

コンピュータ利用による薄膜作製シミュレーション

茨城大学工学部 篠嶋 妥

Computer simulation study of thin film formation process

Yasushi Sasajima

Faculty of Engineering, Ibaraki University

1. 緒言

近年、膜厚を精密に制御して超薄膜、あるいは超格子構造を作製する事が技術的に十分可能になり、特異な機能を有する新材料の開発につながるものと期待されている¹⁾。基板物質と蒸着物質の組合せは金属、半導体、セラミックスを問わず無限と言っていいほど多様であるし、作製方法も、分子線エビタキシー法(MBE法)をはじめ、高周波スパッタリング法、ECRスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、クラスターイオンビーム蒸着法など、新たな手法が次々と開発されている。高機能の薄膜材料の量産化のためには、薄膜構造制御の原子レベルでの精密化が不可欠である。この目的のために、薄膜を形成しながら同時に電子線回折強度などの構造に関する情報をモニターし、これをフィードバック制御に利用しようとする研究が盛んである²⁾。このような実験的なアプローチと平行して、計算機シミュレーションによって、実験条件や物質の違いが薄膜構造の形成にどのような影響を与えるのかを明らかにすることはきわめて意義深い。第2章で薄膜構造に関する予備知識を、第3章では計算機シミュレーションの手法を解説し、第4章で現在までなされた研究を、筆者らの結果を中心に述べる。

2. 薄膜構造に関する予備知識

2.1 薄膜成長様式³⁾

薄膜が形成される過程において、蒸着原子が2次元的に層状に成長していくのか、あるいは3次元的に島状に成長していくのかを決定することは、成長後の薄膜の構造を解析する上で重要である。実験的に、Fig.1に示すような、3種類の成長モードが確認されている。Fig.1(a)に示したのは、基板上に1原子層がまず形成され、その後も1原子層ずつ成長していく単層成長のモードであり、Frank-van der Merwe (FM) 型と呼ばれている。これに対して Fig.1(b)のように基板上に直接3次元の島状核が形成され、これらが合体して膜となる3次元核成長のモードは、Volmer-Weber (VW) 型と呼ばれる。Fig.1(c)は、始めの数原子層は1原子層ずつ層状に成長するが、その後3次元核成長するモードで、Stranski-Krasnayov (SK) 型と呼ばれている。このような成長様式の違いが生じる原因是、界面の表面エネルギーと歪エネルギーの定性的な議論で従来は説明されてきた。この古典的な考え方を述べておこう。まず、基板の表面エネルギーを γ_{ss} 、蒸着物の表面エネルギーを γ_{ff} 、基板と蒸着物の界面のエネルギーを γ_{sf} とする。系の表面エネルギーが最小になるように蒸着物の平衡形態が決まることに注意すると、Frank-van der Merwe 型になるためには

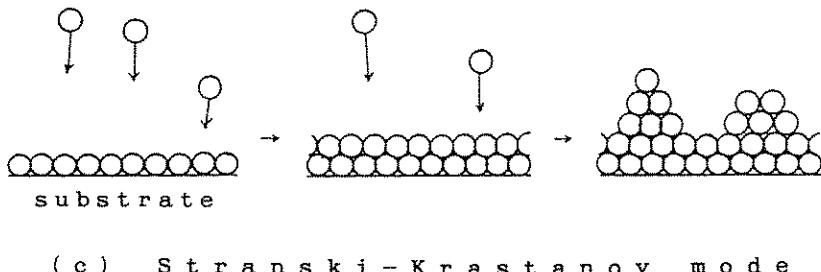
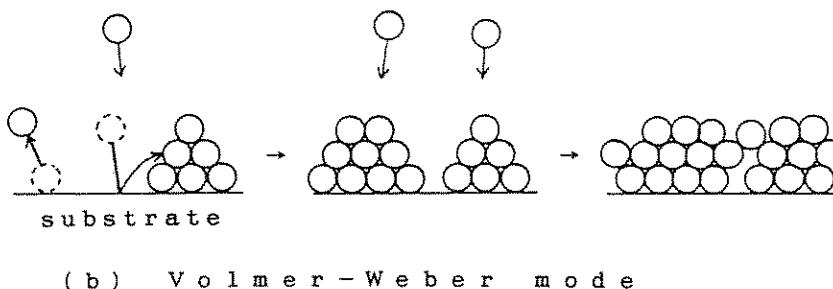
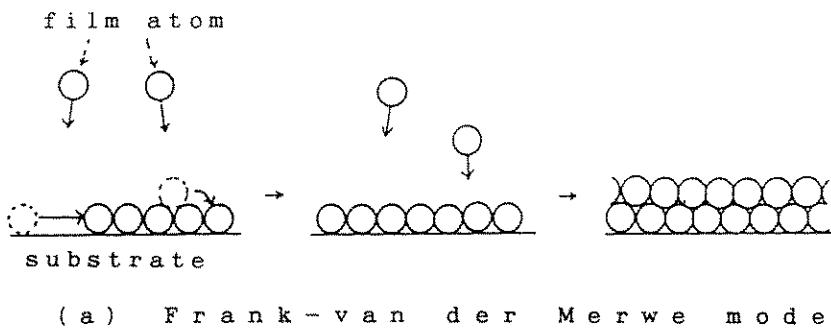


Fig. 1 Three types of modes of film formation;
 (a) Frank-van der Merwe mode, (b)
 Volmer-Weber mode, (c) Stranski-Kras-
 tanov mode.

$$\gamma_{ss} > \gamma_{ff} + \gamma_{fs}, \quad (1)$$

つまり、基板が露出しているよりは、これを蒸着物でおおって、新たに蒸着物界面と基板/蒸着物界面を形成した方がエネルギー的に得をすることが必要条件である。これと逆に、Volmer-Weber 型で成長するためには、

$$\gamma_{ss} < \gamma_{ff} + \gamma_{fs}, \quad (2)$$

であることが必要である。Stranski-Krastanov 型となるのは、次のような状況が考えられる。始めは条件(1)が満たされていて層状に成長する

が、一般には基板とのミスマッチが存在するためには、歪エネルギーが成長した原子層にたまる。この歪エネルギーを解放するために、新たに付着した原子は3次元状に集合してバルクと同じ構造をとる、歪んだ下地に属する原子をとりこもうとする。したがって、このモードは、表面エネルギーの条件は Frank-van der Merwe の条件を満たし、かつ基板とのミスマッチが大きい系で出現しやすい。また、上の議論から、ミスマッチのさらに大きい系では、Volmer-Weber 型が有利となる

こともわかる。すなわち、蒸着原子が始めの1原子層を形成するに到る前に、大きな歪エネルギーが発生し、これを緩和するためには、3次元島状核を形成せざるを得なくなるわけである。

2.2 界面構造—整合・非整合界面と優先方位関係

薄膜の界面構造が、薄膜の物理的性質を支配する要因となるので、その決定は特に重要である。膜厚が数原子層のオーダーの超格子などは、ほとんど異種原子間の界面だけからなる人工物質とみることができる。そのようなヘテロ構造を評価する因子として、界面のラフネス・相互拡散の度合を考慮しなければならないのは当然であるが、結晶性の超薄膜の場合には、界面の整合性と優先方位関係にも注意を払わねばならない。基板原子と蒸着原子間の結合エネルギーが強い場合、蒸着原子が層状に成長し、かつ蒸着層が歪んで基板と同じ構造をとることがある。この構造を整合界面(coherent interface,あるいはシードモルファス)と呼ぶ。蒸着原子への基板の影響が弱くて、蒸着層がバルクと同じ構造をとるとときは、非整合界面という。このとき、基板と蒸着層とが、ある結晶学的な方位関係を有している場合に、その方位を優先方位関係、あるいはエピタキシャル方位関係と呼ぶ。界面が整合か、あるいは非整合でエピタキシャル方位関係を有するのかを予見することができれば、薄膜の物性を理解する重要な因子を抑えたことになるのである。

3. 計算機シミュレーションの方法

薄膜成長のシミュレーションとしては、プロセス制御に主眼をおいた、微分方程式の数値解析も盛んに行なわれている。しかしここでは、薄膜の原子構造に注目しているので、モンテカルロ法と分子動力学法に絞って解説する。

3.1 モンテカルロ法

モンテカルロ法は、計算機によって乱数を発生させて、着目している現象を統計力学的に代表するようなサンプルをつくり出す方法である。薄膜形成過程をこの方法によってシミュレートするには、まず薄膜形成過程をいくつかの素過程に分解する。この各々の素過程において局所的には熱力学的平衡が成立つものと仮定して、その熱活性化エネルギー ΔE を決める。この過程が実際に起こる確率は、系の温度を T として、ボルツマン因子

$\exp(-\Delta E/k_B T)$ (3)

に比例している。ただし k_B はボルツマン定数である。具体的には、計算機の中で一様乱数 R を発生させ、 R が(3)式で示したボルツマン因子よりも小さい場合に限り、その素過程が実際に起こったとする。この様な素過程の多くの積み重ねの結果、薄膜が形成されると考えるのである。素過程の分解の仕方は、一義的に決まっているものではなく、論文の数だけのやり方があるといつても過言ではない。

素過程に分解するということをせずに、粒子間相互作用を仮定するだけで薄膜成長のモンテカルロシミュレーションを行うことも可能である。最近、筆者らは基板上に、基板原子と原子サイズおよび結合エネルギーの異なる蒸着原子が1個ずつ蒸着する過程をモンテカルロ法で計算した⁴⁾。2次元レナード・ジョーンズ粒子系の蒸着プロセスを次のような手順でシミュレートしている。

まず、基板として各層20個ずつ含む、3角格子の4層構造を用意し、層の横手方向には周期的境界条件を課すものとする。ただし薄膜の成長方向の境界条件は自由とする。

原子間相互作用として、レナード・ジョーンズポテンシャル

$$\phi(r) = E_{ij} / \{(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6\} \quad (4)$$

を仮定する。結合エネルギーのパラメーター E_{ij} と原子サイズのパラメーター σ_{ij} は、原子のペアの種類により違った値をとる。基板原子-基板原子間のパラメーター E_{ss} と σ_{ss} は、各々1と $2^{-1/6}$ に固定する。エネルギーの単位は E_{ss} 自身、そして距離の単位は基板の最近接原子間距離である。変化させるパラメーターは蒸着原子-基板原子間の結合エネルギー E_{fs} と蒸着原子のサイズパラメーター σ_{ff} であって、各々 $E_{fs} = 0.5, 1, 2, 4$, $\sigma_{ff}/\sigma_{ss} = 0.90 \sim 1.10$ のように値を変えて計算する。蒸着原子間の結合エネルギー E_{ff} は1で固定し、蒸着原子-基板原子間のサイズパラメーター σ_{fs} は、 σ_{ff} と σ_{ss} の相加平均で評価する。蒸着原子は、基板に

1個1個付着する。モンテカルロ法によって求められる原子位置座標の精度は、最近接原子間距離の0.1%程度とする。このように精度を上げたのは、界面における整合-非整合転移の起こる条件を明らかにするためである。実験条件を支配するパラメーターとしては、基板温度 T_{sub} 、蒸着ビームの温度 T_{beam} 、蒸着レートの逆数 IR [MC steps/atom] の3つを含む。成長のアルゴリズムは、次のようにある。

1. 薄膜原子を新たに生成し、成長フロントのランダムな場所に付着させる。
2. すべての薄膜原子を仮想的に動かして、最初の原子配置と、仮想的に動かした後の原子配置におけるポテンシャルエネルギーの差 ΔE を計算する。ポテンシャルエネルギーの評価にはレナード・ジョーンズポテンシャルを用いる。その際、薄膜の横手方向すなわち成長方向に垂直な方向には周期的境界条件を課す。
3. $\Delta E < 0$ のとき、仮想的に生成された原子配置が採用される。 $\Delta E > 0$ のとき、区間 $[0, 1]$ の一様乱数 R を生成し、 $R < \exp(-\Delta E/T)$ の場合にのみ、仮想的な配置を採用する。ただし、 T は系の温度を表し、新たに付着させた薄膜原子に対しては T_{beam} を、残りの薄膜原子に対しては T_{sub} を割り当てる。
4. 2.と3.のプロセスを IR ステップだけ繰り返す。
5. 蒸着させた薄膜原子の数が設定値（ここでは80個）に達するまで、1.へ戻って計算を繰り返す。

以上述べた計算アルゴリズムによって、蒸着ビーム温度の薄膜原子の易動度に及ぼす影響、薄膜界面における整合-非整合転移、が研究できるようになった。その反面、原子位置の精度が高いことの引き換えに、計算時間の大幅な増加を余儀なくされ、その結果3次元での計算ができなくなってしまった。現実そのままの状況が計算機では作り出せない以上、知りたい情報に応じてモデルを使い分けることが必要であろう。

3.2 分子動力学法

前節で述べたモンテカルロ法は、一様乱数を使って統計的な意味で系の性質を正しく与えるサンプル群をつくり出す手法であった。これに対して、

分子動力学法は、系を支配する運動方程式を数値的に解くことによって、系の経時変化を決定論的に追跡する方法である。ここでは、導かれた運動方程式が最もポピュラーなニュートンの運動方程式、

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (5)$$

であった場合を例に説明する。いま、 N 個の粒子からなる系に属する i 番目の粒子に、 $\mathbf{F}_i(t)$ という力が時刻 t において働いているとする。このとき粒子は $\mathbf{x}_i(t)$ という位置にあり、 \mathbf{F}_i は、 N 個の粒子位置の関数として定まっている。次の瞬間、つまり時刻 t から有限時間経過した時刻 $t + \Delta t$ において、粒子位置 $\mathbf{x}_i(t + \Delta t)$ を求めたいわけである。ニュートンの運動方程式は時間に関して2階の微分方程式であるから、これを差分化して、次の瞬間の速度および粒子位置を求められるように変形する。ここでは、比較的良く用いられるベルレーのアルゴリズムを用いる。時刻 t における粒子位置 $\mathbf{x}_i(t)$ と速度 $\mathbf{v}_i(t)$ 、それに力 $\mathbf{F}_i(t)$ — これは粒子位置から導かれる — から、時刻 $t + \Delta t$ における位置を、

$$\mathbf{x}_i(t + \Delta t) = \mathbf{x}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) \cdot \Delta t^2 \quad (6)$$

と計算する。この新しい座標から各粒子にかかる力 $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$ をあらかじめ求めてから、時刻 $t + \Delta t$ における速度を、

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)}{2} \cdot \frac{\Delta t}{m_i} \quad (7)$$

と計算する。この手続きを繰り返すことにより、時刻 Δt ごとの位置座標が次々と求められ、これらをつなげば、系を構成する各粒子の軌跡（トライエクトリー、 trajectory）が姿を表わす。

これまでの説明では、力 $\mathbf{F}_i(t)$ は、 N 個の粒子の位置座標の関数で決定されることだけを仮定したが、実際には、二体間ポテンシャル $\phi(\mathbf{r}_{ij})$ 、あるいは三体間ポテンシャル $\phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jk})$ から解析的に求められるとする仮定をつけ加えることが多い。粒子間相互作用が、 $i-j$ 原子間の距離 r_{ij} の関数として定まるとする二体力近似を採用すると、 $\mathbf{F}_i(t)$ は、

$$\mathbf{F}_i(t) = - \sum_{j(\neq i)}^N \nabla_i \phi(r_{ij}) \quad (8)$$

と計算される。ただし方向微分は粒子 i の位置座標に関して行なう。

代表的な二体間ポテンシャルとしてレナード・ジョーンズポテンシャルを用いて書き下した分子動力学法のソースプログラムが公開されているので参照されたい^{5,6)}。

この節の最後に、系の温度の設定方法について述べておきたい。系の温度は、系の運動エネルギーから、エネルギーの等分配則を用いて評価される。すなわち、系の自由度を N_{free} とすると、温度 T は

$$T = \frac{2}{k_B N_{\text{free}}} \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \cdot v_i^2 \quad (9)$$

と評価される。ここで k_B はボルツマン定数である。最も簡単な方法は、一定の時間ごとに、速度 v_i に定数をかけて、設定温度にスケーリングしてしまう方法である。また、設定温度に対応するマックスウェルの速度分布を乱数を用いてつくりだし、一定時間ごとに速度をそっくり設定し直す方法も良く用いられる。2つの独立な一様乱数からガウスの確率分布をつくり出すバイポーラー法が利用されている⁹⁾。薄膜のシミュレーションでは、基板温度と、蒸着ビームの温度を一定に保って計算したいことが多い。研究例を見ると、少しでも実際の物理的過程に近いシミュレーションを行いたいということで、後者の方法が好まれているようである。

4. 薄膜のシミュレーションの研究例

4.1 モンテカルロ法による研究

3.1節に示した計算手順によって計算した結果の一部をここで示しておく⁴⁾。単一原子系において、実験パラメーターを様々な値にふらせて計算した結果、薄膜の構造が最も平滑になるのは、 $T_{\text{sub}} = 0.05$, $T_{\text{beam}} = 0.10$, $\text{IR} = 10000$ [MC steps/atom] のときであることがわかった。ここでは、温度を無次元単位で表している。真の温度 T_k と無次元化温度 T^* とは、

$$T^* = k_B \cdot T_k / E_{ss} \quad (10)$$

なる関係で結ばれる。この単位系において基板原

子は、 $T_{\text{sub}} = 0.09$ で溶融し始めた。実験パラメーターが上記の値よりも低くなると、薄膜の構造は、3次元的な亂れをより多く含むようになる。ここでは、さきに示した実験パラメーターでの計算結果のみを記す。

薄膜の成長モードには、結合エネルギーのみならず、薄膜原子と基板とのミスマッチも強い影響を与えることがわかった。界面におけるミスマッチによる歪エネルギーは、3次元核の生成に有利に働く。また、結合エネルギーがすべて等しい場合、4%のミスマッチまで整合界面が得られる。この臨界歪は、界面の結合エネルギーが変化するとシフトすることが確認された。また、ミスマッチが10%と大きな系では、結合エネルギーが等しい場合、VW型で成長するが、 E_{fs} を2倍に強めるとSK型に成長様式が変化した。Fig. 2に整合・非整合構造の出現マップ、Fig. 3に成長様式のマップを、 E_{ff}/E_{fs} とミスマッチ $\delta(\sigma_{ff}/\sigma_{ss} - 1)$ の関数として示した。問題は、この計算結果と現実の系との対応をどうとるかであるが、薄膜界面における E_{fs} を評価するのが困難であるために、一般的な議論ができるような段階にはない。ここでは、孤立原子の解離エネルギーの実験値が得られている金属同士を組み合わせた系と、 E_{fs} として純物質の値の相加平均をとっても良い近似になっていると思われる、全率固溶体を形成する金属系について、Fig. 3と同じ様なマップを作ってみた⁴⁾。系の数が少ないので結論を出すには早計であろうが、単純化したモデルによっても、定性的に満足のいく程度に実験が解釈できるようである。

4.2 分子動力学法による薄膜形成過程の計算機シミュレーション

分子動力学法によって薄膜形成過程が研究されるようになったのは、比較的最近のことである。

1個1個の原子を基板に向けて入射させ、分子動力学法によって個々の原子の動きをトレースすることによって蒸着過程を研究することは、Schneider, Rahman, Schuller によって1985年になされた⁷⁾。彼らはレナード・ジョーンズ系のエピタキシャル成長を、基板温度を変えて研究した。基板温度をゼロに設定したものは薄膜構造に乱れが含まれることを示し、薄膜原子の熱エネルギー

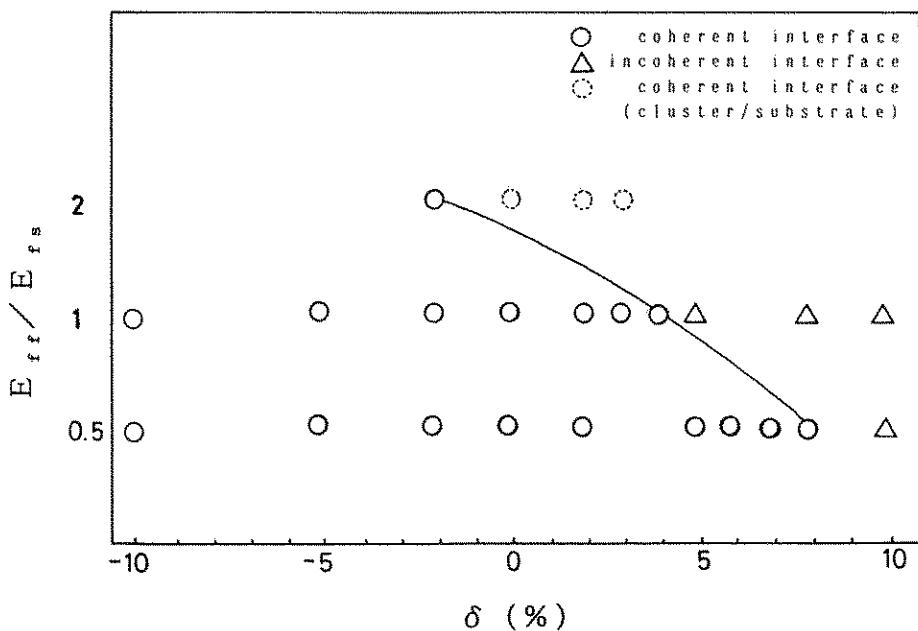


Fig. 2 Appearance map of coherent-incoherent interface structure⁹. Vertical axis represents the ratio of binding energy E_{ff}/E_{fs} , and horizontal axis mismatch of the interface σ [%]. The dotted circles show the results obtained from interface structure between three dimensional cluster and substrate.

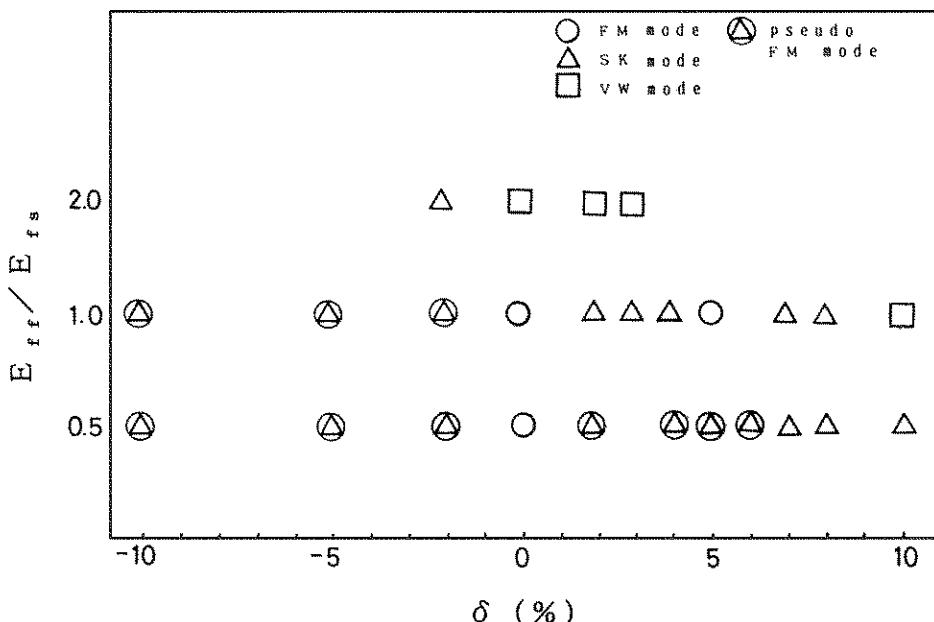


Fig. 3 The map of growth mode calculated from the 2 dimensional Monte Carlo simulation. The vertical and horizontal axes are the same as in Fig. 2. Pseudo-FM mode is defined as the growth mode which is similar to SK but produces more atomic layers prior to formation of 3 dimensional cluster.

による構造緩和が欠陥のない薄膜の成長に不可欠であることを明らかにした。また、基板と薄膜原子のサイズの差が大きい場合にも薄膜の構造が乱れることを示した。彼らはさらに 1987 年に、ステイリンジャー・ウェーバーポテンシャルを用いて Si のエピタキシャル成長を分子動力学法によって研究した⁸⁾。

日本においても、富士通・東大・金材技研のグループが、原子サイズの異なるレナード・ジョーンズ系のエピタキシャル成長の分子動力学法によるシミュレーションを行ない、結果を映画におさめている⁹⁾。

筆者らも、fcc(111)/bcc(110)蒸着膜界面のエピタキシャル方位関係の形成過程を分子動力学法で追跡している¹⁰⁾。また、原子クラスターのレベルで蒸着核の平衡形態を計算して蒸着モードとの関係を調べたり¹¹⁾、單原子層クラスターにおける整合・非整合界面の形成、優先方位関係の出現をシミュレートした¹²⁾。

4.3 分子動力学法とモンテカルロ法を結合させたアルゴリズム（ハイブリッド法）

分子動力学法によって蒸着原子が基板に飛来した後、凝集して核を形成する過程をシミュレートするためには、スーパーコンピューターを用いても 40 時間もの計算を必要とする。この理由は、分子動力学法では個々の原子にかかる力を計算するので、二体力近似を用いても、 N 個の系で N^2 通りの組合せの計算が必要となり、計算の能率上不利であることによる。そこで、力の計算の一部をモンテカルロ法で取り扱える確率過程でおきかえれば、 N 個の系に N 回乱数を引くだけになり、飛躍的に計算の能率が向上する。その結果、蒸着原子が基板に飛来するところから蒸着過程をシミュレートすることがより少ない計算時間で可能となる¹³⁾。以後この方法を本稿ではハイブリッド法と呼ぶことにする。

ハイブリッド法を用いて、蒸着過程のシミュレーションを行った。連続膜を形成させるので、基板の面内方向には周期的境界条件を課した。蒸着

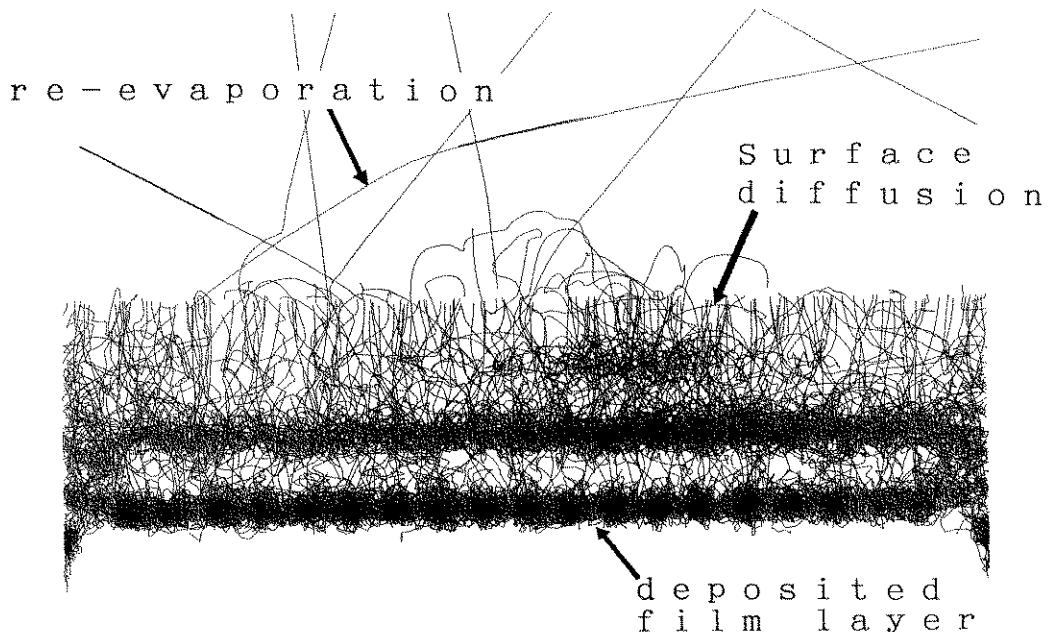


Fig. 4 Side view of the trajectories of particles for the case of homo-epitaxial growth¹³⁾. The simulation parameters are $D_{ff}=D_{fs}=0.2$ [eV], $T_{sub}=1000$ [K].

原子は、蒸着原子間に反発力が生じないような条件の下で基板上方に1個ずつランダムに発生させ、基板に向けて垂直下方に速度を与えた。速度は設定したビーム温度に対応したマックスウェル分布から決定した。モースポテンシャルのパラメーター D_{ff} , D_{fs} と基板温度 T_{sub} を変化させて薄膜を形成し、その形態と薄膜成長様式の違いを関連づける。さらに蒸着レートを変えてその影響についても検討を加えた。結果の詳細は紙面の都合で省略するが、成長様式の原子間結合エネルギーによる分類は、先になされた2次元モンテカルロシミュレーションの結果¹⁴⁾と良い一致を見た。ホモエピタキシャル成長の場合の蒸着原子の軌跡をFig. 4に示す。

5. 結言

薄膜成長のシミュレーションによる研究をモンテカルロ法と分子動力学法に絞って概観したが、単純な経験的ポテンシャルを仮定した場合に、与えられた条件の下でどの様な薄膜構造が得られるのかということは、ほぼ明らかになったと言って良いであろう。今後は、ポテンシャルの精密化をおこなって、より強く実験研究にサジェストする結果を提供するような、計算機の中の架空実験室を充実させるべく、さらなる努力が必要である。

参考文献

- 1) E. G. Bauer et al.: J. Mater. Res., 5 (1990), 852.
- 2) 水田正志, 碓井彰, 渡辺久恒: 応用物理, 55 (1986), 325.
- 3) C. Argile and G. E. Rhead: Surf. Sci. Rep., 10 (1989), 277.
- 4) Y. Sasajima, T. Tsukida, S. Ozawa: Appl. Surf. Sci., 60/61 (1992), 653.
- 5) D. W. ハーレマン著, 小澤哲・篠嶋妥訳: シミュレーション物理学, シュプリンガー・フュアラーク東京, (1990).
- 6) M. P. Allen, D. J. Tildesley: "Computer simulation of liquids", Clarendon Press, Oxford, (1987).
- 7) M. Schneider, A. Rahman, I. K. Schuller:

Phys. Rev. Lett., 55 (1985), 604.; Phys. Rev., B34 (1986), 1802.

- 8) M. Schneider, I. K. Schuller, A. Rahman: Phys. Rev., B36 (1987), 1340.
- 9) K. Hara, M. Ikeda, O. Otsuki, K. Terakura, M. Mikami, Y. Tago, T. Oguchi: Phys. Rev., B39 (1989), 9476.
- 10) Y. Sasajima, S. Nakagawa, E. Miyamoto, M. Imabayashi: J. Cryst. Growth, 99 (1990), 496.
- 11) Y. Sasajima, K. Suzuki, S. Ozawa, R. Yamamoto: Molecular Simulation, 6 (1991), 333.
- 12) Y. Sasajima, T. Sakuta, S. Ozawa, R. Yamamoto: Computer Aided Innovation of New Materials (ed. by M. Doyama, T. Suzuki, J. Kihara and R. Yamamoto, Elsevier, North-Holland, 1991), p. 375.
- 13) Y. Sasajima, Y. Suzuki, M. Takeuchi, S. Ozawa: Appl. Surf. Sci., 48/49 (1991), 498.
- 14) S. Ozawa, Y. Sasajima: Vacuum, 41 (1990), 1109.

〔筆者紹介〕



篠嶋 妥 (ささじま やすし)
昭和59年 東京大学工学部金属材料科学科卒業
昭和61年 東京大学大学院工学系研究科金属材料学専攻
修士課程修了
同 年 茨城大学工学部金属工学科助手
昭和63年 同大学同学部物質工学科助手, 現在に至る。
専 門: 計算機実験による, 薄膜・超微粒子・準結晶の原子構造と物性, 博士(工学)。

〔連絡先〕

〒316 茨城県日立市中成沢町4-12-1
茨城大学工学部物質工学科
TEL 0294-35-6101

Abstract

The initial stage of film formation process was studied by the various computer simulation technique such as molecular dynamics, Monte Carlo and their combination. The simplified empirical potentials such as Morse and Lennard-Jones were assumed as the atomic interaction. The obtained film structure has shown a great variety when the binding energy of the film-substrate atom pair and the atomic size of film atoms were changed. The difference of the growth mode and the change of the critical misfit strain of the coherent interface can be explained qualitatively by the present study.