シリコン単結晶のレーザアブレーションの三次元分子動力学シミュレーション*

—超短パルスレーザによる材料加工現象 (第3報)—

大村 悦二**, 石坂 有里***, 福本 一郎****, 宮本 勇**

Three-Dimensional Molecular Dynamics Simulation on Laser Ablation of Monocrystalline Silicon*

—Materials Processing Phenomena by Ultrashort-Pulse Laser (Report 3)—

by OHMURA Etsuji**, ISHIZAKA Yuri***, FUKUMOTO Ichirou**** and MIYAMOTO Isamu**

Rapid fusion and evaporation phenomena of silicon with ultrashort-pulse laser irradiation were simulated by a three-dimensional molecular dynamics model. Evaporation process was elucidated, and both propagation velocity of shock wave and scattering velocity of evaporated atoms were analyzed quantitatively. Crystal orientation dependence of laser shock phenomena and fusion process was also examined with the models of Si (100) and Si (111) surfaces. Laser absorption in the material, that is, absorption coefficient is dominant in fusion process with subpicosecond pulse laser irradiation.

Key Words: laser materials processing, laser ablation, computer simulation, molecular dynamics, silicon

1. 緒 言

シリコン (Si) は電子部品として多用されるだけでなく、マイクロマシンの材料としても用いられる。情報・通信機器の小型化、高機能化に伴い、Siの精密微細加工はますます重要になっている。Siのエッチングでは、エッチング速度や表面粗さが結晶方位に依存することが知られている¹⁾。Siのレーザ精密微細加工でも、加工速度や加工品質に表面構造が影響することが予想される。一方、近年、ピコ秒 (ps) あるいはサブピコ秒の超短パルスレーザが開発され、精密微細加工のツールとして期待されている。Siの超短パルスレーザによる穴あけ加工では、瞬間的な蒸発除去、いわゆるレーザアブレーションが加工現象の基礎となる。超短パルスレーザアブレーション現象は、psオーダの極めて短時間に生じるので、実験的に観察、測定することが困難である。これらの背景の下、本報は、Si単結晶の超短パルスレーザアブレーション現象をシミュレーションによって明らかにすることを目的としている。

一般に、レーザ加工現象のシミュレーションでは、材料を連続体として扱うことが多いが、Siの表面構造の影響を明らかにするには、材料を原子の集合体として取り扱うことが必要である。後者の取り扱い手法としては分子動力学法がある。大村と福本^{2,3)}は、主に金属を対象としたレーザアブレーション現象の解析に分子動力学法を初めて導入した。さらに、時間ステップごとに自由電子による熱伝導を補正しながら分子動力学計算を行う改良型分子動力学法を開発した⁴⁾。前報⁵⁾では、これを用いて、強度がガウス型分布のピコ秒パルスレーザ照射によるアルミニウムのアブレーションプロセスを詳しく解析した。

ところで、分子動力学では、原子は古典力学に従って運動するものとして計算され、その駆動力は原子間ポテンシャルの勾配で与えられる。fcc金属では二体ポテンシャルが適用できるが、Siはダイヤモンド構造をとるので、原子間ポテンシャルが2原子間の距離のみの関数としては原子間結合を十分に記述できず、三体以上の多体ポテンシャルを用いる必要がある。そこで本論文では、StillingerとWeber⁶⁾により提案された三体ポテンシャルを用いた三次元分子動力学シミュレーションを行い、Si(100)表面とSi(111)表面について¹⁾、溶融・蒸発プロセス、蒸発原子の速度、レーザ衝撃現象について検討したので報告する。

*原稿受付 平成12年12月27日 平成10年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学大学院 Member, Graduate School of Engineering, Osaka University

***学 生 員 大阪大学大学院(現:住友電工) Student, Graduate School of Engineering, Osaka University

****正 員 日本原子力研究所 Member, Japan Atomic Energy Research Institute

¹⁾以下、Si単結晶で(100)面を表面とする場合を「Si(100)表面」、(111)面を表面とする場合を「Si(111)表面」と呼ぶ。

2. シミュレーション方法

Stillinger-Weber ポテンシャルは、Fig. 1 に示すような、三つの原子のなす角度も考慮した三体ポテンシャルで、次式で与えられる。

$$\phi_i = \sum_{j \neq i} v_2(r_{ij}) + \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i, j}} v_3(r_i, r_j, r_k) \quad (1)$$

ここで、 r_{ij} は 2 原子 i, j 間の距離、 r_i, r_j および r_k はそれぞれ原子 i, j, k の位置ベクトルである。関数 v_2 は式(2)で与えられる二体項、関数は式(3)で与えられる三体項である。

$$v_2(r_{ij}) = \epsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (2)$$

$$v_3(r_i, r_j, r_k) = \epsilon f_3(r_i/\sigma, r_j/\sigma, r_k/\sigma) \quad (3)$$

ここで、 ϵ は結合の強さを示し、 σ は原子の大きさを示す。関数 f_2 は 2 原子間の距離のみに依存し、式(4)で与えられる。関数 f_3 は、三つの原子について、その相互間距離と角度に依存し、式(5)で与えられる。

$$f_2(x_{ij}) = \begin{cases} A(B/x_{ij}^p - 1/x_{ij}^q) \exp[1/(x_{ij} - a)], & x_{ij} < a \\ 0, & x_{ij} \geq a \end{cases} \quad (4)$$

$$f_3(x_i, x_j, x_k) = h(x_{ij}, x_{ik}, \theta_{jik}) + h(x_{ji}, x_{jk}, \theta_{ijk}) + h(x_{ki}, x_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (5)$$

ここで、 θ_{jik} は 2 つのベクトル $x_j - x_i$ と $x_k - x_i$ のなす角である (Fig. 1 参照)。関数 h は式(6)で与えられる。

$$h(x_{ij}, x_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp[\gamma(x_{ij} - a)^{-1}] + \gamma(x_{ik} - a)^{-1} \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (6)$$

Si に関する定数の値を以下に示す。

$$\epsilon = 2.1672 \text{ eV}, \sigma = 0.20951 \text{ nm}, A = 7.04955677, B = 0.6022245584, p = 4, q = 0, a = 1.8, \lambda = 1.2$$

初期原子配列の構築には、大村と福本ら^{2,3)}が提案した二次元モデルでの手法を三次元に拡張して用いた。まず、格子定数 0.357 nm で絶対零度における原子配列モデルを作成した (このときの凝集エネルギーは -4.33 eV である)。つぎに、室温 (300 K) における初期原子配列を以下のようにして構築した。すなわち、室温における平均速度ベクトルを全原子にランダムな方向に与えた。以後、ニュートン

Fig. 1 Notation of interatomic distances and angles.

の運動方程式を全原子について解き、速度スケールリングを行いながら系が安定するまで放置した。絶対温度 T_0 で熱平衡状態にある三次元系における原子の速度分布はマクスウェル分布に従い、ある原子の速度が v_1 から v_2 の間にある確率 P_M は、

$$P_M = \int_{v_1}^{v_2} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T_0} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T_0}\right) dv \quad (7)$$

となる。ここで、 k_B はボルツマン定数である。(100)面を解析表面とし、表面に平行に 1 層あたり 200 個、深さ方向に 240 層、総数 48,000 個の原子を配置した場合の初期原子配列におけるシリコン原子の 20 m/s ごとの速度分布と、式(7)によって得られるマクスウェルの速度分布を、Fig. 2 にそれぞれ実線と点線で示す。本シミュレーションの結果は、マクスウェルの速度分布とよく一致している。他の初期原子配列についても同様の結果を確認して、十分熱平衡状態にあると判断した。境界条件は、解析領域の表面に相対する底面は温度指定境界条件、側面は周期境界条件とした。

Fig. 2 Velocity distribution of a specimen atom in thermal equilibrium state.

Fig. 3 Atomic configuration of specimen used for MD simulation.

Fig. 3は、解析表面が(100)面と(111)面の初期原子配列の三次元図で、それぞれ表面に平行に1層あたり32個と36個、深さ方向に240層と206層とって、総数7680個と7344個の原子を配置した。これらの結晶に強度分布が様なレーザを表面に垂直に照射した。レーザにはNd:YAGレーザの第4次高調波(波長266 nm)を想定した。この波長に対するSiの吸収係数として $2.09 \times 10^8 \text{ 1/m}$ を用いた⁷⁾。結晶のレーザ光吸収モデルには、ランベルトの法則を原子レベルに適用した二次元結晶のレーザ光吸収モデル^{2,3)}を三次元に拡張して用いた。また、微視的応力状態の評価方法についても、大村と福本^{2,3)}により提案されている二次元モデルを三次元に拡張して用いた。

ここで、Siのレーザ光吸収モデルについて若干補足する。Siに紫外線レーザを照射すると、基礎吸収により伝導電子が著しく増加し、自由電子のように振舞うと考えられる。したがって、フルエンスが比較的低く、パルス幅が200~300 fs (0.2~0.3 ps) 以上の場合には、アブレーションプロセスは、金属と同様に、逆制動放射による伝導電子の光吸収、伝導電子と格子の衝突(衝突時間は10 fsのオーダー)による運動エネルギーの移乗、格子振動(その周期は100 fs程度)による熱エネルギーの輸送、といった過程を経て、格子の運動エネルギーが結合のポテンシャル障壁を越えた領域が溶融し、さらに大きな運動エネルギーをもった原子は基板から離れて飛散していく(本論文ではこの現象を蒸発と呼ぶ)と考えられる。

ここで述べたレーザ光吸収プロセスに、上記吸収係数 $2.09 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ が適用できるとすると、強度は深さ約11 nmで10%に、約22 nmで1%に減衰する。これらの深さを原子層でいうと、Si(100)表面の場合、約81層と約162層、Si(111)表面の場合、約61層と約122層であり、いずれにしても比較的少ない原子層でレーザ光が吸収されることになる。これらのことを踏まえて、本研究では、金属の場合のシミュレ-

ーションと同様に、ランベルトの法則を原子レベルに適用して、原子球が順次レーザ光を吸収し、吸収した光エネルギーは原子の運動エネルギーの増加に寄与するとした。蒸発した原子あるいは粒子とバルク状態では電子状態が異なるので光吸収プロセスも異なると考えられるが、後に例示するように、超短パルス域ではレーザと蒸発原子あるいは粒子との相互作用がほとんどないか、あっても極短時間であるので、光吸収モデルでは同じ取り扱いをしている。

なお、Siは高温時に伝導電子が著しく増加し、熱伝導効果が大きくなるため、温度変化を考慮して局所的に改良型分子動力学法⁴⁾を適用するのが望ましいと考えられる。しかし、ここで取り扱う原子数は温度分布を議論するほど多くないこと、そのため現状では熱伝導率についてまだ検討していないことから、従来型の分子動力学法をそのまま適用した。

3. 結果と考察

3.1 溶融現象と表面の結晶構造

パワー密度30 GW/cm²、パルス幅0.2 psとパワー密度5 GW/cm²、パルス幅1 psのレーザを照射したときのSi(100)表面とSi(111)表面の溶融過程を、初期表面から深さ方向に5 nmまでの領域についてFig. 4に示す。ここでは、溶融領域を明らかにするため、結晶状態をFig. 5に示す3段階のグレーレベルで表示した。図中の半径0.3 nmの円は原子*i*を中心とする球を表し、球の内側は原子*i*と相互作用のある領域、球の外側は原子*i*と相互作用のない領域とみなせる。最近接の4原子が初期原子のままである原子*i*は○で、最近接原子数4は変化していないが初期原子とは異なる原子が隣接する原子*i*は●で、最近接原子数が変化している原子*i*は●で表示した。したがって、Fig. 4で色濃

Fig. 4 Surface structure dependence of fusion phenomena.

Fig. 5 Distinction of atoms under various conditions. (a) Atom i is one whose number of adjacent atoms is four and every adjacent atom is the same as the initial configuration. (b) Atom i , which is shown by a gray sphere, is one whose number of adjacent atoms is four but at least one of them is different from the initial configuration. (c) Atom i , which is shown by a black sphere, is one whose number of adjacent atoms is not four.

Fig. 6 Cross sections in Si(100) and Si(111) surfaces.

く変化している領域は原子が激しく移動した領域で、溶融したとみなすことができる。

Fig. 4(a)より、パルス幅が非常に短いときは、溶け込み深さは表面構造に無関係であることがわかる。パルス幅が長くなると、Fig. 4(b)に示すように、Si(100)表面より Si(111)表面の方が溶融層は深くなる。すなわち、パルス幅が極めて短いときはレーザ光の内部吸収、つまり吸収係数の影響が大きく、パルス幅が長くなると、レーザ光の内部吸収よりも格子振動による熱伝導の影響が大きくなることがわかる。

ここで、Si(100)表面と Si(111)表面の結晶構造を Fig. 6に示す。Si(100)表面は原子が深さ方向にほぼ一様に詰まっているのに対し、Si(111)表面は深さ方向に層状になっている。したがって、格子振動による深さ方向の運動エネルギーの伝播、すなわち深さ方向の熱伝導は、Si(111)表面の方がより容易であると考えられ、Fig. 4(b)で見られたように、熱伝導の良否に起因して、Si(111)表面の方が Si(100)表面に比べて深くまで溶融しやすいといえる。

3.2 アブレーションプロセスとパワー密度

表面に平行に1層あたり200個、深さ方向に240層とって、

総数48,000個の原子を配置し、パワー密度が1 GW/cm²のレーザを1 ps照射したときのSi(100)表面のアブレーションプロセスの断面図を Fig. 7に示す。原子の飛散速度をグレースケールで示した。スケールの左端は初期表面位置を示している。レーザ照射終了直後の時刻1 psでは表面が熱膨張しているが、まだ蒸発は起こっていない。時刻3 psでは、表面近傍で若干蒸発が始まり、表面下に小さなボイドが生じている。時刻5 psでは、ボイドが大きく成長している。時刻7 psでは、ボイドの成長によって結合の弱いところが分断され、この後比較的大きな粒子となって飛んでいく。Fig. 8は Fig. 7における蒸発原子の表面からの高さ方向における速度分布を示す。蒸発原子の速度はおおむね数 km/sで、初期表面からの高さに比例して増加する。これは、蒸発原子がほぼ同時に生じたとすると、速度が大きい原子ほど同一時間内により速くまで飛散するためである。

パワー密度を Fig. 7の場合の5倍にしたときの解析結果を Fig. 9に示す。時刻1 psでは、表面下にかなり小さなボイドが多数生成している。時刻3 psでは、Fig. 7と比較して小さな粒子を形成しながらばらばらに飛散している。Van Brugら⁸⁾は、Siにレーザを照射した際の蒸発粒子の形態を、レーザパワーとの関係で実験により観察した。その結果、レーザパワーが高い場合には、プラズマが生成したり、細かな粒子となって飛散するのに対して、レーザパワーが低い場合には、蒸発粒子は比較的大きなクラスタや液滴となることを報告している。本研究におけるシミュレーションでも、それらを裏付ける結果が得られた。なお、Fig. 7, Fig. 9のようなパワー密度によるアブレーション形態の違いは、金属の二次元分子動力学シミュレーションでもまったく同様な結果が得られている^{2,3)}。

3.3 レーザ衝撃現象

表面に平行に1層あたり200個、深さ方向に240層とって、総数48,000個の原子を配置し、パワー密度5 GW/cm²のレーザを2 ps照射した。Si(100)表面の場合の時刻2 psにおける原子の応力状態を Fig. 10に示す。深さ方向に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。レーザは左方向から照射した。結晶内に圧縮場が生じている。Fig. 11は、Fig. 10で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。ここでは圧縮力を正、引張力を負で示している。Fig. 11より、深さ25 nmあたりをピークとする衝撃波が生じていることがわかる。このときの衝撃波の波頭は急峻で、衝撃波全体の波形は直角三角形になっている。これは、熱膨張あるいは蒸発反跳力の影響で強い圧縮を受ける領域ほど原子の数密度が高く、ひずみエネルギーも大きいので、その領域の原子の深さ方向への移動もそれだけ速くなるためである。

Si(100)表面と Si(111)表面にいくつかの条件でレーザ

Fig. 7 Evaporation process due to laser irradiation (laser power 1 GW/cm^2 , pulse width 1 ps). Left edge of the scale indicates the position of prior surface.

Fig. 8 Velocity distribution of evaporated atoms in Fig. 7.

照射したときの衝撃波のピーク強度位置の時間推移の例を Fig. 12 に示す. ピーク位置の初期表面からの深さを縦軸にとり, 横軸にレーザ照射を開始した時刻からの経過時間をとっている. 比較のため, 傾きが Si[100] 方向と Si[111] 方向の弾性波速度の理論値 (各々 8.44 km/s , 9.36 km/s) に等しい直線も併せて示している. 図より, Si(100) 表面と Si(111) 表面でレーザ衝撃波の伝播速度は異なり, それぞれ Si[100] と Si[111] 方向の弾性波速度にほぼ等しいことがわかる. つまり, Si[111] 方向の方が Si[100] 方向よりも伝播速度が速い. これは, すでに Fig. 6 で見たように, Si(111) 表面の方が深さ方向 (Si[111] 方向) に原子配列が層状になっているので, 格子振動が伝わりやすいためと考えられる. なお, 同じ表面構造では, レーザ衝撃波の伝播速度はレーザ照射条件によらないことも Fig. 12 からわかる.

Fig. 9 Evaporation process due to laser irradiation (laser power 5 GW/cm², pulse width 1 ps). Left edge of the scale indicates the position of prior surface.

Fig. 10 Stress state of Si atoms, which is shown by a gray scale (laser power 5 GW/cm², pulse width 1 ps, time 2.5 ps). Left end of the scale corresponds to the position of the prior surface.

Fig. 11 Thermal shock wave in Fig. 10.

Fig. 12 Transition with time of the peak intensity position of shock wave when Si (100) and Si (111) surfaces are irradiated with laser.

4. 結 言

Si のレーザアブレーション現象を明らかにするため、

Stillinger と Weber により提案された三体ポテンシャルを用い、三次元分子動力学シミュレーションを行った。そ

の結果得られた主な結論を以下に述べる。

- (1)パルス幅がサブピコ秒のように非常に短くなると、レーザ光の内部吸収、つまり吸収係数の影響が大きく、溶融深さは表面構造に依存しない。パルス幅が長くなると、格子振動による熱伝導の効果が大きくなり、深さ方向に原子配列が層状になっている Si(111) 表面の方が Si(100) 表面よりも深くまで溶融する。
- (2)金属の二次元シミュレーションの場合^{2,3)}と同様に、パワー密度が比較的小さいときのアブレーションプロセスでは、レーザ照射によりまず熱膨張のため表面が盛り上がり、液相中にボイドが生成する。ボイドは次第に大きくなり、結合の弱いところが分断され、比較的大きな粒子となって飛散する。パワー密度が高くなると、液相中に小さなボイドが多数生成するため、細かい粒子がばらばらに飛散する。蒸発原子の速度は、初期表面からの高さに比例して増加する。
- (3)レーザ照射に伴い衝撃波が材料内部に伝播する。レーザ衝撃波の伝播速度は弾性波速度にほぼ等しく、Si(111) 表面の方が Si(100) 表面より大きい。Si(111) 表面では原子配列が深さ方向に層状になっていることがここでも深く関わっていると考えられる。

謝 辞

本研究は、平成9年度、平成10年度、および平成11年度文部省科学研究助成金(基盤研究B(一般))ならびに同(基

盤研究B(展開))の交付を受けていることを付記し、深甚の謝意を表す。また、本研究遂行にご協力いただいた大阪大学大学院学生(現 川崎重工工業(株) 渡辺幸司氏に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) たとえば, C. Ju and P.J. Hesketh: High Index Plane Selectivity of Silicon Anisotropic Etching in Aqueous Potassium Hydroxide and Cesium Hydroxide, Thin Solid Films, 215 (1992) 58.
- 2) 大村悦二, 福本一郎: レーザ照射による金属の溶融蒸発シミュレーション, 高温学会誌, 20, (1994), 228.
- 3) 大村悦二, 福本一郎: レーザ照射による fcc 金属の溶融・蒸発過程の研究—分子動力学シミュレーション—, 精密工学会誌, 61-10 (1995) 1433.
- 4) 大村悦二, 福本一郎, 宮本 勇: 金属を対象とした改良型分子動力学法の開発—超短パルスレーザによる材料加工現象(第1報)—, 溶接学会論文集, 17-3, (1999-8), 382.
- 5) 福本一郎, 大村悦二, 宮本 勇: ピコ秒パルスレーザアブレーションプロセスの分子動力学解析—超短パルスレーザによる材料加工現象(第2報)—, 溶接学会論文集, (投稿中).
- 6) F.H. Stillinger and T.A. Weber: Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, Phys. Rev. B, 31 (1985) 5262.
- 7) E.D. Palik ed., Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, (1985) 562.
- 8) 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.