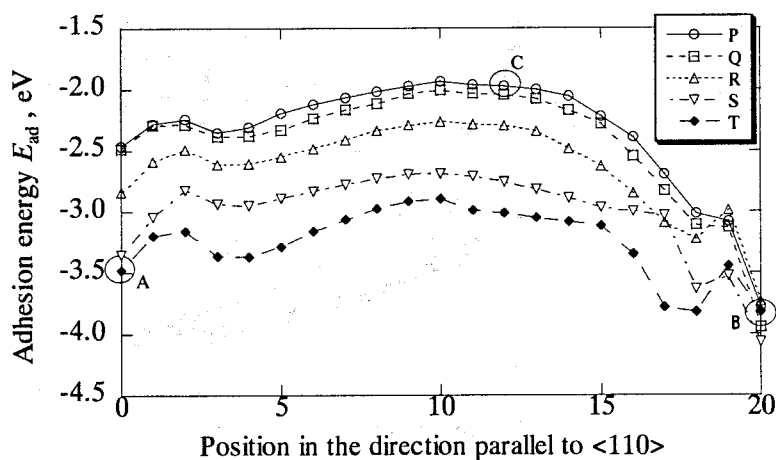


Fig.2-6. Variation of adhesion energy of single Al atom on Si (100) 2×1 reconstructed surface.

びエネルギーに関する第一原理計算^{(30), (31)}からの情報をもとに決定する。Fig.2-5にSi(100) 2×1 再構成面上のAl原子の吸着位置のモデル図を示す。図は表面の対称性を考慮して描かれている。<110>方向に平行なP~Tの直

直線上の各20点において、各位置で系のエネルギーを最小にするAl原子の高さおよびそのエネルギーを計算する。ただし、計算は表面構造が非緩和の状態で行った。Khooら⁽³¹⁾の行った第一原理計算によると、図の点Aが最安定位置でそのときの吸着エネルギーはおよそ3.92eVである。また、点BおよびCがその他の準安定点である。フィッティング計算によって決定された最適値としての ρ_{Al}^0 および α_{clu} を用いて計算された各直線上での吸着エネルギー E_{ad} の変化をFig.2-6に示す。図のx座標はFig.2-5における<110>方向に平行なP~Tの直線上の各20点の位置を左から右に与えたものである。また、この図には同時に点A、BおよびCの位置も示している。図において点Cにおける安定性が不十分であるが期待される傾向はほぼ満足されている。

最後に本解析で使用するMEAMポテンシャルのポテンシャルパラメータをTable2-4に示す。

Table 2-4. MEAM potential parameters.

(a) Potential parameters for Al.

E_{Al}^c (eV)	r_{Al}^{cq} (nm)	$\zeta_{Al}^{(0)}$	$\zeta_{Al}^{(1)}$	$\zeta_{Al}^{(2)}$	$\zeta_{Al}^{(3)}$
3.58	0.286	2.21	2.2	6.0	2.2
ξ_{Al}	A_{Al}	$t_{Al}^{(0)}$	$t_{Al}^{(1)}$	$t_{Al}^{(2)}$	$t_{Al}^{(3)}$
4.61	1.07	1	-1.78	-2.21	8.01

(b) Potential parameters for Si.

E_{Si}^c (eV)	r_{Si}^{cq} (nm)	$\zeta_{Si}^{(0)}$	$\zeta_{Si}^{(1)}$	$\zeta_{Si}^{(2)}$	$\zeta_{Si}^{(3)}$
4.63	0.235	4.40	5.5	5.5	5.5
ξ_{Si}	A_{Si}	$t_{Si}^{(0)}$	$t_{Si}^{(1)}$	$t_{Si}^{(2)}$	$t_{Si}^{(3)}$
4.87	1.00	1	3.13	4.47	-1.80

(c) Potential parameters for Si-Al interaction.

E_{clu}^c (eV)	r_{clu}^{cq} (nm)	ξ_{clu}	ρ_{Si}^0	ρ_{Al}^0
3.44	0.259	6.00	1	0.22

2.4 MD法における時間と空間

MD法においては2.2節で述べた数値積分を系に存在する全原子に対して行う必要がある。そのため、総計算実時間は

$$(\text{総計算実時間}) = (\text{1ステップあたりの計算実時間}) \times (\text{総ステップ数}) \quad (2-44)$$

となる。ここで、1ステップあたりの計算実時間は系の大きさ、すなわち総原子数に依存し、総ステップ数は1ステップあたりの時間刻みに依存する。そのため、解析に用いる総原子数と時間刻みがそれぞれ空間的および時間的制限を与える。

まず、空間的制限について考える。一般に n 体間の相互作用を考える場合、 N 個の原子が系に存在すると、 ${}_N C_n$ の原子間相互作用を考える必要があるため1ステップあたりの計算時間はおよそ原子数の n 乗に比例すると考えられる。現在スーパーコンピュータを利用した並列計算によって億単位の原子を扱うことが可能となっている⁽¹⁾。しかし、例えばAlの完全結晶を考えると 1cm^3 の体積中に存在する原子数は約 6.06×10^{22} 個となるので、このようなマクロな系をそのまま計算することは不可能であるといつてよい。

一般的なコンピュータを用いる場合、現在は原子1万個程度までの計算が妥当と考えられる。このような系は1辺が高々数~数十nm程度の立方体の大きさに相当する。今日ではLSI技術や顕微鏡技術の発達によってこの程度のオーダの系を意図的に生成し、また観察することが可能になっている。このような系は興味深いものであるが、マクロな系の現象とは異なったものになる。

しかしながら、モデル化を工夫することによってマクロな系の解析は可能である。例えば、Fig.2-7に示すような周期境界条件(periodic boundary condition)がマクロな系を表すのに一般的に用いられる⁽¹⁷⁾。ただし、この図は簡単のため2次元的に示してある。ある系を単位セル(unit cell)として、単位セルが空間的に周期的に繰り返されるという仮定のもとで

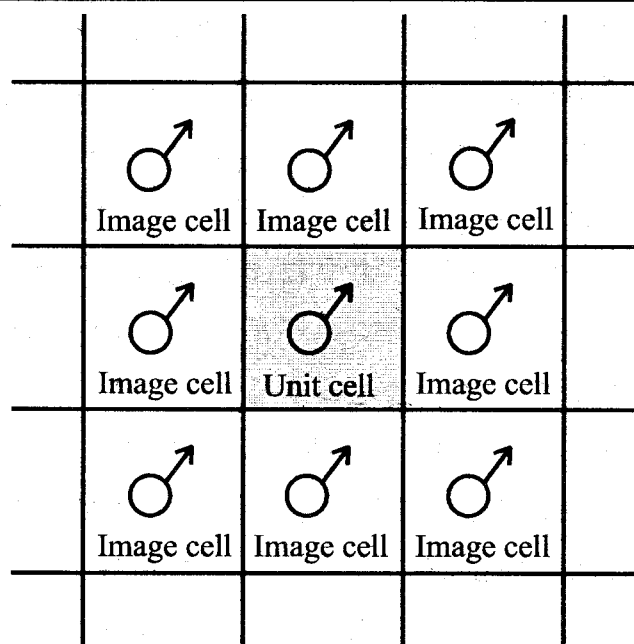


Fig.2-7. Illustration of periodic boundary condition.

与えられる境界条件を周期境界条件という⁽¹⁷⁾。単位セルのまわりに存在するセルをイメージセル (image cell) とよび、イメージセル内の原子は単位セル内の対応する原子と同じ運動をする。上述したようにマクロな系に存在する原子数は解析上扱うことができる原子数に比較して無限個と見なせるため、周期境界条件によって近似的にマクロな系を表すことができる。実際に MD 計算によって得られている有用な結果は周期境界条件を用いたマクロ的量として評価されたものが多い⁽³²⁾。

このように MD 法によってナノオーダーの系もしくはマクロな系を扱うことができるのであるが、たとえ周期境界条件を採用した場合においても空間的にサブミクロンオーダー以上となる因子が支配的となる現象を表現することは困難であり MD 法における空間的制約となっている。

時間刻みは原子の移動距離を規定すると考えてよい。例えば結晶内においては原子は平衡点まわりで3次元的に振動をしている。この場合、原子の運動を規定する距離はその振動振幅と考えられ、時間刻みとしては1ステップあたりの原子の移動距離が振動振幅のおよそ100分の1程度にとれば十分である。一般的に考えた場合、原子間の相互作用は近接原子間で重要になると考えられ、その距離は0.1nmのオーダーである。

このとき原子間力の変化もまた主にこの範囲に存在するため、原子の平均の移動距離がその100分の1程度になるように時間刻みをとればよい。このような時間刻み幅は平衡系においては1fsのオーダーである。

また、対象とする系において極端な速度分布が存在する場合には最速の原子に対して上記の制約を課すように、時間刻みを決める必要がある。例えば、数eVのエネルギーを持つ原子が存在する場合の時間刻みは平衡系の数十分の1程度にとらなくてはならない。

解析する時間（仮想的な時間）は時間刻みと総ステップ数の積で表されるが、ある解析時間に対しては時間刻みを短くするほど必要となる総ステップ数が増加する。時間刻みを1fsにとる場合、 10^6 ステップの計算を行ったとしても高々1nsの計算を行ったに過ぎない。1sの計算を行うには 10^{15} ステップの計算が必要であり、このような計算は事実上不可能といえる。

ある1つの時間的にマクロな平衡状態もしくは定常状態を原子的観点で考える場合、相当する原子配置は無数に存在する。また、動力学的な効果を考えた場合には時間的な平均配置が必ずしも代表的な配置であるとはいえず、平均的な配置からのずれ自体が系もしくは現象を規定する場合も存在する。しかしながら、逆に考えた場合、この無数に存在する配置はある確率で達成される配置であり、それ自体を代表的配置と考えることは可能である。そこで、ある平衡状態間の遷移を無視して考えることができ、原子レベルで非平衡な現象が生じる時間のみを実時間に対応させることは可能である。また、原子レベルで平衡な系においては時間を規定する因子が原子振動の周期であり、そのオーダーより十分大きな時間の解析が可能であるため、時間平均的量として平衡状態量を評価することができる。

実際に非平衡な現象を時間的にマクロな量として考える場合には多くのサンプルに対して統計平均をとる必要がある。また、ns以上の時間的オーダーで生じる現象をMD法で解析することは困難であり、これが時間的な制限と考えられる。

以上述べたように、MD法において得られた結果には常に空間的および

び時間的制限が存在し、その解釈にあたってはそのような制限を十分に考慮する必要がある。

2.5 原子レベルから見た温度と温度制御法

2.5.1 原子レベルから見た温度⁽¹⁾

原子 α の運動エネルギーの平均値 $\langle e^\alpha \rangle$ と系の温度 T の関係は、統計力学的考察からボルツマン定数を k_B とすると

$$\langle e^\alpha \rangle = \frac{3k_B T}{2}, \quad (2-45)$$

$$e^\alpha = \frac{1}{2} m^\alpha (v^\alpha)^2, \quad (2-46)$$

のように表される。ただし、 m^α 、 v^α はそれぞれ原子 α の質量および速度である。系全体の原子に対して考えると系の運動エネルギーの平均値 $\langle K \rangle$ と温度 T との間に、次の関係が得られる。

$$T = \frac{2 \langle K \rangle}{3Nk_B}. \quad (2-47)$$

分子動力学における温度制御は換言すると原子の速度を制御する方法である。以下に、本解析で用いる温度制御法について説明する。

2.5.2 速度スケーリング法⁽¹⁾

分子動力学法において一般に用いられている温度制御法は速度スケーリング法である。速度スケーリング法とは、決められた時間ステップごとに原子の速度を設定された温度に相当する速度になるように強制的に変換する方法である。温度 T の状態を設定温度 T_c に速度スケーリング

をする場合、原子 α のスケーリング前の速度 v^α に対してスケーリング後の速度 $v^{\alpha'}$ は、式(2-45)から

$$v^{\alpha'} = v^\alpha \left(\frac{T_c}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-48)$$

と決定できる。ただし、この方法では原子の運動に強制的に介入するために観察される現象に影響を及ぼすこともある。

2.5.3 能勢・Hoover法⁽¹⁾

別の温度制御法として熱浴法がある。これは原子系を熱浴と接触させてその間でエネルギーの授受をすることによって、系の温度を一定に保つ方法である。熱浴法を用いる場合は、速度スケーリング法の場合と異なり、時間に対して滑らかに温度変化をさせることが可能である。一般に用いられているのは能勢・フーバー法といわれるもので、粒子系にエネルギー授受を担う付加的自由度 s を導入し、系に温度 T_c のカノニカル分布を実現させる方法である。微小時間 dt はこの自由度 s によって

$$dt' = s dt, \quad (2-49)$$

のように仮想的に拡張された系における正規化微小時間 dt' に変換される。この拡張された系において原子 α の位置ベクトル r^α と運動量ベクトル p^α は次のように $r^{\alpha'}$ および $p^{\alpha'}$ に正規化される。

$$r^{\alpha'} = r^\alpha, \quad (2-50)$$

$$p^{\alpha'} = \frac{p^\alpha}{s}. \quad (2-51)$$

このとき、運動方程式は

$$\frac{dr^\alpha}{dt} = \frac{p^\alpha}{m^\alpha}, \quad (2-52)$$

$$\frac{dp^\alpha}{dt} = -\frac{\partial\phi(r)}{\partial r^\alpha} - \frac{p_s'}{M_s} p^\alpha, \quad (2-53)$$

$$\frac{ds}{dt} = s \frac{p_s'}{M_s}, \quad (2-54)$$

$$\frac{dp_s'}{dt} = \sum_\alpha \left\{ \frac{(p^\alpha)^2}{m^\alpha} - 3Nk_B T \right\} \quad (2-55)$$

となる。ここで、原子間ポテンシャル、熱浴の仮想的質量および運動量をそれぞれ $\phi(r)$ 、 M_s および p_s' としている。また、原子系と熱浴を合わせた拡張系での保存量 H' は

$$H' = \sum_\alpha \frac{(p^\alpha)^2}{2m^\alpha s^2} + \sum_\alpha \phi(r^\alpha) + \frac{(p_s')^2}{2M_s} + 3NkT \log s, \quad (2-56)$$

のように評価できる。ただし、この保存量は系のハミルトニアンとは異なる。温度は、時間的には変動するが、時間平均をとることによってほぼ設定温度で一定に保たれる。ただし、系に極端な温度分布が存在する場合にはそのような温度の不均一性が取り除かれにくいという欠点を持ち、熱伝導などの非平衡な現象を表現する場合には適さない。

2.5.4 Langevin 方程式の利用

一般化 Langevin 方程式 (the generalized Langevin equation) を温度制御に用いる方法も提案されている。Langevin 方程式は原子のランダムウォークを表現するために発展された方程式で下記の形式をとる。

$$\dot{v}(t) = -\int_0^t \zeta(t-t')v(t')dt' - \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} + F_R(t). \quad (2-57)$$

ここで、 $\zeta(t)$ および $F_R(t)$ はそれぞれ記憶摩擦カーネル (memory friction kernel) およびランダム力である。ランダム力は、熱浴内の粒子の熱運動から生じ、平均に関して

$$\langle F_R(t) \rangle = 0, \quad (2-58)$$

の拘束があり、記憶摩擦カーネルとは次の関係を有している。

$$\langle F_R(t')F_R(t) \rangle = \zeta(t-t') \langle v^2 \rangle. \quad (2-59)$$

Fang ら⁽³³⁾の方法に従うとき、微小時間ステップに関しては次式のように簡単化できる。

$$\dot{v} = -\frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} + \xi_0 \left(\frac{T_s}{T} - 1 \right) v. \quad (2-60)$$

上式は $\xi_0(T_s/T - 1)$ を摩擦定数とする摩擦力を導入した形式による温度制御に他ならない。ここで、安定条件から時間ステップを $1/2\xi_0$ にとる必要がある、 ξ_0 はデバイモデルを用いたときデバイ周波数 (Debye frequency) ω_D との間に、

$$\xi_0 = \frac{1}{6} \pi \omega_D, \quad (2-61)$$

の関係がある。

2.6 原子レベルから見た圧力と圧力制御法

2.6.1 原子レベルから見た圧力⁽¹⁾

平衡状態にある系ではクラウジウスが導入したビリアル定理が成立するので、

$$-\frac{1}{2} \langle \sum_{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha} \cdot \mathbf{r}^{\alpha} \rangle = \langle \sum_{\alpha} \frac{(p^{\alpha})^2}{2m^{\alpha}} \rangle = \langle K \rangle = \frac{3}{2} Nk_{\text{B}}T, \quad (2-62)$$

が得られる。ここで、左辺はビリアルと呼ばれる量で、 \mathbf{G}^{α} は各原子 α にかかる力である。また、右辺には式(2-47)を用いている。原子に作用する力 \mathbf{G}^{α} は外部からの力 \mathbf{W}^{α} と系の原子間に働く力 \mathbf{F}^{α} とに分けられる。このうち \mathbf{W}^{α} に関するビリアルと \mathbf{F}^{α} に関するビリアルをそれぞれ外部ビリアルおよび内部ビリアルという。

いま、原子系が容器の中に閉じこめられて圧力 P を受けている状態を考える。このとき外部ビリアルは、系にかかる圧力 P によってもたらされるもので、容器の表面積を S 、容器の表面の外向き法線ベクトルを \mathbf{n} とすると、

$$-\langle \sum_{\alpha} \mathbf{W}^{\alpha} \cdot \mathbf{r}^{\alpha} \rangle = \int_S P \mathbf{n} \cdot \mathbf{R} dS = \int_V P \operatorname{div} \mathbf{R} dV = 3PV, \quad (2-63)$$

の関係が成り立つ。ここで、 \mathbf{R} は容器における各点の位置ベクトルである。これを式(2-62)に用いると、系にかかる圧力 P を表す式

$$P = \frac{3Nk_{\text{B}}T + \langle \sum_{\alpha} \mathbf{F}^{\alpha} \cdot \mathbf{r}^{\alpha} \rangle}{3V}, \quad (2-64)$$

が得られる。圧力の制御は系の体積の制御を通して行われる。系の体積に変化がない場合、平衡状態では一般に圧力の変化はない。

2.6.2 分子動力学法における圧力制御法⁽¹⁾

Andersen は原子系に仮想的なピストンがついているものと考え、これを介して系の体積を等方的に収縮させて圧力を制御した。Parrinello と Rahman はこの方法における原子系に付加されたピストンの自由度の数を増やし、系を平行 6 面体として各方向に対して独立に伸縮できるように改良した。この Parrinello-Rahman 法と一般に呼ばれている圧力制御法について述べる。

系を表す平行 6 面体の 3 辺を表すベクトルを \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} とし、次のような行列 \mathbf{h} を考える。

$$\mathbf{h} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}). \quad (2-65)$$

これを用いて

$$\mathbf{r}^\alpha = \mathbf{h} \mathbf{r}^{\alpha'}. \quad (2-66)$$

のように正規化することによって拡張された系を考える。原子系とピストンをあわせた拡張系のハミルトニアン H は、

$$H = \sum_{\alpha} \frac{(p^{\alpha})^2}{2m^{\alpha}} + \sum_{\alpha} \phi(r^{\alpha'}) + \frac{M_v}{2} \text{tr} \left(\frac{d\mathbf{h}'}{dt} \frac{d\mathbf{h}}{dt} \right) + P_c V \quad (2-67)$$

と表せる。ここで、 M_v はピストンの仮想的な質量で、 \mathbf{h}' は \mathbf{h} の転置行列である。また、 $\phi(r^{\alpha'})$, P_c および V は、それぞれ原子間ポテンシャル、制御圧力および系（平行 6 面体）の体積である。これを用いて、ハミルトンの正準方程式から拡張系の運動方程式が導出できる。

温度を制御する場合と同様に、圧力は時間的には変動するが、時間平均をとると設定圧力にほぼ一定に保たれる。

温度の場合と同じように、単純に体積についてスケーリングを繰り返して行うことで制御する方法も可能である。この場合、圧力が設定圧力よ

りも大きい場合には体積を大きくし、小さい場合には体積を小さくする。圧力には一定の振動があるため、平衡な系では圧力の時間平均値を代表値と考えればほぼ十分といえる。

また、系が自由表面を持つ場合にはその垂直方向においては圧力（応力）フリーな状態になる。

2.7 構造的および機械的特性の評価

2.7.1 解析結果の評価

本研究の MD 解析においてはスパッタリング法によって作成された薄膜の形成条件およびそれに伴う形成薄膜の構造（主に気孔率）と機械的特性の関係を求めることが目的である。得られた薄膜の結晶構造の評価には動径分布関数を用い、薄膜内の気孔率の評価には充填率を用いる。機械的特性としては硬度および引張強度を対象とするが、その際に応力の評価が必要となる。また、用いた原子間ポテンシャルの特徴を把握するために弾性率の評価も行う。

2.7.2 動径分布関数⁽¹⁷⁾

結晶中の原子はその平衡位置を中心に熱振動を行い、平衡位置は結晶構造に応じて規則的な格子配置をとる。したがって原子の存在確率は格子点上で最大になり、格子点から離れるにつれて急速に減少する。基本的な原子構造については動径分布関数を調べることによって同定できる。

動径分布関数はある粒子が位置 r に存在するとき位置 r' の体積要素 $dr' = (dx', dy', dz')$ 内に存在する平均粒子数を $\rho g(r, r') dr'$ に等しいとおくことによって定義される。なお ρ は単位体積当たりの原子数である。さて、 dr' 内の平均粒子数 $\rho dr'$ は体積要素の大きさ dr' が同じならば、任意の r' に対して変化しない。ところが位置 r に他の粒子が存在すると、その影響が r' に存在する粒子に現れる。このような影響がどのように現れるかを表すのが $g(r, r')$ である。

分子動力学法における動径分布関数は次のように求める。 $n_{\alpha}(r, t)$ を時

刻 t に粒子 α を中心にした半径 $r - \Delta r/2$ と $r + \Delta r/2$ の 2 つの球面で挟まれた球殻中の粒子数とする。 $n_\alpha(r, t)$ について、ある時刻 t_0 から Δt ごとの N_s 個の時刻を用いて長時間平均をとるとき、

$$\langle n(r) \rangle = \frac{1}{N_s N} \sum_{l=0}^{N_s-1} \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha(r, t_0 + l\Delta\tau), \quad (2-68)$$

を得る。ここで、 N は系内に存在する原子数である。これから、

$$\langle n(r) \rangle = \rho g(r) 4\pi r^2 \Delta r, \quad (2-69)$$

を用いると動径分布関数 $g(r)$ が得られる。

2.7.3 被膜部分の同定

被覆材としての系は、主に基板、被膜および界面の 3 つの部分によって構成される。界面はマクロな見方をする場合には面として表現されるが、MD 法のように原子レベルで考える場合には界面は面ではなく、ある空間領域に付随することになる。表面もまた界面の 1 種である。界面は面欠陥であるため機械的特性に影響を及ぼすと考えられる。

本研究においては原子の分布と平均原子あたりのエネルギー分布の変化からこの 3 つの部分を決する。基板と被膜の中間領域においてエネルギー分布の変化が大きい部分を界面部分として同定し、原子数分布によって若干の修正を行う。表面の場合、それは真空と被膜の界面であるため、薄膜の高さの分布からほぼ判定できる。

2.7.4 表面の同定と表面気孔率

薄膜の高さとして薄膜の最大高さを採用することは 1 つの方法である。このように定義された高さは薄膜の見かけの表面高さともみなせる。しかし、薄膜の表面には一般に島部と気孔部が存在するため、薄膜の一般的な意味での表面高さは最大高さとは異なる。そこで、本解析において表

面高さは統計的な観点から単位セルにおける薄膜の平均高さとして計算する。

単位セルにおける薄膜の平均高さの計算にあたっては、単位セルの水平面をさらに 50×50 に分割した格子の格子点について考えることから始める。各格子点において微視的意味での表面高さを決定する。この高さは各点の表面上方で背景電子密度の計算を行い、その値が Al(111)表面での値と一致する点として決定する。各格子点において得られた高さの平均値を表面高さとする。

一度表面高さが決定されると表面気孔率を計算することが可能になる。表面気孔率は表面の単位面積あたりに存在する表面気孔の体積として評価する。上述の平均高さの計算に用いた 50×50 格子点を対応する部分の代表点とみなし、その中で平均高さよりも低い部分を気孔とする。その平均高さ以下の領域の体積を気孔の体積として計算し、単位セル内の平均値を表面気孔率として与える。

2.7.5 充填率の評価

薄膜構造の充填率は薄膜の機械的特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。特に薄膜の硬度は構造が密なほど高いと考えられる。また、気孔を含む薄膜においてはそこを基点とした破壊が生じ、引張強度にも影響を与えると考えられる。

本研究では、充填率を以下の方法により評価する。まず、原子を仮想的な剛体球と考える。剛体ポテンシャルの場合を除いてその原子半径は一般には特定できないため、原子半径の特定を行う必要がある。単純に最近接の距離の半分を半径として特定してもよいが、本解析においては電子密度を用いて決定する。本研究において適用する MEAM ポテンシャルに用いる密度依存型のカットオフ距離を利用して原子半径の導出を行う。その際に導出するカットオフ距離は第1近接と第2近接距離の間の値をとっているが、その値を第1近接距離に換算する形で原子半径を導出する。そのため平均的な第1近接距離としての評価が可能である。

導出された原子半径に対して原子の体積が計算されるが、薄膜の体積

の評価法には前述した平均高さをを用いる。

充填率は原子密度とほぼ等価な意味を持つが、体積の異なる同じ構造に対しても同じ値をとるという点において異なる。また、構造の緩和を伴う場合などは同じ密度においても評価される充填率は異なるため構造の差異に対して密度よりも多くの情報を含む。このような意味で充填率は構造的な密度であり、マクロな意味での気孔率は充填率によって評価できると考えられる。

2.7.6 原子レベルにおける応力と弾性係数の評価⁽¹⁾

一般に応力や弾性係数には運動エネルギーからの寄与が含まれるが、簡単のために絶対零度を仮定してそれらを考える。熱力学的に平衡な系において可逆断熱過程を仮定すると内部エネルギーとひずみエネルギーは同一視できる。まず、ひずみテンソル ϵ_{ij} で表されたひずみエネルギー関数 $E(\epsilon_{ij})$ について考える。 $E(\epsilon_{ij})$ を無ひずみ状態近傍の微小なひずみ ϵ_{ij} について Taylor 展開すると次式を得る。

$$E(\epsilon_{ij}) = E(0) + \left. \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \right|_0 \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right|_0 \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{mn}} \right|_0 \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \epsilon_{mn} + \dots \quad (2-70)$$

ただし、 $|_0$ は無ひずみ状態を表している。

一方、原子間ポテンシャルによる単位体積あたりのエネルギー \bar{E} は、系の全エネルギーを E_{tot} 、系の体積を V とすると、次のように表される。

$$\bar{E} = \frac{E_{\text{tot}}}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} E^{\alpha} \quad (2-71)$$

ここで、 E^{α} は原子 α のポテンシャルエネルギーである。原子 α について平衡点の位置 r_0^{α} から微小変位 u^{α} を生じたときの位置を r^{α} とすると、

$$r^{\alpha} = r_0^{\alpha} + u^{\alpha}, \quad (2-72)$$

となる。

\bar{E} を各原子について平衡点 \mathbf{r}_0^α のまわりの微小変位 \mathbf{u}^α に対して, Taylor 展開すると次式のようなになる。

$$\bar{E} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \left\{ E_0^\alpha + \left. \frac{\partial E^\alpha}{\partial r_i^{\alpha\beta}} \right|_0 u_i^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\gamma(\neq\alpha)} \left. \frac{\partial^2 E^\alpha}{\partial r_i^{\alpha\beta} \partial r_j^{\alpha\gamma}} \right|_0 u_i^{\alpha\beta} u_j^{\alpha\gamma} \dots \right\}. \quad (2-73)$$

上式で E_0^α は平衡点における原子 α のポテンシャルエネルギーである。ここで, 原子 α および β の位置ベクトルを \mathbf{r}^α と \mathbf{r}^β すると $\mathbf{r}^{\alpha\beta} = \mathbf{r}^\alpha - \mathbf{r}^\beta$ であり, $r^{\alpha\beta}$ および $r_i^{\alpha\beta}$ は $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$ の大きさおよびその i 方向成分の大きさで, $u^{\alpha\beta}$ および $u_i^{\alpha\beta}$ はそれぞれベクトル $\mathbf{u}^{\alpha\beta} = \mathbf{u}^\alpha - \mathbf{u}^\beta$ の大きさおよびその i 方向成分の大きさである。

対象とする系が均質で一様に変形し, また比較する連続体モデルが線形弾性体であると仮定する。さらに, 各原子に関する変位-ひずみ関係および応力-ひずみ関係も連続体モデルと同様に記述されると仮定し, そのときの弾性定数テンソルを C_{ijkl} とすると,

$$u_i^{\alpha\beta} = \varepsilon_{ij} r_j^{\alpha\beta}, \quad (2-74)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (2-75)$$

のようなになる。ここで, 式(2-70)の 1 次および 2 次の微分係数それぞれは

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} = \sigma_{ij}, \quad (2-76)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = C_{ijkl}, \quad (2-77)$$

の関係を持つことになるので, 式(2-76)を(2-77)に代入して式(2-73)の 1

次および2次の微係数と比較すると、系全体の平均応力と平均弾性係数テンソルがそれぞれ次のように求められる。

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \frac{\partial E^{\alpha}}{\partial r_i^{\alpha\beta}} r_j^{\alpha\beta}, \quad (2-78)$$

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\gamma(\neq\alpha)} \sum_{\delta(\neq\alpha)} \frac{\partial^2 E^{\alpha}}{\partial r_i^{\alpha\beta} \partial r_k^{\alpha\gamma}} r_j^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\gamma} \right\}. \quad (2-79)$$

また、静水応力 σ_{kk} と体積ひずみ ϵ_{kk} には体積弾性率を B とするとき、

$$\sigma_{kk} = 3B\epsilon_{kk}, \quad (2-80)$$

の関係がある。ここで、fcc 金属や hcp 金属のような直交異方性の材料における B は以下のように表すことができる。すなわち、平均弾性定数テンソル C_{ijkl} の ij および kl に関して 11, 22, 33, 23, 31 および 12 のそれぞれに 1, 2, 3, 4, 5 および 6 を割り当てる Voigt 表記を用いると、平均体積弾性率 $B^{(34)}$ は

$$B = \frac{1}{9} \{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{23} + C_{31} + C_{12})\}, \quad (2-81)$$

のように書くことができる。また、平均せん断弾性定数 $G^{(34)}$ は

$$G = \frac{1}{5} \left[(C_{44} + C_{55} + C_{66}) + \frac{1}{3} \{ (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) \} \right] \quad (2-82)$$

と表せる。

応力および弾性率の評価に用いる体積 V は系の体積を表すが、1原子の体積を用いることによって各原子に対する応力および弾性率を同様に定義することができる。

2.8 モデル化

2.8.1 薄膜形成過程のモデル化

薄膜形成過程は、以下のようにしてモデル化する。Fig.2-8 に示すように系を、固定する部分（固定部）、温度を制御する部分（温度制御部）および拘束を行わない部分（自由運動部）の3つから構成する。固定部の原子についてはシミュレーション中の運動を拘束する。これらの原子は、系を固定して流れの発生を防ぐとともに、その下部に存在する部分を代表する機能も有している。自由運動部と固定部の間には系の温度を制御するための温度制御部を導入する。温度制御部は、原子を速度スケールリング法もしくはランジュバン型の摩擦力を負荷する方法で制御することによって、設定された温度に保たれる。

水平方向である x_1 および x_2 方向には周期境界条件を課す。周期境界条件を課さない場合には境界端部による効果が生じるため、広い表面を表現するにあたって周期境界条件が導入される。ただし、前述したとおりこの場合においても単位セルの大きさ以上のオーダで生じる現象は表現できない。

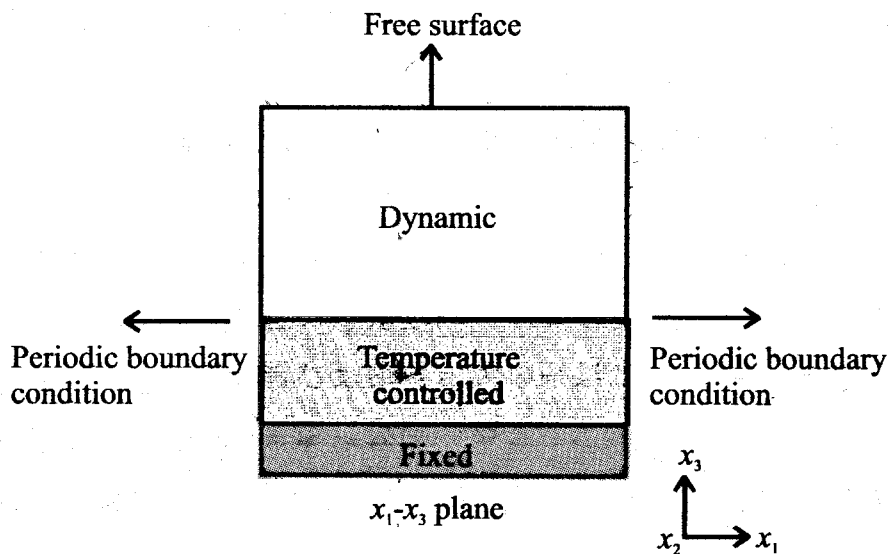


Fig.2-8. General model for film-substrate system.

スパッタリング法による薄膜堆積において、一般に入射エネルギーおよび入射角は陰極降下電圧および雰囲気ガス圧に依存する⁽³⁵⁾。陰極降下電圧が高い場合、ターゲットに入射する雰囲気ガスイオンの持つエネルギーは高くなる。スパッタ原子は入射イオンによって引き起こされるカスケード現象を主な要因として放出されるため、スパッタ粒子の初期的な数および速度分布は陰極降下電圧の大きさに依存する。一方、雰囲気ガス圧が高い場合には、ターゲットに入射するイオンの数が増加し、放電空間を飛行するスパッタ原子の雰囲気ガスイオンもしくは原子との衝突頻度も増加する。衝突頻度の増加はスパッタ原子が基板上に入射する際のエネルギーを減少させ、そのときの角度分布は基板と垂直方向に偏った分布から Maxwell-Boltzmann 分布に近づく。原子の入射エネルギーおよび角度分布は、堆積後における原子の易動度および射影効果に影響を与える。

本研究においては原子の入射は基板もしくは既堆積膜の十分上方（カットオフ距離以上の位置）から行い、全原子の入射エネルギーは1解析条件ごとに共通に設定した固定値とする。入射角は、垂直方向 (x_3 方向) に対して角度 $0 \sim 1/3\pi$ の範囲で一様分布として与える。それによって、陰極降下電圧および雰囲気ガス圧はスパッタ原子の入射エネルギーとして反映され、それらの入射角度分布への影響は無視される。入射角度分布を与えることにより堆積膜は射影効果を伴う形で成長する。

原子の入射によって導入されるエネルギーは温度制御部を介して消散される。消散に要する時間は本来十分長く考えるべきであり、また水平方向、すなわち x_1 および x_2 方向へのエネルギーの流れが存在するため、導入されたエネルギーは基板および既堆積膜の上部に蓄積される。このような蓄積を避けるためには系の大きさおよび緩和時間を十分大きくとることが必要である。入射エネルギーが低い場合は蓄積エネルギーが小さいため結果への影響は小さいが、逆に入射エネルギーが高い場合にはこの影響は無視できない。

周期境界条件を用いる場合、実際の孤立した系と比較して入射エネルギー密度はかなり大きくなっており、そのこともまたエネルギーの消散

を遅らせる一因となっている。また、入射原子の持っていたエネルギーは基板との衝突により、短時間の間にそのほとんどを多くの基板原子へ分散する形で平均化される。したがって、入射エネルギーの影響が重要なのは衝突後の短時間の現象であり、その後、入射エネルギーを短時間で強制的に下げることはモデル的に妥当であると考えられる。また、これによって周期境界条件による影響も取り除くことができ、計算時間の短縮が可能となる。強制的に温度を下げる方法として系全体に温度制御を課す方法を採用するが、この場合速度スケーリングのように速度に不連続が生じる方法は好ましくないため摩擦力型の方法を用いる。

2.8.2 硬度試験のモデル化

硬度の評価は、実際の硬度試験と同様にインデンテーションを行うことによって行う。インデンテーションは Kallman らの方法^{(36), (37)}に基づいて行う。この方法ではインデントをソフトコア型のポテンシャルで表す。硬度の比較を行う場合、インデントとして剛体を用いる解析を行っても妥当性は保たれるが、インデントに加わる力を評価する必要がある。そこでインデントを固定原子の集合体で表現する。インデント内の原子はインデントの圧入速度で移動し、インデント自身は剛体のように内部における形状緩和はないものとする。また、インデント内の原子と対象となる系に存在する原子との間に作用する力をソフトコア型の原子間ポテンシャルを用いて計算する方法を採る。ソフトコアポテンシャルとしては以下の L-J 型の斥力ポテンシャル $\phi_{\text{ind}}(r)$ を用いる。

$$\phi_{\text{ind}}(r) = E_{\text{ind}} \left\{ 1 + \left(\frac{r}{r_{\text{ind}}^{\text{eq}}} \right)^{-12} - 2 \left(\frac{r}{r_{\text{ind}}^{\text{eq}}} \right)^{-6} \right\} \quad (2-83)$$

ここで、 E_{ind} および $r_{\text{ind}}^{\text{eq}}$ はそれぞれポテンシャルの性質を表す特性エネルギーおよび特性長さである。本来、相対的比較を目的とする場合には、上記のパラメータは任意に定められる。一方、本研究では今回インデン

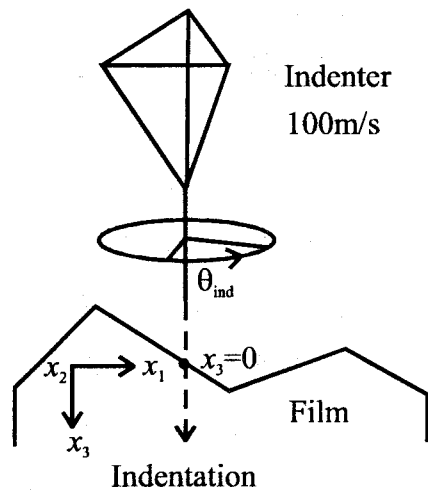


Fig.2-9. Schematic illustration of indentation test.

テーションを Al 薄膜に対して行うため、これらのパラメータを Al の結晶に対する凝集エネルギーおよび平衡原子間距離と等しくとる⁽¹¹⁾。インデンタの形状は正四面体形状とし、さらにインデンタ内の固定原子を fcc 結晶構造に配置する。

インデンテーションのモデルを Fig.2-9 に示す。単位セルの基板表面においてランダムに選定した位置で中心軸回りにランダムな角度 θ_{ind} を与えて表面より十分上方から行う。インデンタの圧入速度は 100m/s とし、各ステップでインデンタに負荷される力とそのときまでにインデンタが行った仕事量を計算する。インデンタが系に対して初めて仕事を開始した座標を原点として、そこから 0.5nm の深さまで圧入を行う。一般にマクロもしくはミクロなインデンテーションにおいて圧痕深さの約 10 倍程度以下の領域が硬度に影響を及ぼすことが知られている⁽³⁸⁾。そのため、被覆材もしくは被膜の硬度を評価する際にはそのような注意が必要となる。原子レベルのインデンテーションでは圧痕下の影響領域の大きさもマクロもしくはミクロの場合とは多少異なると考えられる。今回は被膜の硬度を調べることを目的としているため、被膜厚さの 1/10 程度に圧入深さを調整する必要がある。しかし、実際のシミュレーションでは系の大きさによる制約と硬度測定に際して十分な深さを得ることが必要であることから、基板の影響を若干受ける可能性はあるものの膜

厚に対しておよそ 1/4 程度の深さである 0.5nm を圧入深さとした。インデンテーションは最終的に 0.5nm までの仕事量から系に対して負荷した平均の力を計算し、それを代表値としてインデント表面の単位面積あたりの力として硬度を求めた。

一般にインデンテーション過程は熱の発生を伴うが、本研究においては固定原子を除く系内の全原子に摩擦力型の温度制御を課すことにより部分的および瞬間的な熱発生のみを許容する方法を用いる。

2.8.3. 引張試験のモデル化

被覆材の引張強度を導出するために引張試験の MD 解析を行う。本解析で行う引張試験のモデル図を Fig.2-10 (a)および(b)に示す。被覆材の曲げ強度試験を想定した基板表面方向に水平 (x_1 方向) 方向の引張および基板-薄膜間の付着力試験を想定した垂直 (x_3 方向) 方向の引張の 2 通りの引張強度を解析する。100 ステップごとに 0.003 の一様なひずみを系に加えて緩和する。引張方向の垂直方向には、応力が 0 となるように体積スケーリングによって制御する。ただし、自由表面を持つ垂直 (x_3 方向) では応力 0 が自然に達成されるので圧力の制御は行わない。

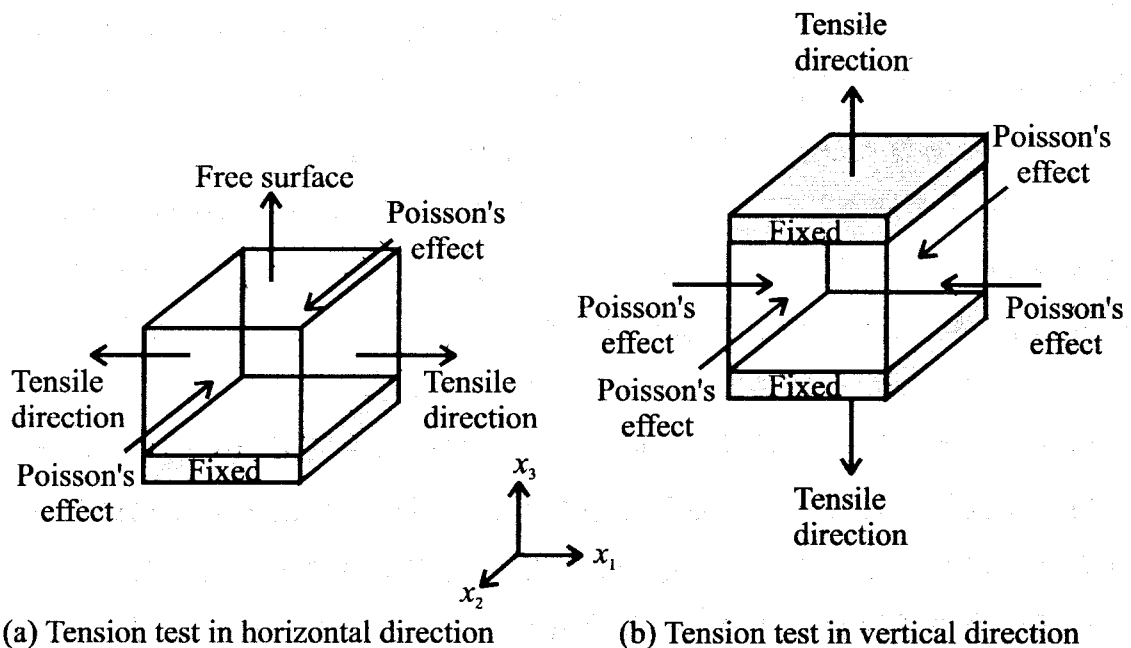


Fig.2-10. Models for tension tests.

垂直 (x_3 方向) の引張においては, 上部に新たに固定部を設ける必要がある。固定部分は下部の固定部分とほぼ同等の大きさとする。

引張強度は, 系全体の引張方向の応力変化に対する最大値として求める。この場合, 界面の存在が大きく影響するため, 被覆材として強度を考える必要がある。基板の存在は, 同じ大きさの基板を用いる限り, その効果はほぼ同等と考えられるため, 比較を目的とする際には大きな影響はないといえる。

引張過程においてもまた熱発生を伴うが, 本研究においては固定原子を除く系内の全原子に摩擦力型の温度制御を課すことにより部分的および瞬間的な熱発生のみを許容する。

2.9 結言

本章においては, MD 法および本研究で用いる解析手順を説明した。

まず, 一般的な解析手順の説明を行った。本研究においては数値積分法として単純なかえる飛び法を採用する。MD 法において対象とする系を規定する原子間ポテンシャル関数としては, Morse ポテンシャル, EAM ポテンシャル, MEAM ポテンシャルおよび EMT ポテンシャルを用いる。モースポテンシャルは2体間の相互作用のみを考慮する原子間ポテンシャルであり, その他のものは密度汎関数論に理論的根拠を置く多体の存在を考慮した原子間ポテンシャルである。本研究で対象とする MD 法における時間および空間的スケールは ps および nm となる。

また, 解析手法として系の温度および圧力を制御する方法を導入する。温度制御法としては速度スケーリング法, 能勢-フーパー法および Langevin 方程式を利用した摩擦力法を用いる。圧力制御にはパリネローラン法および体積スケーリング法を用いる。

最後に, 次章以下の解析の準備として, 解析結果の構造的特性の評価に用いる動径分布関数, 表面気孔率および充填率の導出および機械的特性の評価において必要となる応力の導出に関する手順を説明した。スパッタ薄膜堆積過程および代表的な機械的特性として考えられる硬度および引張強度を解析するためのモデル化を提示した。

参考文献

- (1) 第2回初心者のための分子動力学講習会, 日本材料学会, 1996.
- (2) 鶴井明, 工業力学, 培風館, 1986.
- (3) R. G. パール, W. ヤング, 原子・分子の密度汎関数法, シュプリンガー・フェアラーク東京, 1996.
- (4) 小口多美夫, バンド理論, 内田老鶴圃, 1999.
- (5) K. W. Jacobsen, J. K. Norskov and M. J. Puska, Interatomic Interactions in the Effective-Medium Theory, *Phys. Rev. B*, Vol.35, No.14, 1987, p.7423.
- (6) K. Chetty, K. Stokbro, K. W. Jacobsen and J. K. Norskov, Ab initio Potential for Solids, *Phys. Rev. B*, Vol.46, No.7, 1992, p.3798.
- (7) K. Stokbro, N. Chetty, K. W. Jacobsen and J. K. Norskov, Effective-Medium Tight-Binding Model for Silicon, *Phys. Rev. B*, Vol.50, No.15, 1994, p.10727.
- (8) M. S. Daw, M. I. Baskes, Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surface, and Other Defects in Metals, *Phys. Rev. B*, Vol.29, No.12, 1984, p.6443.
- (9) S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, Embedded-Atom-Method Functions for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and Their Alloys, *Phys. Rev. B*, Vol.33, No.12, 1984, p.7983.
- (10) M. I. Baskes, J.S. Nelson and A.F. Wright, Semiempirical Modified Embedded-Atom Potentials for Silicon and Germanium, *Phys. Rev. B*, Vol.40, No.9, 1989, p.6085.
- (11) M. I. Baskes, Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities, *Phys. Rev. B*, Vol.46, No.5, 1992, p.2727.
- (12) J. Tersoff, New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems, *Phys. Rev. B*, Vol.37, No.12, 1987, p.6991.
- (13) S. J. Cook and P. Clancy, Comparison of Semi-Empirical Potential Functions for Silicon and Germanium, *Phys. Rev. B*, Vol.47, No.13,

- 1993, p.6991.
- (14) J. A. Thornton, The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.4, No.6, 1986, p.3059.
- (15) D. Henderson, M. H. Brodsky, P. Chaudhari, Simulation of Structural Anisotropy and Void Formation in Amorphous Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.25, No.11, 1974, p.641.
- (16) S. Kim, D. J. Henderson, P. Chadaudhari, Computer Simulation of Amorphous Thin Films of Hard Spheres, *Thin Solid Films*, Vol.47, 1977, p.155.
- (17) 上田顕, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, 1990.
- (18) R. A. Johnson, Relationship between Two-Body Interatomic Potentials in a Lattice Model and Elastic Constants, *Phys. Rev. B*, Vol.6, No.6, 1972, p.2094.
- (19) L. A. Girifalco and V. G. Weizer, Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals, *Phys. Rev.*, Vol.114, No.3, 1959, p.687.
- (20) J. Mei, J. W. Davenport, G. W. Fernando, Analytic Embedded-Atom Potentials for Fcc Metals: Application to Liquid and Solid Copper, *Phys. Rev. B*, Vol.43, No.6, 1991, p.4653.
- (21) J. Mei and J. W. Davenport, Free-Energy Calculations and the Melting Point of Al, *Phys. Rev. B*, Vol.46, No.1, 1992, p.21.
- (22) J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea and J. Ferrante, Universal Features of the Equation of State of Metals, *Phys. Rev. B*, Vol.29, No.6, 1984, p.2963.
- (23) H. Hakkinen and M Manninen, The Effective-Medium Theory beyond the Nearest-Neighbour Interaction, *J. Phys. : Condens. Matter.*, Vol.1, 1989, p.9765.
- (24) M. I. Baskes, J. I. Angelo and C. L. Bisson, Atomistic Calculations of Composite Interfaces, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, Vol.2, 1994, p.505.
- (25) X. G. Gong and V. Kumar, Enhanced Stability of Magic Cluster: A Case Study of Icosahedral $Al_{12}X$, $X=B, Al, Ga, C, Si, Ge, Ti, As$, *Phys. Rev.*

- Let., Vol.70, No.14, 1993, p.2078.
- (26) X. G. Gong, Structure and Stability of Cluster-Assembled Solid $Al_{12}C(Si)$: A First-Principles Study, *Phys. Rev. B*, Vol.56, No.3, 1997, p.1091.
- (27) M. I. Baskes, Determination of Modified Embedded Atom Method Parameters for Nickel, *Mater. Chem. Phys.*, Vol.50, 1997, p.152.
- (28) M. T. Yin and M. L. Cohen, Theory of Static Structural Properties, Crystal Stability, and Phase Transformations: Application to Si and Ge, *Phys. Rev. B*, Vol.26, No.10, 1982, p.5668.
- (29) J. C. Boettger and S. B. Trickey, High-Precision Calculation of the Equation of State and Crystallographic Phase Stability for Aluminum, *Phys. Rev. B*, Vol.53, No.6, 1996, p.3007.
- (30) G. Brooks and P. J. Kelly, The Energetics of Adatoms on the Si(100) Surface, *Surf. Sci.*, Vol.269/270, 1992, p.860.
- (31) G. S. Khoo and C. K. Ong, The Interactions of Metallic and Semiconducting Adsorbates with Si(100), *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol.6, 1994, p.8141.
- (32) A. Zangwill, 表面の物理学, 日刊工業新聞社, 1991.
- (33) C. C. Fang, V. Prasad and F. Jones, Molecular Dynamics Modeling of Microstructure and Stresses Sputter-Deposited Thin Films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.11, No.5, 1993, p.2778.
- (34) D. J. Oh and R. A. Johnson, Simple Embedded Atom Method Model for Fcc and Hcp Metals, *J. Mater. Res.*, Vol.3, No.3, 1998, p.471.
- (35) J. A. Thornton, J. Tabock and D. W. Hoffman, Internal Stress in Metallic Films Deposited by Cylindrical Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, Vol.64, 1979, p.111.
- (36) W. G. Hoover, A. J De Groot, C. G. Hoover, I. F. Stowers, T. Kawai, B. L. Holian, T. Boku, S. Ihara, J. Belak, Large-Scale Elastic-Plastic Indentation Simulations via Nonequilibrium Molecular Dynamics, *Phys. Rev. A*, Vol.42, No.10, 1990, p.5844.

-
- (37) J. S. Kallman, W. G. Hoover, C. G. Hoover, A. J. De Groot, S. M. Lee and F. Wooten, Molecular Dynamics of Silicon Indentation, *Phys. Rev. B*, Vol.47, No.13, 1993, p.7705.
- (38) P. J. Burnett and D. S. Rickerby, Assessment of Cating Hardness, *Surface Engineering*, Vol.3, No.1, 1987, p.69.

第3章 Al 基板上にスパッタされた Al 薄膜の構造的および機械的特性

3.1 緒言⁽¹⁾

一般に堆積原子が基板付着後に十分な易動度を持つ場合、基板上的の同種薄膜形成の際にはそれらは基板上的の安定位置に移動する。すなわち、薄膜は基板表面の結晶構造をそのまま保つ形で成長すると考えられる。逆に易動度が小さい場合には準安定もしくはエネルギー的に不安定な位置においてもそのまま止まることになり、薄膜内部もしくは表面に欠陥が導入されることになる。

付着原子の易動度は入射エネルギーと基板温度によって変化すると考えられる。入射エネルギーは、入射原子の基板への衝突によってその大部分を基板へ移動させるため、衝突部近傍の原子の易動度を部分的かつ瞬間的に増加させる。一方、基板温度はスパッタ過程中の系全体の変形能を高めると考えられる。したがって、基板温度と入射エネルギーの違いによって形成される薄膜の構造的特性は変化することが予想される。

同種材料を用いたスパッタ薄膜は薄膜形成過程の最も基本となる現象のみを与えるため、そのような系について解析することにより、上述のような薄膜の構造的特性の変化に対する基本的知見を得ることができる。なお、工業的な実用面を考えた場合、この種の薄膜の持つ意味自体は少ないが、MD 解析においては原子レベルの領域における原子レベルの現象を明らかにするという点において価値があり、また結晶性の薄膜の成長過程を模擬しているとも考えることもできる。

本章においては、現在広く用いられている3つのポテンシャル関数、Morse ポテンシャル、EAM ポテンシャルおよび EMT ポテンシャルを用いて、Al 基板上にスパッタされた Al 薄膜の構造的特性およびその機械的特性との関係を MD 解析により明らかにする。

3.2 Al 融点特性の評価

ポテンシャル関数から求まる融点は、たとえ同じ材料を表現するために開発されたものであっても、その関数を導出する際に用いた近似の程

度によって、適用する関数に依存して個々の異なる値⁽²⁾が与えられる。融点は物質の熱もしくはエネルギー的特性を表す1つの指標であり、それらの変化が陽に関連する現象を解析する際には大きな意味を持つ。すなわち、このような現象に対しては、熱やエネルギーの値は絶対値というよりも融点に対する相対値としての方が意味をもつといえるからである。

融解現象は空孔や転位、表面といった欠陥の存在に大きく影響されるが、現実的には完全な結晶は存在しない。したがって、実験的に結晶材料に対する絶対的な融点を計測することは難しい。さらに、 H_2O は273K近傍で融解するが、例えば氷を低温の環境から高温の環境へと移動した際に氷の固まりは内部から瞬時に融解するわけではなく、少なくともマクロな量の氷はマクロなレベルの時間をかけて表面から徐々に融解もしくは昇華していく。すなわち、融解現象には時間のオーダーも関係しているといえる。

そのため、融解現象を特にMD解析を用いて表現することは難しい。現在融点の導出に主に用いられるモデルは2つある。1つは垂直な3方向に周期境界条件を適用したモデル⁽³⁾で、もう1つは自由表面を持たせたモデルである⁽⁴⁾。前者は完全結晶の内部をモデル化したものであり、融解が本質的に表面から派生すると考えるとき実験的な融解を表現できているとは考えにくい。また、表面はある温度でラフニング(roughening)現象を生じ、その後プレメルティング(premelting)へと移行する⁽⁵⁾。したがって、表面の融解を評価する場合にはその結果の意味の解釈が難しいといえる。特に原子的に微小な材料はマクロ的融点以下で融解すると考えられ、後者のモデルにおいてはモデルの大きさが融点の評価において重要であるように思われる。また、いずれのモデルを用いる場合にも時間のオーダーが適切であるかという問題は依然解決できない問題である。

以上の観点から本研究においては融点の同定は特に行わないが、熱やエネルギーの絶対値に対するポテンシャル間の相対的な指標として上述の前者のモデルを用いた方法で融点について考察する。モデルはAlに

対して fcc 結晶構造を初期配置として与え，系の温度を圧力一定のもとで変化させる．温度と圧力の制御にはそれぞれ能勢-Hoover の方法および Parrinello-Rahman 法を用いる．本研究において用いる Morse ポテンシャル，EAM ポテンシャルおよび EMT ポテンシャルに対して解析を行う．原子数は Morse と EAM に対する計算に関しては 864 個，EMT に関しては 1728 個である．

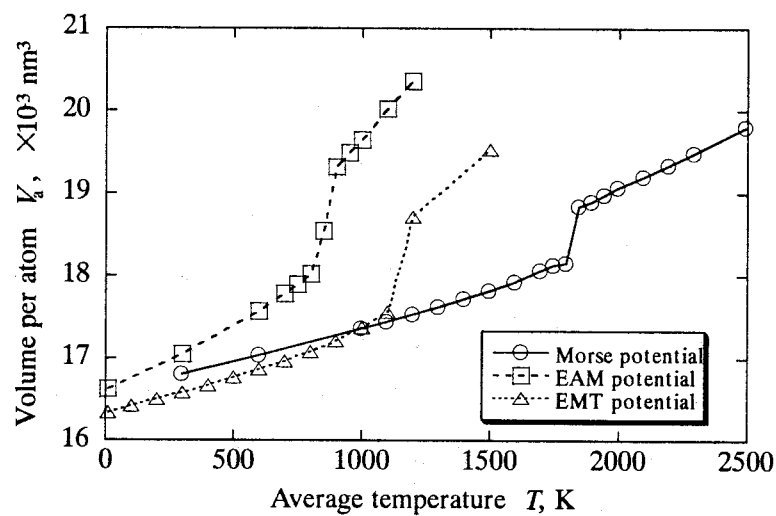


Fig.3-1. Relation of average volume of atom with temperature.

各設定温度 T で結晶状態からの 5000 ステップの緩和計算の後，原子あたりの体積 V_a に関して 3000 ステップ以上の平均を計算して代表値とした．結果を Fig.3-1 に示す．原子あたりの体積 V_a は弾性的熱膨張によって系の温度とともに徐々に上昇するが，融解による構造のアモルファス化によってある温度で不連続に急激に増加することがわかる．この温度が内部からの融点といえる．各ポテンシャルに対する融点は Morse, EAM および EMT に対してそれぞれ約 1825K, 850K および 1200K である．Al の融点の実験値は 933K⁽⁶⁾ である．融解が表面から生じると考える場合，Morse ポテンシャルでは若干高く，EAM ではやや低い値であると予想される．したがって，以後の絶対温度に対するポテンシャル関数の熱的特性に関係する結果については上述の傾向を考慮する必要がある

る。

3.3 薄膜の形成条件と構造的・機械的特性

3.3.1 解析モデル

2.8.1 節で述べた方法に従ってモデル化を行う。1 ステップは Al のデバイ周波数を参考にして 2fs とした。詳細なモデル図を Fig.3-2 に示す。基板の構造は fcc 構造とし、表面は(111)面とする。1 層に 12×14 の 168 原子を配置する。基板を以下の形状に配置する。固定層 1 層の上に、温度スケール法により制御される温度制御層 2 層を配置する。自由運動部は 6 層とした。初期配置後 5000 ステップの緩和計算を行い、薄膜形成過程に対する初期状態とした。

基板の温度 T_{si} としては 300K および 600K の 2 種類を用いる。なお、 600K で堆積した場合については 0.025K/fs で 600K から 300K に冷却した状態を最終状態とした。これらの設定温度 T_{si} は温度制御法で目標とされる温度であって、薄膜の形成過程に実際の系の温度は入射エネルギー E_i の影響により変動する。

入射原子は基板あるいは既堆積膜の十分上方から 500step 毎に入射す

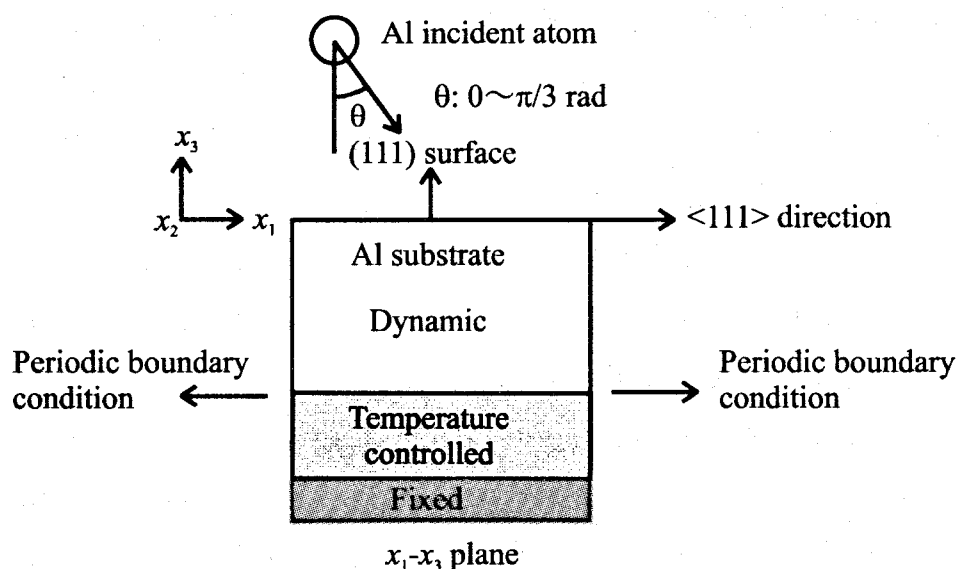


Fig.3-2. Model for depositing process of Al atom on Al substrate.

る。全部で 800 原子が堆積したときに堆積を終了する。スパッタリング法による薄膜形成において基板への入射エネルギー E_i は数 eV～数 10eV 程度である⁽⁷⁾。また、真空蒸着法による薄膜形成においては入射エネルギー E_i が 0.1eV の程度である。以上から、本シミュレーションでは原子の入射エネルギー E_i を 0.1eV, 1eV, 2eV および 5eV の 4 種類とした。入射エネルギー E_i は陰極降下電圧もしくは高周波出力の大きさが大きくなるほど大きく、また、スパッタ雰囲気ガスの圧力が低いほど大きくなる。

以下では、薄膜形成過程における基板温度 T_{si} と入射エネルギー E_i による構造的特性の相違を中心に、Morse および EAM ポテンシャルを用いて解析する。

3.3.2 堆積過程による熱の蓄積

各入射条件に対する薄膜形成過程における基板の平均温度 T_s を Fig.3-3 に示す。2.8.1 節で述べたように採用する系および緩和時間の大きさによっては拡散されずに系内に蓄積される熱が存在する。基板に蓄熱される熱は 2eV 以下の入射エネルギーに対してはそれほど大きくない。

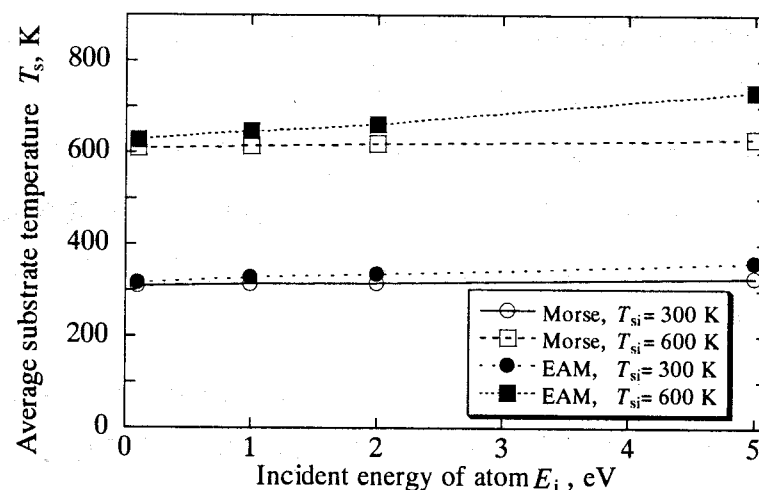


Fig.3-3. Variation of average substrate temperature during depositing process for each incident energy.

また、設定した基板温度 T_{si} が大きいほど蓄積される熱の量は大きい。EAM ポテンシャルを用いた場合の方が Morse ポテンシャルを用いる場合に比べて熱の蓄積量は大きく、特に 5eV の入射エネルギーに対しては 600K の基板温度で 100K 以上の温度上昇が見られる。これは 3.2 節において調べた各ポテンシャルに対する熱膨張特性から、EAM ポテンシャルを用いた場合に熱振動が大きく熱が拡散されにくいと考えられる。

3.3.3 形成薄膜の結晶構造

3.1 節で述べたようにスパタリング法による形成薄膜の構造あるいは形状は、入射原子の入射エネルギー E_i および堆積過程中の基板温度によって変化する。設定基板温度 $T_{si}=300\text{K}$ および 600K における各入射エネルギー E_i に対する形成薄膜の動径分布関数 $g(r)$ を各ポテンシャルについてそれぞれ Fig.3-4 および Fig.3-5 に示す。その際、Al の fcc 結晶構造に対する 0K での第 3 近接までの近接原子間距離を同時に示す。また、設定基板温度 $T_{si}=600\text{K}$ のものに関しては前述のように 300K に冷却した後の状態について計算している。

Morse ポテンシャルに関してはいずれも fcc 結晶性の薄膜を形成していることがわかる。この場合、 $E_i=0.1\text{eV}$ および 1eV の入射エネルギーで堆積した薄膜は基板温度に関係なく、より高いエネルギーで堆積した薄膜に比較してピークが鈍くなっている。

EAM ポテンシャルに関してもいずれも fcc 結晶性の薄膜を形成している。設定基板温度 T_{si} の上昇によって $E_i=0.1\text{eV}$ での形成薄膜のピークが顕著になる。その他の入射エネルギーに対する結果はほとんど違いが見られなかった。

Morse ポテンシャルと EAM ポテンシャルの動径分布 $g(r)$ を比較した場合、EAM ポテンシャルに関しては個々の近接距離でのピークが明確に認識されるのに対して、Morse ポテンシャルではピーク間のコントラストがより不明瞭になっていることがわかる。

上述の相違についてはポテンシャルの特性から説明できる。EAM ポ

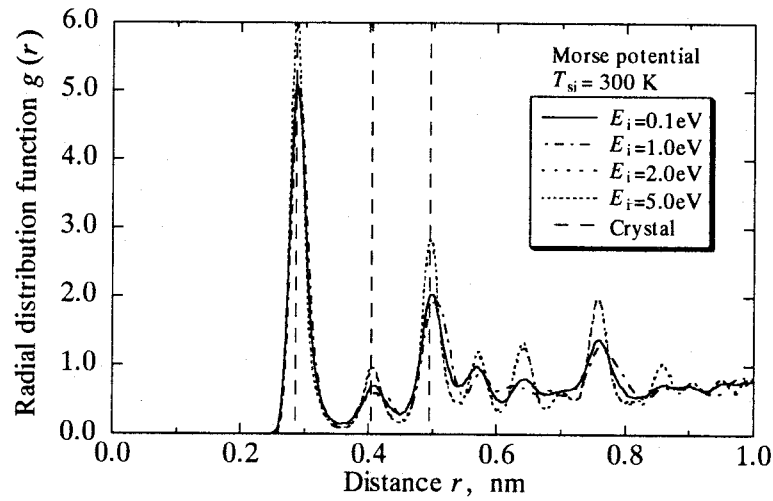
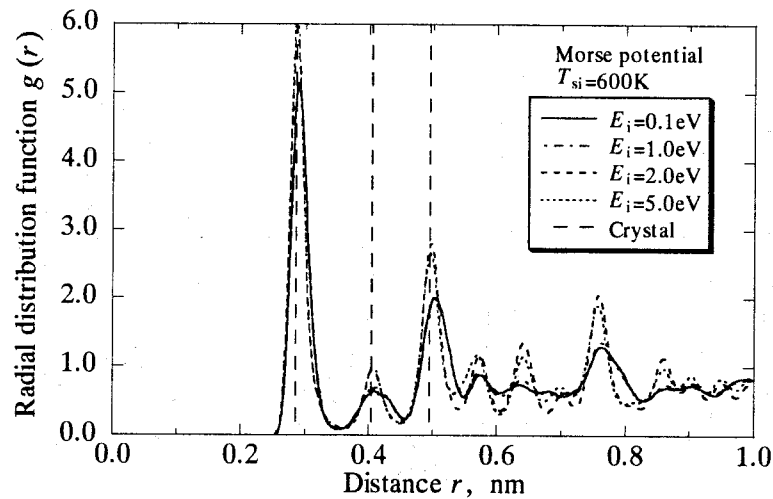
(a) $T_{si}=300\text{K}$ (b) $T_{si}=600\text{K}$

Fig.3-4. Radial distribution function of film in analysis using Morse potential.

テンシャルは、特に Al に対して fcc 結晶構造となるように設計されており、表面などの不均一な形状に対しても基本的に原子は fcc 構造における安定位置に配置される構造となる。一方、Morse ポテンシャルは基本的に fcc 構造に制約されず、より最密な構造を形成するように機能する。そのため、表面近傍の不均質な形状に関しては、最密な構造を達成するために、容易にひずみが導入されて形状の緩和を生じる。島構造な

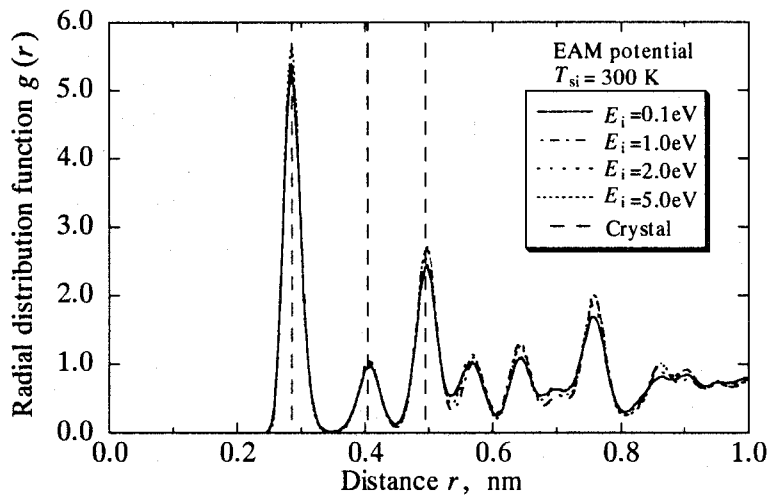
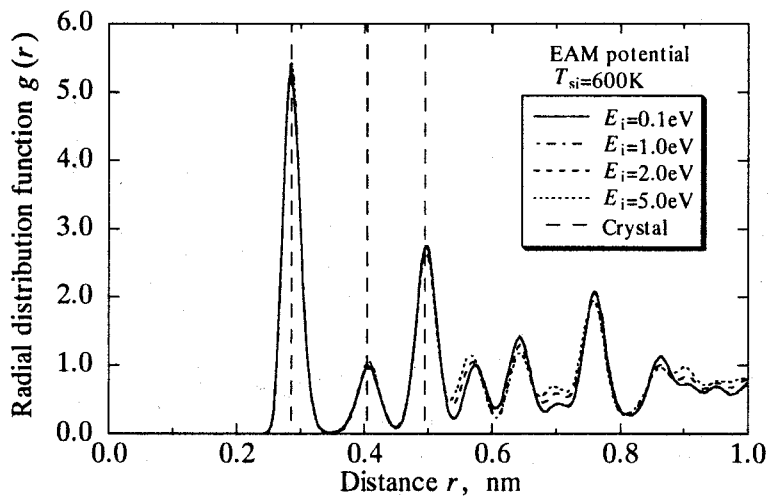
(a) $T_{si}=300\text{K}$ (b) $T_{si}=600\text{K}$

Fig.3-5.Radial distribution function of film in analysis using EAM potential.

成によって構造の不均質性が大きくなるにつれて、fcc 構造からのずれは大きくなる。特に入射エネルギーが小さい場合には付着時の原子の易動度が低いため形成膜は層状よりも島状に成長しやすくなり、このような不均質な形状の形成が促進される。Morse ポテンシャルを用いた場合に認められた、低入射エネルギーにおける動径分布のピークの低下も、上記の結果から帰着される。

また、Morse ポテンシャルの融点特性が EAM のものに比較して 2 倍程度大きいことから、基板温度を高くすることで Morse ポテンシャルにおいても EAM ポテンシャルの場合に見られた $E_i=1\text{eV}$ での構造の変化が現れると考えられる。

3.3.4 形成薄膜の形状特性

各ポテンシャルに対する解析から得られた形成薄膜の最終形状をそれぞれ Fig.3-6 および Fig.3-7 に示す。図には設定基板温度 $T_{\text{si}}=300\text{K}$ の場合における入射エネルギー $E_i=0.1\text{eV}$ および 2eV に対する結果を示す。いずれのポテンシャルを用いた場合も、低入射エネルギーでの島状性の

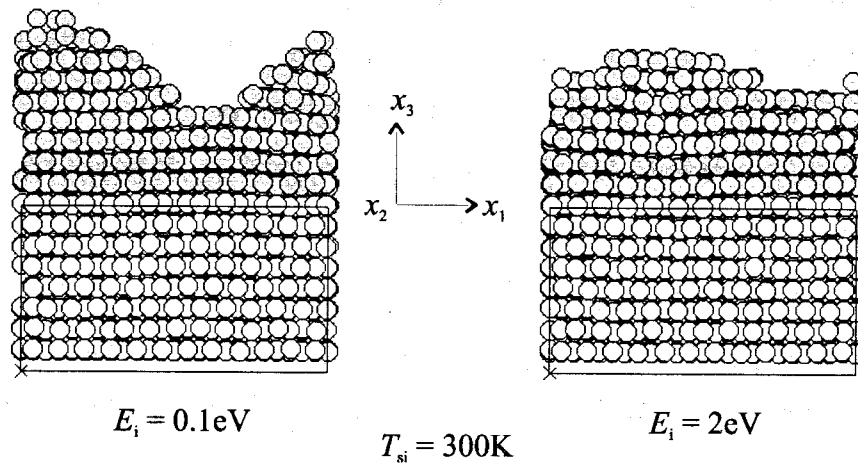


Fig.3-6. Final configurations of films simulated using Morse potential.

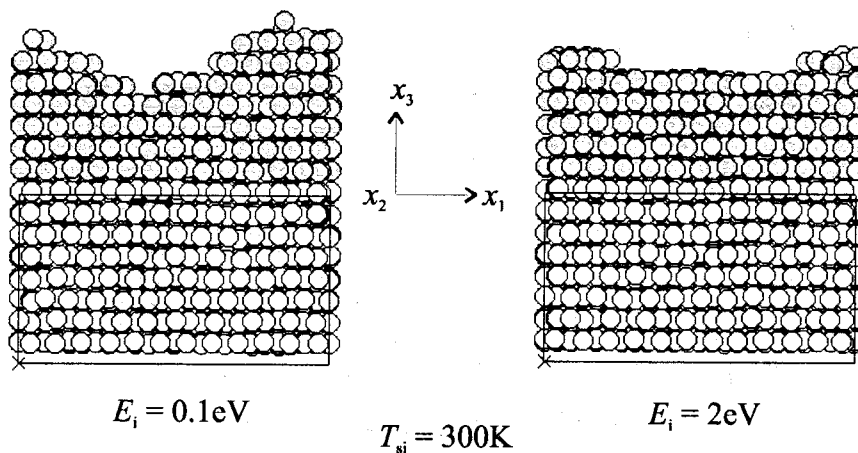


Fig.3-7. Final configurations of films simulated using EAM potential.

強い薄膜構造に対して、高入射エネルギーでは層状性の強い薄膜構造になっている。また、形状に関する限りではポテンシャル間における差はほとんど見られなかった。このような形状特性をより詳しく調べるために、膜の充填率 P_f と表面気孔率 p_{surf} について考える。充填率 P_f と表面気孔率 p_{surf} はそれぞれ 2.7.5 項および 2.7.4 項において説明された方法を用いて導出する。

入射エネルギー E_i の変化に対する形成薄膜の充填率 P_f の変化を Fig.3-8 に示す。基板温度が低い 300K の場合は 5eV までの入射エネルギー E_i の増加に対して充填率 P_f は増加し続けている。一方、設定基板温度 T_{si} が高い 600K の場合では $E_i=1\text{eV}$ の入射エネルギー以上では充填率 P_f はほぼ一定値をとる。低温基板の場合にも最終的には一定値に収束すると推察される。Morse ポテンシャルの方が充填率が大きくなるのは上述の不均質部における最密性の増加に起因する。

結晶構造となる薄膜においてこのように充填率 P_f に相違が現れるのは表面の気孔の存在によるものと考えられる。入射エネルギー E_i の変化に対する表面気孔率 p_{surf} の変化を Fig.3-9 に示す。図からわかるように、表面気孔率 p_{surf} は充填率 P_f の変化に対応している。表面気孔率 p_{surf} は入射エネルギー E_i の増加によって減少し、最終的に一定値に収束し

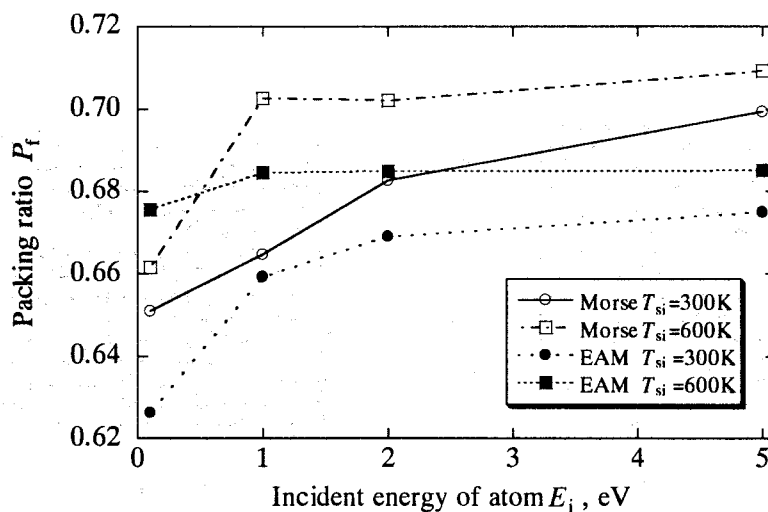


Fig.3-8. Relation between packing ratio of film and incident energy.

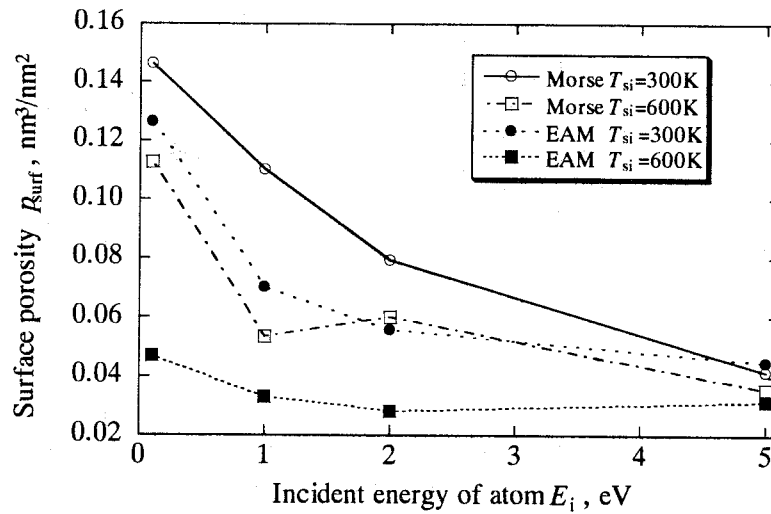


Fig.3-9. Relation between surface porosity of film and incident energy.

ている。一定値に収束する現象は成長時に表面上に存在する島がその後も同じ形状を保つことを示している。島形成は入射エネルギーの増加によって小さくなり、あるエネルギー以上では同じ島形状を呈するといえる。

気孔率だけで考えた場合は Morse ポテンシャルの方が大きくなることがわかる。これは融点に対する基板温度の大きさに関係した現象であると考えられる。特に Morse ポテンシャルの 600K と EAM ポテンシャルの 300K の両者の関係に注目するとき、Morse ポテンシャルの融点特性が EAM の場合のほぼ 2 倍であることを考えると、ポテンシャルの融点に対する比は両者でほぼ一致することになる。両者の一致はこのことによるものと考えられる。すなわち、成長時における島の大きさの基板温度による変化特性は両ポテンシャルで等しいと考えられる。

3.4 薄膜の成長過程における形状の変化

3.4.1 解析モデル

EMT ポテンシャルを用いて薄膜の成長過程における島形状の変化について考える。基板は表面を(111)面とし、fcc 結晶構造に配置する。1

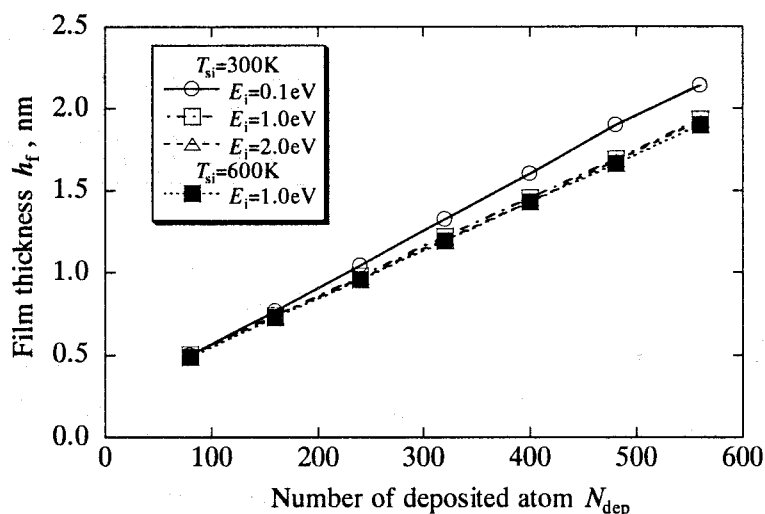


Fig.3-10. Variation of film thickness during depositing process.

層は 8×10 の 80 個で最下層を固定層とし，その上に温度スケールリング法で温度を制御する温度制御層を 2 層配置する．自由運動部は 3 層のみとした．堆積は全部で 7 層分の原子，すなわち 560 個まで行い，1 層分の原子が堆積した後に形状特性を調べた．入射条件は設定基板温度 $T_{si}=300K$ で入射エネルギー $E_i=0.1eV$ ， $1eV$ および $2eV$ における変化について検討した．原子の入射間隔は 400 ステップ毎とした．また，入射エネルギー $E_i=1eV$ に関しては設定基板温度 $T_{si}=600K$ での堆積も行った． $T_{si}=600K$ での形成薄膜に関しては $0.02K/fs$ の速度で $300K$ まで冷却したものを最終状態とした．

3.4.2 薄膜形成時における膜厚の変化

堆積原子数 N_{dep} に対する膜厚の変化 h_f を Fig.3-10 に示す．膜厚 h_f は表面部分での平均の高さとしている．膜厚は条件に関係なく，堆積原子数 N_{dep} に比例して増加している．このことは薄膜形成過程において表面および薄膜内部の構造変化なしに膜が成長することを示しているといえる．また，入射エネルギー $E_i=0.1eV$ における形成過程に関しては他の条件とは異なり，膜厚 h_f の増加率が大きくなっている．これは，この入射エネルギーにおいてはより大きな島が形成されるためと考えられる．

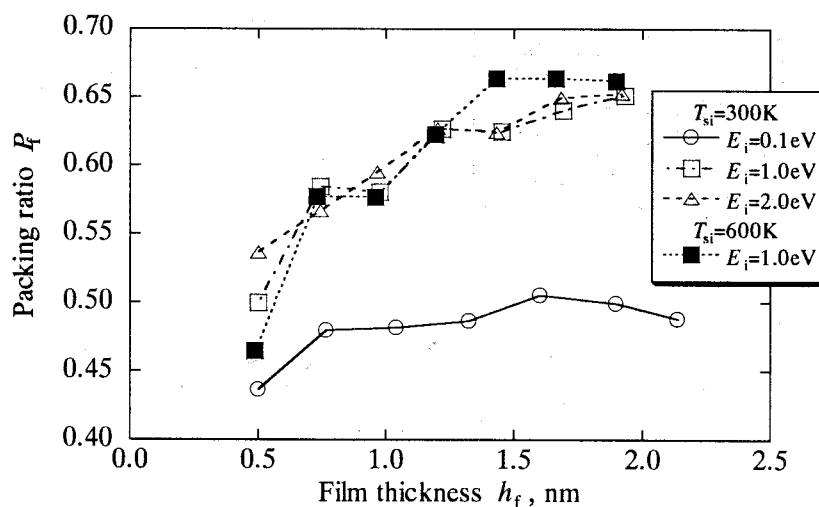


Fig.3-11. Variation of packing ratio of film with respect to film thickness during depositing process.

3.4.3 薄膜形成時における形状特性の変化

薄膜形成時の形成特性をより詳細に考察する．高さ h_f に対する薄膜の充填率 P_f の変化を Fig.3-11 に示す．充填率 P_f は薄膜の高さ h_f の増加によって増加する傾向にある．薄膜の内部は fcc 結晶構造をとると考えられるため，この充填率の増加は表面の島部分に対する層状部分の割合の増加に相当すると考えられる．特に設定基板温度 $T_{si}=600K$ では 1.5nm 以上で充填率 P_f は収束しており，島部分の大きさが小さいことがわかる．また，基板温度 $T_{si}=300K$ においても入射エネルギー $E_i=1eV$ および $2eV$ に対しては 2nm の高さでほぼ収束値に達しているため，島の大きさは小さい．これらの収束値は最終的な薄膜の充填率に相当すると考えられる．一方，入射エネルギー $E_i=0.1eV$ では充填率は低く，ほぼ一定値をとっている．このことは薄膜がかなり大きな島部分を有しており，それらの島が飽和形状に達しておらず，いまだに成長途上にあるためと考えられる．

Fig.3-12 に表面気孔率 p_{surf} の変化を示す．表面気孔率 p_{surf} は入射エネルギー $E_i=0.1eV$ の場合に対して増加傾向にあるほかはほぼ一定値をとっている．このことは成長時に島の形状および大きさが一定であること

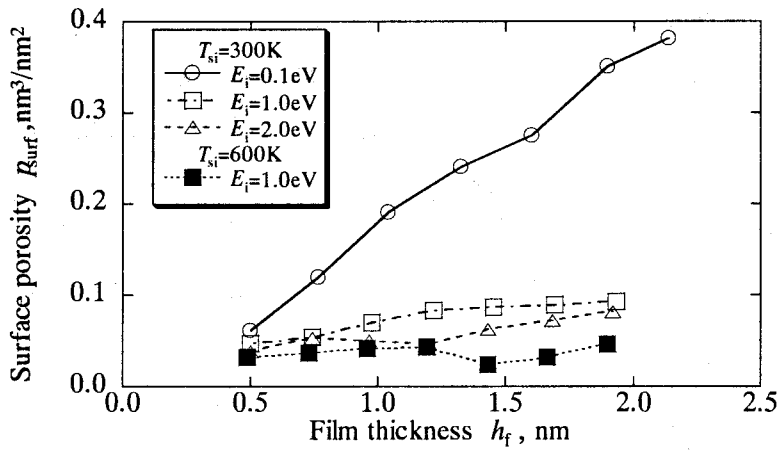


Fig.3-12. Variation of surface porosity of film with respect to film thickness during depositing process.

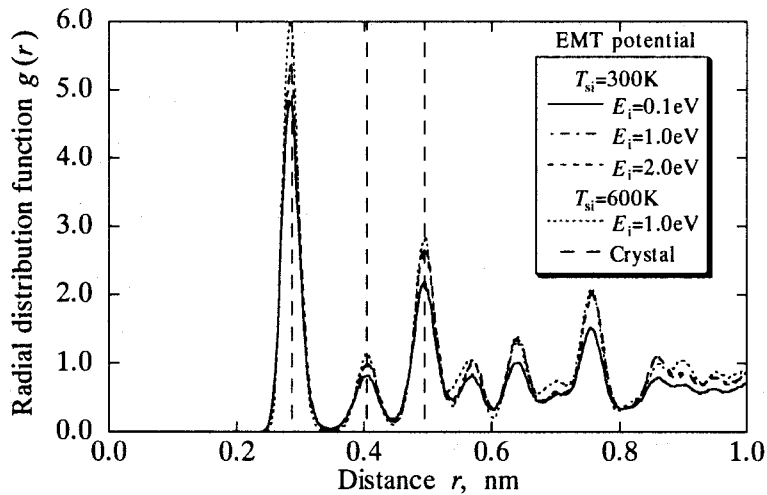


Fig.3-13. Radial distribution function of film in analysis using EMT potential.

を意味している。入射エネルギー $E_i=0.1\text{eV}$ の場合には島の大きさが 2nm の高さになっても一定になっていないが、高さによる気孔率の増加率が一定であることから島の形状は相似であると考えられる。

最終的に 560 個の原子を堆積した後での動径分布関数 $g(r)$ を Fig.3-13 に示す。結果は 3.3.3 節の EAM ポテンシャルの場合の結果と同様のも

のとなった。EMT ポテンシャルは EAM ポテンシャルよりも近似の低い形式で開発されたポテンシャルであるが、得られる構造にはそれらの間に大きな違いはないものと考えられる。

3.5 形成薄膜の機械的特性の評価

3.5.1 形成薄膜の硬度特性

前節で行った EMT ポテンシャルを用いた薄膜形成によって最終的に 560 個の原子堆積後の薄膜に対してインデンテーションを行い、形成膜の硬度特性を評価した。硬度試験の手順は 2.8.2 節で述べたとおりである。インデンテーションは各条件に対してランダムに選定した 5 点において行い、その平均値を各条件の代表値とした。硬度特性は材料の密度と大きく関係していると考えられるが、前節までの結果から Al 基板上のスパッタ Al 薄膜は、結晶構造的には条件に関係なく fcc 構造をとることから、この場合の条件による形状の違いは表面の島形状に依存することがわかった。そこで、硬度 H_f と表面気孔率 p_{surf} との関係を Fig.3-14 にプロットした。薄膜の表面気孔率 p_{surf} の減少によって硬度 H_f は増加する傾向にあることがわかる。硬度は薄膜内部の密度のみ依存するので

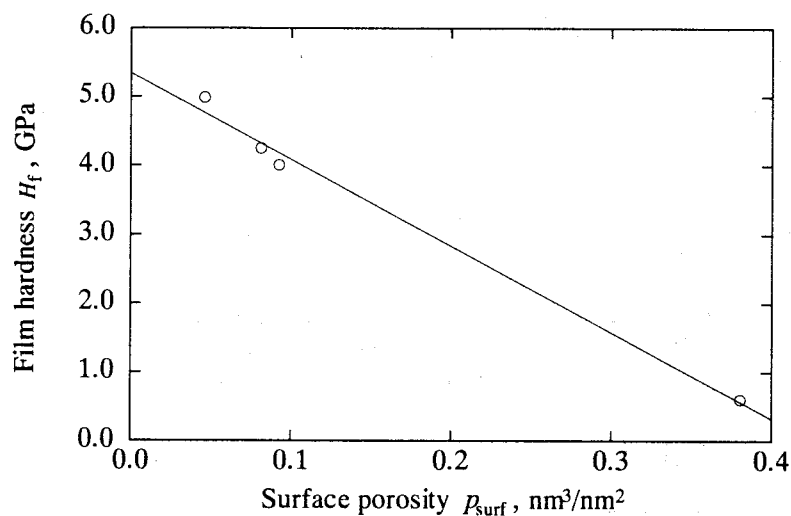


Fig.3-14. Relation between film hardness and surface porosity of film.

はなく、表面に島もしくは気孔を有する形状によっても影響を受けることがわかる。表面に存在する欠陥はインデントによる圧縮荷重を緩和する作用を持ち、薄膜の硬度を低下させるものと考えられる。

3.5.2 形成薄膜の引張強度特性

EMTポテンシャルを用いて作成した薄膜に関して2.8.3節に述べた手順に基づいて引張負荷を行った。ただし、薄膜の構造が表面形状により特性化されることから、水平方向面内の<111>方向に対する引張負荷のみについて検討した。

表面気孔率 p_{surf} に対する引張強度 σ_{th} の関係を Fig.3-15 にプロットした。引張強度 σ_{th} は表面気孔率 p_{surf} の減少に伴ってほぼ増加する傾向にある。本解析においては、引張破壊は表面欠陥、すなわち表面気孔を起点に生じると考えられる。表面気孔の増加によって引張強度が減少することが明確に認められている。ただし、硬度試験の場合ほどに明確な相違が現れていない。これは、引張負荷の場合、気孔量のみではなく表面気孔の形状もまた強度特性を左右する一因であるためと考えられる。

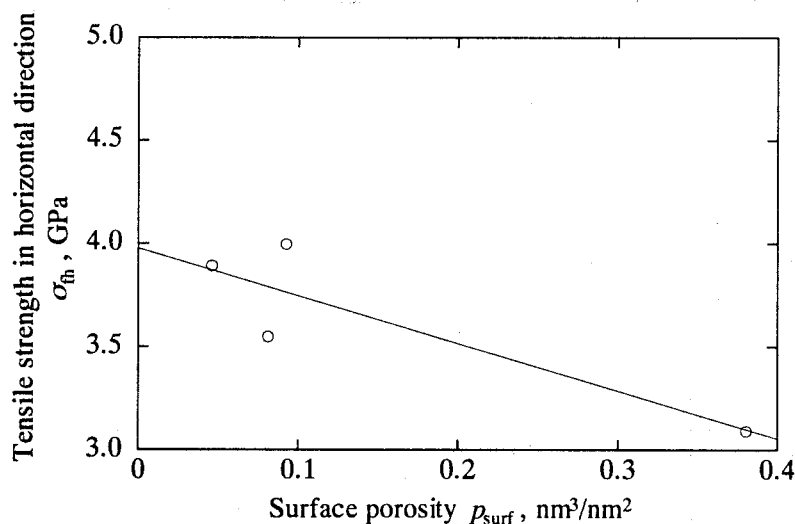


Fig.3-15. Relation between surface porosity and tensile strength in horizontal direction.

3.6. 結言

Al に対して現在広く用いられている3つの原子間ポテンシャル, Morse ポテンシャル, EAM ポテンシャルおよび EMT ポテンシャルを用いて, Al 基板上におけるスパッタ Al 薄膜の堆積過程をシミュレートし, 薄膜の形成条件とその構造特性との関係を調べた. また, シミュレーションによって形成された薄膜を用いて構造と硬度および引張強度特性の関係を調べた.

薄膜形成過程についてはまず Morse および EAM ポテンシャルを用いて解析し, 形成条件と薄膜の構造の関係を明らかにした. 形成過程中の熱の蓄積は高入射エネルギーの場合において認められた. 形成薄膜の構造は基本的に fcc 構造であったが, 0.1eV 程度の入射エネルギーの場合には動径分布関数のピークが鈍くなった. 高基板温度および高入射エネルギーの場合に結晶性のよい薄膜が得られた. Morse ポテンシャルを用いた場合にはそのポテンシャル特性から動径分布関数のピークが鈍くなる傾向が見られた.

薄膜の形状特性については薄膜の充填率の観点から検討した. 充填率は入射エネルギーが大きくなるほど, また, 基板温度が大きくなるほど大きくなった. 充填率の変化は主に表面の形状に依存すると考えられるため, 表面の気孔率についても調べた結果, 表面の気孔率は充填率の変化に対応していた. 表面気孔率に関する結果から, 島の大きさは入射エネルギーの増加によって減小し, あるエネルギー以上では同じ形になった.

Morse ポテンシャルを用いる場合には形状などの一般的性質を表現するには十分であるが, 結晶固有の性質, あるいは詳細な特徴を考える場合には不十分であると考えられる.

EMT ポテンシャルを用いることによって薄膜の成長過程における形状の変化を明らかにした. 膜厚は堆積原子数に比例する形で増加した. 膜厚に対する表面気孔率の変化から薄膜は形成段階において表面形状を保ちながら成長することがわかった. また, 島の成長段階においては相似な形状を保ちながら島が大きくなった.

EMTポテンシャルを用いて形成した薄膜に対する機械的特性を評価した。薄膜の結晶構造が同じ場合、膜硬度は表面の気孔率の減少によって増加する傾向が認められた。これは表面に存在する気孔がインデントによる圧縮荷重を緩和する作用をもつためと考えられる。また、水平方向の引張負荷に対しても、同様に表面気孔率の減少によって強度特性が増加することがわかった。この場合表面に存在する欠陥は破壊の起点になると考えられ、それが小さくなるほど破壊に対する抵抗が大きくなる対応している。ただし、強度特性は表面の欠陥の形状にも依存していると考えられ、硬度特性ほど明確には気孔の量のみによって特徴づけられないことが示唆された。

以上の結果から、同種の基板-薄膜系に関してはスパッタリングにおける高周波出力の増加または雰囲気ガス圧の減少および基板温度の上昇は表面の気孔率を減少させ、硬度および引張強度を増大させるといえる。

参考文献

- (1) 日本学術振興会薄膜第131委員会編, 薄膜ハンドブック, オーム社, 1983.
- (2) S. J. Plimpton, E. D. Wolf, Effect of Interatomic Potential on Simulated Grain-Boundary and Bulk Diffusion: A Molecular-Dynamics Study, *Phys. Rev. B*, Vol.41, No.5, 1989, p.2712.
- (3) J. Mei and J. W. Davenport, Free-Energy Calculations and the Melting Point of Al, *Phys. Rev. B*, Vol.46, No.1, 1992, p21.
- (4) S. J. Cook and P. Clancy, Comparison of Semi-Empirical Potential Functions for Silicon and Germanium, *Phys. Rev. B*, Vol.47, No.13, 1993, p.6991.
- (5) A. Zangwill, 表面の物理学, 日刊工業新聞社, 1991.
- (6) E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book 7th Ed.*, Butterworths, London, 1983.
- (7) 小林春洋, スパッタ薄膜, 日刊工業新聞社, 1993.

第4章 Si 基板上の Al 薄膜の気孔率と機械的特性の関係

4.1 緒言

前章では同種の基板-薄膜系における完全結晶基板上の堆積過程という理想的な現象を取り扱った。この場合、薄膜の完全結晶化によって結果的に薄膜の表面気孔が機械的特性に及ぼす影響が明らかになった。しかし、基板材料と薄膜材料が異なる場合や基板が粒界を含む多結晶である場合などにおいては、薄膜の内部には不純物や粒界などが存在する他、欠陥を含む構造になる⁽¹⁾。

これらの欠陥は薄膜の構造とともにその機械的特性に大きな影響を与えると考えられる。実際に、付録 A-1 に示すように薄膜の硬度および曲げ強度は気孔率の増加によって減小することが、実験的に観察されている。本章では構造欠陥の一つとして原子レベルの気孔について考え、この実験的に得られている傾向を原子モデルによって確認する。ここで対象とする気孔とは薄膜内部の空隙であり、空気もしくはスパッタに使用された雰囲気ガスなどを本来含んでいると考えられるが、本研究においては簡単のため真空とする。また、モデルを結晶膜とすることで表面島もしくは表面気孔の影響を取り除き、薄膜の内部に存在する気孔のみを対象とする。薄膜内部の気孔の量、大きさおよび分布特性が薄膜の構造および機械的特性に及ぼす影響を明らかにし、薄膜の気孔率と機械的特性の関係について考察する。

4.2 負荷応力と硬度の関係

4.2.1 解析モデル

一般に、応力が負荷されている材料の硬度はその影響を受ける。本節において MD シミュレーションを用いてその確認を行う。2.8.1 項で述べた方法に従ってモデル化を行う。原子間ポテンシャルには MEAM ポテンシャルを用い、1 ステップは 1fs とした。対象は温度 300K の Al 単結晶およびアモルファスとする。単結晶に関しては(100)および(111)の

2 種類の表面を対象とし、アモルファスに関しては融点以上の十分な高温状態から 300K へ急速に冷却することによって形成する。単結晶に関しては最下 2 層の原子を、またアモルファスに関しては単結晶の場合の 2 層分に相当する最下部分に存在する原子をそれぞれ固定し、その他の原子には Langevin 方程式型の摩擦力を負荷する方法によって 300K に温度制御を行う。水平な 2 方向に関してはセルの長さをおよそ 3nm とし、周期境界条件を課する。温度制御部の原子数は、単結晶(100), (111)およびアモルファスモデルそれぞれに対して 1280, 1344 および 1012 個である。

応力の負荷は水平な 2 方向に対して行い鉛直方向は自由表面とする。約 0Pa に保たれた平衡状態に加えて、および圧縮ひずみおよび引張ひずみを 0.03 とする変形状態を考える。ひずみにより負荷した後に 3000 ステップ間の緩和を行い、その後 5000 ステップ間の平均値を各物性値の代表値とする。硬度試験は 2.8.2 項に従って行う。1 条件につき 5 回の硬度試験を行い、平均値を代表値として与える。

4.2.2 負荷応力の影響

負荷応力 σ_a と充填率 P_f の関係を Fig.4-1 に示す。充填率 P_f は単結晶で

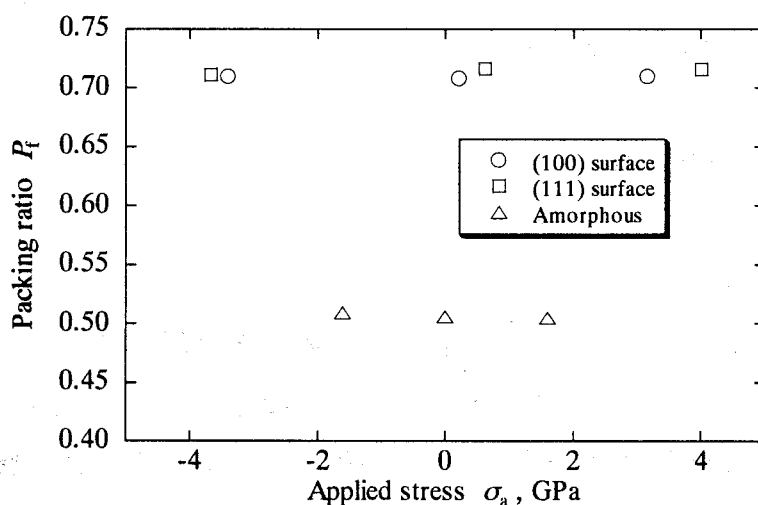


Fig.4-1. Relation between packng ratio and applied stress.

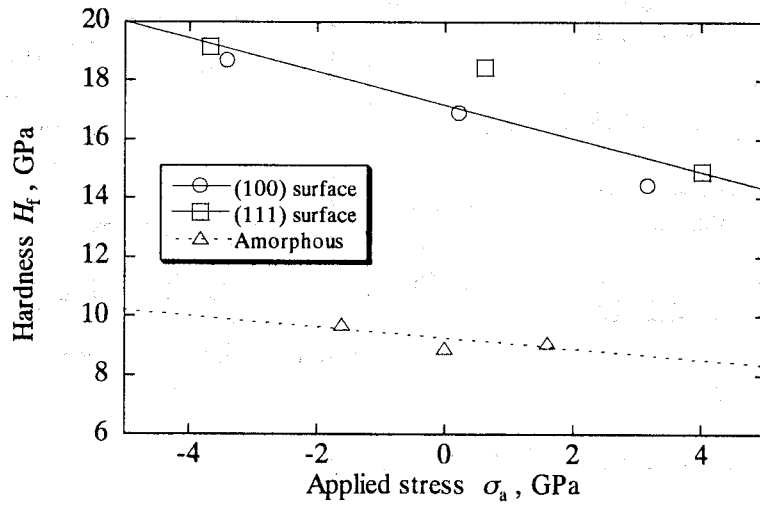


Fig.4-2. Relation between hardness and applied stress.

およそ 0.7, アモルファスで 0.5 の一定値をとり, 負荷応力 σ_a に依存しないことがわかる. また, 単結晶に関しては充填率が表面の結晶方位に依存しないことが確認できる. 表面気孔率も充填率と同様に負荷応力による大きな影響はなかった.

次に負荷応力 σ_a と硬度 H_f の関係を Fig.4-2 に示す. 硬度 H_f は圧縮側への負荷応力の増大に伴って増加することがわかる. ただし, 単結晶およびアモルファスはそれぞれ異なる負荷応力-硬度関係を有しており, Fig.4-2 にはそれぞれの関係を線形近似したものを実線および点線で示している. 単結晶に関しては硬度もまた表面構造に依存しないことがわかる. 充填率の増加によって硬度は上昇するが, 負荷応力による影響も大きくなることが確認できる.

4.3 Si 基板上的 Al 薄膜に一様に分布させた気孔と構造的および機械的特性の関係

4.3.1 解析モデル

Si 単結晶基板上的 Al 単結晶薄膜内部に存在する気孔と構造的および

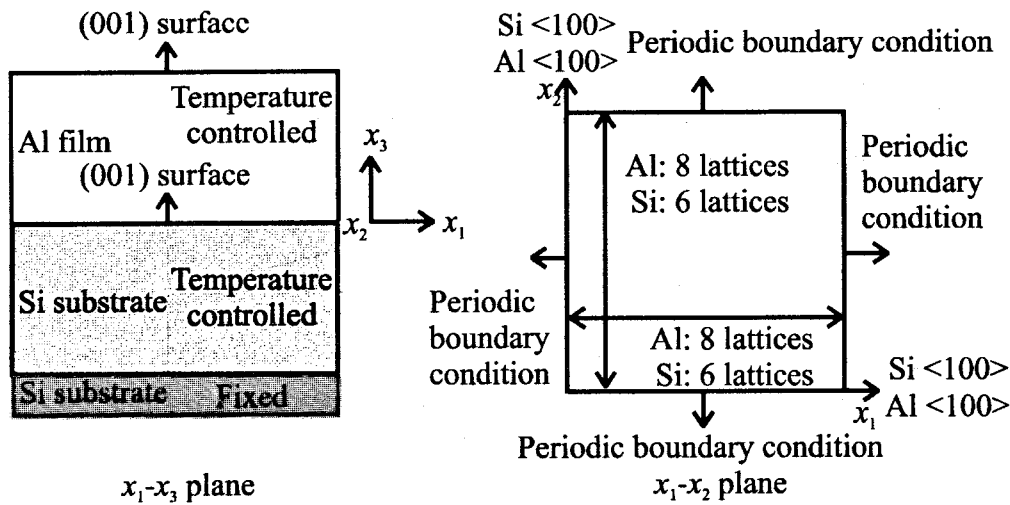


Fig.4-3. Model for Al crystal film on Si crystal substrate.

機械的特性について考える。まず、基板-薄膜系を 2.8.1 項で述べた方法に従ってモデル化を行う。原子間ポテンシャルには MEAM ポテンシャルを用い、1 ステップは 1fs とし、温度は 300K とする。モデルの詳細を Fig.4-3 に図示する。Si 基板は(100)面を表面とし、最下 2 層内の原子を固定する。その他の原子には Langevin 方程式型の摩擦力を負荷する方法⁽²⁾によって 300K に温度制御を行う。水平 2 方向にそれぞれ 6 格子分を配置したセルについて考え、それぞれの方向に周期境界条件を課する。Al 薄膜の形状に関しては、格子整合性を考慮した際の Si(100)表面構造に対するエピタキシャル薄膜の可能性の 1 つとされている Si(100)3×3 上の Al(100)4×4 の構造⁽³⁾を採用する。この場合、両者は界面において<100>方向を共有する構造をとる。また、セルのサイズとして基板の応力が 0Pa になるようにする。そのため格子不整合性から初期的に薄膜内には応力が存在することになる。固定層を除く垂直方向の配置は Si 基板は 12 層、Al 薄膜は 10 層とし、気孔を含まない場合の原子数はそれぞれ 864 個および 1280 個である。

気孔の導入法に関するモデル図を Fig.4-4 に示す。気孔は薄膜内部に一様に分布すると仮定し、薄膜内の Al 原子を取り除くことによって導入する。原子空孔の集団を 1 つの気孔と見なし、原子の集団を取り除くことによって大きな気孔を表現する。気孔が取り除かれた後に、応力の

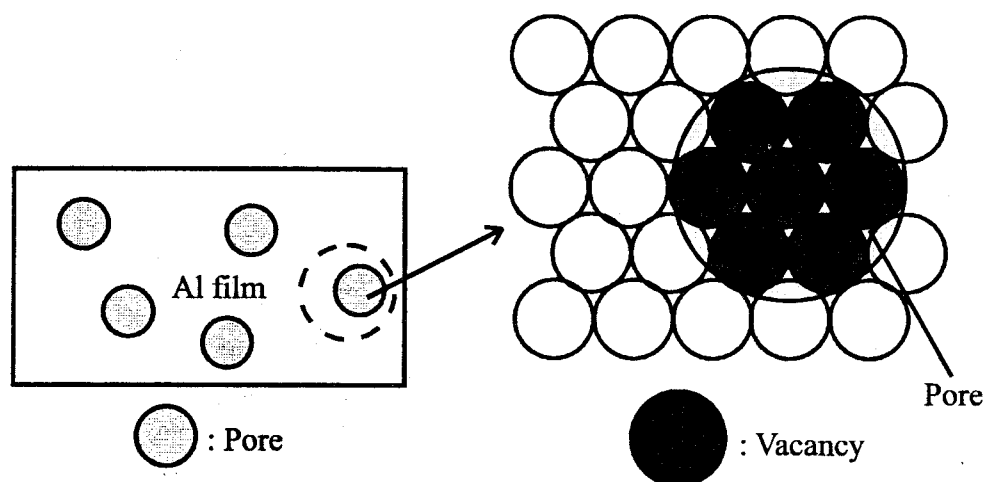


Fig.4-4. Schematic illustration of introducing pores into film.

発生・緩和を伴う構造の変化が生じる。構造の変化は気孔の形状によってその程度が異なるため、マクロな意味での気孔率は必ずしも取り除いた原子数とは一致しない。その意味で取り除いた原子数の取り除く前に存在した全 Al 原子数に対する比をマクロな気孔率と区別して、ここでは原子空孔率 p_{atom} として表現することにする。

原子空孔率 p_{atom} は気孔の大きさと気孔の数の積で評価できる。ここで、気孔の大きさは気孔として取り除く原子集団に属する原子数 n_{vac} により定義する。また、薄膜内に存在する気孔の数を N_{pore} として表す。ここでは気孔を薄膜内部に一樣に導入する。対象とする原子空孔率 p_{atom} は 1.0, 6.0 および 12.0atm% とし、原子空孔率 p_{atom} が構造的および機械的特性に及ぼす影響を考察する。その際、 n_{vac} および N_{pore} の相違による影響も同時に調べる。全部で3つのサンプルに対して解析を行い、各物性値に対してはその平均値を代表値として採用する。

4.3.2 原子空孔率と薄膜の構造特性

最初に原子空孔率と薄膜の構造の関係について考察する。気孔の大きさ n_{vac} としては 1, 6 および 12 に固定して、原子空孔率 p_{atom} の大きさによる相違を明らかにする。Fig.4-5 に原子空孔率 p_{atom} と薄膜内部の応力 σ との関係プロットした。気孔を導入しない場合の値を点線で併記して

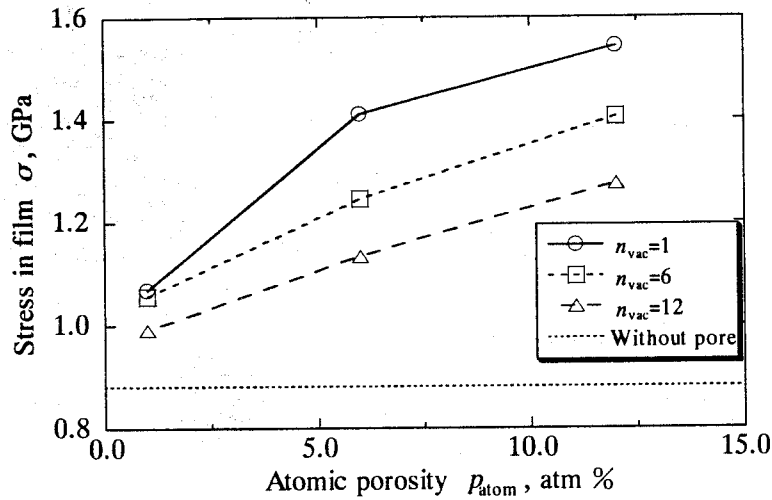


Fig.4-5. Pore size effect on relation of stress in film to atomic porosity.

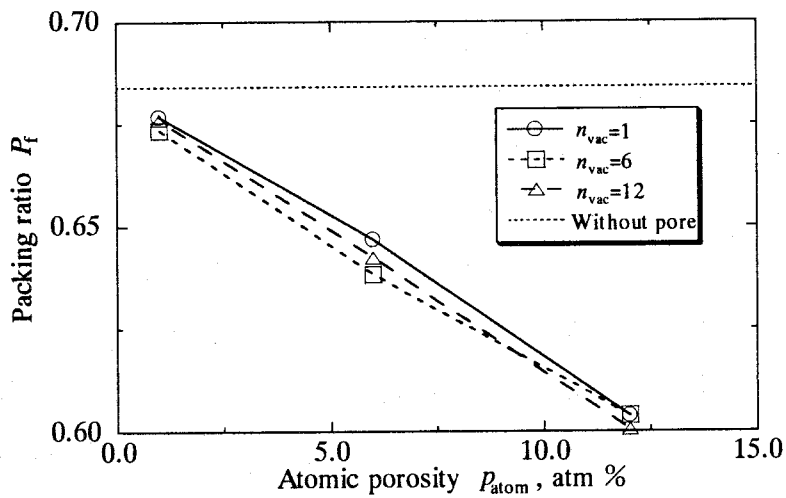


Fig.4-6. Pore size effect on relation of packing ratio of film to atomic porosity.

いる。図から原子空孔率 p_{atom} の増加に伴って内部応力 σ が大きくなっていることがわかる。気孔の導入によって構造に部分的なひずみが導入され、気孔の増加によってその影響が大きくなるといえる。また、同じ原子空孔率 p_{atom} に対しては気孔が大きくなるほど、すなわち n_{vac} が大きくなるほど、応力変動への影響が小さくなっているのがわかる。気孔が

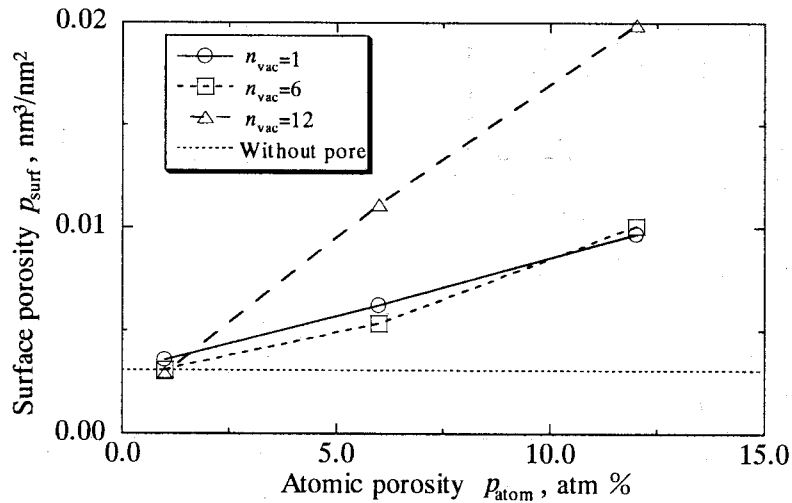


Fig.4-7. Pore size effect on relation of surface porosity to atomic porosity.

大きくなることで気孔の総表面積が減少することによって、構造の変化に寄与する原子数が減少し、ひずみが小さくなるものと考えられる。

原子空孔率 p_{atom} に対する薄膜の充填率 P_f の変化を Fig.4-6 に示す。原子空孔率 p_{atom} の増加によって充填率 P_f が低下するのがわかる。また、気孔の大きさ n_{vac} による影響はほとんどない。さらに、Fig.4-7 には表面気孔率 p_{surf} の変化を示す。表面気孔率 p_{surf} もまた原子空孔率 p_{atom} の増加によって増加することが確認できる。また、 $n_{vac}=12$ の場合に表面気孔率 p_{surf} が極端に大きくなっている。ある程度以上の大きさの気孔を有する場合にはこのように表面気孔率における差異が顕著に現れると考えられる。

4.3.3 気孔の大きさと薄膜の構造的特性

ここでは、気孔の大きさの影響についてより詳細に考察する。この場合、気孔の数 N_{pore} を固定して、原子空孔率 p_{atom} に対応させて気孔の大きさ n_{vac} を変化させる。すなわち、気孔の数 N_{pore} を 12, 2 および 1 に固定して考える。このとき、 p_{atom} が大きく、かつ N_{pore} が小さいほど、大きな気孔が存在することを意味する。

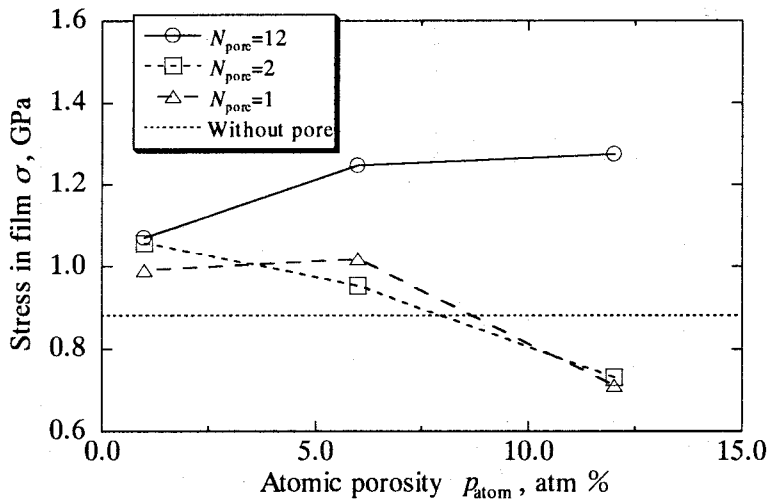


Fig.4-8. Effect of number of pores on relation of stress in film to atomic porosity.

まず、内部応力 σ の変化を Fig.4-8 に示す。気孔の数 N_{pore} が多い場合には原子空孔率 p_{atom} （気孔の大きさ）の増加によって内部応力 σ が若干大きくなる。これに対して、気孔の数が少ない場合には原子空孔率（気孔の大きさ）が大きくなることにより応力が緩和されている。気孔の数が多の場合、構造変化に寄与する原子数が増加することにより多くのひずみが生じ、内部応力は引張側になる。一方、気孔の表面はある種の表面を形成しているので、気孔表面近傍の原子には気孔の外側への力が主に働き、これによってより安定な構造をとるような応力の緩和が生じる。実際には上記の2つの効果の競合によって内部の応力特性が決定されているため、上述のような差異が生じると考えられる。

充填率 P_f と表面気孔率 P_{surf} の変化をそれぞれ Figs.4-9 および 4-10 に示す。気孔の数 N_{pore} が同じ場合、充填率 P_f は原子空孔率 p_{atom} （気孔の大きさ）が大きくなるにしたがって低下している。また、同じ原子空孔率 p_{atom} に対しては、気孔の数が多くなると充填率 P_f がやや低下している。この差異は原子配置の乱れの大きさによって特徴付けられていると考えられる。表面気孔率 P_{surf} に関しては、同じ気孔の数に対して原子空孔率 p_{atom} が高くなるほど、すなわち気孔が大きくなるほど、また同じ

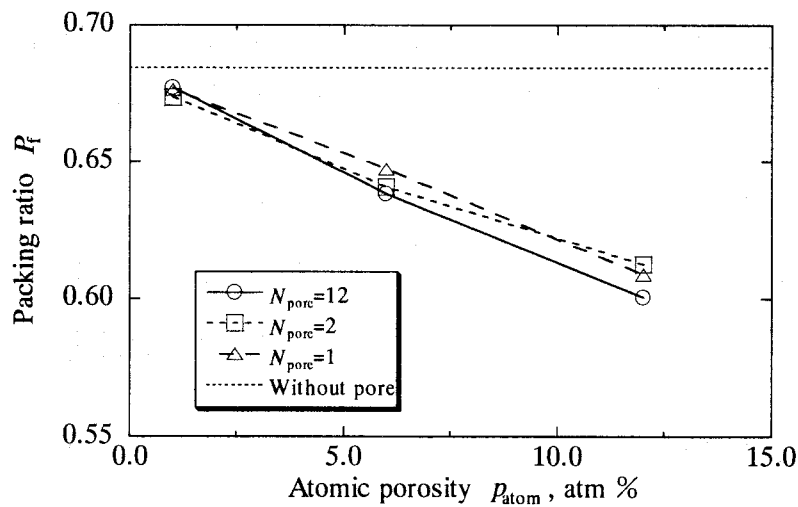


Fig.4-9. Effect of number of pores on relation of packing ratio of film to atomic porosity.

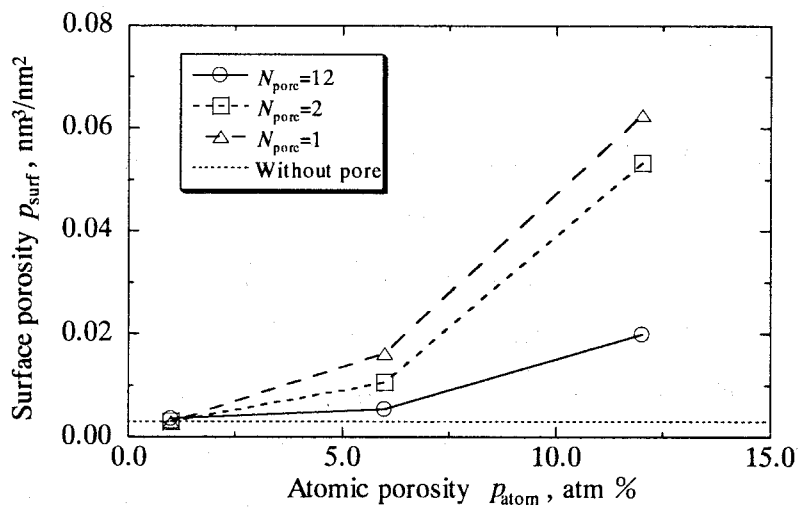


Fig.4-10. Effect of number of pores on relation of surface porosity of film to atomic porosity.

原子空孔率 p_{atom} に対しても気孔の数が減少するほど、すなわち気孔の大きさが増加するほど、大きくなっている。したがって、表面気孔率は気孔が大きいほど大きくなるといえる。

4.3.4 薄膜の構造的特性と硬度特性の関係

これまでの議論では一様分布の気孔の導入による構造的特性の変化を対象にしてきた。本項以下においては構造的特性と機械的特性の関係に

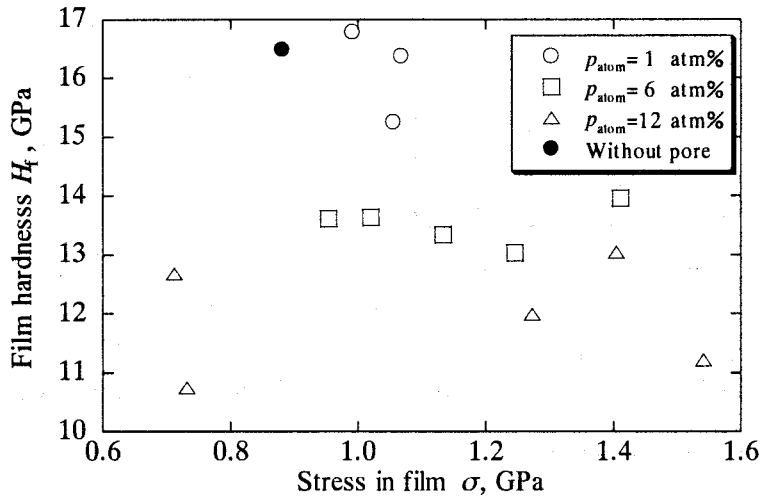


Fig.4-11. Relation between stress in film and film hardness in uniform pore model.

ついて考察する。はじめに硬度特性を考える。硬度試験は 2.8.2 項に従って行う。1つのサンプルにつき3回ずつ、1つの条件につき計9回の硬度試験を行い、それらの結果の平均値を代表値として用いる。

一般に薄膜の硬度 H_f は残留応力と関係付けられることを前節で示した。そこで、各原子空孔率 p_{atom} ごとに薄膜の内部応力 σ と硬度 H_f の関係を Fig.4-11 に示す。この図において $p_{\text{atom}}=12\text{atm}\%$ における低内部応力領域での2点の例外を除くと、全体的に右下がりの傾向が認められている。すなわち、より引張側の内部応力に対して硬度が低下する傾向がある。さて、このモデルにおいて内部応力は構造の変化に伴う現象であるため、薄膜の充填率 P_f は内部応力の影響も含んだ因子といえる。そこで、薄膜の硬度 H_f の充填率 P_f に対する変化を Fig.4-12 に示す。図から明らかかなように右上がりの傾向が認められる。すなわち高い充填率 P_f に対して高硬度 H_f が得られている。硬度は、内部応力によって特徴付けられる単純な原子の数密度とともに、充填率によって特徴付けられる

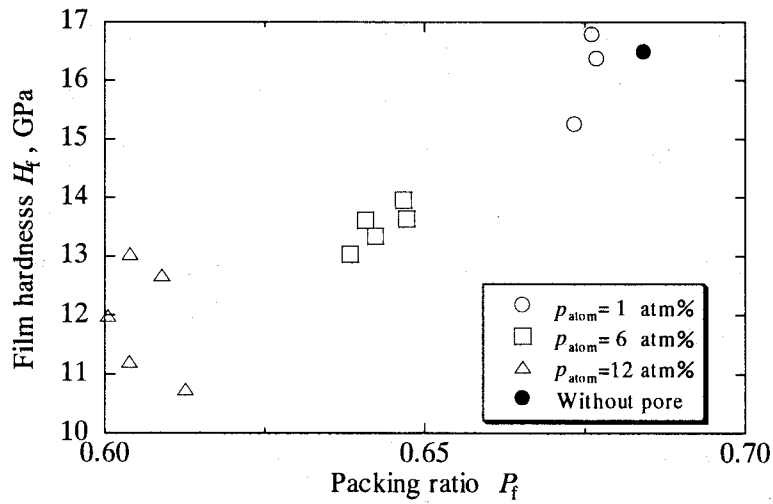


Fig.4-12. Relation between packing ratio and film hardness in uniform pore model.

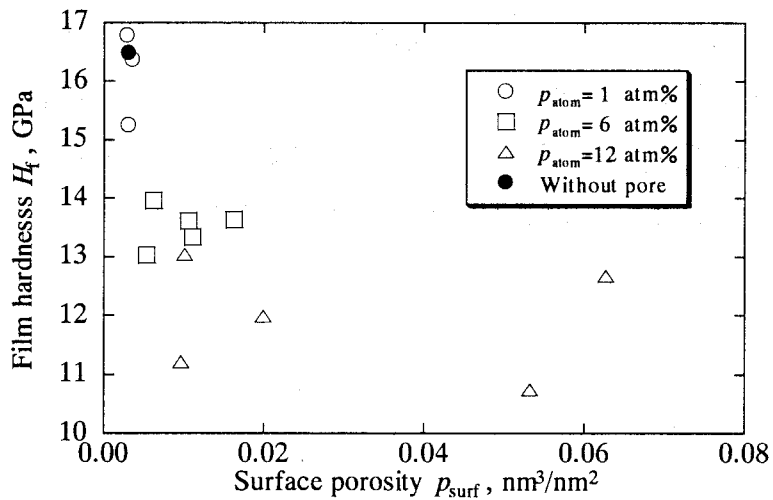


Fig.4-13. Relation between surface porosity of film and film hardness in uniform pore model.

構造的な密度にも深く関係している。したがって、上記のような充填率による評価も重要であり、事実本解析においては充填率の方がよりの確に硬度特性の変化を表している。 Fig.4-12 において、 $p_{atom}=12$ atm% に関しては気孔の大きさによるばらつきが大きいことがわかる。この原因について考察するために、表面気孔率 p_{surf} に対する硬度 H_f の関係を調

べ、その結果を Fig.4-13 に示す。この図より第3章で得られた結果のように、表面気孔率 p_{surf} の増大による硬度 H_f の低下している。また、 $p_{\text{atom}}=12$ atm% に対して、表面気孔率 p_{surf} のばらつきが顕著に大きいことがわかる。そのため、充填率-硬度関係におけるばらつきの増大は表面性状の大きな相違から生じていると考えられる。気孔率が大きい場合には、内部に気孔を有するような材料に対しても表面の気孔による硬度への影響が無視できないといえる。

4.3.5 薄膜の構造的特性と引張強度特性の関係

本項では引張強度特性について論じる。引張試験は 2.8.3 項に従って行う。まず、水平方向の引張負荷を考える。水平方向の引張負荷による破壊は薄膜の内部および表面の気孔から生じると考えられる。そこで、充填率 P_f と引張強度 σ_{fh} との関係を Fig.4-14 に示す。明確な右上がりの分布が存在することから、薄膜の充填率が大きいほど高強度となるといえる。次に表面気孔の影響を調べるため、Fig. 4-15 に表面気孔率 p_{surf} に対する引張強度 σ_{fh} の関係を示す。一般に第3章で示されたような表面気孔率 p_{surf} の増大による引張強度 σ_{fh} の低下の傾向がわかる。ただし、

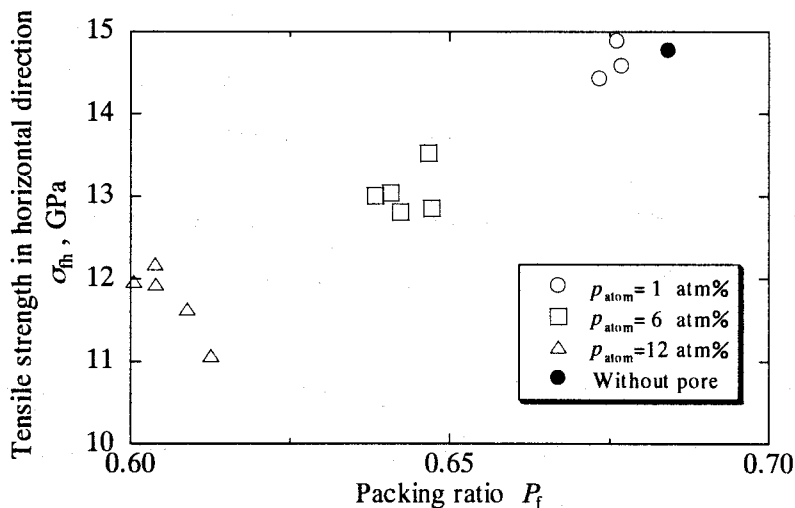


Fig.4-14. Relation between packing ratio of film and horizontal tensile strength in uniform pore model.

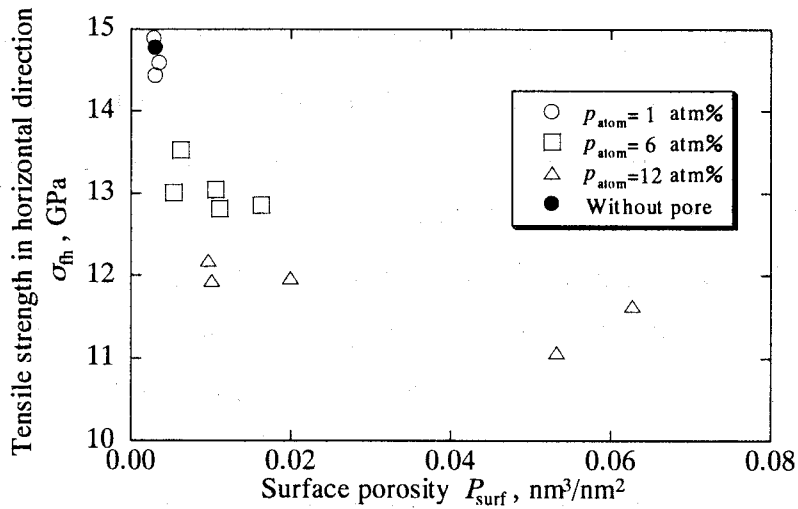


Fig.4-15. Relation between surface porosity of film and horizontal tensile strength in uniform pore model.

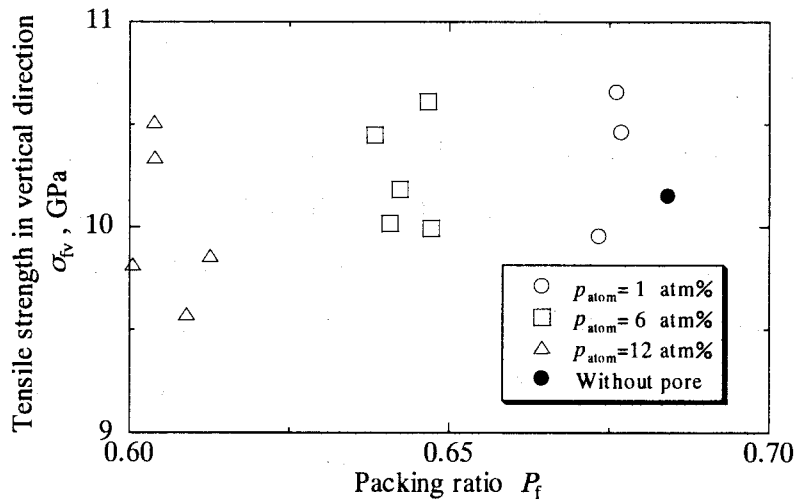


Fig.4-16. Relation between packing ratio of film and vertical tensile strength in uniform pore model.

表面気孔率 p_{surf} が特に大きい 2 点は、低強度になっており、さらにそれらを除いた場合の表面気孔率-引張強度関係に対して差が大きい。薄膜内部に気孔を有する場合、引張強度には表面気孔のみが関与するのではなく、薄膜内部の気孔が大きく影響するといえる。すなわち、気孔が増加すると、水平方向の破壊現象に対しては、き裂の起点よりもむしろそ

の後の成長挙動による影響が大きくなる。

次に鉛直方向の引張強度について検討する。Fig.4-16 に充填率 P_f と引張強度 σ_{fv} の関係をプロットした。この図において全体的傾向としては若干右上がりの関係があるが、その相関の程度は小さい。鉛直方向の引張負荷における破壊は基板-薄膜界面から生じていることから、膜に気孔を含む場合についても薄膜の強度が界面の強度よりも大きいことが示唆されている。したがって、本解析で対象とした範囲では、薄膜内部の気孔は鉛直方向の強度にほとんど影響しないものといえる。

4.4 Si 基板上の Al 薄膜における膜厚方向の気孔分布による構造的および機械的特性への影響

4.4.1 解析モデル

基本的に 4.3.1 で述べた解析モデルを用いる。ただし、ここでは気孔の分布を膜厚方向において変化させる。はじめに Fig.4-17 のように Al 薄膜部分を下から bottom, middle および top の3つの部分に分ける。この際、最下層は基板との混合が生じるため除外すると各部分は結晶面 3 層分の領域となる。それぞれの領域に単独に原子空孔率 p_{atom} が 6atm% となるように気孔をその領域に一様に導入する。気孔の大きさ n_{vac} は 1,6 および 12 とした。1条件につき3つのサンプルを作成し、各物性値に

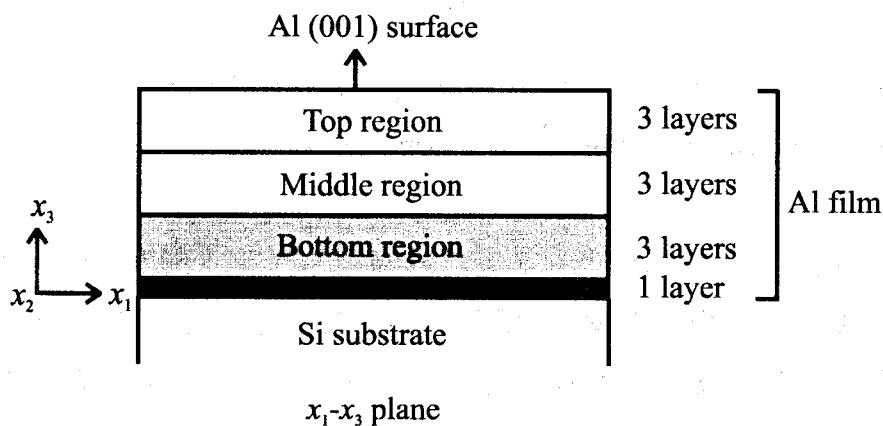


Fig.4-17. Devision of film region for vertically distributed pore model.

関してはその平均値を代表値とした。導入する部分における特性の相違を気孔の大きさに関して考察する。

4.4.2 厚さ方向の気孔分布の構造的特性への影響

各膜厚方向の分布に対して気孔の大きさ n_{vac} に対する充填率 P_f の違いを Fig.4-18 に示す。参考に、薄膜全体に原子空孔率 p_{atom} が 6atm% とな

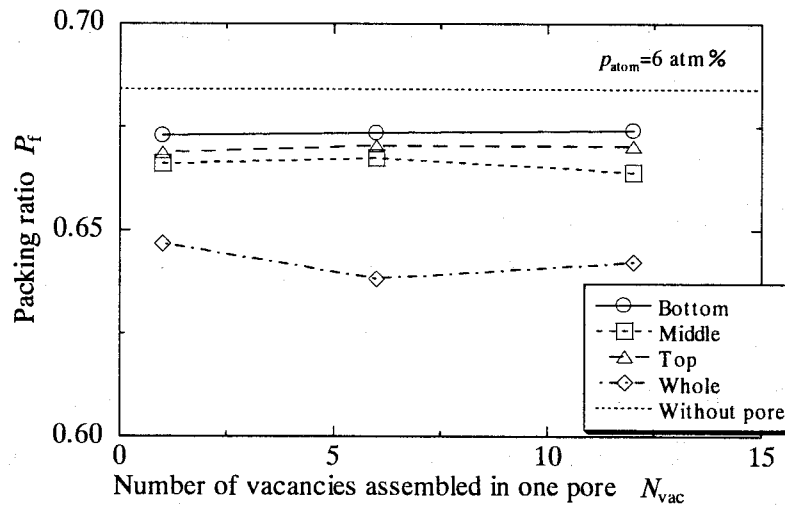


Fig.4-18. Variation of packing ratio of film with pore size in three film regions including pores.

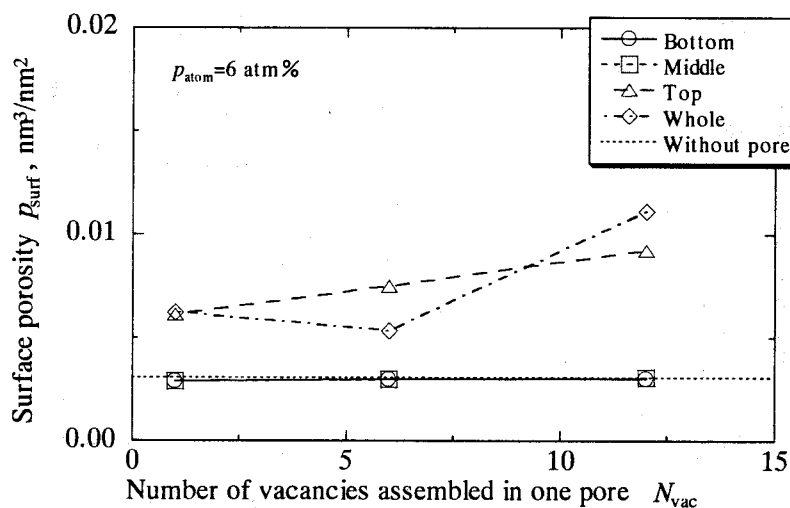


Fig.4-19. Variation of surface porosity of film with pore size in three film regions including pores.

る気孔を一様に導入した場合に対する値，および気孔を導入しない場合の結果を併記する．充填率 P_f は bottom 部分に導入した場合に最も大きく，ついで top, middle の順であった．Top 領域と bottom 領域においては構造の変化が生じやすいため充填率が大きくなると考えられる．同様に表面気孔率 p_{surf} に関して Fig.4-19 にプロットした．表面気孔率 p_{surf} については，top 領域に気孔を導入した場合には全体に導入したモデルと同程度の表面気孔率を有する以外は，気孔を導入しない場合と同じ表面気孔率となることがわかる．厚さ方向の気孔の分布の相違によって構造は異なるといえる．

4.4.3 厚さ方向の気孔分布の硬度特性への影響

ここでは，硬度特性に及ぼす気孔分布の影響に着いて調べる．硬度試験は 2.8.2 項に従って行う．1つのサンプルにつき3回ずつ，1つの条件につき計9回の硬度試験を行い，それらの平均値を代表値として求めた．各領域に配分した気孔分布に対して気孔の大きさ n_{vac} による薄膜の硬度 H_f の変化を Fig.4-20 に示す．気孔が小さい場合に top 領域に気孔を導入したモデルに対する薄膜の硬度 H_f は全体に気孔を導入した場合にほぼ

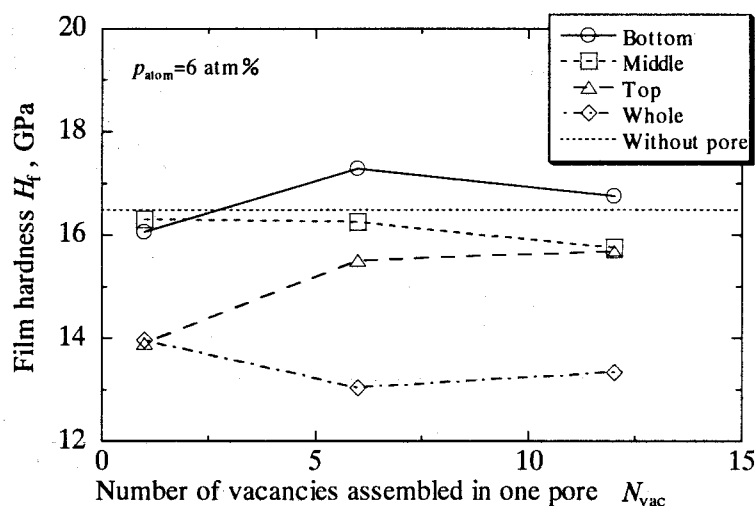


Fig.4-20. Variation of film hardness with pore size in three film regions including pores.

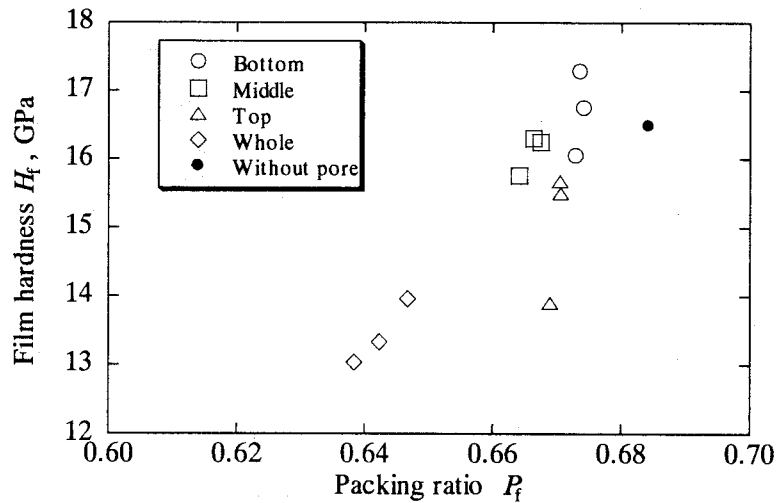


Fig.4-21. Relation between packing ratio of film and film hardness in model including pores distributed vertically.

一致している。この場合に薄膜の硬度は表面の気孔特性に大きく影響されることを示唆している。また bottom 領域に気孔を導入した場合には、気孔を含まない場合よりもやや高い硬度が得られているが、気孔を含まない場合とほぼ同レベルの硬度であり、この領域の気孔があまり硬度に影響しないといえる。気孔を大きくすると top 領域モデルと middle 領域モデルに対する硬度 H_f がほぼ等しい値になるので、表面部の気孔の影響と内部の気孔の影響がほぼ同程度であると考えられる。

4.3.4 項と同様に充填率 P_f と硬度 H_f の関係について考察する。両者の関係を Fig.4-21 にプロットする。この場合も右上がりの関係が得られるので膜厚方向の分布特性にかかわらず充填率によって硬度特性を予測できるといえる。

4.4.4 厚さ方向の気孔分布の引張強度特性への影響

引張試験を 2.8.3 項に従って行い、水平方向の引張負荷時の強度特性について考える。このときの破壊は薄膜の内部および表面の気孔から生じると推測される。各領域への気孔の分布に対して気孔の大きさ n_{vac} による薄膜の引張強度 σ_{fn} の変化を Fig.4-22 に示す。図からわかるように、

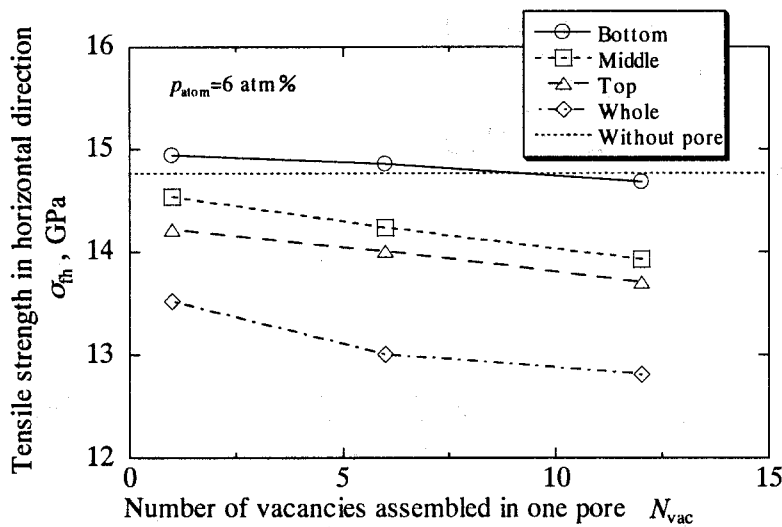


Fig.4-22. Variation of horizontal tensile strength of film with respect to pore size in three film regions including pores.

引張強度 σ_h は bottom, middle そして top の順に低下している。したがって、水平方向の引張負荷に対しては表面に近い部分に存在する気孔の影響が大きいことがわかる。また、気孔の大きさが大きくなるほど強度は低下する。

4.5 結言

Si 基板上の Al 薄膜の内部に気孔を導入するモデル化を行い、薄膜内に存在する気孔と構造的および機械的特性の関係を明らかにした。

まず、Al 単結晶およびアモルファス構造に関して負荷応力と構造および硬度特性の一般的関係を確認した。負荷応力による各構造における充填率に変化は見られなかった。硬度は、充填率の高い構造において大きく、また圧縮応力の負荷によって上昇した。

次に薄膜の内部に一様に気孔を分布させたモデルを用いて、気孔の構造的特性に対する影響を調べた。原子空孔率の増加によって残留応力は引張側に移行する。これは構造の変化に起因した現象である。同じく構造の変化に起因して、薄膜の充填率も原子空孔率の増加に伴って低下し

た。

また、原子空孔の大きさによる影響について明らかにした。原子空孔が大きくなると、気孔が多い場合は引張側の応力が発生し、気孔が少ない場合には引張応力が緩和された。これらの現象は、構造に生じるひずみと気孔表面上での構造の変化現象の影響の競合から決まるものである。充填率は、原子空孔率の増加によって減小するが、気孔の大きさによる影響は小さかった。

さらに、薄膜の構造的特性と機械的特性の関係について検討した。構造的な密度を表す充填率を増加させると、硬度が増大することがわかった。ただし、表面の気孔が大きい場合には、その影響も無視できない。また、薄膜の水平方向への引張強度に関しては薄膜の内部および表面の気孔が破壊起点となるため、充填率が増加することによって強度の向上が認められた。なお、気孔率が増加すると引張強度に対するき裂成長挙動の影響が大きくなる。一方、鉛直方向の引張強度に関しては充填率による差異は小さかった。これは、本解析で対象とした範囲では薄膜の強度が基板-薄膜界面の強度よりも大きいため、破壊が界面特性に主に依存することによる。

最後に、薄膜内部の気孔の膜厚方向の分布の影響について調べた。界面および表面近傍において構造変化の拘束が緩和しやすいため、充填率は気孔が薄膜の中心部に偏在するときに最も小さくなった。なお、薄膜の表面気孔率は主に表面近傍の気孔にのみ関係する。気孔の分布と硬度の関係においては、気孔が小さいとき表面近傍の気孔が主に硬度特性に寄与する。また、この場合も硬度特性は薄膜の充填率によってよく整理することができた。

水平方向の引張強度に関しては、表面に近い気孔の影響が大きく、気孔の分布が表面に近いほど強度が低下することが判明した。これは、引張強度が主に表面を起点として発生することに起因している。

参考文献

- (1) 小林春洋, スパッタ薄膜, 日刊工業新聞社, 1993.
- (2) C. C. Fang, V. Prasad and F. Jones, Molecular Dynamics Modeling of Microstructure and Stresses Sputter-Deposited Thin Films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.11, No.5, 1993, pp.2778.
- (3) C. Bisch, E. Boellaard, G. C. A. M. Janssen, P. F. A. Alkemade and S. Radelaar Orientation of Aluminum Nuclei on Si(100) and Si(111), *Thin Solid Films*, Vol.336, 1998, pp.84.

第 5 章 Si 基板上にスパッタされた Al 薄膜の構造的および機械的特性

5.1 緒言

基板と薄膜材料が異種原子からなる場合，スパッタ薄膜の特性はそれらの材料間の関係によって決まる．特に基板-薄膜の界面構造は，原子間の格子不整合性および表面エネルギーに依存し，さらに基板上に形成される薄膜の構造に影響を及ぼす⁽¹⁾⁻⁽³⁾．そのような意味で原子の入射エネルギーと基板温度は，同種原子間の薄膜形成の場合に比較してさらに大きな意味を持つことになる．

入射エネルギーが小さいとき，堆積原子は易動度が小さいため十分に安定な位置に到達できない．その場合薄膜は基本的に多孔質の粗な膜になり，残留応力は引張側になる．一方で，入射エネルギーが大きい場合には原子ピーニング効果によって形成中に薄膜内に圧縮の応力が発生することになる⁽⁴⁾．このように入射エネルギーの大きさによって薄膜内部における構造および残留応力の特性は変化する．

基板温度の影響に関しては，薄膜堆積中の温度上昇もしくは基板加熱によって最終状態での温度と相違が生じる場合，上述した基板-薄膜間の原子の格子不整合などによって熱応力による残留応力が発生する．

以上のように多種原子系における現象はより複雑化する．本章では，2 種原子間のスパッタ薄膜の代表として Si と Al を取り上げ，Si 基板上に Al 薄膜を MD を用いて形成し，その構造的および機械的特性の基本的関係を明らかにする．さらに，前章までに導出した気孔と機械的特性の関係に基づいた考察を行う．

5.2 Si および Al の融点特性の評価

本解析に先だってポテンシャル関数の持つ融点特性の評価を行う．融点特性は 3.2 節において述べたように構造的および機械的特性に大きな影響を与える⁽⁵⁾．解析モデルとしては，互いに垂直な 3 方向に周期境界条件を課した系を考える．Si のダイヤモンド単結晶構造および Al の fcc 単結晶構造を初期状態として与え，系の温度を設定温度に保ち，無応力

状態下において 3000 ステップの緩和計算を行う。その後、3000 ステップ間の平均体積を代表値とする。原子数は Si で 1728 個，Al で 864 個とする。

このとき、温度および圧力の制御法として 2 種類の組合せを考える。一般によく用いられている能勢-Hoover 法と Parrinello-Rahman 法の組み合わせ⁽⁶⁾と Langevin 方程式型の摩擦力⁽⁷⁾を用いる方法と体積スケールリング法を組み合わせる方法である。一様な系においては前者の方が精度が良く、その有効性は保証されている。一方、後者は簡便で、表面を持つ構造にも適用しやすい。2 つの組み合わせに対する融点評価から融点特性を考えると同時に、後者の適用可能性を確認することも目的としている。

Fig.5-1 に Si および Al に対する系の温度 T に対する原子当たりの体積 V_a の変化を示す。この図における N-P および L-S は、それぞれ能勢-Hoover 法と Parrinello-Rahman 法の併用および Langevin 型の摩擦力と体積スケールリング法の併用による解析結果を示している。また、図には常温近傍 (200K~400K) における結果に対して線形近似した関係を一点鎖線および点線で示している。

体積 V_a が不連続に膨張する点がこのモデルにおける融点である。融

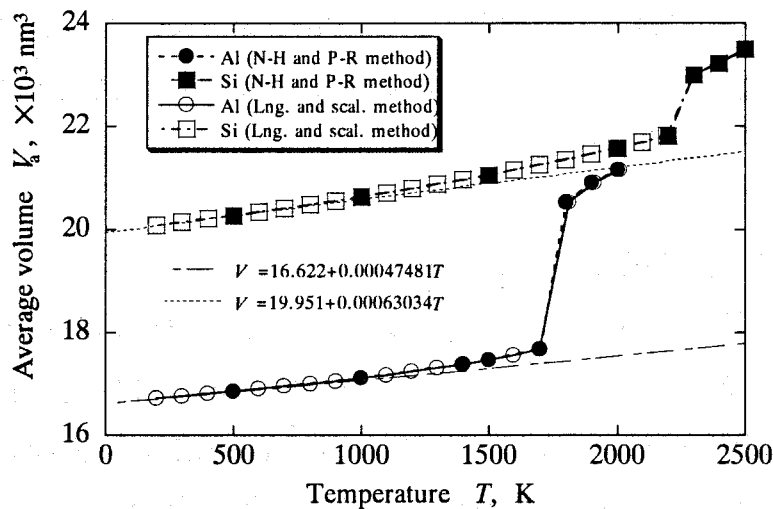


Fig.5-1. Variation of volume per atom at different temperature.

点は Si および Al に対してそれぞれ 2200K および 1700K であり、それぞれ 1685K および 933K である実験値⁽⁸⁾に比較して 500K 程度高い値になっている。3.2 節でも述べたようにこのモデルにおいて融点は大きめに評価されると考えられるので、ポテンシャル関数に対する実際の融点はこれらの計算値よりも低い値⁽⁹⁾になる。

線形近似直線から Si および Al に対する線膨張係数を計算できる。実験値⁽⁸⁾はそれぞれおよそ 7.6 および 23.5×10^{-6} 1/K である。計算結果よりポテンシャルの線膨張係数は 10.53 および 9.52×10^{-6} 1/K であり、Si および Al ともに大きめの値になっている。

融点および線膨張係数における相違はモデルが完全結晶であることを考慮した場合、Si に関しては妥当な結果であるといえるものの Al に関しては誤差が大きすぎる。したがって、Al に関しては Baskes らの導出したポテンシャルパラメータは不十分であるため、フィッティングをやり直す必要があるが、今回はそのまま用いることにする。ただし、線膨張係数が Si および Al に対してほぼ同じ値になっているために本来堆積過程中に生じると考えられる熱応力の影響はほとんどないことになる。また、熱に対する反応にも多少の影響があるものと考えられる。

温度および圧力制御法として採用した 2 つの方法による解析は同等の結果を与えている。このことから、温度および圧力の制御法として、より簡便な Langevin 型の摩擦力と体積スケーリング法の併用を用いても十分妥当な結果が得られることを意味している。そこで、本章の解析において温度および圧力の制御を行うにあたってはこれらの方法を採用することにする。

5.3 解析モデル

原子間ポテンシャルとしては前章と同様に MEAM ポテンシャルを用いる。2.8.1 節で述べた方法に従ってモデル化を行う。1 ステップは Si のデバイ周波数を参考にして 1fs とした。詳細のモデル図を Fig.5-2 に示す。基板の構造はダイヤモンド構造とし、表面は(100)2×1 再構成面とする^{(10), (11)}。1 層に 6×12 の 72 原子を配置する。基板を以下の形状に

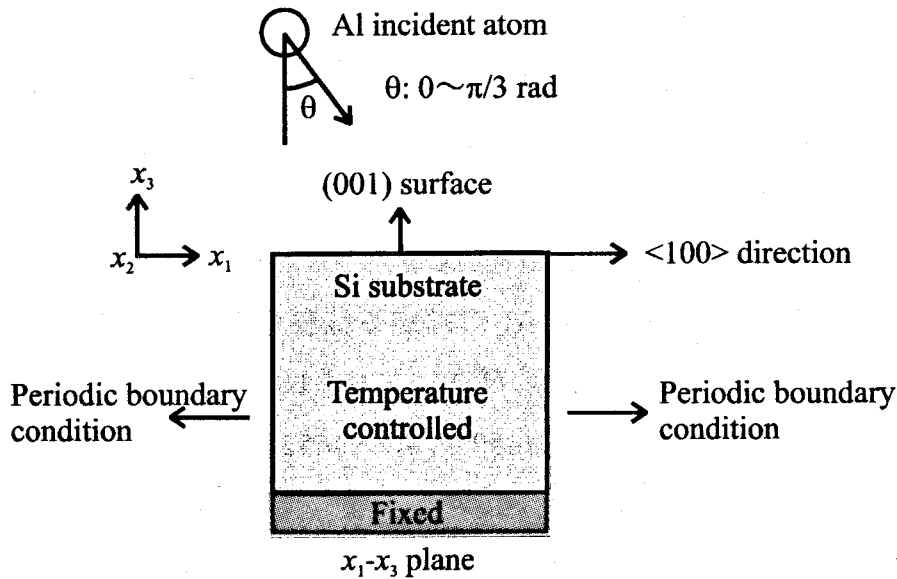


Fig.5-2. Model for depositing process of Al atom on Si substrate.

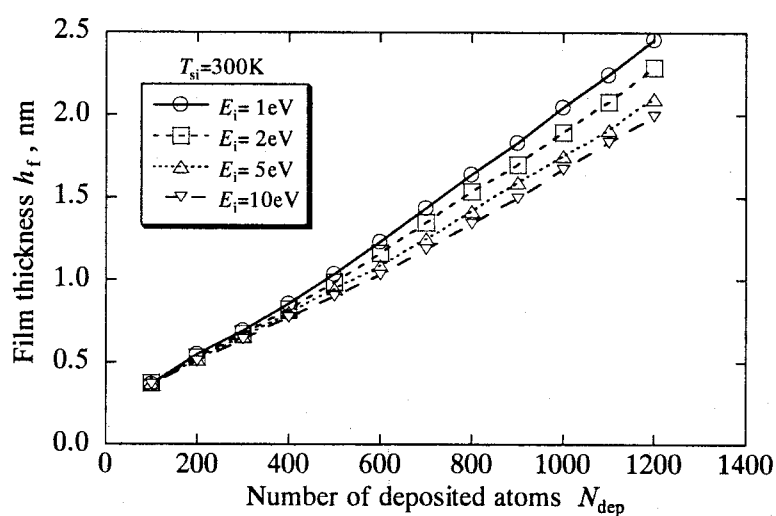
配置する。最下に固定層 2 層を配置し、その他の原子には Langevin 方程式型の摩擦力によって温度制御を行う。系の全原子に温度制御を行う場合、一般に熱の発生や拡散を十分に表現できないが、採用する系の大きさによってはこの方法の方が妥当な場合がある。本シミュレーションでは堆積過程の系全体としての温度変化を考慮せず、さらに摩擦力を用いる温度制御法を採用する場合には局所的な温度上昇が表現できることから、上記の温度制御法を採用する。初期配置後 3000 ステップの緩和計算を行い、そのときの状態を薄膜形成過程に対する初期状態とした。

基板の設定温度 T_{si} としては 300K および 700K の 2 種類を用いる。また、 $T_{\text{si}}=300\text{K}$ で堆積した薄膜については 700K で 20000 ステップの間アニールしたのも温度特性に関する現象の代表として考える。なお、 $T_{\text{si}}=700\text{K}$ で堆積した場合については最終的に 700K から 300K に冷却した状態を最終状態とした。加熱・冷却の速度は 0.02K/fs とする。加熱・冷却の際には体積スケーリング法によって水平方向の応力が 0Pa になるようにセルの大きさを制御する。

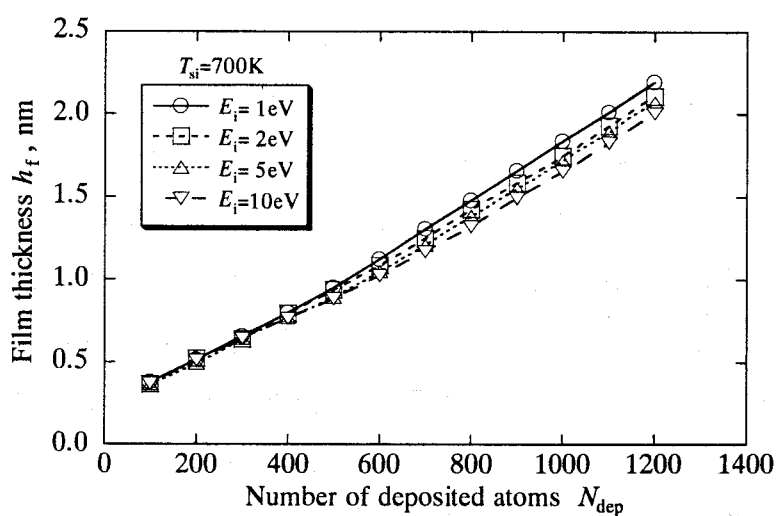
入射原子は基板あるいは既堆積膜の十分上方から 500 ステップ毎に入射する。ここで採用した入射間隔 500 ステップは、基板の上に堆積し、緩和するのに十分な時間である。入射原子については、次の入射原子を系

に導入する時点から既堆積膜の一部と見なし、基板原子同様に温度制御を行う。全部で 1200 原子が堆積したときに堆積を終了する。入射エネルギー E_i の影響を考察するため、本シミュレーションでは低入射エネルギーとして $E_i=1\text{eV}$ および 2eV 、高入射エネルギーとして $E_i=5\text{eV}$ および 10eV を採用する⁽¹²⁾。

以下では、薄膜形成過程における基板温度、アニールおよび入射エネルギーによる構造的および機械的特性の相違を解析する。



(a) 300K



(b) 700K

Fig.5-3. Variation of film thickness during depositing process.

5.4 薄膜形成過程における膜状態の変化

5.4.1 膜厚の変化

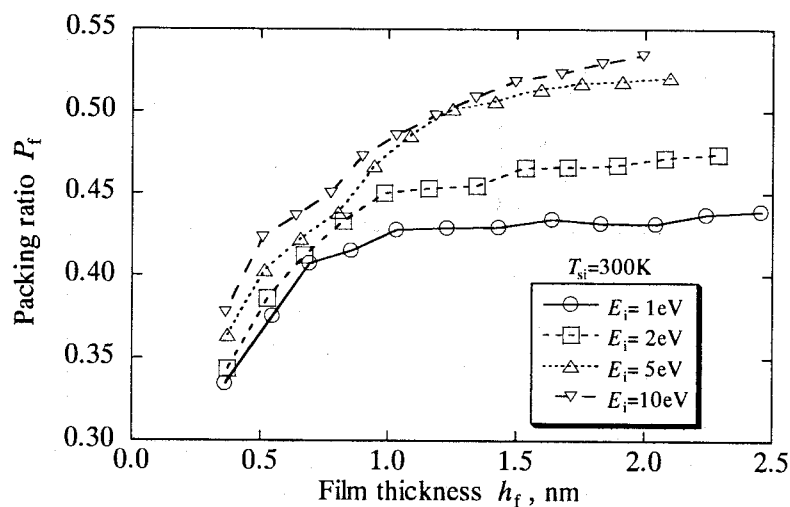
基板の設定温度 $T_{\text{si}}=300\text{K}$ および 700K のそれぞれについて、薄膜形成時の膜厚 h_f の変化を Figs.5-3(a)および(b)に示す。膜厚は堆積原子数 N_{dep} に比例して増加している。膜厚の増加は入射エネルギー E_i が低いほど大きく、 $E_i=5\text{eV}$ および 10eV の高い入射エネルギーに対しては基板の設定温度 T_{si} に関わらずほぼ同じである。このことは同じ形状の薄膜層が積層されていることを示唆している。低入射エネルギーの場合においても基板温度の上昇によって膜厚の増加は抑制される。基板の設定温度 $T_{\text{si}}=700\text{K}$ の場合では入射エネルギー E_i による膜厚 h_f の差はほとんど見られない。

5.4.2 形状特性の変化

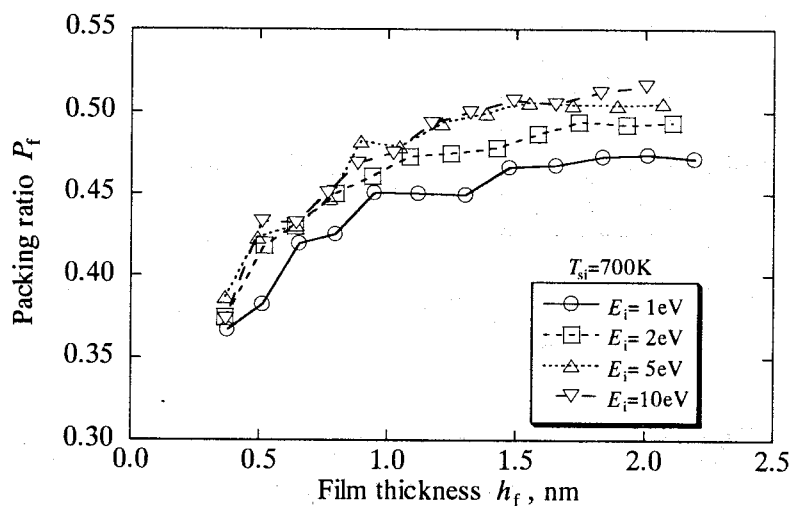
膜厚 h_f に対する充填率 P_f の変化を $T_{\text{si}}=300\text{K}$ および 700K の場合に対してそれぞれ Figs.5-4(a)および(b)に示す。ただし、この場合の充填率 P_f は初期の基板厚さを基準とし、それ以上の領域について考えているため、SiとAlの原子が混合した部分も含んでいる。

いずれの場合においても充填率 P_f は入射エネルギー E_i が高いほど大きく、 $E_i=5\text{eV}$ および 10eV の高入射エネルギーに対してはほぼ同じになっている。充填率 P_f は膜厚 h_f が薄いほど小さく、膜厚 h_f の増加に伴って最終的に一定値に収束する傾向を示す。膜厚の増加が大きくなる低入射エネルギーにおける場合の方が収束する厚さは薄くなっている。Al基板上的Al薄膜形成の場合とは異なり、この場合の薄膜は結晶構造になるとは限らない。そのため、この充填率 P_f の収束傾向には表面の島の大きさの影響に加えて、薄膜内部の密度の大きさも関係する。高入射エネルギーの場合には充填率 P_f の値の収束が遅くなる。これはAl基板上的Al薄膜形成の場合と同じ傾向となる。

次に基板の設定温度 T_{si} による相違を考えると、まず入射エネルギー E_i が低い場合には高い基板温度の方が充填率 P_f は大きい。これは、基



(a) 300K

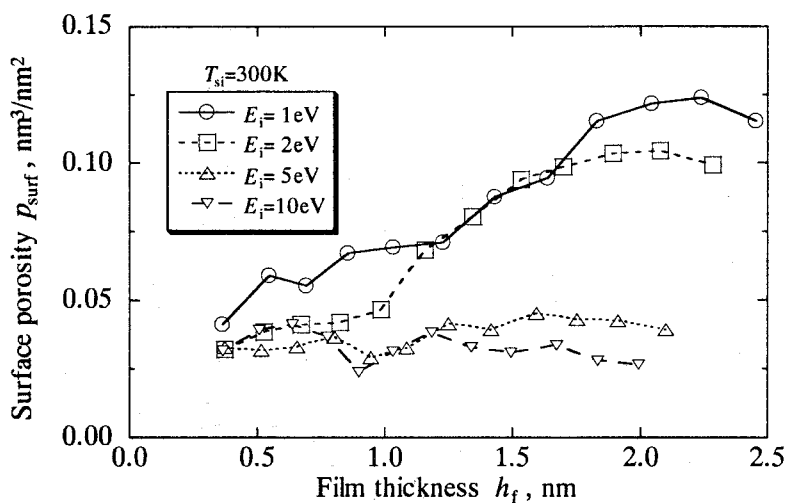


(b) 700K

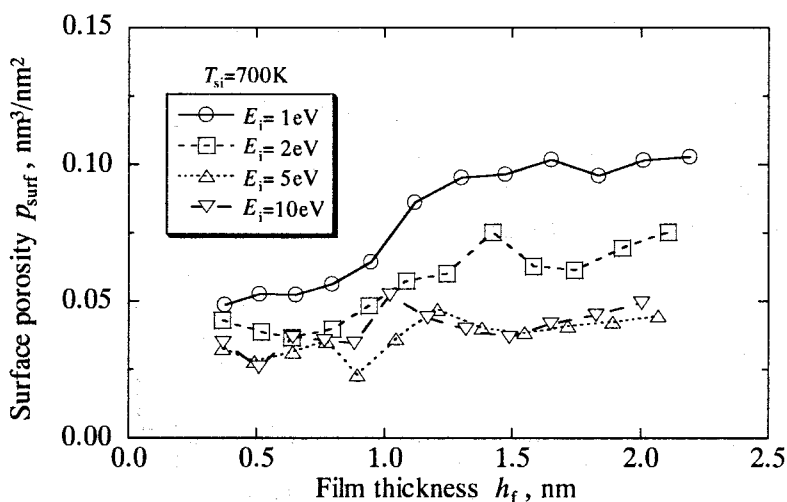
Fig.5-4. Variation of packing ratio of film with respect to film thickness during depositing process.

板温度の増加によって堆積原子の易動度が増加するため、より密な構造が形成されるからである。逆に高入射エネルギーの場合には基板温度が低い方が充填率 P_f が大きくなっている。

表面の形状の特性を調べるために表面気孔率の観点から検討する。Figs.5-5(a)および(b)に、膜厚 h_f に対する表面気孔率 p_{surf} の変化を $T_{\text{si}}=300\text{K}$



(a) 300K



(b) 700K

Fig.5-5. Variation of surface porosity of film with respect to film thickness during depositing process.

および 700K に対してプロットした。高入射エネルギーの場合には、表面気孔率 p_{surf} は形成過程を通してほぼ一定であり、表面形状が形成過程の間ほぼ一定であることが示唆される。

一方、低入射エネルギーの場合には表面気孔率 p_{surf} は膜厚 h_f とともに増加している。しかし、その増加率は第3章で示した Al 基板上におけ

る Al 薄膜形成の 0.1eV の場合ほど顕著ではないため、薄膜内部の密度は低いと考えられる。

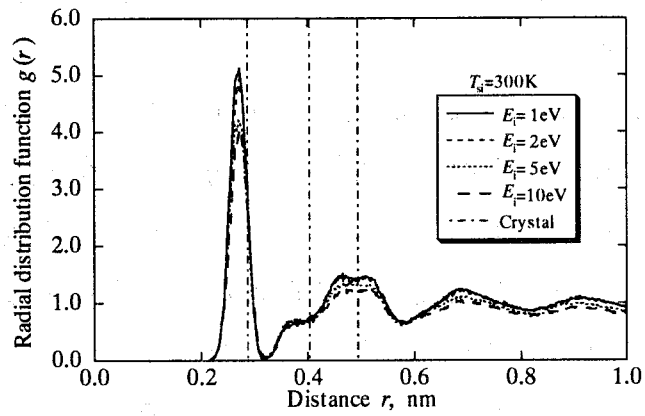
基板温度の影響に関しては、低入射エネルギーの場合には高温の方が気孔率は小さくなり、高入射エネルギーの場合では気孔率 p_{surf} が多少大きくなる。この結果は充填率 P_f において見られた傾向と対応している。この要因として、高い基板温度では熱振動から原子の易動度が上昇するため、原子配置が緩和されることが考えられる。

高温の基板上では高入射エネルギーに対して充填率 P_f が Al 基板上の Al 薄膜形成の場合とほぼ同じ膜厚で収束しており、充填率に対する表面気孔率の影響はこの程度の膜厚では小さいといえる。一方、高入射エネルギーの場合で基板温度が低いとき、表面気孔率は高温の場合に比べて小さいにもかかわらず、充填率の収束は不明瞭である。この場合、薄膜の高さによる構造の変化が生じていると考えられる。

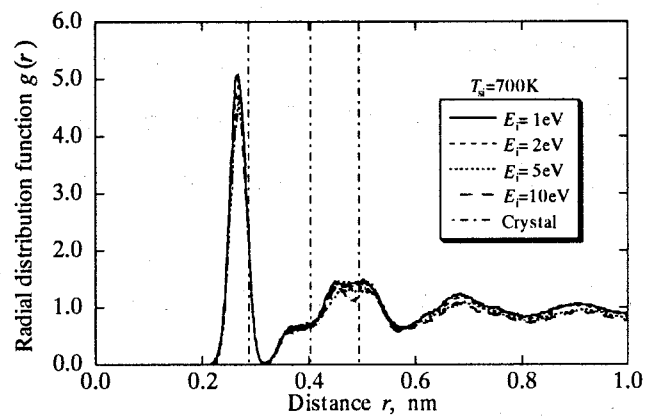
5.5 形成薄膜の形成条件による構造的特性の相違

5.5.1 形成薄膜の結晶構造

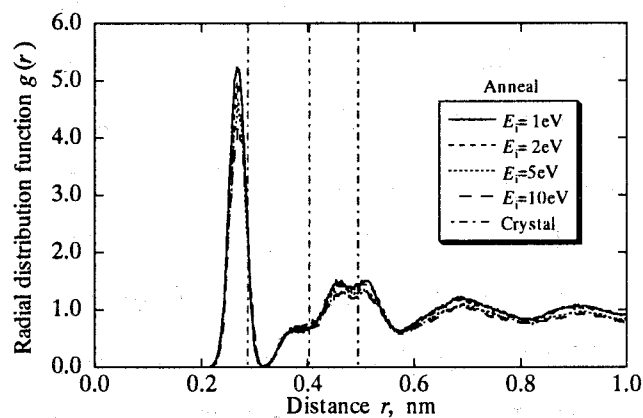
形成薄膜の構造を調べるために、 $T_{\text{si}}=300\text{K}$ および 700K で形成した薄膜および $T_{\text{si}}=300\text{K}$ で形成後 700K でアニールした薄膜に関して薄膜部分の動径分布関数 $g(r)$ を Figs.5-6(a)~(c) に示す。その際、Al の fcc 構造に対する第 3 近接までの近接原子間距離（図中一点鎖線の縦線）も同時に示す。基板の設定温度 T_{si} の相違による動径分布関数 $g(r)$ の大きな相違は見られない。いずれの場合においても第 1 近接距離では結晶と同じ位置にピークを示しているものの、第 2 ピーク位置では不明瞭なピークのみとなっており、第 3 ピークではピークが 2 つに割れている。この構造はアモルファスに近い構造であるが、近接間の秩序があるために完全にアモルファス的な動径分布になっていない。入射エネルギーに関しては大きな相違は見られないが、特に高入射エネルギーの場合にピークが多少明瞭になっているのがわかる。比較のために基板温度 $T_{\text{si}}=300\text{K}$ での形成薄膜について Si-Al 混合部分における動径分布関数 $g(r)$ を Fig.5-7



(a) 300K



(b) 700K



(c) Anneal

Fig.5-6. Radial distribution functions of films deposited in under various conditions.

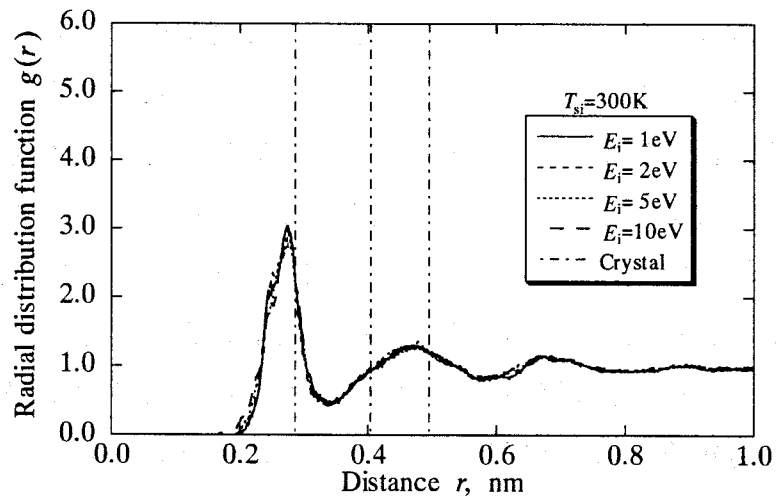


Fig.5-7. Radial distribution functions of mixed region in film deposited at substrate temperature of 300K.

に示す。混合領域ではいずれの条件においても同様にアモルファス構造⁽¹³⁾になっている。遠距離ではピーク自体の喪失が確認できる。

5.5.2 形成薄膜の構造的特性

まず、形成薄膜における残留応力 σ_r について Fig.5-8 に示す。基板の

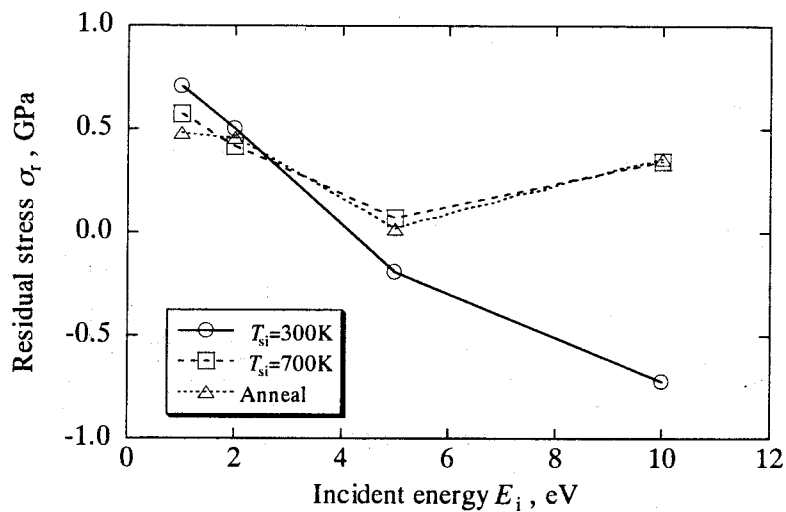


Fig.5-8. Relation of residual stress in film to incident energy.

設定温度 $T_{\text{si}}=300\text{K}$ の場合, 入射エネルギー E_i が増加することによって, 引張から圧縮の残留応力に変化している. これは実験においてもよく観察されている事実であり, 入射原子のピーニング効果に起因している. 高温での堆積およびアニールの場合の両者の形状的な相違が見られたにもかかわらず, 残留応力には大きな相違が現れていない. 入射エネルギー $E_i=5\text{eV}$ の薄膜に対しては残留応力 σ_r はほぼ 0Pa となっている. 一方, 入射エネルギー $E_i=10\text{eV}$ に対して引張側の残留応力が生じている. これらの相違に関しては, 動径分布 $g(r)$ から示唆されるように原子ピーニングによる構造的相違と緩和の際に生じる現象に関係があると考えられる.

充填率 P_f および表面気孔率 p_{surf} の評価を Figs.5-9 および 5-10 に示す. 低温基板上的入射に関しては入射エネルギー E_i の上昇とともに充填率 P_f は増加, すなわち気孔率は低下し, さらにアニールによって充填率 P_f は低下している. 後者については加熱による緩和に起因した構造の変化がその原因と考えられる. 高温基板上下では入射エネルギー E_i とは無関係に充填率 P_f がほぼ一定の値となっている. 表面気孔率 p_{surf} は低入射エネルギーにおいて基板の設定温度 T_{si} が高い場合に低下することがわかる.

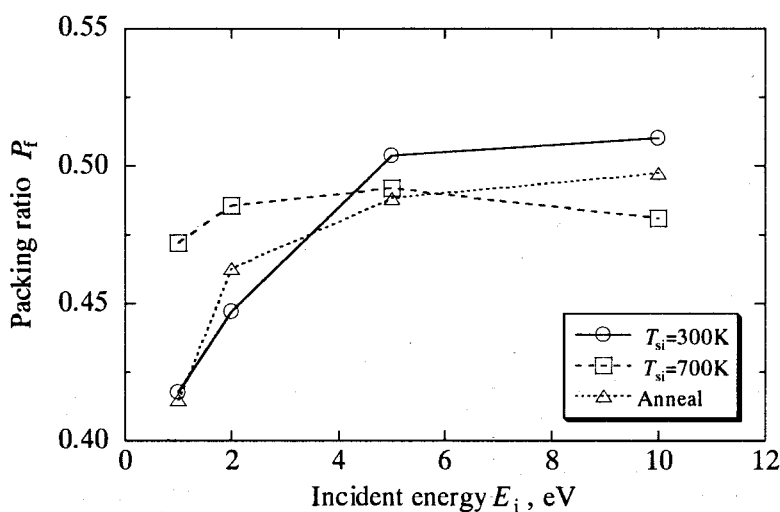


Fig.5-9. Relation of packing ratio of film to incident energy.

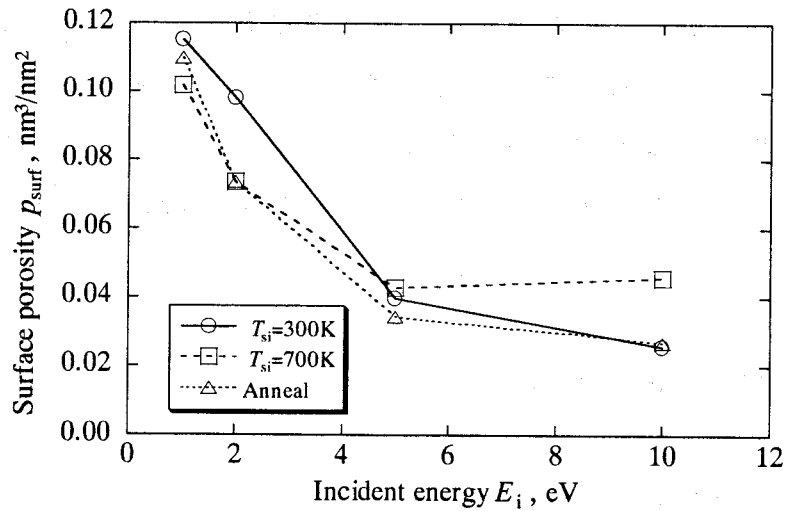


Fig.5-10. Relation of surface porosity of the film to incident energy.

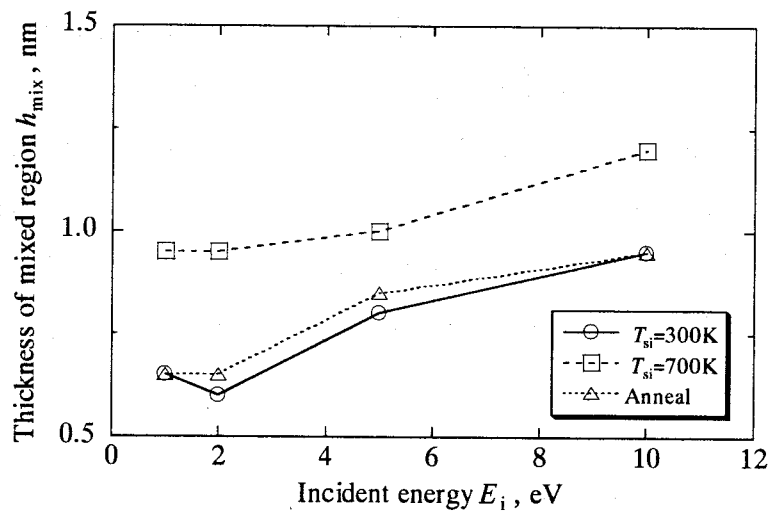


Fig.5-11. Thickness of mixed region in film correlated with incident energy.

異種材料基板への薄膜形成においては基板および堆積原子の混合も重要となる。原子混合層の厚さ h_{mix} の変化を Fig.5-11 に示す。 $E_i=1\text{eV}$ および 2eV の低入射エネルギー側ではほぼ同等な原子混合が生じている。一方、 $E_i=5\text{eV}$ 以上になると、入射エネルギー E_i が大きいほど混合層の厚さ h_{mix} も大きくなることがわかる。また、原子混合には基板温度が大きく影響しており、アニールをしても入射エネルギー E_i の増大に伴って混合層は増加することがわかる。

入射エネルギー E_i による原子混合の相違は原子ピーニング効果の程度に起因していると考えられる。一方、基板の設定温度 T_{si} による相違の一因として、原子拡散の量の相違が関係している。また、アニールによる混合層の増加が微小であることは、アニール時間による影響が示唆される。さらに、基板温度の上昇は原子ピーニングの効果を助長すると考えられる。

5.6 形成薄膜の機械的特性の評価

5.6.1 形成薄膜の硬度特性

2.8.2 項で述べた方法により、硬度試験のシミュレートを行う。インデンテーションは各堆積条件で形成した薄膜に対して、それぞれランダムに選定した5点において行い、その平均値を各条件の代表値とした。入射エネルギー E_i による薄膜硬度 H_f の変化を Fig.5-12 に示す。図から、硬度 H_f は入射エネルギー E_i の増大によって増加することがわかる。基板温度に関しては、高入射エネルギーにおいてアニールした薄膜で最大になっている。第3章で硬度と表面気孔率の関係を、第4章で硬度と薄膜内部の気孔率の関係を考察し、両者が硬度と関係していることを示し

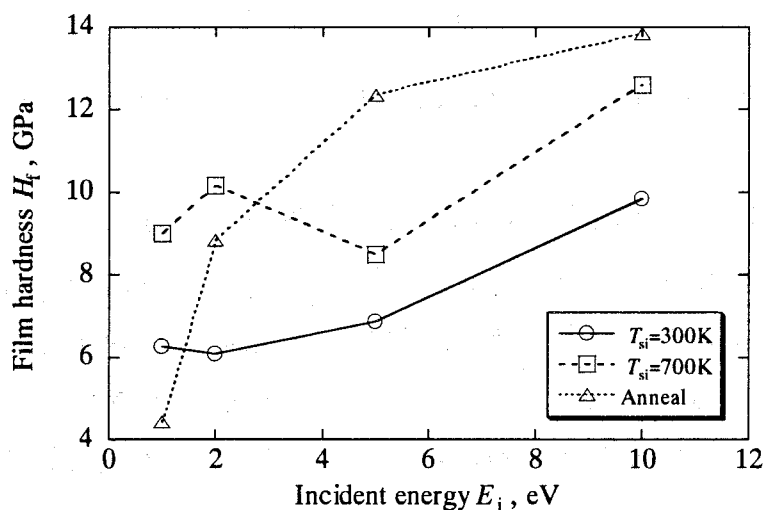


Fig.5-12. Variation of film hardness with respect to incident energy.

た。本章で形成した薄膜においては上述の2種類の気孔が共存した構造を有している。一般に充填率は上述の両者の情報を同時に有している。そこで、形成薄膜の充填率 P_f と硬度 H_f の関係を調べた。その結果を Fig.5-13 に示す。全体的傾向としては右上がりになっていることから、これまでの結果と同様に薄膜の充填率 P_f の増加、すなわち気孔率の低下によって硬度 H_f が上昇するといえる。ただし、分布の広がりが大きいため、充填率 P_f のみで薄膜硬度 H_f を整理できないと考えられる。

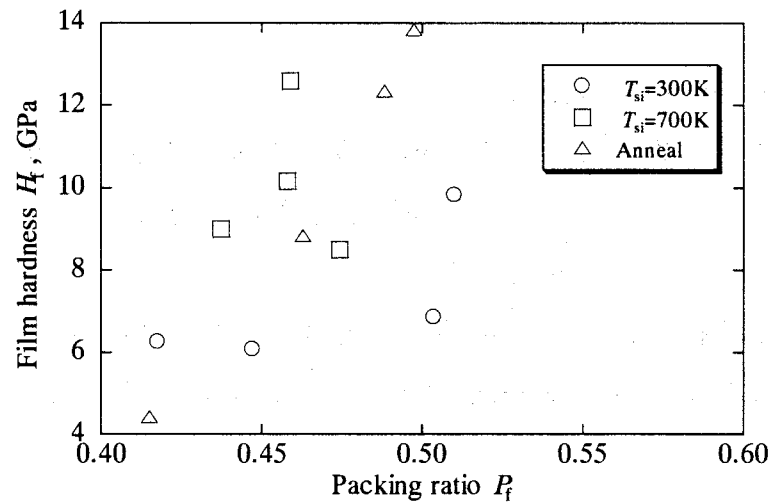


Fig.5-13. Relation between film hardness and packing ratio.

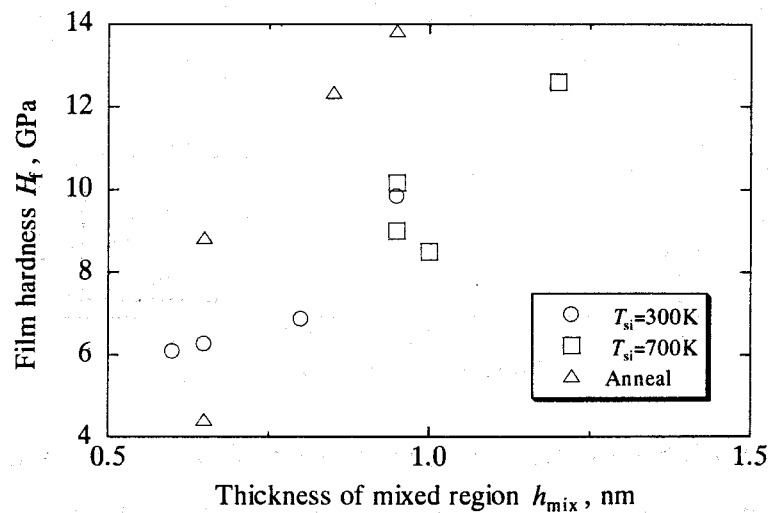


Fig.5-14. Relation between film hardness and thickness of mixed region.

本解析において得られる薄膜に特徴的な構造である混合層の厚さ h_{mix} と薄膜の硬度 H_f の関係を Fig.5-14 に示す. この結果からも右上がりの分布が認められることから, 混合層も硬度に影響を及ぼしていると考えられる. その一因として, 混合層の厚さが厚くなることによってインデントの圧入深さと混合層との距離が小さくなり, 混合層の硬度特性が薄膜硬度に影響を及ぼしていると考えられる. ただし, 混合層の厚さが直接に硬度に影響を及ぼしたのではなく, 混合層の厚さは温度変化に伴う構造の変化を同時に表しているため, それは関連する薄膜構造の変化を通して間接的に硬度に関与していると考えの方が妥当である.

5.6.2 水平方向の引張強度の評価

2.8.3 節に述べた方法によって, 形成薄膜に対して水平方向における引張試験を行った. ただし, 引張方向は水平面内の2つの $\langle 100 \rangle$ 方向とし, 代表値として両者の平均をとった.

薄膜は引張負荷に対して基本的に塑性変形的な挙動を示した. 代表例として基板の設定温度 $T_{\text{st}}=300\text{K}$ で形成した薄膜に対する応力-ひずみ曲

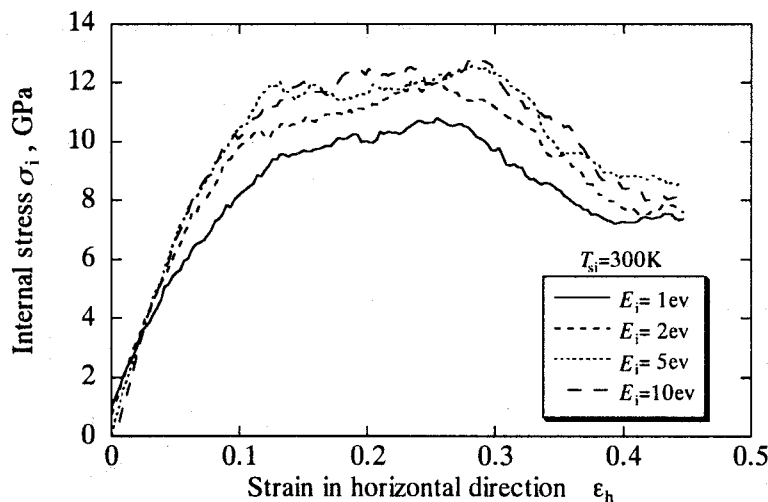


Fig.5-15. Stress-strain diagram in films deposited with several incident energy levels at substrate temperature of 300K.

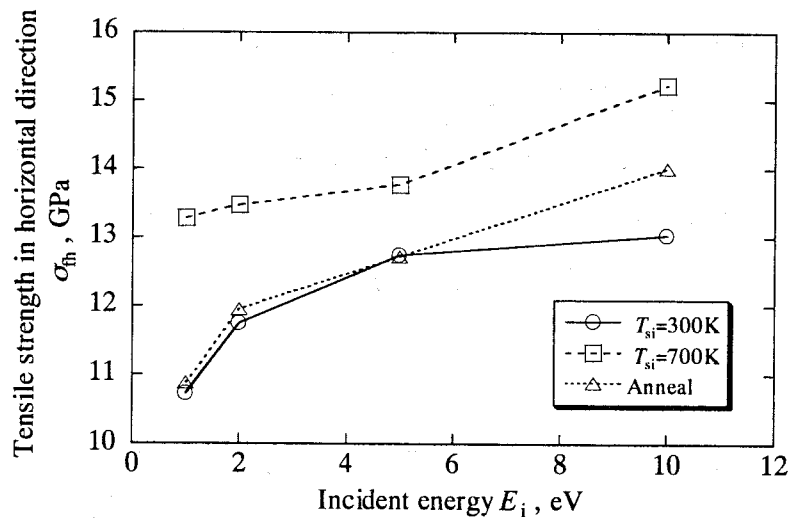


Fig.5-16. Variation of horizontal tensile strength with respect to incident energy.

線を Fig.5-15 に示す。既述のように薄膜はアモルファス的な構造になっているため、内在する気孔を起点として塑性変形していると推察される。入射エネルギー E_i に対する引張強度 σ_{fh} の変化を Fig.5-16 に示す。入射エネルギー E_i の増加とともに引張強度 σ_{fh} が増加することがわかる。引張強度 σ_{fh} は基板温度 $T_{si}=700K$ の場合において最大となる。アニールに

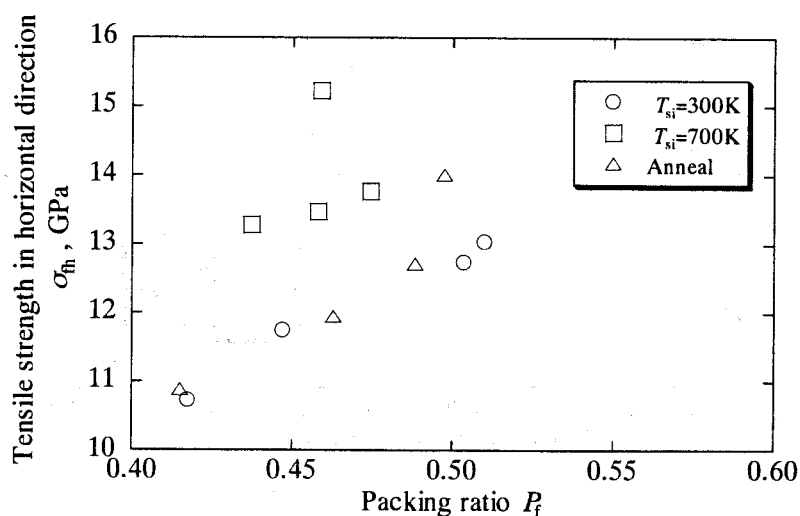


Fig.5-17. Relation between horizontal tensile strength and packing ratio.

よる影響はあまり大きくないといえる。最終的には、水平方向の引張負荷に対しては主に薄膜表面の気孔を起点として破壊する。

表面気孔率 p_{surf} と引張強度 σ_{th} の充填率 P_f に対する関係を Fig.5-17 および Fig.5-18 に示す。ばらつきはあるもののそれぞれ右上がりおよび右下がりの傾向が認められる。すなわち、充填率 P_f の増大および表面気孔率 p_{surf} の低下によって引張強度 σ_{th} が増大している。薄膜の形成過程

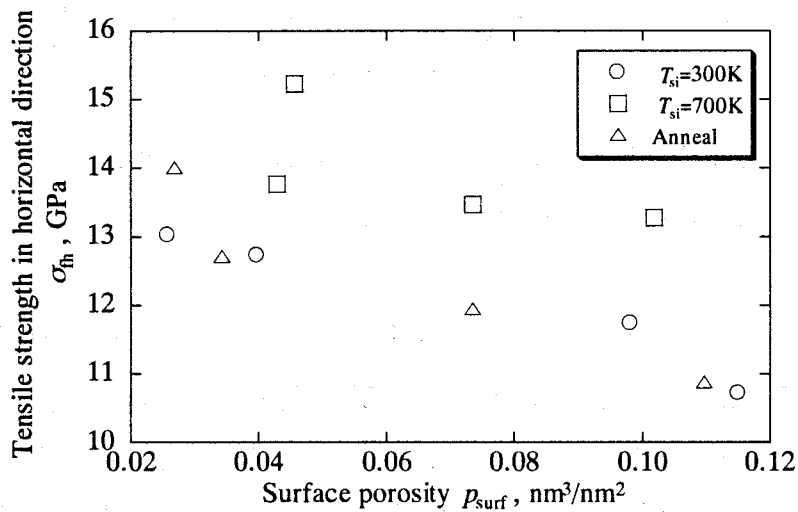


Fig.5-18. Relation between horizontal tensile strength and surface porosity.

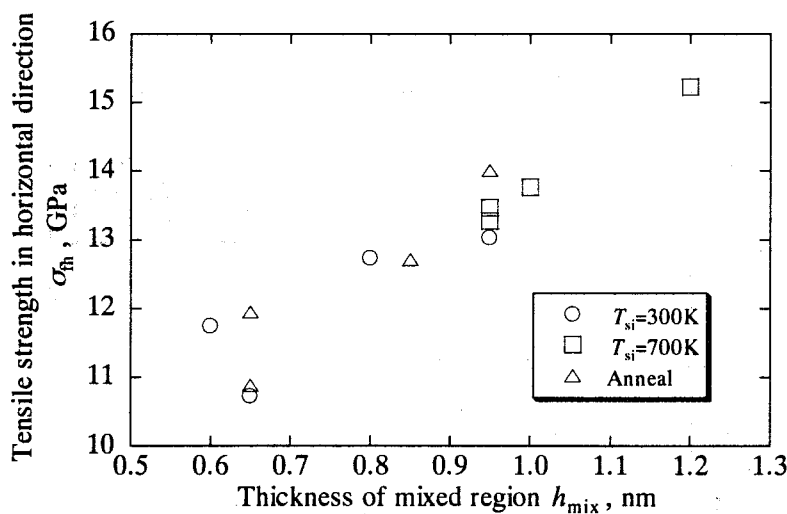


Fig.5-19. Relation between horizontal tensile strength and thickness of mixed region.

において表面気孔率は内部の気孔率を反映した形で現れているため両者の評価は一致する．一方，Fig.5-19 には混合層の厚さ h_{mix} と引張強度 σ_{fn} の関係をプロットした．図からわかるように，混合層の厚さ h_{mix} が厚くなるにしたがって，引張強度 σ_{fn} がほぼ線形的に増加している．この場合，引張強度は混合層によって強化されていることが示唆される．

5.6.3 垂直方向の引張強度の評価

2.8.3 節に述べた方法によって，形成薄膜に対して鉛直方向における引張試験を行った．この場合の引張負荷に対しては薄膜は2種類の形態により破壊した．その1つは薄膜内部の気孔に起因した破壊であり，もう1つは基板-薄膜界面からの破壊である．例えば $T_{\text{si}}=300\text{K}$ の基板温度に対してそれぞれ $E_i=1\text{eV}$ および 10eV の入射エネルギーで形成し薄膜における引張試験後の破壊形態を Fig.5-20 に例示する．なお図において四角で囲んだ領域が初期の基板を表している． $E_i=1\text{eV}$ の入射エネルギーに対する薄膜は薄膜内部から破壊している．それに対して $E_i=10\text{eV}$ の

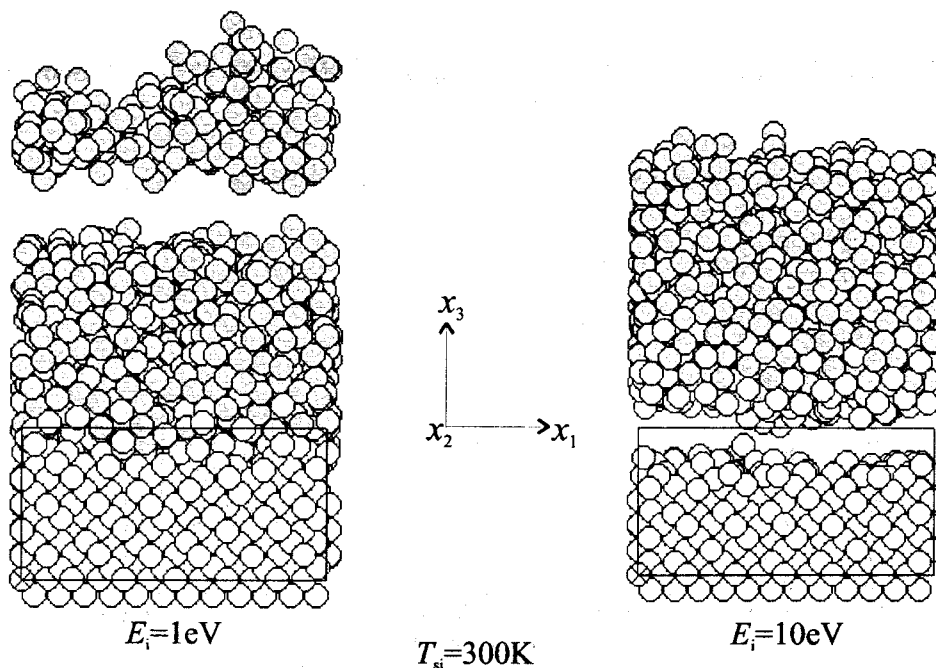


Fig.5-20. Fracturation morphology in tension test in vertical direction.

場合の薄膜では、十分に密な膜構造が形成されているため、基板-薄膜界面の結合の弱い部分から破壊している。このように鉛直方向の引張変形に対しては薄膜内部と界面における強度の競合によって破壊形態が決定されると考えられる。

さて、入射エネルギー E_i に対する引張強度 σ_{iv} の関係を Fig.5-21 に示す。基板温度が $T_{si}=700K$ の場合には引張強度 σ_{iv} は入射エネルギー E_i に対してほとんど変化しないが、それ以外の場合では入射エネルギー E_i

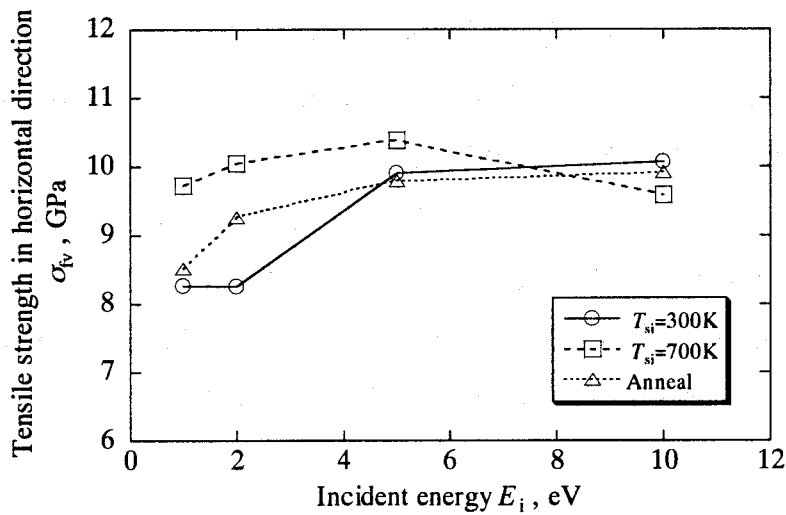


Fig.5-21. Variation of vertical tensile strength with respect to incident energy.

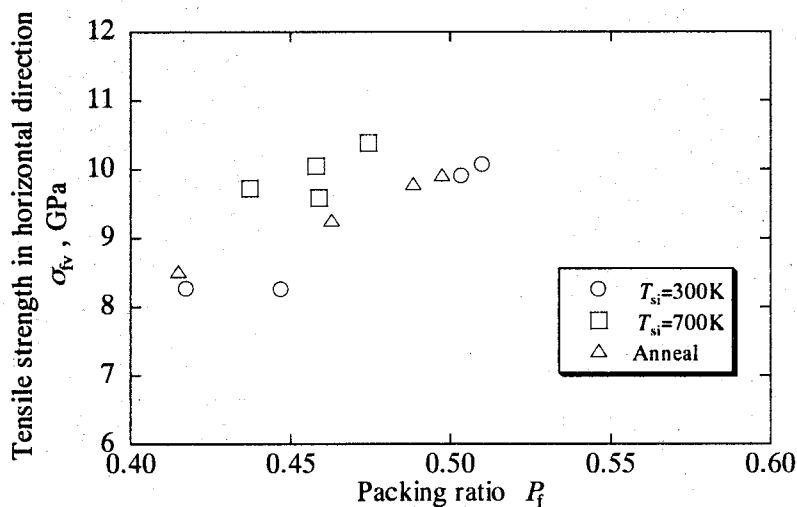


Fig.5-22. Relation between vertical tensile strength and packing ratio.

の増大に伴ってやや引張強度 σ_{fv} が高くなる傾向がある。次に、薄膜の充填率 P_f と引張強度 σ_{fv} の関係を Fig.5-22 に示す。引張強度 σ_{fv} は充填率 P_f が高くなるにつれてやや増大している。充填率が低い場合、薄膜内の気孔が多くなり、そのような気孔を起点として破壊する。薄膜の破壊形態および引張強度の結果から、本シミュレーションにおいては界面強度が 9GPa 程度と推察され、薄膜の強度がそれよりも高い場合には界面から破壊する。

5.7 結言

Si 基板上的スパッタ Al 薄膜の形成過程を MD 法を用いてシミュレートし、薄膜の形成条件について構造的および機械的特性を解析した。基板としては Si(100)2×1 再構成面を採用した。また、基板温度は 300K および 700K とし、300K の堆積に対しては堆積後 700K でアニールした場合の影響についても同時に調べた。原子の入射エネルギーとしては、低入射エネルギーレベルの 1eV および 2eV、高入射エネルギーレベルの 5eV および 10eV を採用した。

高入射エネルギーの場合、薄膜形成過程における表面形状の変化はほとんど見られなかった。低入射エネルギーの場合、形成過程において表面の気孔率が増大した。入射エネルギーが大きいほど表面気孔率は小さくなった。形成された薄膜はアモルファス性の薄膜となった。

300K の基板温度での薄膜形成における残留応力は、入射エネルギーの増加に伴って引張側から圧縮側に変化した。充填率は高い入射エネルギーに対して高くなった。また、表面気孔率は、充填率の結果に対応して、入射エネルギーが大きい場合に小さくなった。いずれも低い入射エネルギーの場合には基板温度を上げることによって、気孔の少ない膜構造に改善された。Si-Al 混合層の厚さは基板温度と入射エネルギーの上昇によって増大した。

形成薄膜の機械的特性として、硬度、ならびに水平方向および鉛直方向の引張強度について解析した。入射エネルギーが増加することによって硬度は高くなった。これは薄膜の充填率の増加に起因する。また、硬

度には混合層の存在による影響も認められた。水平方向の引張強度は基板温度および入射エネルギーの上昇によって増大した。入射エネルギーの上昇は、表面および内部の気孔を少なくするために破壊の起点を減少させ、またき裂成長を抑止する。基板温度の増加は、厚い混合層を形成させ、それによって引張強度を強化していることがわかった。これら薄膜の硬度および水平方向の引張強度に対する気孔率との関係は、付録A-1において示されている実験結果と定性的に一致する。鉛直方向の引張負荷に関しては薄膜自体と基板-薄膜界面の強度の競合で破壊形態が変化した。薄膜の強度は充填率あるいは薄膜内部の気孔率に依存し、充填率がある程度大きい場合には薄膜が十分な強度を有するため破壊は界面から生じることがわかった。

参考文献

- (1) C. Bisch, E. Boellaard, G. C. A. M. Janssen, P. F. A. Alkemade and S. Radelaar, Orientation of Aluminum Nuclei on Si(100) and Si(111), *Thin Solid Films*, Vol.336, 1998, p.84.
- (2) O. Zlatanovic and G. Davinic, Influence of Heat-Treatment Temperature and Aluminum Thickness on Hillocks Formation in Thin Aluminum Films, *Vacuum*, Vol.40, No.1, 1990, p.157.
- (3) S. Nishikawa, K. Tani and T. Yamaji, Temperature Dependence of Epitaxial Growth of Al on Si(111) by Chemical Vapor Deposition, *J. Mater. Res.*, Vol.7, No.2, 1992, p.345.
- (4) J. A. Thornton, J. Tabock and D. W. Hoffman, Internal Stress in Metallic Films Deposited by Cylindrical Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, Vol.64, 1979, p.111.
- (5) S. J. Plimpton, E. D. Wolf, Effect of Interatomic Potential on Simulated Grain-Boundary and Bulk Diffusion: A Molecular-Dynamics Study, *Phys. Rev. B*, Vol.41, No.5, 1989, p.2712.
- (6) 第2回初心者のための分子動力学講習会, 日本材料学会, 1996.

-
- (7) C. C. Fang, V. Prasad and F. Jones, Molecular Dynamics Modeling of Microstructure and Stresses Sputter-Deposited Thin Films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.11, No.5, 1993, p.2778.
- (8) E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book 7th Ed.*, Butterworths, London, 1983.
- (9) S. J. Cook and P. Clancy, Comparison of Semi-Empirical Potential Functions for Silicon and Germanium, *Phys. Rev. B*, Vol.47, No.13, 1993, p.6991.
- (10) G. B. Adams and O. F. Sankey, Applications of ab initio Quantum Molecular Dynamical Relaxation: Silicon(111)- 5×5 Surface Reconstruction and Aluminum Deposited on Silicon(100), *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.10, No.4, 1992, p.2046.
- (11) A. Ramstad, G. Brocks and P. J. Kelly, Theoretical Study of the Si(100) Surface Reconstruction, *Phys. Rev. B*, Vol.51, No.20, 1995, p.14504.
- (12) 小林春洋, スパッタ薄膜, 日刊工業新聞社, 1993.
- (13) 上田顕, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, 1990.

第6章 スパッタセラミックス薄膜の剛体球モデルによる解析

6.1 緒言

剛体球モデルは剛体ポテンシャルを用いて表現される。このような剛体ポテンシャルを用いた薄膜形成に関わる研究はその簡便さから古くから行われていた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。ただし、剛体ポテンシャルによって表現される原子または分子間の相互作用では表現できない現象が実際の系においては多いため、そのような解析は近年ではあまり見かけない状況になっている。

しかし、より高度な原子間ポテンシャルを用いた MD シミュレーションにおいては、扱うことのできる薄膜の大きさから現実の薄膜のもつ特性としての評価には限界がある。それは 2.4 節で述べた時間と空間による制約のためであり、どのように大きな系を用いても μm オーダに到達するのは難しい。このように考えた場合、実際の系において観察されているような構造をより簡単なモデルによって表現できると、よりマクロな系を表現できることが予想される。

このような解析モデルの一つとして、上述の剛体球モデルが挙げられる。また、個々の剛体球が一つの原子からなるのではなく、分子あるいはそのクラスターからなると考えれば、剛体球自身が分子動力学における1つの系を表現しているともいえる。実際のクラスターに関する研究においてもクラスター内の結合が強いときはクラスターが基板と衝突しても崩れることなく剛体球のように振る舞うという報告もある⁽⁴⁾。

本章では、以上のような観点から、剛体ポテンシャルを用いることによって、分子構造となるスパッタセラミックスについて特徴的なアモルファス薄膜形成のスパッタ過程を単純にモデル化し、それに基づいたモンテカルロシミュレーションを行った。前章までの結果から薄膜の硬度は充填率とよい相関を有している。そこで、スパッタリングにおける高周波(RF)出力と形成膜の硬度との関係について、薄膜の充填率に着目して議論する。さらに、実験的に得られているセラミック薄膜に関する実

験結果⁽⁵⁾との比較を行うことによって、本モデルの有効性を検討する。

6.2 解析モデル

6.2.1 剛体ポテンシャルを用いた薄膜形成過程のモデル化

ターゲットが化合物である場合を仮定して、一般的に知られている以下の2つの経験的事実^{(6),(7)}に基づいて、剛体球を用いたモデル化を行う。

- (a) ターゲット材が化学的組成を持つ場合、スパッタ粒子および形成される薄膜の構成物質はターゲット材とほぼ等しい組成になる。
- (b) 十分に低温の基板上で薄膜が形成される場合、形成膜は柱状構造を持ったアモルファス物質になる。

上記(b)の事実については、本研究で参考に行っている実験結果（付録A-2）からも確認されている。このような仮定は、他の研究者⁽¹⁾⁻⁽³⁾による剛体球を用いた数値シミュレーションにおいても用いられており、一般的に十分妥当であることが認知されているといえる。同様に上記(a)の事実に基づいて、スパッタ粒子をターゲットと同じ組成を持つ分子（原子）もしくはその分子からなるクラスターと仮定する。これによって異種原子間に働く複雑な力の評価をモデルに導入することなく化合物薄膜を表現できる。上記(b)の事実の適用にあたってはこれまでにさまざまな工夫がなされてきた。Hendersonら⁽²⁾は確率1で付着原子が最近接の安定位置へ移動することを許すモデルを用いたが、密度に関しては定性的な議論にとどめた。その後、KimとHenderson⁽³⁾はそのモデルに対してある確率での反射を許すことで定量的な議論もできるようにしたが、構造評価に関してはどちらのモデルを用いた場合も類似の結果が得られると報告している。そういった報告は十分に参考となるが、安定位置への移動確率や付着時の反射確率などは実験的に求められておらず、その妥当性の確認が困難である。そこで、本解析では形成薄膜の内部に形成される柱状構造の定性的な評価に留め、基板または既に薄膜上に堆積した粒子に付着した原子は確率1でその場に固着すると単純に仮定する。多少の構造変化を許容しても膜密度と柱状構造の関係は保持されるので、

基板温度を十分小さいとすることにより，この仮定のみで構造の評価は十分可能である．さらに解析を簡単にするため，基板も剛体平面とする．

従来の剛体球モデルではスパッタ粒子の斜入射の効果による柱状構造の形成についてのみ言及されており，粒子のエネルギーに関しては剛体球モデルに伴う取扱いにくさから議論されていない．本モデルではターゲットへの入射イオンのエネルギーと RF 出力との関係に基づいて，以下のようにして剛体球を RF 出力に対応させる．

すなわち，RF 出力が大きくなるとスパッタ率が上昇するとともにターゲットからスパッタされる粒子の大きさが大きくなるという経験的事実に基づいてモデル化が可能になる．スパッタ粒子が大きくなることは剛体球の直径を大きくすることで，またスパッタ率の大きさは発生粒子

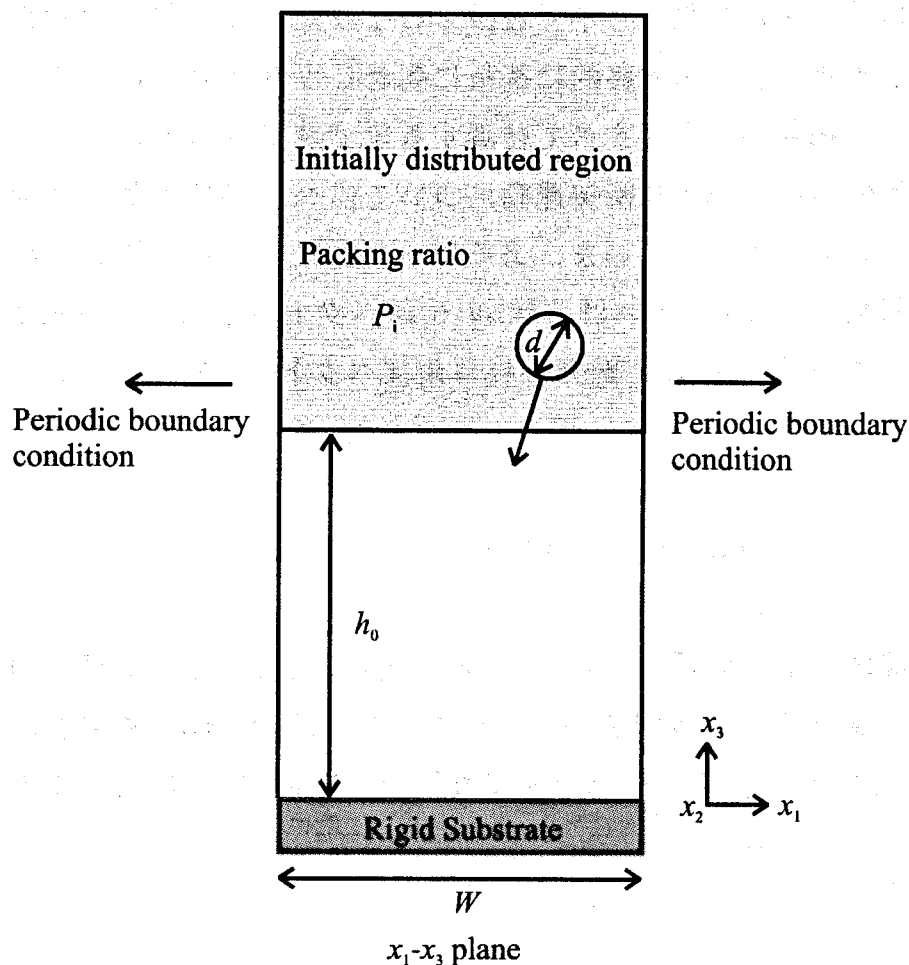


Fig.6-1. Illustration of rigid sphere model used in this simulation.

の増加に伴う基板への粒子の入射束を増加させることで、それぞれ表現できる。このようにして、剛体球の直径および入射束という2種類のパラメータにより RF 出力の大きさを対応づけ、実験結果との比較を可能にした。なお、これらのパラメータに関する詳細については後述する。

Fig.6-1 に x_1 - x_2 - x_3 直交デカルト座標系における薄膜形成過程のモデル図を示す。図の x_1 , x_2 方向に周期境界条件を課すことで一般的な平面を表現できる。粒子は初期配置の状態から基板に向かって移動し、薄膜を形成する。

6.2.2 運動方程式

剛体球系の分子動力学法では剛体球は別の剛体球と衝突するまでは等速直線運動し、衝突の瞬間にのみ2球の間に無限大の反発力が作用する。全ての剛体球の中から最も早く近接する2球についてそれらの衝突運動を繰り返し解析して、最終的に基板に到着しうる剛体球 (x_3 方向に負の速度を持った剛体球) がすべて付着するまで計算を続ける。

以下に具体的な2球の衝突運動について述べる。衝突運動は完全弾性衝突であると仮定する。いま、ある球 α が時刻 t において衝突したとすると、時刻に $t+\Delta t$ における球 α の位置ベクトル $r^\alpha(t+\Delta t)$ は時刻 t における位置ベクトル $r^\alpha(t)$ と衝突直後の速度ベクトル $v^{\alpha'}$ を用いて次の式で表される。

$$r^\alpha(t+\Delta t) = r^\alpha(t) + v^{\alpha'} \cdot \Delta t \quad (6-1)$$

いま、質量および直径がそれぞれ m_α , d_α の球 α と m_β , d_β の球 β の衝突を考える。衝突のモデル図を Fig.6-2 に示す。球 α と球 β の衝突前の速度を v^α と v^β とすると、それぞれの衝突直後の速度 $v^{\alpha'}$ と $v^{\beta'}$ は次のようになる。

$$v^{\alpha'} = v^\alpha - \frac{2b_{\alpha\beta}}{d_{\alpha\beta}^2} \left(\frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \right) r^{\alpha\beta}, \quad (6-2)$$

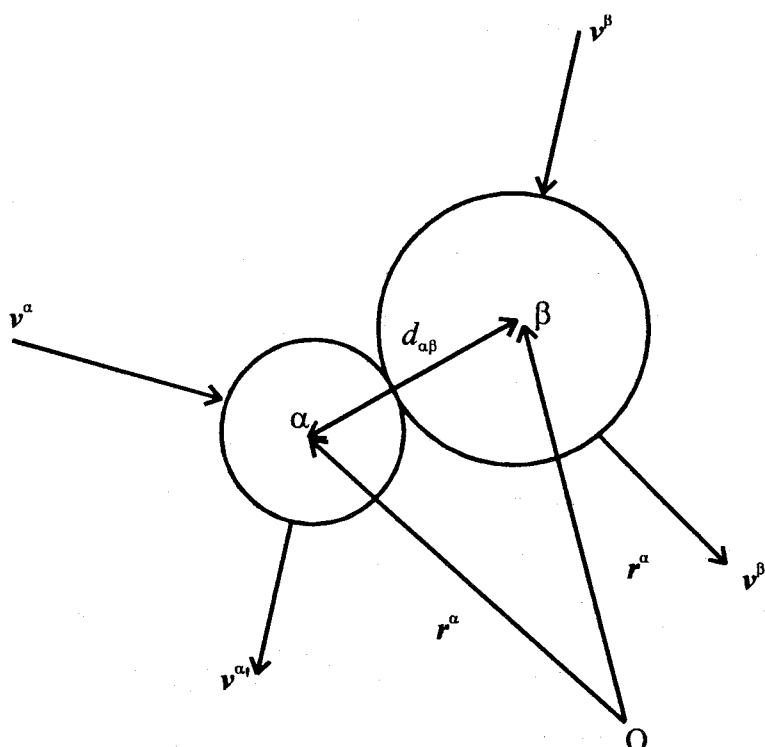


Fig.6-2. Collision model of rigid sphere particles.

$$v^{\beta_1} = v^{\beta} + \frac{2b_{\alpha\beta}}{d_{\alpha\beta}^2} \left(\frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} \right) r^{\alpha\beta}. \quad (6-3)$$

上式における $d_{\alpha\beta}$ および $r^{\alpha\beta}$ は、 $d_{\alpha\beta} = (d_{\alpha} + d_{\beta})/2$ 、また球 α および β の位置ベクトルをそれぞれ $r^{\alpha}(t)$ 、 $r^{\beta}(t)$ とすると $r^{\alpha\beta}(t) = r^{\alpha}(t) - r^{\beta}(t)$ である。また、球 α と球 β の衝突前の速度ベクトルの差 $v^{\alpha} - v^{\beta}$ を $v^{\alpha\beta}$ と書くとき、 $b_{\alpha\beta}$ は $r^{\alpha\beta}$ と $v^{\alpha\beta}$ のスカラー積 ($r^{\alpha\beta} \cdot v^{\alpha\beta}$) を表している。各剛体球の密度が等しいと仮定すると、球の質量はその直径の 3 乗に比例する。そこで、式(6-2) および(6-3)は次のように書き換えることができる。

$$v^{\alpha_1} = v^{\alpha} - \frac{2b_{\alpha\beta}}{d_{\alpha\beta}^2} \left(\frac{d_{\beta}^3}{d_{\alpha}^3 + d_{\beta}^3} \right) r^{\alpha\beta}, \quad (6-4)$$

$$v^{\beta_1} = v^{\beta} + \frac{2b_{\alpha\beta}}{d_{\alpha\beta}^2} \left(\frac{d_{\alpha}^3}{d_{\alpha}^3 + d_{\beta}^3} \right) r^{\alpha\beta}. \quad (6-5)$$

以上の方程式を用いて剛体球系の運動を解析する。

6.2.3 剛体球の直径と入射束

本シミュレーションでは Fig.6-1 に示したモデル化にしたがって、形成薄膜の構造の解析を行う。なお RF 出力の大きさを表現するにあたって剛体球の直径を規定し、また入射束を定義する。

まず、剛体球の直径については、RF 出力が大きくなるとスパッタ粒子が大きくなるという事実に基づいて、RF 出力を球の直径 d と対応させて考える。いま、この基準となる球の直径を d_0 とし、 d_0 で無次元化した無次元化直径 d/d_0 が 1.00, 1.44, 1.71, 1.91 および 2.08 の計 5 種類の直径を有する球を解析に用いる。これにより、RF 出力による相違について考察する。上記の 5 種類の無次元化直径は体積にしてそれぞれ基準球の 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 9.00 倍に相当する。なお、簡単のため各スパッタ条件に対する解析において導入する剛体球の直径は一定とした。

次に入射束の定義を以下に示す。全粒子を初期的に配置する空間を基板に対して x_3 軸の正方向に設定し、その空間における球の充填率を初期充填率 P_i とし、 V_i の大きさによってスパッタ率の上昇に伴う入射束（発生粒子）の増加を表現する。また、初期充填率の違いは移動中の球の衝突回数や速度ベクトルに影響し、同時に平均自由行程にも変化をもたらす。この場合も直径の場合と同様に基準となる充填率を P_{i0} として与え、その整数倍の大きさ、すなわち $P_i/P_{i0}=1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00$ とする 5 種類の充填率に対して解析を行う。基準初期充填率には代表値として 0.01 を採用した。なお、本章で用いる充填率は前章までに用いたものと定義が異なる。

6.2.4 その他の解析条件

周期境界を持つ基本セルの大きさとして x_1, x_2 方向の幅 W および初期配置における基板に最近接する球の高さ h_0 を用いる。ここでは、基準球の直径 d_0 を用いて無次元化した値として、それぞれ $W/d_0=12$ およ

び $h_0/d_0=10$ に設定した。剛体球の初期配置は所定の初期充填率 P_i の値を満足するようにランダムに決定する。個々の球の初期速度は、初期配置とは独立にボルツマン分布に従うように与えるが、初期状態においてすべての球が基板に向かって移動するように x_3 方向の値としては負値となるように強制する。なお、初期配置および初期速度はいずれも疑似一様乱数を用いて与えた。

また、球の直径と初期充填率以外の影響を除くことが必要となる。そこで、初期空間に存在する球全体での体積を等しくするように、各条件で系に導入する剛体球の総数を規定する。今回は十分な高さの薄膜を形成させるため、基準球に換算して 800 個分の体積を持つように設定した。この場合、無次元化した球径 $d/d_0=1.00, 1.44, 1.71, 1.91, 2.08$ に対応する球の個数はそれぞれ 800, 267, 160, 115, 89 となる。

上述の方法をもとにモンテカルロシミュレーションを行った。すなわち、各 d/d_0 および P_i/P_{i0} により設定される条件について、それぞれ剛体球の初期配置および初期速度分布が異なる 20 回の試行を行った。これにより、各条件下でそれぞれ 20 通りの異なる形態を持つ薄膜構造が得られる。

6.3 解析結果と実験との比較

6.3.1 形成薄膜の形状

初期充填率 $P_i/P_{i0}=1.00$ におけるそれぞれの粒子直径 d/d_0 に対して、形成された形成薄膜の形状の例について x_1, x_2, x_3 の各方向から見た図を Fig.6-3 に示す。この図には、全体的な膜の形態がわかりやすいように、周期境界条件の課せられた x_1, x_2 の 2 方向に対して 3 個のセル（合計 9 個のセル）が同時に描かれている。 x_1-x_3 面あるいは x_2-x_3 面における形態からわかるように、どの粒子直径の値に対しても柱状構造が形成されている。この形状は観察や解析結果から一般に得られているような構造と類似している。これは、剛体球が基板に斜めに入射することによって生じる射影効果、ならびにスパッタ過程初期に堆積した球のクラスター

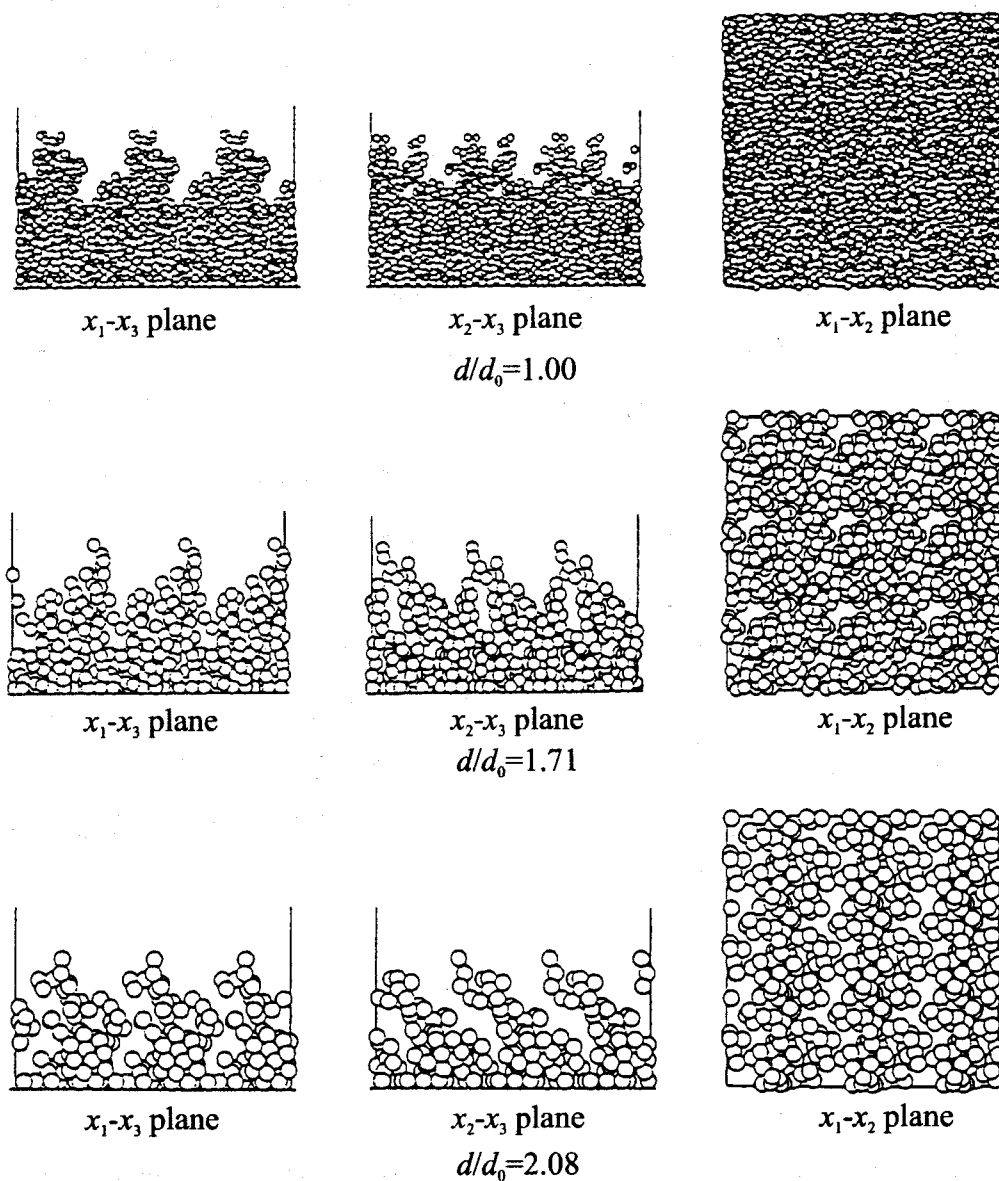


Fig.6-3. Film configurations for three diameters of rigid sphere at $P_i / P_{i0} = 1.00$.

である凝集島構造によって促進されたものである。他の条件に対しても同様の結果が得られている。

6.3.2 形成薄膜の形状の評価

上述の方法により形成した薄膜の充填率 P_f を評価することによって

Table 6-1. Packing ratio for $d/d_0 = 1.00$.

P_i/P_{i0}		0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
P_{f0}	Mean \bar{P}_{f0}	11.2	11.8	11.9	12.4	12.3
	Coefficient of variation	0.075	0.081	0.085	0.087	0.080

形状の定量的評価ができる。充填率としては薄膜の最大高さから得られる見かけの充填率を用いる。各条件に対する 20 回の試行によって得られた薄膜の充填率の平均値を \bar{P}_f とする。薄膜の充填率の平均値 \bar{P}_f を無次元化して評価するにあたって、 $d/d_0=1.00$ に対して得られた P_f を基準値 P_{f0} として導入する。Table 6-1 に各 P_i/P_{i0} に対する P_{f0} の平均値 \bar{P}_{f0} とその変動係数を示す。

Fig.6-4 に \bar{P}_f/\bar{P}_{f0} の無次元化直径 d/d_0 に対する変化を示す。図からわかるように、与えられた P_i/P_{i0} に対して d/d_0 に関する \bar{P}_f/\bar{P}_{f0} の変化には顕著な違いは認められない。これは全剛体球が堆積し終わった最終状態において表面空孔が支配的になっているためであると考えられる。このことは薄膜の充填率を論じる上では P_f から表面の空孔部分を除いた新

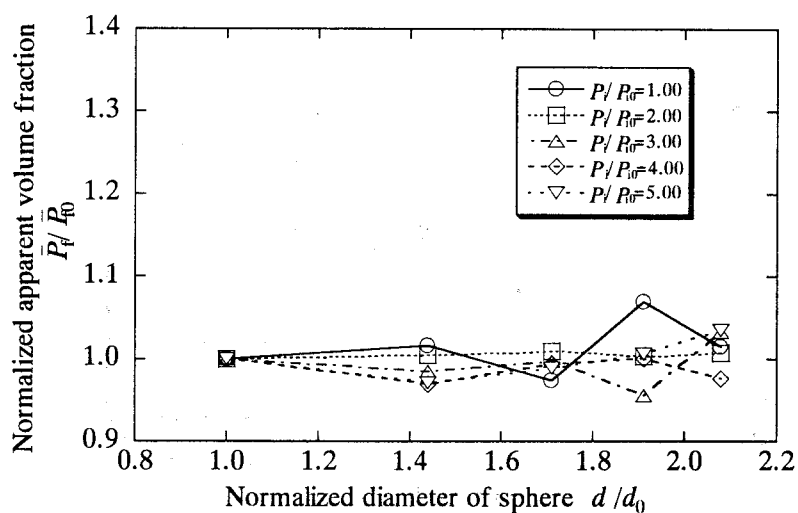


Fig.6-4. Variation of normalized apparent packing ratio of film with respect to sphere size.

Table 6-2. Packing ratio excluding surface pore for $d/d_0 = 1.00$.

P/P_{i0}		0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
P_{fm0}	Mean \bar{P}_{fm0}	21.3	21.8	22.6	23.1	23.0
	Coefficient of variation	0.054	0.043	0.061	0.052	0.044

たな充填率 P_{fm} を定義して、その値を用いて評価する方が適切であることを示唆している。膜が十分成長すると膜厚に対する表面層の部分の割合は減小するので、充填率に対する表面空孔の影響は比較的小さくなると考えられる。したがって、 P_{fm} の平均値を \bar{P}_{fm} と表すとき、 \bar{P}_{fm} はより大きい系においては \bar{P}_f の値に近づくと考えられる。そこで、 P_{f0} の定義と同様にして、 $d/d_0=1.00$ に対して得られる P_{fm} を基準値 P_{fm0} として定義し、これにより個々の d/d_0 に対する P_{fm} を無次元化する。Table 6-2 に各 P_i/P_{i0} に対する P_{fm0} の平均値 \bar{P}_{fm0} とその変動係数を示す。以下ではこのようにして補正された充填率を用いて形成薄膜の評価を行う。

Fig.6-5 に $\bar{P}_{fm}/\bar{P}_{fm0}$ の無次元化直径 d/d_0 に対する変化を示す。図からわかるように、球の直径に対する $\bar{P}_{fm}/\bar{P}_{fm0}$ 依存性が明瞭に現れている。

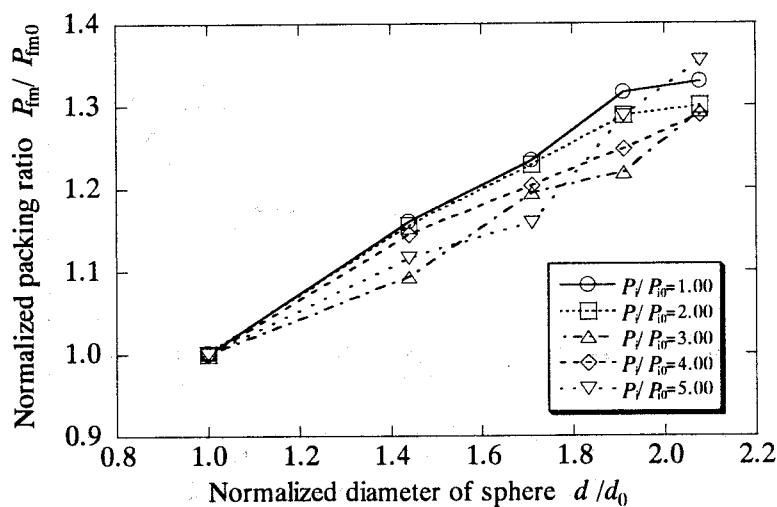


Fig.6-5. Variation of normalized packing ratio of film with respect to sphere size.

すなわち、薄膜の充填率は剛体球の直径が大きくなるにつれて増加している。ここでいう剛体球の直径の増加とは実験における RF 出力の増大に対応している。この傾向は、前章までの Al 薄膜を対象とした MD シミュレーションから得られた結果と一致している。

なお、Fig.6-4 および Fig.6-5 からわかるように、本解析範囲においては入射束 P_i の \bar{P}_r または \bar{P}_{fm} に対する影響は顕著ではない。

6.3.3 実験との比較

実験結果と上述のシミュレーション結果の対応関係を議論するにあたって、薄膜の充填率と硬度との対応を取り上げる。これは今までの MD シミュレーション結果から Al 薄膜に関して得られたものである。また、代表的なセラミックスである焼結 Al_2O_3 に関して入手したカタログデータを用いてかさ密度 ρ とビッカース硬さ HV の関係を、Fig.6-6 にプロットした。図から、全体的傾向として密度が高い材料はビッカース硬さが高くなるといえる。したがって、上述のシミュレーションにおいて高い \bar{P}_{fm} の値、すなわち高充填率となった形成薄膜では高い硬度が得られていることが推測される。

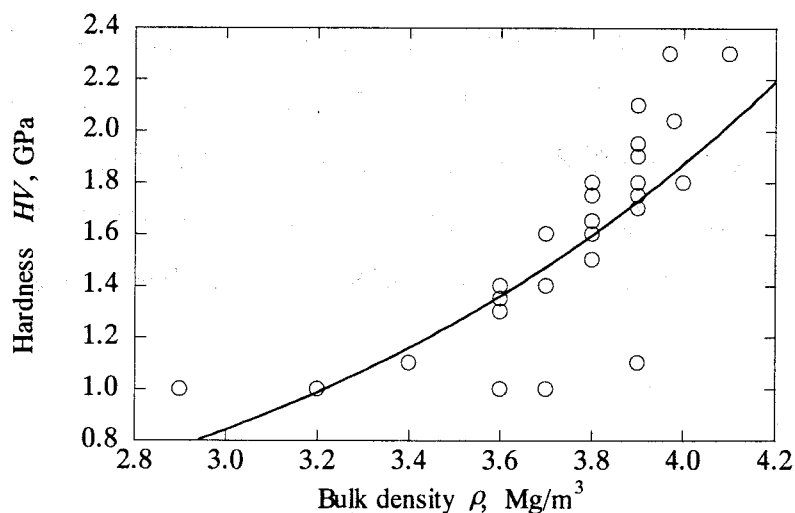


Fig.6-6. Relation between Vickers hardness and bulk density

in sintered alumina.

今回のモデルにおいては、大きな RF 出力に対してスパッタ粒子の径を大きくすることによって表現している。すなわち、剛体球の球径が大きくなることは高 RF 出力に対応している。そこで、球径が大きくなることによる薄膜の充填率の増加の原因について考察する。粒子が堆積する場合に射影効果によって膜の凸部の形成が促進され、射影効果が促進される。粒子の球径が小さくなるとより多くの粒子がその過程に関わることになり、当然、射影効果の影響が球径が大きな場合、すなわち粒子の数が少ない場合より大きなものになると考えられる。さらに、剛体球の球径が小さくなることで表面積は顕著に増大し、空隙のできる割合が大きな球径の場合よりも増加する。この場合、剛体球の大きさは単純にスパッタ粒子の大きさとして考える必要はない。例えば高 RF 出力になるとスパッタ粒子の持つエネルギーが大きくなるため、基板に付着したときの粒子の易動度も大きくなる。

結局、実験結果として得られている高い RF 出力に対して高硬度の薄膜が形成される傾向については、本モデル解析から判明した薄膜の充填率と剛体球の直径との間の関係によって定性的に予測できるといえる。

なお、Henderson らの行った柱状構造の入射角依存性に関する報告^{(2), (3)}によれば、基板の垂直方向に対する入射角が大きくなるにつれて膜の密度が小さくなる。本モデルでは剛体球の入射角を全くランダムに選択していることや、剛体球の可動空間における剛体球間の衝突も関与して、基板付近では大きな入射角を持つ球が存在する。このことが、本解析で得られたような全体的な膜密度の低下を誘引する原因になっていると考えられる。経験的な結果に基づいて何らかの緩和を剛体球に許すなどの付加条件を与えることによって、より定量的なモデルを構築できる可能性がある。

6.4 結言

スパッタリング法によるアモルファスセラミック薄膜の形成過程を剛体球を用いてモデル化し、その構造に関して得られた解析結果と既存の

実験結果を比較し、その有効性を確認した。薄膜形成過程のモデル化は一般に知られている経験的な事実に基づいて行い、RF出力の大きさを剛体球の直径と入射束に対応させることによって出力と形成膜の構造の解析を可能にした。解析は各入射条件に対してそれぞれ20回ずつの計算を行うモンテカルロシミュレーションにより行った。

すべての条件に対して形成された薄膜は一般に知られているような柱状構造のアモルファス薄膜になった。これは剛体球が基板に斜入射するために生じる射影効果による影響である。

形成薄膜の充填率を用いて薄膜の形状を定量的に評価した。各条件に対して得られた20通りの解析結果の平均値として求めた。解析結果については、薄膜の充填率 V_f から表面空孔の影響を取り除いた補正值 V_{fm} を用いて評価し、実験結果との比較を行った。経験的な事実からRF出力が大きくなるとスパッタ粒子の直径が大きくなることが知られている。また、 V_{fm} の平均値 \bar{V}_{fm} が大きいことはより高密度となることを表しており、大きな変形抵抗、すなわち高い硬度がもたらされることに対応させることができる。

これらの点を考慮することによって、剛体球の直径に対する \bar{V}_{fm} の依存性の観点から、実験的に観察されているRF出力に対するスパッタセラミック膜の硬度の依存性を定性的に説明できることを明らかにした。

参考文献

- (1) J. A. Thornton, The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.4, No.6, 1986, p.3059.
- (2) D. Henderson, M. H. Brodsky, P. Chaudhari, Simulation of Structural Anisotropy and Void Formation in Amorphous Thin Films, Appl. Phys. Lett., Vol.25, No.11, 1974, p641.
- (3) S. Kim, D. J. Henderson, P. Chadaudhari, Computer Simulation of Amorphous Thin Films of Hard Spheres, Thin Solid Films, Vol.47, 1977, p155.

-
- (4) H. Harberland, Z. Insepov and M. Moseler, Molecular dynamics Simulation of Thin-Film Growth by Energetic Cluster Impact, Phys. Rev. B, Vol.51, No.16, 1995, p.11061.
- (5) T. Hoshide, K. Hayashi, T. Saito, K. Katsuki and T. Inoue, Mechanical Properties of Borosilicate Galass Coated with Alumina by Sputtering Process, Mater. Sci. Res. Int., Vol.2, No.1, 1996, p.33.
- (6) 早川茂, 和佐清孝, 薄膜化技術, 共立出版, 1996.
- (7) 小林春洋, スパッタ薄膜, 日刊工業新聞社, 1993.

第7章 結論

薄膜材料は磁気・電子・光デバイスなどに応用され、それらの分野において広く用いられている。このようなデバイスの今後の発展のためには薄膜の構造を制御し、その機能的特性と併せて機械的特性も把握しておくことが不可欠である。特にスパッタリング法によって形成される薄膜は、その形成過程から原子・分子レベルの現象が関与するため、このようなレベルからそれらの特性を明らかにすることが必要となる。本研究においては、スパッタリング法によって形成される薄膜の構造的および機械的特性をその形成過程から統一的に検討し、また構造的特性と機械的特性の関係を明らかにすることを目的として MD 法を用いたシミュレーションを行った。以下に、本研究で得られた主な結果をまとめて示す。

まず、スパッタリング法による薄膜形成において最も単純な系である単元系の代表として Al 基板上にスパッタされた Al 薄膜の構造的および機械的特性について議論し、形成薄膜のもつ基本的な構造的および機械的特性について明らかにした。はじめに薄膜形成過程のシミュレーションを行い、形成条件と薄膜の構造の関係を調べた。

単元系における薄膜は基本的に基板の結晶構造を保ったまま形成され、この場合 fcc 構造になった。基板温度 300K~600K, 入射エネルギー 0.1eV~5eV の範囲においては、高基板温度および高入射エネルギーの場合に結晶性のよい薄膜が得られた。形成薄膜の充填率は、入射エネルギーが大きくなるほど、また基板温度が高いほど大きくなった。表面の気孔率は充填率の変化に対応することがわかった。表面気孔率に関する結果の考察により、島状構造は入射エネルギーの増加によって小さくなり、あるエネルギー以上では同じ形状になることがわかった。薄膜は表面形状を保ちながら成長し、島状構造の成長段階においては相似な形状を保ちながら島状構造が大きくなることがわかった。

薄膜の機械的特性に関しては薄膜の結晶構造が同じ場合、硬度特性は表面の気孔率の減少によって増加する傾向が認められた。これは表面に

存在する気孔がインデントによる圧縮変形を緩和する作用をもつためと考えられる。また、水平方向の引張負荷に対しても、同様に表面気孔率の減少によって強度が増大することが判明した。この結果は、表面に存在する欠陥は破壊の基点になると考えられ、そのような欠陥が小さくなるほど破壊抵抗が向上することと対応している。

単元系の薄膜材料の形成においては、薄膜の構造は主として表面気孔率によって特徴づけられ、機械的特性は表面気孔率を小さくすることによって向上することが示された。

次に、薄膜材料に関して重要な問題となる異種界面をもつ材料について解析した。本研究では異種界面をもつ最も単純な系として2元系の薄膜材料、すなわち半導体デバイス等で重要となる代表的材料系としてSi-Al系を対象に検討した。

まず、Si基板上のAl単結晶薄膜のモデルを用いて薄膜内部の気孔特性と機械的性質の基本的関係を明らかにした。薄膜の内部に一様に気孔を分布したモデルを用いて気孔の構造的特性に対する影響を調べた結果、以下のことが判明した。薄膜内部の気孔の増加による構造の変化に起因して、薄膜内部の引張応力は増大し、薄膜の充填率は低下した。このとき、充填率の低下に対応して、表面気孔率は増大した。気孔の導入における構造変形は、気孔間の相関距離と気孔の大きさによって変化し、薄膜内部の応力はこの影響を受けて変化する。一方、薄膜の充填率はこれらの影響に対して鈍感であった。ただし、表面気孔率は上記の因子の影響を受けて、特に気孔が大きくなるとともに増大することがわかった。

薄膜の構造的な密度を表す充填率が増加すると硬度は増加する。また、表面の気孔が大きい場合には、その影響も無視できないことが示された。薄膜の水平方向への引張強度に関しては、薄膜の内部および表面の気孔が破壊起点となるため、充填率の増加は強度の上昇をもたらす。

界面および表面近傍において構造の変化が生じやすいために、充填率は薄膜の中心部に気孔が偏在するときに最も小さくなった。また、薄膜の表面気孔率に対しては主に表面近傍の気孔が支配的になる。気孔が小さいときは表面近傍の気孔が主に硬度特性に関与する傾向が見られた。

さらに、気孔が大きくなると、内部の気孔が硬度特性に与える影響も無視できないことが明らかになった。なお、気孔が表面近くに分布しているほど水平方向の引張強度が低下することがわかった。これは、引張負荷における破壊が主に表面を起点として生じ、また内部の気孔から発生したき裂も表面に近いほど表面に貫通しやすく、成長しやすいためである。

さらに、Si 基板上の Al 単結晶膜において得られた知見に基づいて、Si 基板上のスパッタ Al 薄膜形成過程のシミュレーションを行い、形成条件と薄膜の構造の関係を調べた。薄膜の形成過程において入射エネルギーが大きいほど表面気孔率は小さくなった。本解析において形成された薄膜はアモルファス性の薄膜となった。基板温度が低い場合、残留応力は入射エネルギーの増加とともに引張側から圧縮側へ移行した。充填率は高入射エネルギーに対して高くなり、表面気孔率についてもそれに対応した結果が得られた。また、低入射エネルギーの場合には基板温度を上げることによって充填率が高くなった。スパッタシミュレーションにより形成された Si-Al 混合層の厚さは、基板温度を高くし、かつ入射エネルギーを増加させると厚くなった。

薄膜の硬度は、入射エネルギーを増加させると、薄膜の充填率が高くなることによって増大した。水平方向の引張強度は、基板温度を上昇し、入射エネルギーを増加させることによって高くなった。入射エネルギーの増加は破壊起点となる表面および内部の気孔を少なくする。基板温度の上昇は厚い混合層を形成させ、それによって引張強度を増強させていることがわかった。鉛直方向の引張負荷においては、薄膜自体と基板-薄膜界面との強度の競合により破壊形態が変化した。すなわち、薄膜内部の充填率がある値以上では薄膜が十分な強度を持つため、破壊は界面から生じることが判明した。

原子レベルにおける薄膜の機械的特性に対して気孔率が支配的となることが明らかになった。また、異種界面が機械的特性に関与する場合には、このような界面特性の影響を無視できず、その影響を把握することが重要となる。

最後に、スパッタ薄膜材料をセラミックアモルファス薄膜に限定して、スパッタリング法による形成薄膜の特性を剛体球モデルを用いて解析した。形成された薄膜は射影効果のために柱状構造を持つアモルファス薄膜になった。入射エネルギーの増加によって、薄膜の密度に増加傾向が現れることがわかった。実験的に観察されている RF 出力に対する膜硬度の依存性に関しては、モデル化を適切に行うことによって簡単なモデルにより定性的に説明できることを示した。これらの結果から、剛体球モデルの有効性を確認した。

以上、本研究で得られた結果を総括すると、以下のようなになる。スパッタリング法による薄膜形成において陰極降下と雰囲気ガス圧によって特徴付けられる原子の入射エネルギー、および基板温度は形成過程において使用するエネルギーの量を表している。そのエネルギーの増加は特に膜成長部分における原子の易動度を増加させ、より安定な構造の構築に寄与する。ただし、過剰なエネルギーを有する場合には状況が異なると考えられる。

安定な構造において薄膜の硬度は上昇する。これら構造の安定性は薄膜内部および表面の気孔率に深く関係しており、気孔率の減少によって薄膜の硬度は向上する。水平方向の引張強度は内部の気孔よりも破壊起点となる表面近傍の気孔率の減少によって高められる。この場合、混合層の存在もまた引張強度に関係する因子となる。また、鉛直方向の引張負荷に対しては基板が十分に強い場合において、薄膜自体の強度と界面の強度の競合によって、その破壊形態は内部もしくは界面からの破壊により決定される。その際、薄膜自体の強度は気孔率の増大によって減小し、また一般に混合層は界面を強化する作用を持つため、混合層が薄くなると界面の強度は低下する。

薄膜の形成条件を限定した場合には簡単なモデルからでも定性的に重要な知見を得ることが可能である。

付録 スパッタリング薄膜の機械的特性に関する実験的検討

本付録では、本論文において参照とするスパッタリング薄膜の機械的特性に関係する2つの実験結果を示す。

A1 ガラス基板にスパッタした Al 薄膜の硬度および曲げ強度特性

まず、耐熱ホウケイ酸ガラス上にスパッタしたアルミニウム薄膜に関して、実験的に求めた薄膜の気孔率と硬度および曲げ強度の関係について述べる。

A1.1 実験方法

高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて、Al 薄膜をホウケイ酸ガラス（テンパックス）上に形成する。スパッタリングを行う雰囲気ガスには Ar を用いた。初期真空度は $1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ($1.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$) 以下とし、蒸着時の雰囲気ガス圧は 1.33Pa ($1.0 \times 10^{-2} \text{Torr}$) である。なお、基板の加熱は行っていない。Ar ガス流量は $1.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ (8.0cc/min) である。2種類の高周波出力 400W および 600W により、厚さ $5 \mu\text{m}$ および $10 \mu\text{m}$ の薄膜を形成する。

得られた形成薄膜における気孔率、硬度および曲げ強度を以下の方法により求めた。薄膜の気孔率は、走査型レーザー顕微鏡を用いて、薄膜表面における気孔の面積率として求めた。硬度の測定には超微小硬度計を用い、硬度測定の方式としてはダイナミック硬度 (dynamic hardness) を採用した。試験荷重は $4.9 \times 10^{-2} \text{N}$ である。曲げ強度は3点曲げ試験によって評価した。試験片形状は長さ 40mm、幅 10mm、被覆前の厚さ 2mm である。下部支点間距離を 20mm とし、その中央に圧縮荷重を負荷する。このとき、被覆面が引張側になるように、試験片を装着した。負荷速度は、試験片に生じる公称の最大引張応力の速度が 100MPa/s になるように制御した。

A1.2 実験結果

形成されたスパッタ薄膜の気孔率 p と硬度 H_{DM} の関係を Fig.A1-1 に示す。図からわかるように、薄膜の気孔率が増加すると硬度は低下する。なお、硬度および気孔率ともに、出力および膜厚に対する依存性が認め

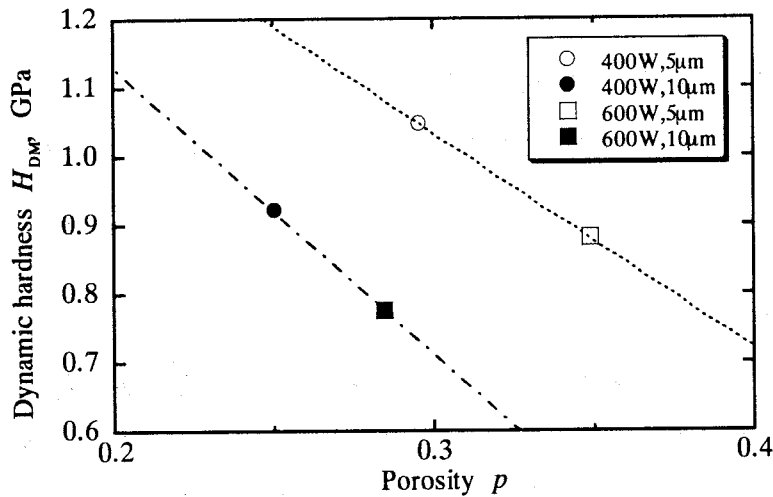


Fig.A1-1. Relation between porosity and dynamic hardness in Al film coated on glass.

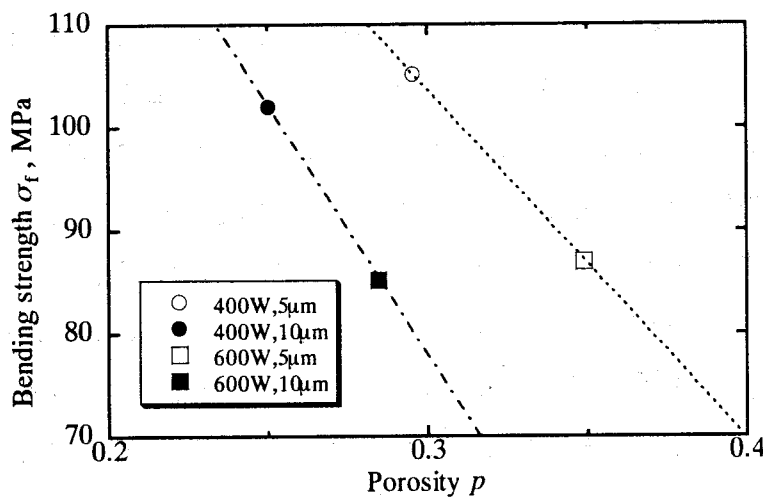


Fig.A1-2. Relation between porosity and bending strength in Al film coated on glass.

られる。また、薄膜の曲げ強度 σ_f に関する結果を Fig.A1-2 に示す。曲げ強度も薄膜の気孔率が増加すると低下することがわかる。

A2 ガラス基板にスパッタしたアルミナセラミックス薄膜の硬度特性

ここでは、ガラス基板上にスパッタしたセラミックス薄膜の硬度について得られている実験結果について述べる。

A2.1 実験方法

スパッタリング装置としては高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲット材料としては絶縁材料であるアルミナ(Al_2O_3)を、基板材料に耐熱ホウケイ酸ガラスをそれぞれ用いた。スパッタ条件としては、チャンバ内初期真空度を 1.33×10^{-5} Pa (1.0×10^{-7} Torr) 以下、雰囲気ガス圧を 5.3 Pa (4.0×10^{-2} Torr)、および Ar ガス流量を 1.67×10^{-7} m³/s (10.0 cc/min) にそれぞれ設定した。高周波出力としては、低出力側の 2 種類 (120 W および 160 W)、ならびに高出力側の 2 種類 (400 W および 600 W) を採用し、各高周波出力において膜厚 5 μ m および 10 μ m の 2 種類の被覆材料を作成した。この場合も基板の加熱は行っていない。

A1 と同様に、硬度の測定には超微小硬度計を用い、硬度測定的方式としてはダイナミック硬度を採用した。試験荷重は 4.9×10^{-2} N である。

A2.2 実験結果

各実験条件に対する平均のダイナミック硬度 H_{DM} と変動係数を Table A2-1 に示す。表からわかるように、いずれの膜厚に関しても高周波出

Table.A2-1. Dynamic hardness of Al₂O₃ coating film sputtered on glass.

RF output power (W)	120		160		400		600	
Film thickness (μ m)	5	10	5	10	5	10	5	10
Hardness H_{DM} (GPa)	6.89	7.48	7.74	8.35	7.21	8.78	7.87	9.07
Coefficient of variation	0.076	0.128	0.061	0.115	0.033	0.078	0.073	0.139

力が大きいほど硬度も高くなっている。また、膜厚が薄いほど硬度は低下しているが、これはアルミナよりも低硬度であるガラス基板の影響を受けているためであると考えられる。なお、各条件で形成された薄膜はいずれもアモルファス構造であることが X 線測定によりわかっているので、上記の結果は特にアモルファスセラミックに関する代表的な結果として考える。

公表論文等

学術論文

第 3 章

T. Iizuka and T. Hoshide, Molecular Dynamics Simulations on Structural Characteristics of Al Thin Films in Early Sputtering Process, JSME International Journal, Series A, Vol.42, No.3. p.334, 1999.

第 4 章

T. Iizuka and T. Hoshide, MD Simulation on Mechanical Property of Al Thin Film Sputtered on Si Substrate Related with Porosity, JSME International Journal, Series A, 投稿中.

第 5 章

T. Iizuka, A. Onoda and T. Hoshide, MD Simulation on Porosity and its Relation to Strength Property in Al Thin Film Sputtered on Si Substrate, JSME International Journal, Series A, 掲載予定.

第 6 章

T. Hoshide and T. Iizuka, Simulation of Structural Characteristics of Ceramic Coating Film Based on Modeling of Sputtering Process, JSME International Journal, Series A, Vol.41, No.1. p.25, 1998.

学会発表等

第 3 章

飯塚高志, 星出敏彦, スパッタ薄膜の構造に関する分子動力的解析, 第 5 回メゾ材料シンポジウム講演要旨集, p.111, 1997.

飯塚高志，星出敏彦，分子動力学法によるスパッタアルミニウム薄膜の構造解析，日本材料学会第 47 期学術講演会講演論文集，p.241，1998.

第 4 章

飯塚高志，星出敏彦，小野田晃，シリコン上にスパッタしたアルミニウム薄膜の気孔形成と硬度に関する MD 解析，日本機会学会 2000 年度年次大会，2000/8/4.

第 5 章

飯塚高志，小野田晃，星出敏彦，Si 基板にスパッタした Al 薄膜の気孔率と機械的特性に関する MD 解析，日本機会学会関西支部第 75 期定期総会講演会，p.2-3，2000.

飯塚高志，赤松真貴，星出敏彦，MD 法を用いた Si 基板上スパッタ Al 薄膜の気孔に関する機械的特性の評価，第 1 回マイクロマテリアルシンポジウム講演論文集，p.15，2000.

付録

飯塚高志，赤松真貴，星出敏彦，アルミニウムスパッタ被膜における気孔率と物理的特性の関係，日本材料学会第 49 期学術講演会講演論文集，p.441，2000.

謝辞

本研究は京都大学大学院エネルギー科学研究科機能システム設計学教室において行われた研究成果をまとめたものです。同研究室の星出敏彦助教授には6年間という長きに渡って懇切なご指導を賜わり、深く感謝の意を表します。研究者、そして人としてのあり方など研究以外の面からも多くのことを学ばせていただいたことを幸福に思います。また、筆者のいたらなさから多くの御迷惑をお掛けしたをお詫び申しあげるとともに、これからの研究および人生において学んだ多くのことを忘れずに励むことでご恩に報いたいと思います。

同研究室の松本英治教授には多くの有益な助言をいただいたことに深く感謝の意を表します。エネルギー材料設計学教室の井上達雄教授、今谷勝治助教授、堤三佳助手（現愛媛大学工学部）には研究に関する多くの有益なご助言をいただくとともに、学生生活全般におきましてお世話いただいたきました。深く感謝の意を表します。特に同研究室の上原拓也助手には研究内容全般に渡って多くの有益なご助言をいただき、また種々の相談を受けていただいたことに深く感謝の意を表します。

また、筆者の在籍中に京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー機能設計学講座に在籍された学生諸君に多くの協力を受けました。特に林賢司氏（現三菱自工）、根布景君（現日立製作所）、小野田晃君（現豊田自動織機）および修士課程在学中の河原正範君、赤松真貴君にはスパッタグループとして実験・解析の実行の際にご協力いただきました。MDグループの諸君には解析に関する意見交換を通じてご協力いただきました。平松秀彦君（現デンソー）には4年間に渡り多くのことを教えていただきました。深く感謝いたします。

学術講演会、シンポジウム、発表論文、勉強会等で多くの方から有意義なご指摘・ご意見をいただきました。これら関係者各位に感謝の意を表します。

最後に今日までご支援していただき、特に筆者の自由を最大限に尊重して下さった両親に深く感謝と敬意の念を表します。