イオン照射層に生じる固有応力の評価*

渋谷 陽二^{*1}, 北川 浩^{*1}, 中谷 彰宏^{*1}Estimation of Intrinsic Stress in Surface Layer Caused
by Incident Ions

Yoji SHIBUTANI, Hiroshi KITAGAWA and Akihiro NAKATANI

Ion-beam processing such as absorption (deposition), sputtering or implantation creates a disordered crystalline structure in the thermodynamical nonequilibrium state. Intrinsic stress within the disordered surface layer caused by the incident ions was estimated using both molecular dynamics (MD) simulations and continuum mechanics considerations. We proposed one estimation of the anisotropic elastic stress derived from dilatation of the disordered layer which was obtained by applying the Voronoi analysis or the statistical treatment to the results of MD analyses. It was noted that the incident ions with lower accelerating energy induced the tensile stress in the layer. And the stress field became compressive as the accelerating energy increased because of the occurrence of interstitials. Some aspects of the local volume change were also analyzed from the distribution of the atomic volumes within the Voronoi polyhedra.

Key Words: Molecular Dynamics, Anisotropy, Residual Stress, Intrinsic Stress, Ion-Beam Processing, Absorption, Sputtering

1. 緒 言

電場により高速に加速されたイオンを材料表面に照射し、表面改質層の形成や薄膜の成長を行うイオンビームプロセスは、熱力学的非平衡状態にある開放系挙動の一つに分類される⁽¹⁾。開放系における材料内部構造の変化には、従来の閉鎖系を前提とした連続体力学の適用だけでは予測できない場合がある。イオンを材料表面に照射した際に生じる内部構造の変化は、照射層における固有応力の発生をもたらす⁽²⁾。この固有応力は、上述した予測困難な場合の一つである。一般に、薄膜やイオン注入による表面改質層に発生する残留応力は複雑で、種々の実験による計測結果^{(3)~(8)}にはまだ統一的な解釈がなされていないようである。概してスパッタリング法による薄膜には圧縮応力、蒸着法による場合は引張りの残留応力が生じると言われている⁽⁹⁾。しかしながら、一方でこの評価基準も膜厚や基板温度に対して敏感に変化する⁽⁷⁾。薄膜に生じる応力は、膜材料と基盤材料(以降、基材と略する)の線膨張率の相違に基づく熱応力と、製作方法、換言すれば内部構造の変化様式に依存した固有応力の重畳により生

じると考えられている⁽¹⁰⁾。この相異なった要因の影響し合うことが、応力の発生メカニズムの解明を困難にしている一要因でもある。前者の熱応力は連続体力学によりかなりの確に評価されるが、後者の固有応力には原子スケールでの構造変化の把握が重要で、評価は一般に容易ではない。

そこで、本研究ではまずイオン照射の非平衡過程を分子動力学法により解析し、イオン照射層の体積変化を調べる。体積変化は、ポロノイ多面体を用いた解析⁽¹¹⁾と、一体分布関数を用いた統計的な手法⁽¹²⁾により求める。つぎに、連続体近似により定義される照射層内応力の簡便な評価式を異方性弾性理論により導出し、非平衡過程における応力の発生メカニズムについて検討する。

2. 注入層に生じる応力の評価方法

ここでは、イオン照射層に生じるマクロ的な応力を連続体力学に基づいて評価する。結晶性の乱れる領域は基材全体に比べて小さく、原子の構造変化がもたらす体積変化により固有応力が生じると考える。

(a) 構成関係式

体積ひずみを考慮した一般化 Hooke の法則は次式の

* 原稿受付 平成 4 年 12 月 3 日。

*¹ 正員、大阪大学工学部 (〒565 吹田市山田丘 2-1)。

ようになる。

$$\epsilon_{ij} - \langle a \rangle \delta_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1)$$

ここで、 s_{ijkl} はコンプライアンス定数、 $\langle a \rangle$ は体積ひずみを表す。

式(1)の逆関係を求め、3個の独立な弾性定数 c_{1111} , c_{1122} , c_{2323} (簡略化表記を用いると、 c_{11} , c_{12} , c_{44}) で記述される立方晶に対する直交異方性応力-ひずみ関係式は、以下ようになる。

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} - \beta \langle a \rangle \delta_{ij} \quad (2)$$

ここで、 $\beta = c_{11} + 2c_{12}$ 。

(b) 平衡方程式

図1に示すように、イオン注入層厚は基材代表寸法に比べて十分に小さく、またイオンが均一に注入されるとして、層内横方向の応力勾配は生じないとする。基材の結晶方位は、面内水平方向に $\langle 100 \rangle$ 軸をもつ場合を考え、結晶軸 ($\bar{x}_1$, $\bar{x}_2$, $\bar{x}_3$) に対して注入層の垂直方向および $\langle 100 \rangle$ 軸で構成される座標系を ($O-x_1, x_2, x_3$) とする。

物体力項を無視した平衡方程式は次式で与えられる。

$$\sigma_{ji, j} = 0 \quad (3)$$

(c) 境界条件式

表面条件として、

$$\sigma_{11} = 0 \quad (4)$$

式(3)とあわせると、注入層にわたって $\sigma_{11} = 0$ となる。

(d) 応力成分の導出

注入層横方向の膨張は、照射の影響を受けていない基材からの拘束により垂直方向に比べて十分に小さいとすると、

$$u_k = u_i, \quad k = 0 \quad (5)$$

ただし、 $k = 2, 3$ 。

ひずみの適合条件式(ひずみ-変位関係式)に式(5)を

図1 単結晶基盤材料の座標系

代入すると、 ϵ_{11} 以外の成分はすべて0になる。

座標系 $\bar{x}$ から x への変換マトリクス Q を用いると、結晶系に関する応力成分 $\bar{\sigma}_{mn}$ は次式のように変換される。

$$\sigma_{ij} = Q_{im} Q_{jn} \bar{\sigma}_{mn} \quad (6)$$

式(2)を式(6)により変換後、式(4), (5)の条件式より体積ひずみ $\langle a \rangle$ のみで表された応力成分が次式のように求められる。

$$\begin{aligned} \sigma_{22} &= (c_{11} \sin^2 \theta + c_{12} \cos^2 \theta) \epsilon_{11} + (c_{12} \sin^2 \theta + c_{11} \cos^2 \theta) \epsilon_{22} \\ &\quad - c_{44} \sin 2\theta \epsilon_{12} - \beta \langle a \rangle \\ \sigma_{33} &= c_{12} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) - \beta \langle a \rangle \\ \sigma_{12} &= \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) \sin 2\theta (\epsilon_{22} - \epsilon_{11}) + c_{44} \cos 2\theta \epsilon_{12}, \\ \epsilon_{11} &= 2\alpha \cos^2 \theta \langle a \rangle \\ \epsilon_{22} &= 2\alpha \sin^2 \theta \langle a \rangle \\ \epsilon_{12} &= \alpha \sin 2\theta \langle a \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

ただし、

$$\alpha = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}(\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) + 4(c_{12} + c_{44}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta}$$

上式より体積ひずみ $\langle a \rangle$ が求まれば、式(7)を用いることより注入層の応力成分が評価できることになる。

ここで、特に (110) 面、すなわち $\theta = \pi/4$ に対して式(7)は次式のようになる。

$$\begin{aligned} \sigma_{22} &= -\frac{2c_{44}}{c_{11} + c_{12} + c_{44}} \beta \langle a \rangle \\ \sigma_{33} &= \frac{c_{12} - c_{11} - c_{44}}{c_{11} + c_{12} + c_{44}} \beta \langle a \rangle \\ \sigma_{12} &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

3. 分子動力学シミュレーション

3.1 分子動力学法 分子動力学法(以後 MD 法と称する)に関する詳細は省略するが、概論に関しては文献(13)、手法に関しては文献(14)を参照されたい。

本研究では、Nosé が提案した温度一定の MD 法⁽¹⁵⁾を用い、イオン注入前の所定の温度に設定する緩和計算をまず行う。十分に緩和後、基材周辺の熱浴を切り離し非平衡状態のイオン注入過程を解析する。

(a) 解析モデル

本解析では、注入イオンとしてアルゴンイオン (Ar^+) と基材と同じアルミニウムイオン (Al^+)、基材としてアルミニウム (Al) 単結晶材を対象としている。解析モデルを図2に示す。注入は Al (110) 面に対して、規定した個数のイオンを基材表面上にランダムに同時刻に発生させ照射する。したがって、イオンの個数と表面積により粒子束 (dose) は決定されることになる。照射方

向は方位角 θ と ϕ により決定され、ここでは $\theta = 0^\circ$, $\phi = 15^\circ$ とする。

Al の $[1\bar{1}0]$, $[001]$ の横方向には周期境界条件をとり、また $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の底面に位置している原子は固定しているので、フィルム状の材料を考えていることになる。注入方向の原子層は、 Ar^+ がトラップされる深さよりも十分大きく取っているの、底面固定の影響はほとんどないと考えられる。

時間ステップは、イオンを含めた全原子のうち最大運動量を持つ原子が $0.1[\text{\AA}]$ 移動するのに要する時間とする。なお、基材の初期温度は $300[\text{K}]$ に設定する。

(b) 原子間ポテンシャル

基材自身の原子間、イオン・基材およびイオンどうしの原子間で、以下のような 2 体ポテンシャルを用いる。

(i) Al - Al 間 (Morse potential)

$$\phi(r_{ij}) = D \{1 - \exp(-\alpha(r_{ij} - r_o))\}^2 - D \quad (9)$$

ここで、 $D = 0.2879 [\text{eV}]$, $\alpha = 1.0507 [\text{\AA}^{-1}]$, $r_o = 3.3218 [\text{\AA}]$ 。

(ii) Ar^+ - Al 間 (Molière potential)

$$\begin{aligned} \phi(r_{ij}) &= \frac{C_{12}}{r_{ij}} \Phi(r_{ij}/a_{12}) \\ \Phi(x) &= 0.35 e^{-0.3x} + 0.55 e^{-1.2x} + 0.10 e^{-6x} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、 $C_{12} = 234 [\text{eV}\text{\AA}]$, $a_{12} = 0.25 [\text{\AA}]$ 。

(iii) Ar^+ - Ar^+ 間 (Lennard-Jones potential)

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right\} \quad (11)$$

ここで、 $\epsilon = 0.0104 [\text{eV}]$, $\sigma = 3.40 [\text{\AA}]$ 。

3.2 1 体分布関数 統計的手法による体積膨張の評価は、以下のように行う。

まず、体積膨張は空間内の原子の 1 体密度 $n^{(1)}(\mathbf{r})$ を

図2 MD解析モデル

用いる。

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (12)$$

N 個の原子が体積 V 内に存在するとき、上式より、

$$\int_V n^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = N \quad (13)$$

1 体密度 $n^{(1)}(\mathbf{r})$ の正準平均が 1 体分布関数 $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ となり⁽¹²⁾,

$$\int_V \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = N \quad (14)$$

いま、イオン注入による構造変化の領域が、均質性を保持しつつ体積変化をすると仮定すると、

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \text{const} = \bar{\rho} = \frac{N}{V} \quad (15)$$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{N_r} \sum_{k=1}^{N_r} \frac{n_k^{(1)} < r_k - \Delta r/2; r_k + \Delta r/2 >}{4\pi r_k^2 \Delta r} \quad (16)$$

ここで、 $n_k^{(1)} < r_1; r_2 >$ は基準位置から半径 r_1 と r_2 の 2 球面にはさまれた球殻に含まれる粒子数、 N_r は領域の分割数である。

MD の解析結果から式 (16) の $\bar{\rho}$ を求め、式 (15) より体積 V が推定される。これにより、体積変化 ΔV は次式で与えられることになる。

$$\Delta V = \frac{N}{\bar{\rho}} - V_o \quad (17)$$

V_o は無応力状態における体積を表す。したがって、式 (7) の体積ひずみ $<a>$ は次式となる。

$$<a> = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_o} \quad (18)$$

3.3 ボロノイ多面体解析 結晶性を評価する方法として、粒子系の幾何学的な配置を用いたボロノイ多面体解析がある⁽¹¹⁾。図3のように任意の原子に着目し、その周辺に位置する原子との二等分面で囲まれた多面体をボロノイ多面体といい、その面の形状や数に関する情報は fcc や bcc といった結晶構造の結

図3 立方晶に対するボロノイ多面体⁽¹¹⁾

晶性を評価する指標になる。また、多面体の体積は、その原子一個の占有体積となり密度の局所性を評価できるとともに、その総和はモデル全体の体積を表すことになる。ここでは、各時刻におけるボロノイ多面体体積の総和 V を求め、緩和後の初期体積 V_0 の差を体積変化 ΔV とする。体積ひずみは、3.2と同様に式(18)を用いる。

4. 解析結果および考察

4.1 体積変化の評価 照射されるイオンの加速エネルギーが、基材原子のはじき出されるエネルギー(変位エネルギー)より大きい場合には基材中に侵入したり、表面原子をたたき出すスパッタリング現象(図4(a))が見られる。一方、小さい場合には表面原子層に捕獲(トラップ)される蒸着とか吸着といった現象(図4(b))が生じる。本解析では、従来の実験結果よりAlの変位エネルギーを5[eV]⁽¹⁶⁾とし、イオン加速エネルギーを1[keV]と2[eV]の2種類について調べた。

1[keV]のAr⁺とAl⁺を照射した場合の体積変化を図5、6にそれぞれ示す。横軸には、緩和計算終了後のイオン照射開始からの時間を示す。ボロノイ多面体解析の結果はいずれも体積膨張を示すが、一体分布関数を用いた結果には変動が大きい。局所的な体積変化に対して、均質的な密度変化を仮定した一体分布関数の評価にはかなりの誤差が生じていると思われる。Al⁺を注入した場合は、0.9[ps]付近で両者は同様な値を示すようになっていく。これは、Al⁺は基材と同一なので、時間とともに密度の局所化が分散され均一になることによるとと思われる。図6中の(a)から(e)の時刻に

おいて、原子一個あたりの比体積を示したのが図7である。横軸は、ボロノイ多面体の体積を0[K]平衡状態の原子体積($\Omega_0 = a_0^3/4$, a_0 は格子定数)で無次元化した値である。縦軸はその原子の x_1 方向(板厚方向)の位置を示す。イオン注入とともに、上層から結晶構造が乱れ、格子間原子の生成により体積膨張が生じている。(c)では上層にかなりの乱れが生じているが、その直下の領域では急激な収縮が見られる。照射層の体積膨張は等方的に生じるので、膨張域の下部には大きな圧縮が加わる。(e)の0.9[ps]では上層部の乱れが減少し、均一な体積膨張を示す傾向にある。このために、一体分布関数の結果がボロノイ多面体の結果に近づく傾向を示したと思われる。

2[eV]の結果を図8に示す。Al⁺イオンの場合は、最初は収縮するがしだいに体積変化が減少する方向にあ

(a) スパッタリング (b) 吸着(加速エネルギー2[eV])
(加速エネルギー1[keV])

図4 単結晶アルミニウム基材に生じるArイオン照射後の構造変化

図5 加速エネルギー1[keV]のArイオン照射後の基材体積変化

図6 加速エネルギー1[keV]のAlイオン照射後の基材体積変化

図7 加速エネルギー1[keV]のAlイオン照射後の局所原子体積の分布

る。一方 Ar^+ は大きな収縮が生じている。いずれの場合も、基材の表面原子層にトラップされており、イオンの種類にかかわらず原子間ポテンシャルの近距離斥力の影響により体積収縮が生じている。図7と同様に、 Al^+ と Ar^+ についての原子体積の局所性を図9、10にそれぞれ示す。基材表面から1~2原子層は、表面上にトラップされた原子の影響でその構造に乱れが生じている。また、 Ar^+ の場合、 Al^+ に比べて x_1 方向に収縮の生じていることがわかる。

4.2 固有応力の評価 4.1の結果より、ポロノイ多面体の体積変化を用いた場合の固有応力のうち σ_{33} の変化を図11に示す。式(8)中の3個の弾性係数は、以下の値を用いている⁽¹⁷⁾。

$$c_{11} = 108 [\text{GPa}]$$

$$c_{12} = 62 [\text{GPa}]$$

$$c_{44} = 28 [\text{GPa}]$$

縦軸の応力は、Alの完全結晶の理論降伏強さ ($\tau_0 \approx G/10 = 2.5 [\text{GPa}]$) で無次元化している。基材原子の変位エネ

図8 加速エネルギー2[eV]のArおよびAlイオン照射後の基材体積変化

図9 加速エネルギー2[eV]のAlイオン照射後の局所原子体積の分布

図10 加速エネルギー2[eV]のArイオン照射後の局所原子体積の分布

図11 イオン照射後に基材に生じる固有応力 σ_{33} の変化

ルギより大きい加速エネルギーを持つイオンの場合、格子間原子の生成により体積膨張しその結果照射層には圧縮応力が生じる。一方、小さい場合は、体積収縮により引張り状態になる。従来の実験結果⁽⁹⁾と定性的に同様な傾向を示すことから、非平衡状態で形成される固有応力が照射層の支配的な残留応力になることが予想される。本解析の場合、表面層にトラップされるのはほぼ一層だけであるが、面内方向の拘束(式(5))が近似的に成立している場合には、多層に積層されてもポテンシャルの斥力効果により固有応力は常に引張り応力になると思われる。

5. 結 論

本報告では、イオン照射の構造変化に伴う体積変化を分子動力学法により求めた。その体積変化から体積ひずみを求め、異方性弾性論によりイオン照射層に生じる固有応力を求める簡便な式を提案した。一連の解析により得られたことを以下に示す。

1. イオンの種類にかかわらず、基材結晶中にイオンが侵入すると体積膨張が生じ、照射層には圧縮の固有応力が発生する。
2. 表面上に蒸着あるいは吸着する場合には、体積収縮が生じ引張りの固有応力が発生する。

3. ボロノイ多面体解析により照射層の局所的な体積変化が示され、イオン注入により体積膨張した領域の直下には収縮の生じていることがわかった。

4. 基材と同一のイオンが蒸着される場合、基材表面の数原子層に結晶構造の乱れは生じるが、しだいに体積変化は減少し応力も0に近づく。

なお、本研究は平成3年度財団法人倉田記念科学技術振興会の奨励金によるものであることを付記し感謝する。また、図4は、大阪大学大型計算機センター 出口弘講師との共同研究で行われたものである。

参 考 文 献

- (1) 山田公, 金属, 1991-1, 42.
- (2) 金原繁, スパタリング現象, (1991), 192, 東京大学出版会.
- (3) 金山敏彦, 電子技術総合研究所研究報告 (ISSN 0366-9106), 909(1990), 14.
- (4) EerNisse, E.P., Appl. Phys. Letters, 18-12(1971), 581.
- (5) EerNisse, E.P., J. Appl. Phys., 43-4(1972), 1330.
- (6) Sun, R.C., Tisone, T.C. and Cruzan, P.D., J. Appl. Phys., 44-3(1973), 1009.
- (7) Sun, R.C., Tisone, T.C. and Cruzan, P.D., J. Appl. Phys., 46-1(1975), 112.
- (8) Luyckx, S.B., Lekala, L.M. and Derry, T.E., Nucl. Instr. and Meth., B46(1990), 36.
- (9) 文献(3)の18ページ.
- (10) 文献(2)の193ページ.
- (11) 上田顕, コンピュータシミュレーション, (1991), 57, 朝倉書店.
- (12) 原島鮮, 熱力学統計力学, (1977), 272, 培風館.
- (13) 北川浩, 機誌, 94-877(1991), 1000.
- (14) 岡田勲, 大澤映二, 分子シミュレーション入門, (1989), 37, 海文堂出版.
- (15) Nosé, S., J. Chem. Phys., 81-1(1984), 511.
- (16) Valkealahti, S. and Nieminen, R.M., Nucl. Instr. and Meth., B18(1987), 365.
- (17) キッテル著, 宇野良清, 森田章, 津屋昇, 山下次郎共訳, 固体物理入門, (1985), 80, 丸善.