

## MD計算による低エネルギー粒子の表面付着の解析

岡井正憲・村本哲也\*・山村泰道\*

岡山理科大学大学院理学研究科修士課程応用物理学専攻

\*岡山理科大学総合情報学部シミュレーション物理学科

(2000年11月1日 受理)

### 概要

スパッタリング蒸着を評価するのに重要なパラメータである付着率が入射原子のエネルギーと入射角によって、どのように変化するか調べる為に中性Cu原子をCu(111)、Cu(100)表面に入射させる場合について分子動力学のシミュレーションを行った。その結果、注入率、付着率、反射率の入射角依存性において特徴的な3つのエネルギー領域が存在する事が見出された。

- (1) 低速領域：殆ど表面への付着になり、入射角依存性が弱い。
- (2) 中速領域：注入率、付着率、反射率の複雑な角度依存性が見られる。
- (3) 高速領域：注入率、又は反射率が大きくなる。

この3つのエネルギー領域に分かれることは基板により入射粒子の感じるポテンシャル面を考えると統一的に議論できる事が判った。

### 1. 序論

最近、コーティングや種々の機能性薄膜はマグネトロンスパッタリング蒸着法により製造されている。また、超LSIの配線などにもスパッタリング蒸着法が広く用いられている。その際、飛来するスパッター原子が基板表面にどの位の割合で付着し、それが基板表面をどれ位拡散するかといった情報が必要である。飛来するスパッター原子は種々の入射角およびエネルギーを持って基板に衝突するので、飛来する原子の付着確率のエネルギー及び入射角依存性に関する知見は重要である。これまでに報告された研究として、1987年、Dodson<sup>1)</sup>は低速Si原子(10eV~100eV)のSi(111)面における付着率と付着原子の拡散を得るために、分子動力学(MD)シミュレーションを行い、エネルギー・入射角相関図を示した。実験では1997年、Goodstein<sup>2)</sup>がCu基板へのNaイオン照射で、低エネルギー範囲で複雑な振る舞いをする表面付着率はイオン-表面散乱ポテンシャルにおける相違を反映していると報告している。

スパッタリング蒸着装置で薄膜を作成する事を想定して中性Cu原子をCu(111)面、Cu(100)面に種々のエネルギー、入射角で照射させる事を考える。入射エネルギーは1~200eVの範囲で、また入射角は各々のエネルギーに対して表面法線となす角で0~80°を考慮した。低速粒子と固体との相互作用は、遮蔽クーロン型の相互作用による2体衝突近似は適切ではなく、多体相互作用を考慮する必要がある為、MDシミュレーションを用いた。

### 2. シミュレーションモデル

MDシミュレーションにとって最も重要なものは相互作用ポテンシャルである。本論文では系内の各原子に働く力はAMLJ-EAMポテンシャル<sup>3)4)5)</sup>を用いて計算した。このポテンシャルは低エネルギーではEAM型の多体相互作用となり、高エネルギーでは遮蔽クーロン相互作用となっている。そして、EAMポテンシャルは金属結合をうまく記述できる引力項を持つという特徴を持っている。標的は水平方向に格子定数の最大18×18倍の基本結晶に周期境界条件を適用し、厚さは7原子層、標的温度は300Kとした。基本結晶に含まれるCu原子の総数は約8000原子である。入射粒子は表面の単位格子に、一様に乱数を用いてランダムに入射させ、方位角も乱数により一様に振った。反射率、付着率等の種々の物理量は、200回のシミュレーション結果を平均した。追跡時間は最大1psとした。低速粒子と固体との相互作用には入射粒子の反射、付着、注入と同時に固体側の応答として、スパッタリング、欠陥形成等、様々な現象が誘起されている。ここでは、入射粒子の基板との衝突後の挙動にだけ注目する。すなわち、入射粒子の衝突後、

反射、付着、注入の3つのイベントに分けられる。シミュレーションにおいて用いた入射粒子の反射、付着、注入の条件は以下のとおりである。

1) 反射：シミュレーション終了後の次の反射条件を満足する。

$$a) V_z > 0 \quad b) Z < -R_{cut} \quad c) \frac{1}{2} m V_z^2 + U > 0$$

ここで $m$ は入射粒子の質量、 $R_{cut}$ は相互作用半径、 $V_z$ 及び $Z$ は衝突後の入射粒子の速度の $z$ 成分、及び位置ベクトルの $z$ 成分である。又、 $U$ は粒子-基板間のポテンシャルエネルギーである。

2) 注入：反射条件を満たさず衝突後、充分時間が経過した後の入射粒子が受けるポテンシャルエネルギーが $-2.5$  eV以下である。

3) 付着：反射、注入の判定に掛からないもの全て。

### 3. 結果と議論

Cu中性粒子(1 eV~200 eV)をCu(111)面と、Cu(100)面に種々の角度で照射した場合のMDシミュレーションを実行した。低速中性粒子は主として固体表面との相互作用であるので入射粒子が表面からどのようなポテンシャルを感じているのかが重要である。図1aはCu(111)面、図1bはCu(100)面における入射粒子が感じる表面ポテンシャルである。Cu(111)面には $-2.2$  eVのポテンシャルの極小値が2ヶ所あり、20 eVの等高線が表面上でつながっている。一方(100)面では $-2.3$  eVのポテンシャル極小値があり、50 eVの等高線が繋がっている事である。第2章で述べた付着の条件は図1のポテンシャル極小値から類推して $-2.5$  eVと定めた。

低速入射粒子と固体との相互作用による入射粒子の挙動に注目すると反射、付着、注入という3つのパターンに分けられる。まずこの節ではCu(111)面に照射した場合について得た計算結果を先に述べる。

図2はCu原子をCu(111)面に照射した場合の入射粒子と固体原子の軌跡を描いた図である。

図2aは40 eVのCuを $60^\circ$ で入射させた場合で、入射粒子は反射している。図2bは10 eVのCuを $0^\circ$ で入射させた場合で、入射Cu原子は基板表面上に安定しており付着の一例である。入射角を大きくしていくと時として表面をスキッピング運動するのが見られる(図2c)がこれも一種の付着である。

図2dは入射粒子が1層以下にもぐりこんだ場合で、本論文では注入の範疇に入れている。本計算においては1 ps後を入射粒子の終状態とみなして、第2章で述べた判定条件により、反射、付着、注入の3つのカテゴリに分けた。そしてそれらの入射エネルギー依存性を図示したものが図3である。

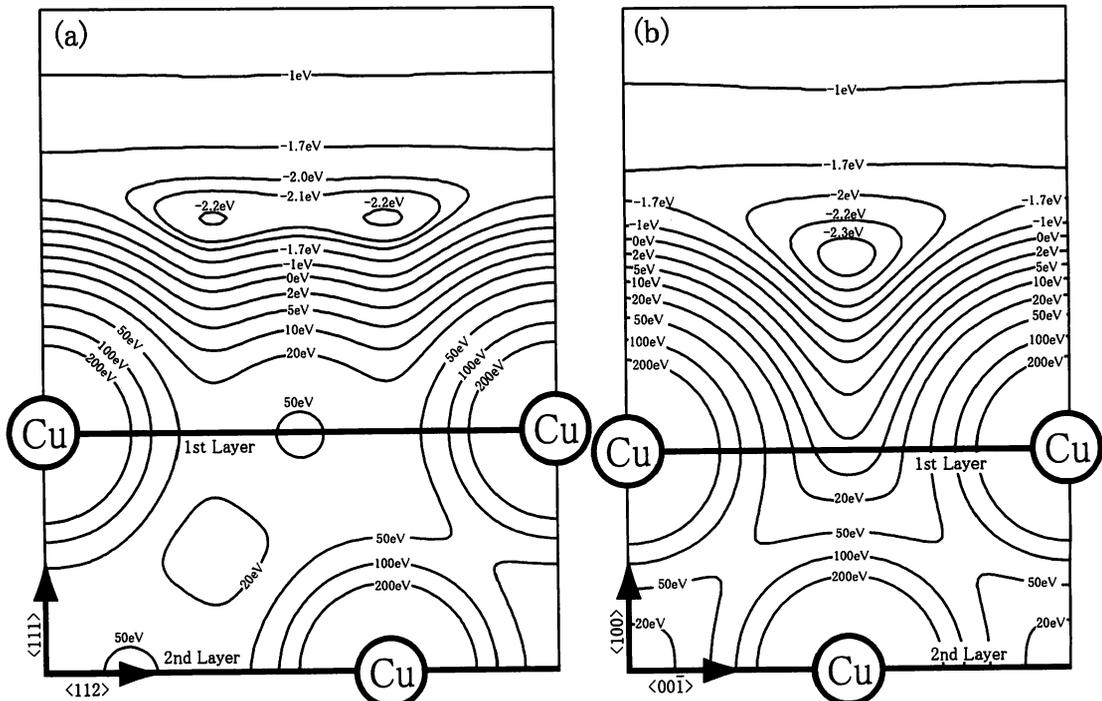


図1. 入射Cu原子の感じるポテンシャル  
(a) Cu(111)面 (b) Cu(100)面

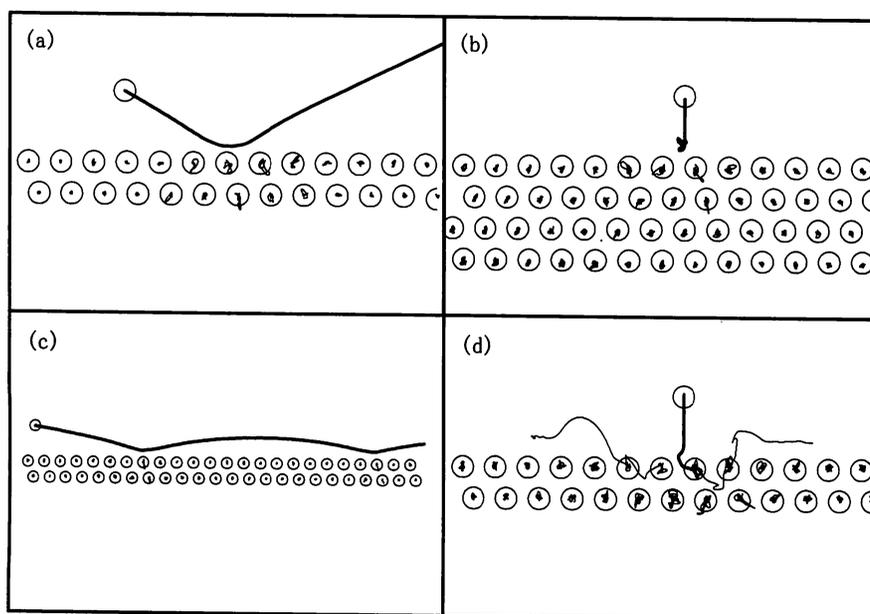


図2. 入射Cu原子を固体Cu原子の軌跡 入射原子の軌跡は太線で固体原子の軌跡は細線で描いている。  
 (a) 40eV-60° の入射 (b) 10eV-0° の入射 (c) 40eV-80° の入射 (d) 40eV-0° の入射

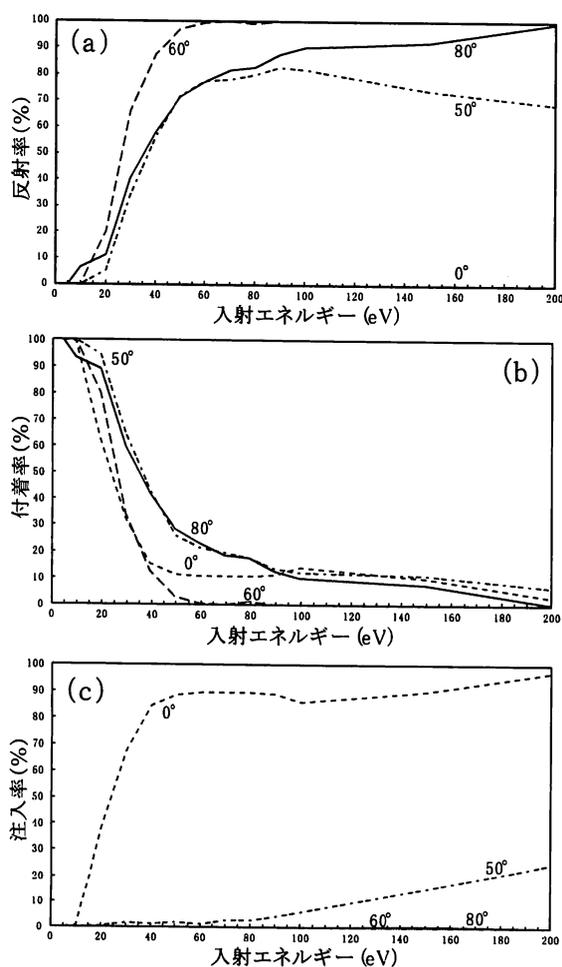


図3. Cu原子をCu(111)面に  
 照射した場合の入射エネルギー依存性  
 (a) 反射率、(b) 付着率、(c) 注入率

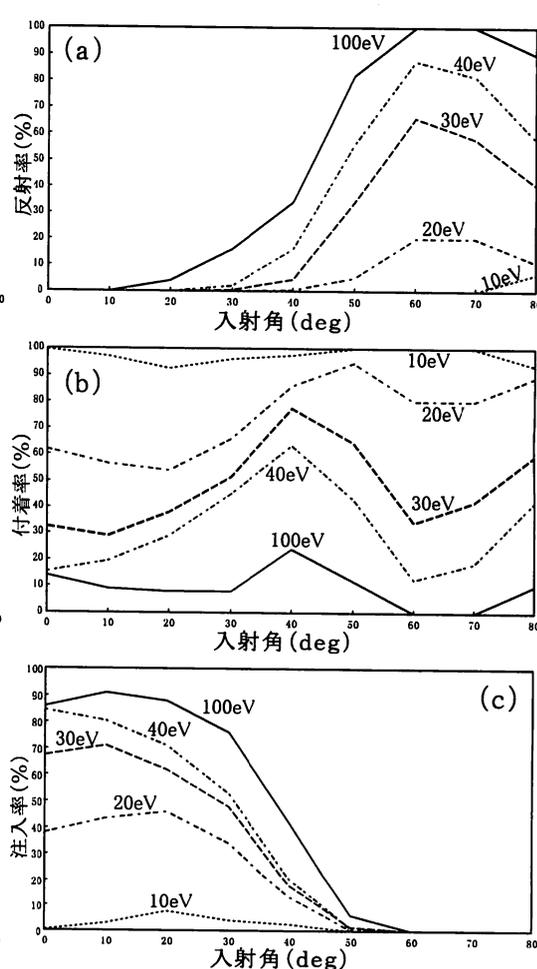


図4. Cu原子をCu(111)面に  
 照射した場合の入射角依存性  
 (a) 反射率、(b) 付着率、(c) 注入率

図3は入射角をパラメータとしてCu中性粒子をCu(111)基板に入射させた場合の反射率、付着率、注入率の入射エネルギー依存性をプロットしたものである。まず図3aにおいて $0^\circ$ 入射の反射率は非常に小さく殆ど0である。これは遮蔽クーロンポテンシャルの結果と大きく異なる点である。さらに、この図で興味深いのは $60^\circ$ の方が $80^\circ$ より反射率が大きい事である。これは $60^\circ$ を過ぎると図2cに現れるスキッピングのチャンネルが開く事により付着率が増えるという現象に対応している。図3bから解る様に入射エネルギーが $20\text{ eV}$ 以下では入射角によらずほとんど表面に付着する事を示している。図3cの注入については、垂直入射( $\theta=0^\circ$ )の場合は、 $40\text{ eV}$ 以上になると殆ど固体内に潜り込む事を表している。

図4は入射エネルギー $10\text{ eV}$ 、 $20\text{ eV}$ 、 $30\text{ eV}$ 、 $40\text{ eV}$ 、 $100\text{ eV}$ の場合の入射角依存性を示したものである。図4aの反射率、図4bの付着率の入射角依存性において、 $30\text{ eV}$ 、 $40\text{ eV}$ の振る舞いは興味深い。付着率は一度 $40^\circ$ 近傍でピークをとり $60^\circ$ 以上になると再び付着率が増加する傾向を示す。この原因は前にも述べたように、入射粒子が表面上をスキッピングして付着の判定になるという事である。

Cu(111)面への入射において入射エネルギーが $20\text{ eV}$ ~ $50\text{ eV}$ の領域ではなぜ入射角が $60^\circ$ 以上になるとスキッピングのチャンネルが開くかは興味深い事である。まず $20\text{ eV}$ ~ $50\text{ eV}$ は図1aのポテンシャル面を見るとポテンシャルの等高線が表面上で連続から不連続に移る微妙なエネルギーである事が判る。まず、このスキッピングのチャンネルが開く可能性の一つに基板温度による熱振動が考えられる。そこで我々は基板温度が $0\text{ K}$ と $300\text{ K}$ の場合についてMD計算をして比較した(図5参照)。用いた入射エネルギーは $20\text{ eV}$ 、 $40\text{ eV}$ 、 $100\text{ eV}$ である。 $0\text{ K}$ と $300\text{ K}$ とは多少の差異はあるものの、例えば $40\text{ eV}$ の場合、付着率はやはり $40^\circ$ 近傍でピークを持ち $60^\circ$ 以上では増加になる傾向は基板温度によらない事が判明した。

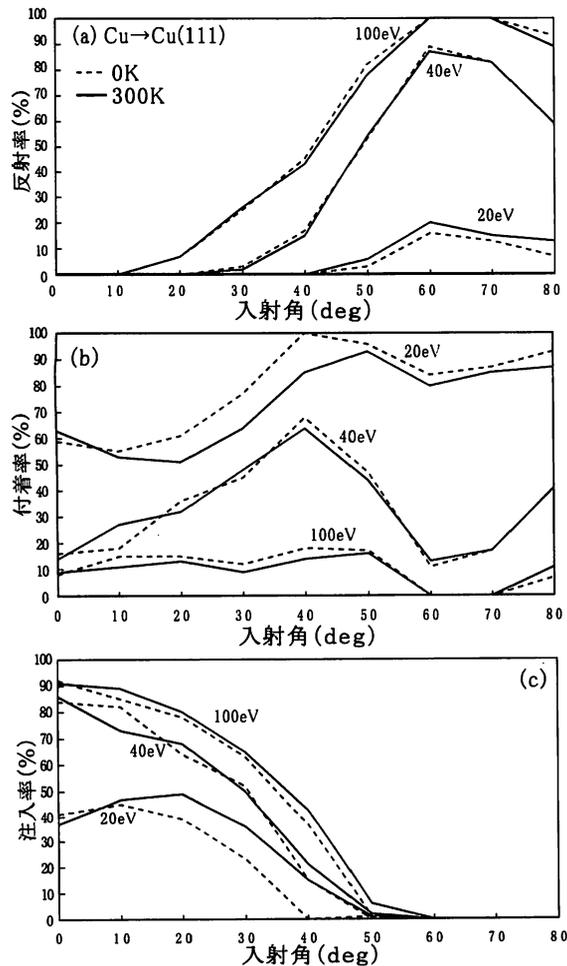


図5. Cu原子をCu(111)面に照射した場合の入射角依存性における基板温度の影響  
(a) 反射率、(b) 付着率、(c) 注入率

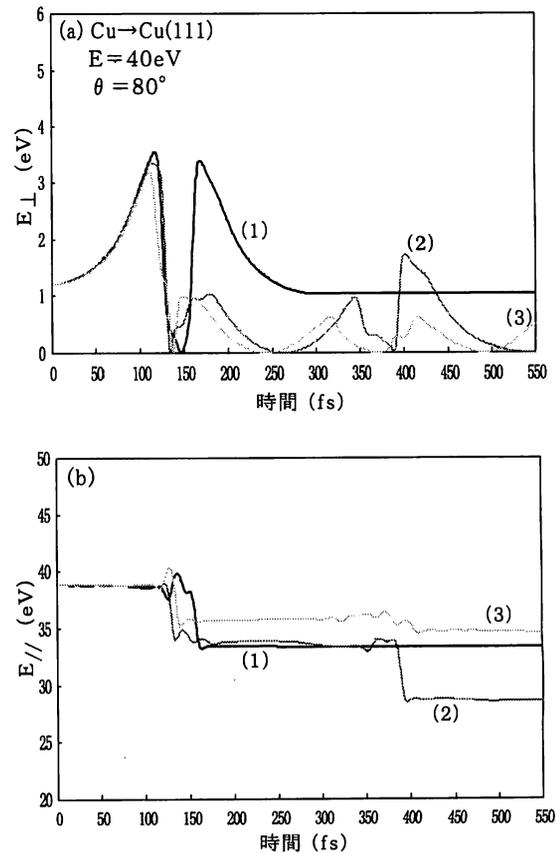


図6.  $40\text{ eV}$ のCu原子を $80^\circ$ で入射した場合の入射Cu原子のエネルギーの時間変化  
(a) 入射粒子の運動エネルギーの垂直成分  
(b) 入射粒子の運動エネルギーの水平成分  
(1) 反射、(2) 吸着、(3) スキッピング(吸着)

低速エネルギーのすれすれ入射では遮蔽クーロンポテンシャルだけを考えれば入射粒子は表面原子と多重散乱をし、一種のポテンシャル散乱と見なされ、入射粒子は鏡面散乱をする事が考えられる。しかしながら、今回我々の用いているAMLJ-EAMポテンシャルは引力項を含んでいるので、表面すれすれ入射では表面ポテンシャルによる引き込み効果があり、実質的入射角を小さくする。図6は40 eVで80°入射の場合の入射エネルギーの垂直成分と垂直成分の時間変化を特徴的な3つのケースについてプロットしたものである。まず図6 aの垂直成分をみると、入射時では1.3 eV程度のものが、衝突直前では約3倍の3.6 eVぐらいに達している。その結果、入射粒子は表面原子を孤立原子とみなして弾性散乱をし、衝突後の垂直成分は衝突前のそれより小さくなる場合がある(図6 aの(2)、(3)のケース)。その結果、(1)のような鏡面散乱の外に(2)のような表面スキッピングをする粒子も現れる。即ち、(111)面においてはエネルギーが20 eV~50 eVぐらいの領域にある場合は、入射角が60°以上になるとスキッピングのチャンネルに入るのは表面ポテンシャルの引き込みにより入射粒子が表面原子を孤立原子とみなして弾性散乱する結果だといえる。これは遮蔽クーロンポテンシャルでは考えられない現象である。

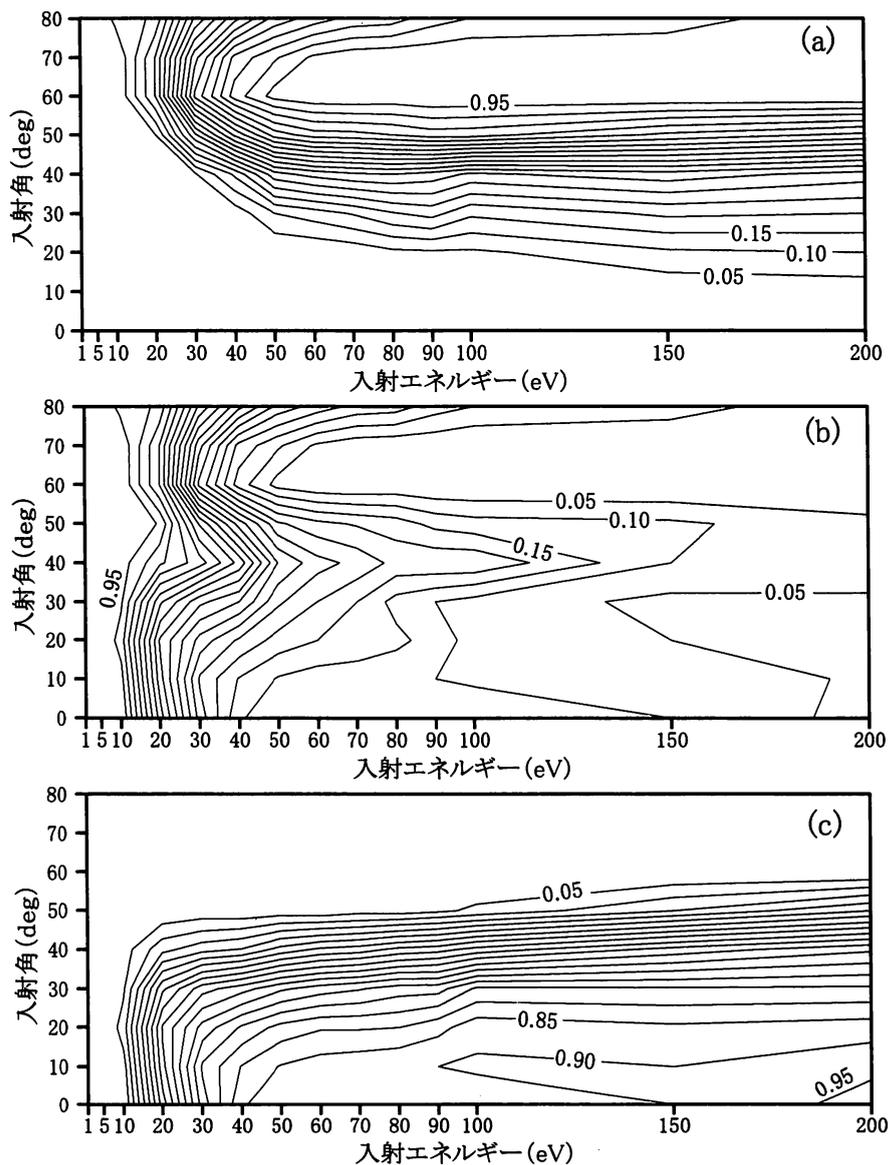


図7. Cu原子をCu(111)面に入射させた場合のエネルギー・入射角相関図  
(a)反射率、(b)付着率、(c)注入率

図7は中性Cu原子をCu(111)面に入射させた場合における反射、付着、注入について、図3、図4を等高線にまとめた図である。反射率の図7aと注入率の図7cは比較的シンプルな等高線を描いているのに対して付着率は50 eV~100 eV付近で複雑なパターンを示しているのがわかる。また、反射率が高い領域の形状はDodsonのシミュレーション結果とほぼ一致している。

Cu(111)面への入射に対しては以上の結果を得られたが、他の面でも同様のことがいえるか、Cu(100)面に対して同様のエネルギー範囲と入射角でMDシミュレーションを実行した。

図8は入射角(0°、50°、60°、80°)をパラメータとしてCu中性粒子をCu(100)基板に入射させた場合の反射率、付着率、注入率の入射エネルギー依存性についてプロットしたものである。図8aと図3aを比較してみると、入射角0°、50°、80°の場合は図8a、図3aの間で反射率に多少の差異が認められるものの同様の傾向を示している。付着率の図8bと図3b、注入率の図8cと図3cでは互いの値には少しの差異があるものの全体の傾向はよく似ている。

図9は入射エネルギー(10 eV、20 eV、30 eV、40 eV、100 eV)をパラメータとしてCu中性粒子をCu(100)基板に入射させた場合の反射率、付着率、注入率の入射角依存性についてプロットしたものである。Cu(100)とCu(111)での全体的な傾向は良く似ている。しかし、反射率ではCu(111)面の時は入射角60°でピークを持っていたが、Cu(100)面では、入射角70°でピークを持つ。付着率では40°で表れていたピークが50°で表れ、60°で極小だったものが、70°で極小になる。注入率も同様に50°近傍で0%になっていたが、60°近傍で0%になっている。

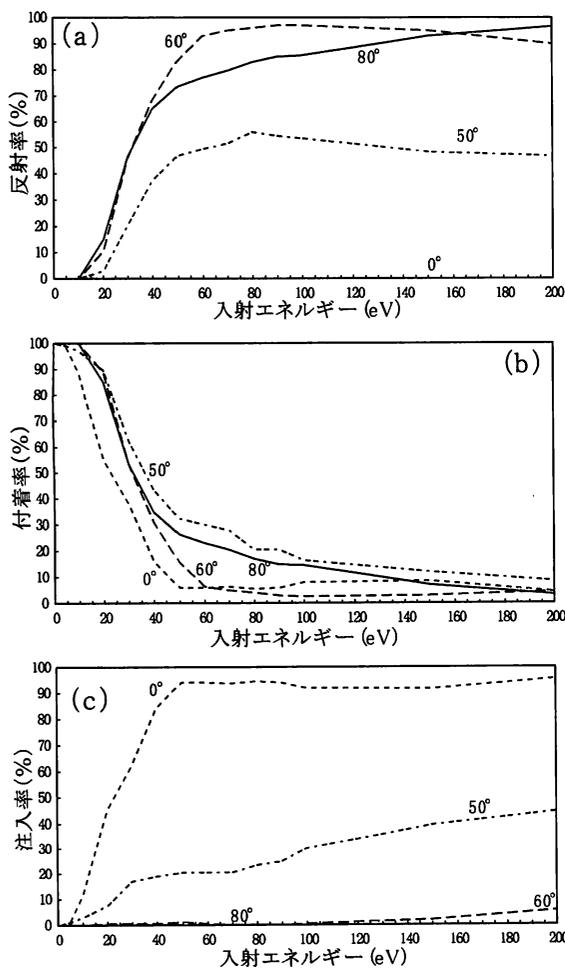


図8. Cu原子をCu(100)面に照射した場合の入射エネルギー依存性 (a) 反射率、(b) 付着率、(c) 注入率

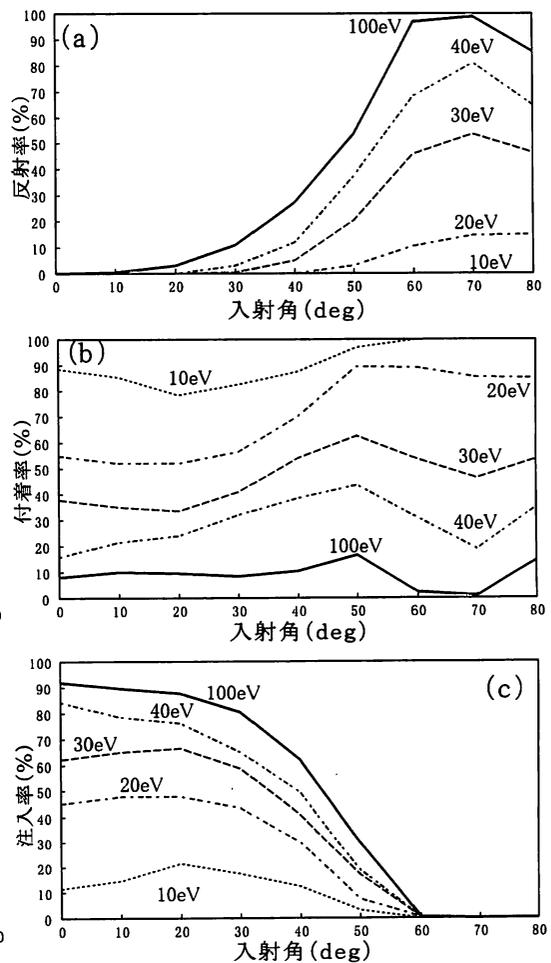


図9. Cu原子をCu(100)面に照射した場合の入射角依存性 (a) 反射率、(b) 付着率、(c) 注入率

このピーク等のずれの原因は、図1で示したCu(100)面とCu(111)面の表面ポテンシャルの形状の違い、特に(100)面では20 eV以下のポテンシャル面が井戸型の形状を示しているのに対し、(111)面では(100)面に比べポテンシャル面がより平らな形状をしているためポテンシャル散乱が起り易いと考えられる。

図10は中性Cu原子をCu(100)面に入射させた場合における反射、付着、注入について、図8、図9を等高線にまとめた図である。反射率の図10aと注入率の図10cは比較的シンプルな等高線を描いているのに対して付着率は40 eV~100 eV付近で図7のCu(111)面と同様に複雑なパターンを示しているのがわかる。また、Cu(111)面の反射率の等高線(図7a)の0.95の等高線が50 eV以上であるのに対して、Cu(100)面のそれは70 eV以上になっている。この違いは先に論じた、図1のポテンシャル等高線の違い、即ち(111)面のポテンシャル面が(100)面のそれよりより滑らかである事からきていると考えられる。

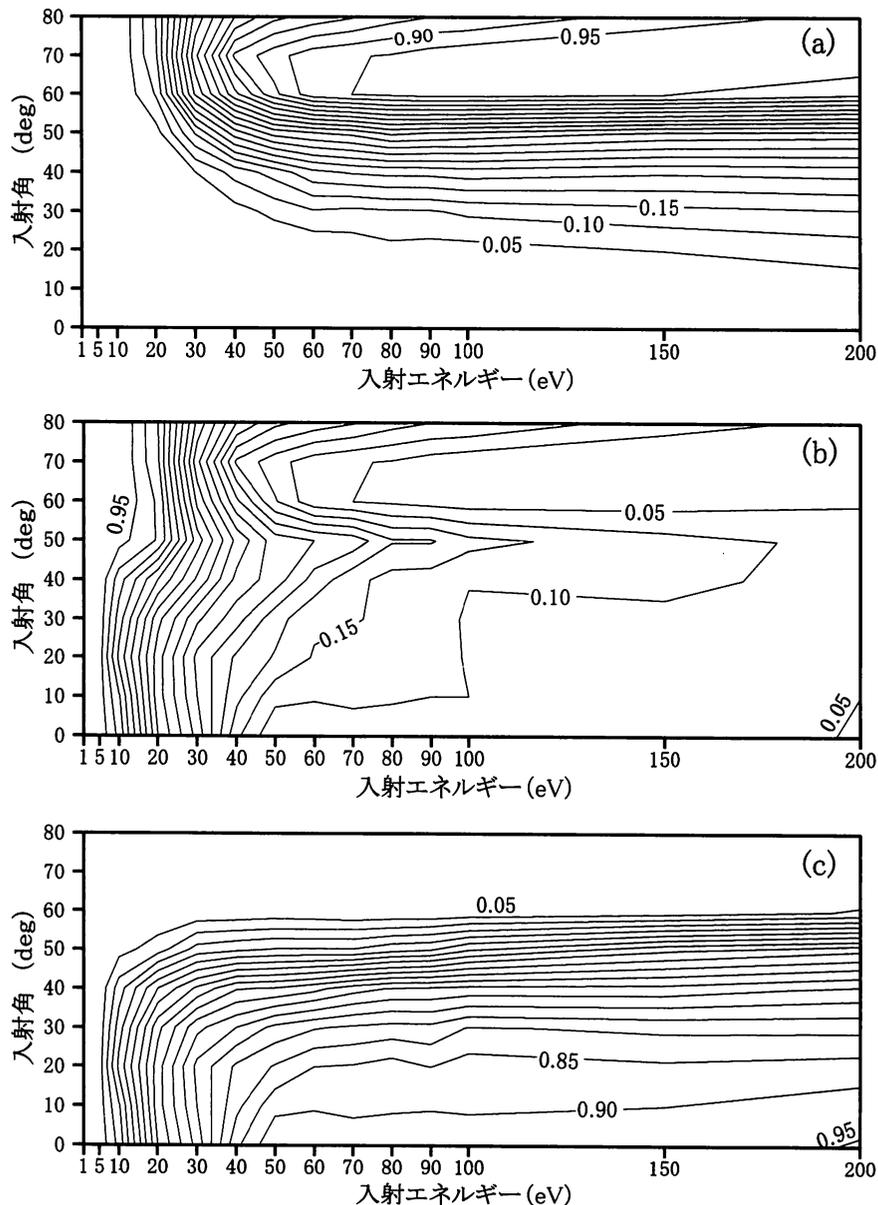


図10. Cu原子をCu(100)面に入射させた場合のエネルギー・入射角相関図  
(a)反射率、(b)付着率、(c)注入率

#### 4. 結論

- 1) スパッタリング蒸着装置で薄膜を作成する事を想定して中性Cu原子をCu(111)面、Cu(100)面に種々のエネルギー、入射角で照射させた場合のMDシミュレーションを実行した。低速粒子と固体との相互作用は、遮蔽クーロン型の相互作用による2体衝突近似は適切ではなく、多体相互作用を考慮する必要がある為、AMLJ-EAMポテンシャルを用いた。これらの諸量の入射角依存性において特徴的な3つのエネルギー領域のあることがわかった。
  - a) 低速領域 (約30 eV以下)  
入射角依存性が弱く、ほとんど表面付着になる。
  - b) 中速領域 (約30 eV~100 eV)  
複雑な角度依存性が見られる。Cu(111)面への入射の場合は40°以下では注入率が大きい値を持ち、付着率は40°~50°付近にピークを持ち、70°以上で再び付着率は増加する。この増加は水きり運動のチャンネルが開くことによる。
  - c) 高速領域 (約100 eV以上)  
表面付着がほとんど見られない。
- 2) 結晶面による違いは中速領域において付着率等のピークのずれという形で表れたが、低速領域と高速領域では目立った違いは表れない。

#### 参考文献

- 1) Brian W. Dodson, Phys. Rev. B 36 (1987) 1068.
- 2) A. C. Lavery, C. E. Sosolik, B. H. Cooper, Nucl. Instr. Meth. B157 (1999) 214.
- 3) S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B 33 (1986) 7983.
- 4) S. T. Nakagawa and Y. Yamamura, Radiat. Eff. 105 (1988) 239.
- 5) K. Yorizane, T. Muramoto, and Y. Yamamura, Nucl. Instr. Meth. B153 (1998) 292.

## The analysis of surface adhesion of low energy particles by MD calculation

M. Okai, T. Muramoto\*, and Y. Yamamura\*

*Graduate School of Science,*

*\*Department of Simulation Physics,*

*Okayama University of Science,*

*Ridai-cho 1-1, Okayama 700-0005, Japan*

(Received November 1, 2000)

The adhesion probability which is critical parameter for sputtering deposition is investigated by molecule dynamics simulation. Changing the angle of incidence, the neutral Cu atoms with energies 1~200eV are bombarded on Cu(111) and Cu(100) surfaces.

As a result, it found that they are three characteristic energy regions for bombarding angle dependence of implantation, adhesion, and reflection.

- (1) low energy region : The main process is adhesion, and its bombarding angle dependence is weak.
- (2) middle energy region: We observed complicated bombarded angle dependences of implantation, adhesion, and reflection.
- (3) high energy region : The main process is implantation or reflection.