金属およびシリコンのレーザアブレーションの 分子動力学シミュレーション*

大村悦二** 福本一郎*** 宮本勇†

Molecular Dynamics Simulation on Laser Ablation of Metal and Silicon

Etsuji OHMURA, Ichirou FUKUMOTO and Isamu MIYAMOTO

Ablation phenomena of material induced by laser irradiation are complicated and it is unjustifiable to analyze them theoretically with a continuum model. In this study, atomic behavior of copper, aluminum and silicon during laser ablation is simulated applying molecular dynamics. Variation of atomic array and stress state of atoms during and after laser irradiation are shown visually. Main conclusions obtained are summarized as follows: (1) Thermal shock wave travels to interior of material with laser irradiation. Propagation velocity of thermal shock wave is equal to elastic wave velocity. (2) In ablation process, many small voids generate in the liquid phase at first. Then they become larger and larger, and adjacent voids combine each other, which develop into a relatively larger void. Finally, the vicinity of surface bounds out forming into a relatively large lump. (3) In metal, fusing atoms flow out from the molten pool and deposit around the hole by viscosity and surface tension. In silicon, on the other hand, vaporizing atoms fly to bits after interacting or colliding reciprocally, then a part of them adheres on the surface, especially deposition around the hole is remarkable. (4) The surface of generated wall of silicon is rougher comparing with metal.

Key words: computer simulation, molecular dynamics, laser materials processing, laser ablation, fcc metal, silicon, thermal shock wave, evaporation

1. 緒 言

レーザ光は微小なスポットに集光でき、高エネルギー密度が得られるので、様々な材料を局所的に溶融、蒸発除去することが容易である。このため、穴あけ、切断、溶接などの分野でレーザが利用されている。レーザを精密・微細加工に応用する場合、レーザ光と物質の相互作用を明らかにすることは、加工品質向上の点からも重要である。とはいえ、レーザ照射による溶融・蒸発現象は複雑で、しかも局所領域で比較的短時間に生じるため、実験によって解明することは多くの困難を伴う。ある程度理論解析も有用であるが、蒸発時には超微粒子やプラズマが生成することも知られており¹⁾、材料を連続体としてではなく、原子や分子の集合体として扱うことも必要である。系の原子や分子の運動を追跡するシミュレーション手段として、分子動力学法がある。

精密工学の分野において、分子動力学はこれまで極微小な切削²⁾³⁾や研削⁴⁾などの機械加工現象、あるいは摩擦現象⁵⁾⁶⁾のシミュレーションなどに用いられた例はあるが、レーザ加工に適用された例は見当たらなかった。そこで、著者ら⁷⁾⁸⁾は、吸収係数を考慮した結晶の光吸収モデルを提案し、レーザ照射による fcc 金属単結晶の熱衝撃現象と溶融・蒸発現象の分子動力学シミュレーションを試みた。ここでは、熱衝撃現象をシリコンについても検討するとともに、Nd:YAG レーザ 4 次高調波による fcc 金属とシリコンのアブレーションプロセスについて分子動力学シミュレーションした結果を報告する。

2. シミュレーション方法⁷⁾⁸⁾

fcc 金属には 2 原子間に 2 体ポテンシャルを適用できるので、本研

究では Morse ポテンシャルを仮定する。一方、シリコン結晶は共有性結合で、ダイヤモンド構造になっているので、多体ポテンシャルを考慮しなければならない。このようなポテンシャルとして、次式で与えられる Tersoff ポテンシャル¹⁰⁾がある。

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (1)$$

ただし、 r_{ij} は 2 原子 i, j 間の距離で、

$$f_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda r_{ij}) \quad (2)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B \exp(-\mu r_{ij}) \quad (3)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & 1 \leq r_{ij} < R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \frac{\pi(r_{ij} - R)}{S - R}, & R < r_{ij} < S \\ 0, & r_{ij} \geq S \end{cases} \quad (4)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (5)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \quad (6)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \quad (7)$$

である。ここで、 $A, B, c, d, h, n, R, S, \beta, \lambda, \mu$ は定数、 θ_{ijk} は、二つのベクトル $r_j - r_i$ と $r_k - r_i$ のなす角である。

ある程度多くの原子数を用い、式(1)によって三次元シミュレーションを行うには多大の計算時間を要するとともに、結果に対する評価も複雑である。そこで、今後の三次元シミュレーションに向けての見通しをよくする意味で、ここでは式(1)を Lennard-Jones ポテンシャル¹¹⁾に等価変換して、二次元シミュレーションを試みる。

Lennard-Jones ポテンシャルは

$$\phi(r_{ij}) = \frac{C_1}{r_{ij}^n} - \frac{C_2}{r_{ij}^6} \quad (8)$$

で表される。ここで、 n は 9~15 の整数であり、通常 12 が用いられるが、シリコンのぜい性を考慮して、ポテンシャルの影響範囲が最小となる 15 を用いる。また、パラメータ C_1, C_2 は、結晶状態における凝集エネルギーと(111)面の最短原子間距離が等価となるように定める。その結果、 $C_1 = 4.1521 \times 10^{-7} \text{ eV nm}^{15}$ 、 $C_2 = 4.6226 \times 10^{-3} \text{ eV nm}^6$

*原稿受付 平成9年10月13日

**正会員 大阪大学大学院工学研究科 (吹田市山田丘2-1)

***学生会員 大阪大学大学院工学研究科

†大阪大学大学院工学研究科

Fig. 1 Morse potential curves of copper and aluminum and equivalent Lennard-Jones potential curve of silicon

と定まる。図1は、銅とアルミニウムの Morse ポテンシャル曲線¹²⁾と、シリコンの等価 Lennard-Jones ポテンシャル曲線を示す。

原子配列モデルの座標系は、表面に平行な方向に x 軸、深さ方向に z 軸、それらに垂直に y 軸をとり、 $x-z$ 面に (111) 面をとって解析面とする。熱衝撃現象のシミュレーションでは、 x 軸方向に 1 層あたり 60 個、 z 軸方向に 200 層とって、総数 1.2×10^4 個の原子を $x-z$ 面に配置する。アブレーションプロセスのシミュレーションでは、fcc 金属の場合、 x 軸方向に 1 層あたり 200 個、 z 軸方向に 150 層とって、総数 3×10^4 個の原子を、シリコンの場合は、 x 軸方向に 1 層あたり 200 個、 z 軸方向に 100 層とって、総数 2×10^4 個の原子をそれぞれ $x-z$ 面に配置する。 y 軸方向に $x-z$ 面上の原子と同じ挙動をする原子を配置し、それらと解析面上の原子との 3 次元的な相互作用も考慮して解析を行う。初期原子配列の構築方法と妥当性はすでに文献 7), 8) で述べている。境界条件は、解析領域の表面と相対する底面は温度指定とする。熱衝撃現象のシミュレーションでは、側面は周期境界条件とし、アブレーションプロセスのシミュレーションでは、側面は温度指定境界条件とする。

結晶のレーザ光吸収モデルと微視的応力状態の評価方法についても、文献 7), 8) に述べている。Nd:YAG レーザ 4 次高調波(波長 266 nm) に対する銅、アルミニウム、シリコンの吸収係数はそれぞれ 8.14×10^7 1/m, 1.50×10^8 1/m, 2.09×10^8 1/m である¹³⁾。

3. シミュレーション結果および考察

3.1 熱衝撃波の伝播

パワー密度が 5 GW/cm^2 の Nd:YAG レーザ 4 次高調波を 3 ps 照射したとき、銅、アルミニウム、シリコン原子の深さ z 方向の微視的応力状態を図 2 に例示する。1 個の原子にかかる力の大きさをグレースケールで示している。どの材料においても、レーザ照射に伴う熱衝撃のため、材料内に圧縮場が生じている。図 2(b) のように、特に表面が爆発的に蒸発するとき、その反作用で顕著な圧縮場が生じる。図 3 は、図 2 において原子が受けている力を、初期表面からの深さの関係で示したものである。解析領域を深さ方向に 0.5 nm ごとに区切り、それぞれの区域内の平均値を求めてプロットしている。圧縮力は正、引張力は負で示している。図 3 より、深さ約 15 nm あたりをピークとする熱衝撃波が生じていることがわかる。

各材料における熱衝撃波のピーク位置の時間推移を、いくつかのパワー密度について調べた結果を図 4 に示す。ピーク位置の初期表面からの深さを縦軸にとり、横軸に経過時間をとっている。直線は各材料についての最小二乗近似を示しており、その傾きが熱衝撃波の伝播速度である。図 4 からわかるように、熱衝撃波の伝播速度は

Fig. 2 Stress state of atoms during laser irradiation, which is shown by a gray scale (laser power 10 GW/cm^2). Left end of each scale corresponds to the position of prior surface

Fig. 3 Thermal shock wave in Fig. 2

Fig. 4 Transition with time of peak position of thermal shock wave

レーザのパワー密度によらず一定で、それぞれの材料の弾性波速度に等しい。

Fig. 5 Laser ablation process of copper due to laser irradiation of 5 GW/cm² for 6 ps where beam width is about 25.0 nm. Absolute value of moved distance of atoms from initial array in the direction of width is shown by a gray scale.

Fig. 6 Laser ablation process of copper due to laser irradiation of 1 GW/cm² for 30 ps where beam width is about 25.0 nm. Absolute value of moved distance of atoms from initial array in the direction of width is shown by the same gray scale as shown in Fig. 5.

3.2 レーザアブレーションプロセス

3.2.1 fcc 金属

銅にビーム幅約 25.0 nm のガウシアンビームを照射したときのアブレーションプロセスのスナップショットを、平均パワー密度と照射時間が 5 GW/cm², 6 ps と 1 GW/cm², 30 ps の場合について、それぞれ図 5 と図 6 に示す。ここで、ビーム幅は強度が中心の値の $1/e^2$ になる位置で定義し、レーザ照射中は図中破線で、照射終了後は点線で示す。また、原子が初期配置から表面に平行な方向へ移動した距離の絶対値をグレースケールで示している。

図 5 において、はじめレーザ照射による熱膨張のため表面が盛り上がり、液相中に多数のボイドが生成している。それらのボイドは次第に大きくなり、隣接するボイドが互いに結合してより大きなボ

イドに成長する。ついには表面近傍が比較的大きな固まりとなって、ちぎれるようにして飛び出す。その結果、凹み(以下、穴と呼ぶ)が生成する。蒸発原子の一部は表面に再付着する。一方、溶融原子が溶融池から流出して、粘性と表面張力によって穴の周囲に堆積し、穴の周囲が盛り上がる。表面近傍の固相には、蒸発粒子の引張作用によってすべり面が生成して、いくつか刃状転位も残留している。図 6 でも、溶融原子の流動と表面張力によって穴が形成されてはいるが、顕著なアブレーションは認められない。単位面積あたりの照射エネルギー、すなわちフルエンスは図 5 と同じであるが、入射ビームの平均パワー密度が図 5 より低いためである。

アルミニウムにビーム幅約 27.9 nm のガウシアンビームを照射したときのアブレーションプロセスのスナップショットを、平均パワ

Fig. 7 Laser ablation process of aluminum due to laser irradiation of 5 GW/cm^2 for 6 ps where beam width is about 27.9 nm. Absolute value of moved distance of atoms from initial array in the direction of width is shown by the same gray scale as shown in Fig. 5.

Fig. 8 Laser ablation process of aluminum due to laser irradiation of 1 GW/cm^2 for 30 ps where beam width is about 27.9 nm. Absolute value of moved distance of atoms from initial array in the direction of width is shown by the same gray scale as shown in Fig. 5.

Fig. 9 Laser ablation process of silicon due to laser irradiation of 5 GW/cm^2 for 6 ps where beam width is about 38.5 nm. Absolute value of moved distance of atoms from initial array in the direction of width is shown by the same gray scale as shown in Fig. 5.

Fig. 10 Laser ablation process of silicon due to laser irradiation of 1 GW/cm² for 30 ps where beam width is about 38.5 nm. Absolute value of moved distance of atoms from initial array in the direction of width is shown by the same gray scale as shown in Fig. 5.

Fig. 11 Comparison of surface profile of generated wall and deposition around the hole due to laser irradiation whose conditions are shown by power density and pulse width

Fig. 12 Comparison of number of removed atoms and adhered atoms around hole due to laser irradiation

一密度と照射時間が 5 GW/cm², 6 ps と 1 GW/cm², 30 ps の場合について、それぞれ図 7 と図 8 に示す。アルミニウムのアブレーションの形態は、図 5 に示す銅と同様である。パワー密度に依存して、アブレーションした原子数は図 7 の方が図 8 より多いが、穴の周囲の盛上がりは図 8 の方が大きくなっている(盛上がりの高さはほぼ等しい)。図 8 の方が熔融金属の流動が激しかったためである。

同じ照射条件下のアブレーションを銅とアルミニウムで比較すると、アルミニウムの方が蒸発しやすく加工穴も大きい。これは、図 1 に示す原子間ポテンシャルの井戸の深さ、すなわち、結合強度に起因している。

3.2.2 シリコン

シリコンにビーム幅約 38.5 nm のガウシアンビームを照射したときのアブレーションプロセスのスナップショットを、平均パワー密

(a) Trajectories of vaporized atoms

(b) Enlargement of a part of Fig. (a)

Fig. 13 Trajectories of vaporized silicon atoms due to laser irradiation of 1 GW/cm² for 30 ps as shown in Fig. 10

度と照射時間が 5 GW/cm², 6 ps と 1 GW/cm², 30 ps の場合について、それぞれ図 9 と図 10 に示す。蒸発粒子は比較的小さなクラスターとなって、バラバラに飛び散っている。金属と比較して熔融池は浅く、熔融原子の流動はほとんど見られない。これらの相違も原子間ポテンシャルの井戸の深さに起因している(図 1 参照)。フルエンスは同じであるが、アブレーションした原子数は、金属の場合と同様に、パワー密度の高い図 9 の方が多い。

図 11 は、加工穴形状と加工穴周囲の盛上りを照射条件によって

比較したものである。これらはいずれも照射終了後 60 ps 経過したときを示している。また、除去原子数と加工穴周囲の付着原子数を照射条件によって比較したものを図 12 に示す。フルエンスが比較的小さいときは、穴の深さや除去量はフルエンスにほぼ比例するが、フルエンスが大きくなるにつれて比例しなくなる。フルエンスが同じ場合は、図 9、図 10 でも述べたように、エネルギー密度が高い方が除去量も多い。パルスレーザを用いる場合には、パルス幅を小さくして、ピーク強度を大きくする方が除去加工に有効であることがわかる。穴周囲の付着原子数も、フルエンスが小さいときはフルエンスに比例するが、フルエンスが大きくなってもそれほど増加しない。

穴周囲の盛上りの生成メカニズムを明らかにするため、いくつかの蒸発原子の軌跡を調べた。一例として、図 10 の蒸発原子のいくつかについて、図 13 に時刻 90 ps までの軌跡を示す。図 13(b)は、図 13(a)の一部を拡大したものである。原子は生成する壁にほぼ垂直に蒸発して、衝突や相互作用を繰り返しながらバラバラに飛び散り、一部は表面へ付着する。いったん穴の周囲に原子がいくつか堆積すると、フェンスの役割をし、原子の堆積が促進される。シリコンの穴周囲の盛上りは、同一の照射条件で比較すると、熔融原子の流出が大きい金属の場合よりも小さい。図 12 において、フルエンスが大きくなるにつれて穴の深さや除去量がフルエンスに比例しなくなるのは、穴が深くなるにつれて蒸発粒子が穴の壁面と衝突する割合が増加し、その分、外に飛び出す原子の割合が小さくなるためと考えられる。またその結果として、図 12 で、フルエンスが大きくなっても穴周囲の付着原子数が比例的に増加しないのではないかと推測される。

図 13 において、創成面は金属と比較して凹凸が激しい。内部には小さなすべり面がいくつも生じており、表面近傍には空孔も見られる。金属では空孔の生成は認められなかった。

4. 結 言

レーザ照射による銅、アルミニウムおよびシリコンの熱衝撃現象と、アブレーションプロセスにおける原子挙動を分子動力学シミュレーションした。得られた結果を要約すると、以下のようになる：

- (1) レーザ照射によって材料内に圧縮場が生じ、熱衝撃波として内部に伝播する。特に表面が爆発的に蒸発するとき、その反作用で圧縮力も大きくなる。
- (2) 熱衝撃波の伝播速度は物質の弾性波速度に等しい。
- (3) レーザ照射によって、はじめ熱膨張のため表面が盛り上がり、液相中に多数のボイドが生成する。ボイドは次第に大きくなり、隣接するボイドが互いに結合してより大きなボイドに成長する。ついには蒸発原子がクラスターを形成して飛散する。
- (4) 金属では、熔融原子が熔融池から流出し、粘性と表面張力によって穴の周囲に堆積する。その結果、穴の周囲が盛り上がる。
- (5) シリコンでは、生成する壁にほぼ垂直に原子が蒸発して、衝突や相互作用を繰り返しながらバラバラに飛び散り、一部は表面

へ付着する。特に穴の周囲の盛上がりが顕著となるが、同一の照射条件で比較すると、金属の場合よりも小さい。

- (6) 金属と比較して、シリコンの創成面は凹凸が激しく、空孔も生成する。

本論文で取り扱った熱衝撃現象やアブレーション形態は、主に格子振動が支配的であると考えられる¹⁴⁾。したがって、原子間ポテンシャルの相違に注目してシミュレーションを行い、以上のような結果を得た。ただ、三次元結晶を二次元でモデル化しているので、金属やシリコンの実際の結晶構造がアブレーションにどのように関わるかまでは明確になっていない。この点は、やはり三次元シミュレーションによって明らかにしなければならないことであり、今後に残された課題である。

謝 辞

本研究の一部は、平成 6 年度および平成 7 年度文部省科学研究費補助金(重点領域研究(2))の交付、平成 8 年度 (財)日本科学協会笹川科学研究助成、ならびに平成 9 年度文部省科学研究費補助金(基盤研究 B(一般))と同(基盤研究 B(展開))の交付を受けていることを付記し、謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) H. van Brug, K. Murakami, F. Bijkerk and M. J. van der Wiel: Time-Resolved X-ray Monitoring of Laser Ablation of and Plasma Formation from Si, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) 3438.
- 2) 島田尚一, 井川直哉, 田中宏明, 大森義市, 打越純一: 分子動力学を用いた極微小切削における切削力および切りくず生成機構の解析, *精密工学会誌*, 59, 12 (1993) 2015.
- 3) 稲村豊四郎, 武澤伸浩, 社本志郎, 中原尚寿, 島田尚一, 毛利尚武, 佐田登志夫: 繰込み変換分子動力学による無欠陥単結晶シリコン切削時のクラック生成過程シミュレーション, *精密工学会誌*, 63, 1 (1997) 86.
- 4) 大村悦二, 清水 淳, 江田 弘: 単結晶ダイヤモンド砥粒による銅単結晶の研削シミュレーション—原子挙動への分子動力学の適用—, *砥粒加工学会誌*, 38 (1994) 256.
- 5) 池田裕一, 田子一農: 非平衡分子動力学法による分子薄膜のトライボロジー特性解析, *トライボロジスト*, 40, 3 (1995) 253.
- 6) 清水 淳, 大村悦二, 江田 弘: 分子動力学によるすべり機構の解析—摩擦過程—, *トライボロジスト*, 41, 12 (1995) 1009.
- 7) 大村悦二, 福本一郎: レーザ照射による金属の熔融・蒸発シミュレーション, *高温学会誌*, 20, 6 (1994) 228.
- 8) 大村悦二, 福本一郎: レーザ照射による fcc 金属の熔融・蒸発過程の研究, *精密工学会誌*, 61, 10 (1995) 1401.
- 9) E. Ohmura and I. Fukumoto: Molecular Dynamics Simulation on Laser Ablation of fcc Metal, *Int. J. JSPE*, 30, 2 (1996) 128.
- 10) J. Tersoff: Modeling Solid-State Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems, *Phys. Rev.*, B39 (1989) 5566.
- 11) 物理学辞典編集委員会編: 物理学辞典, 培風館, (1986) 2257.
- 12) L. A. Girifalco and V. G. Weizer: Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals, *Phys. Rev.*, 114 (1959) 687.
- 13) E. D. Palik ed.: Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, London, (1985) 547.
- 14) E. Ohmura and I. Fukumoto: Modified Molecular Dynamics Simulation on Laser Ablation of Metal, *Int. J. JSPE*, 31, 3 (1997) 206.