

# MD シミュレーションによる Xe イオン照射下での アモロファス炭素スパッタリングの放出エネルギー・放出角度分布の評価

村本哲也

MD Study on Differential Sputtering Yield of Amorphous Carbon  
by Low-Energy Xe Ion Bombardment

By

Tetsuya MURAMOTO\*

**Abstract:** The low-energy sputtering of carbon material under Xe ion bombardment is studied through the molecular dynamics (MD) simulation. For the normal incidence of Xe, the MD result of sputtering yield almost agrees with the experimental result by Williams et al. (AIAA-2004-3788). However, the experimental result shows a less incident angle dependence than the MD result because the experiment performed on a rough surface. Low density of an amorphous carbon surface brings the decrease of the sputtering yield and the increase of high-energy sputtered atoms. The sputtered atoms from the amorphous surface lost the memory of the incident direction.

**Key words:** Molecular Dynamics Simulation, Low-Energy Sputtering, Sputtering Deposition

## 1. はじめに

現在、開発が進められているイオンエンジンのグリッド耐久認定用数値解析ツールにおいて、グリッドの損耗や変形をもたらす低エネルギー範囲でのスパッタリング・再付着現象に関する情報が必要とされている[1]。従来、スパッタリング現象の解析には2体衝突近似(BCA)法に基づき原子衝突を追跡するMCシミュレーション・コード(例:ACAT[2],TRIM.SP[3])が利用されてきた。イオンの入射エネルギーが数keV以上の高エネルギー範囲においてこれらのMCコードはスパッタ収量やスパッタ粒子の放出角度・エネルギー分布をよく再現するが、多体衝突が重要となる低エネルギー範囲には2体衝突近似が適さないため、MCコードの信頼性も低下する。一方で分子動力学(MD)法は、スパッタリングにおける数100eVのXeイオンとグリッド表面の炭素原子との衝突やC-C結合の破壊による表面からのスパッタ粒子放出、再付着における表面下注入やC-C結合形成といった広いエネルギー範囲の現象を理論的に取り扱うことができる。

イオンエンジンのグリッドに使用される炭素複合材(CC)は隙間の多いグラファイト構造を持ち、その密度は1.7~1.9g/cm<sup>3</sup>であるが、損耗を経た炭素材料表面はアモロファス化することが予想される。そのようなアモロファス炭素(a-C)表面におけるスパッタリングについて調べるために分子動力学シミュレーションを行った。本論文ではその途中経過について報告する。

---

\* Okayama University of Science

## 2. MDシミュレーションモデル

MD法はNewtonの運動方程式を数値計算で解き、多粒子系の運動を追跡する方法で、減速過程・多体衝突・熱的過程など広いエネルギー範囲の相互作用を扱うことが出来るため、原子の運動に関する諸現象（スパッタリングや吸着・拡散など）の理論的研究を行う上で有力なシミュレーション手法である[4]。MD法で最も重要な要素は原子間相互作用力の計算で、少数原子系に対しては量子力学的手法により計算可能であるが、大規模な原子系に対しては計算速度の観点から半経験的多体ポテンシャルが用いられる。今回のMD計算では平衡距離でC-C相互作用に解析的ボンドオーダー型多体ポテンシャル[5]、Xe-C相互作用にLennard-Jones (LJ) ポテンシャル[6]、近接距離でMolierポテンシャル[7]を用いた。多体ポテンシャルの対斥力項やLJポテンシャルは3次補間関数でMolierポテンシャルと滑らかに接続された。

スパッタリングのMD計算では計算速度の観点からモデル依存性が見られなくなる最小限の大きさの原子系を考慮する。ただし原子系がもっと大きな表面の一部である様子を再現するための境界条件として、その外縁部にLangevin MD法[8]を適用し、温度300 Kの熱浴と結合させた。また同時にDumped Boundary [9]を適用し、外縁部の変位を補正するための応力を適用した。

## 3. 結果と議論

本研究で使用したa-C表面の密度分布を図1に示す。このa-Cはスパッタ蒸着のMDシミュレーション[10]により生成された。再付着炭素の分布は黄色の曲線で描かれている。表面の低密度部分を除くと再付着膜の平均密度は $2.8\text{g/cm}^3$ で、基板に用いたダイヤモンドの密度 $3.5\text{g/cm}^3$ より低く、グラファイトの密度 $2.2\text{g/cm}^3$ より高くなる。このとき表面粗さは $1.5\text{\AA}$ 程度である。

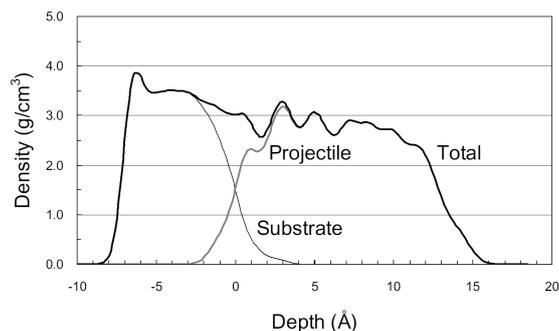


図1：a-C膜の密度分布。

この表面には $sp^1$ 結合による繊維状の構造が多数存在している。昨年の報告[10]では表面より上に飛び出した繊維構造をスパッタ粒子判定に含めてしまったため、正確なスパッタ収量評価が出来ていなかった。そこで今回は、クラスター解析により表面に結合している原子をスパッタ粒子候補から除外し、この問題を解消した。

図2にXe垂直入射の場合における炭素スパッタ収量を入射エネルギーの関数として示す。比較のため多結晶ダイヤモンド表面のスパッタ収量も示した。これはsp3と表記される。垂直入射についてはTRIM.SPによる計算[11]や、多くの実験報告[12-17]がなされており、参考のためプロットしている。a-Cのスパッタ収量はsp3に比べて70%~90%となった。これはa-Cとsp3の密度比と大体一致する。MD計算による収量は実験値の下限に近いが、ACAT計算は200eVで実験に比べ収量を $10^2$ 程度過小評価する。低エネルギーイオン衝突では表面との多体衝突による高密度でのエネルギー付与が起こる[18]ため、BCAに基づくMC計算ではエネルギー付与を過小評価すると考えられる。一方、残留したXe原子が表面の核的阻止能を増大させ、エネルギー付与の増大を引き起こす可能性も示唆されている[19]。多体衝突とXe残留のどちらがスパッタ収量の増大にとって支配的か判断するためには、炭素材料表面の実験的な解析が必要である。

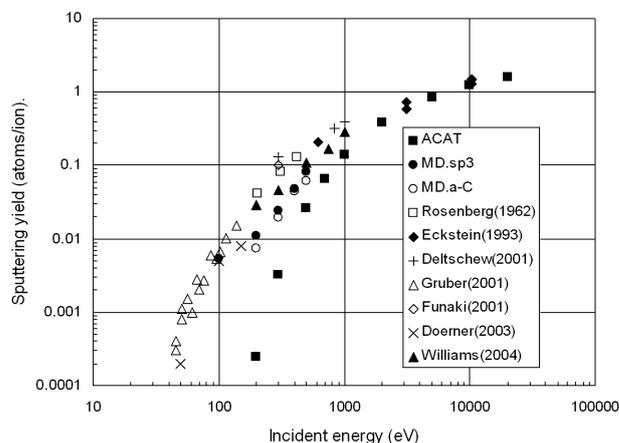


図2：Xe垂直入射による炭素スパッタ収量の入射エネルギー依存性。

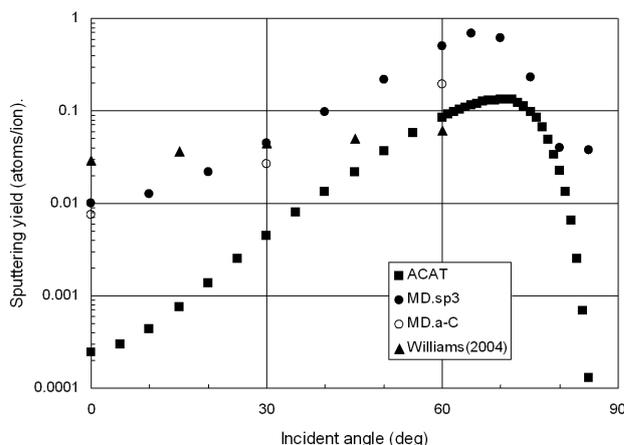


図3：200eV Xe入射による炭素スパッタ収量の入射角依存性。

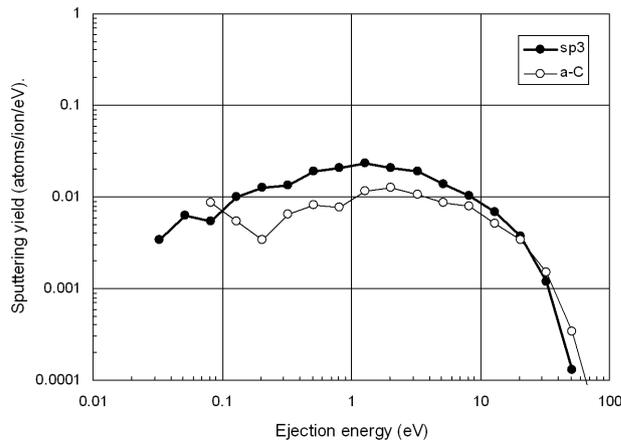


図 4 :  $\alpha = 30^\circ$ , 500 eV Xe 入射によるスパッタ粒子の放出エネルギー分布.

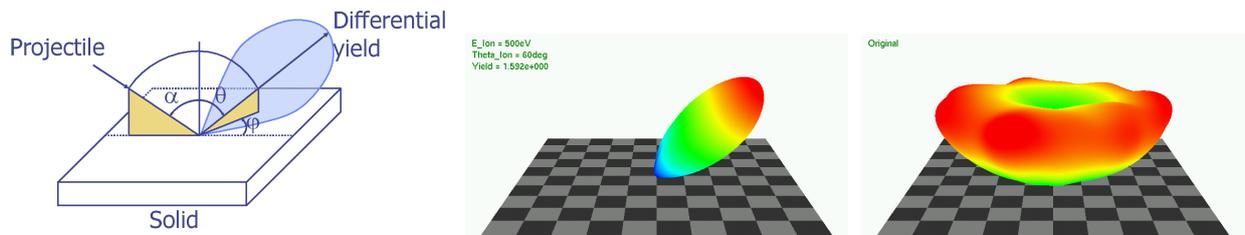


図 5 :  $\alpha = 60^\circ$ , 500 eV Xe 入射によるスパッタ粒子の放出角度分布. (左) 放出角度の定義, (中) sp3, (右) a-C.

微視的 surface 構造はスパッタリング現象にとって最も重要な要素の一つである。斜め入射では表面と相互作用する時間が長いため、表面構造の影響が強く現れる。図 3 に 200eV Xe 入射の場合における炭素スパッタ収量の入射角依存性を示す。入射角度  $\alpha$  は表面垂直法線と成す角度である。 $\alpha = 0^\circ \sim 60^\circ$  の範囲で a-C のスパッタ収量は sp3 に比べて 70%~40% となった。斜め入射の衝突カスケードは表面近傍で形成されるため、a-C の低密度表面層の影響でスパッタ収量がさらに減少した。Williams 達[12]の実験と比較すると MD 計算は平均的にスパッタ収量を過大評価する。これは CC に比べて a-C や sp3 が高密度である事が原因と考えられる。ただし、シミュレーション結果と比べて実験結果は弱い入射角依存性を持つ。CC は多孔質の炭素材料で、 $\mu\text{m}$  スケールの表面構造を持つ。低エネルギーの Xe イオンが表面に接近すると表面近傍の数 Å 範囲の原子と多体衝突が起こり、イオンはその局所的な表面の法線方向を感じる。そのため実験では表面法線がランダム化しており、入射角依存性が減少したと考えられる。

図 4 に 500eV Xe,  $\alpha = 30^\circ$  の場合におけるスパッタ炭素原子の放出エネルギー分布を示す。a-C では低密度表面で反跳確率が減少するため、大部分で sp3 と比べて収量が減少する。しかし高エネルギー部分では a-C が sp3 と比べて大きい収量をもたらした。これは低密度表面がより少ない衝突回数での放出を許したと考えられる。即ち、反跳確率の減少が低エネルギー反跳原子の減少と高エネルギー反跳原子の生存を引き起こしたと言える。

図5に500eV Xe,  $\alpha = 60^\circ$  の場合におけるスパッタ炭素原子の放出角度分布を示す. sp<sup>3</sup> では入射方向に沿った反射方向の近くに強いピークが現れる. これは低エネルギーで衝突カスケードが十分発達しないことにより, 入射方向の記憶を保持したスパッタ粒子が放出されていることを示す. 一方, a-C では垂直入射の時に見られるようなハート型の放出角度分布に近い. これは何らかの原因によって入射方向の情報が失われている事を意味する. 可能性としては, Xe が低密度表面層を通過する際に入射角度の分散が増大する事や, 表面粗さの効果が考えられる.

Xe 照射下での CC 表面の特徴については知られていない. 恐らくアモロファス化し, ダイヤモンド以下グラファイト以上の表面密度を持つと考えられる. より実際的なシミュレーションのためには, Xe 照射後の CC 表面に対する AFM, RBS, XPS のような微視的表面解析が必要である.

#### 4. まとめ

低エネルギーXe イオンによる a-C 表面のスパッタリングについて調べるため MD シミュレーションを行った. 典型的な a-C 表面としてスパッタリング蒸着法による薄膜を想定し, 連続再付着シミュレーションにより a-C 表面のサンプルを生成した. 垂直入射では MD 計算は実験結果を大体再現した. しかし斜め入射で実験結果は弱い入射角度依存性を示した. これは CC の表面構造の影響と考えられる. a-C では sp<sup>3</sup> と比較して低密度なためスパッタ粒子の低エネルギー成分が減少し, 高エネルギー成分が増加した. さらに a-C の場合の放出角度分布で, スパッタ粒子から入射方向の情報が失われている傾向が見られた.

#### 参考文献

- [1] 中野正勝, 梶村好宏, 船木一幸, 「JIEDI-1 ツールの開発 (グリッド損耗評価コードの改良)」, JAXA Research and Development Report JAXA-RR-09-004, pp. 1-9, 2009.
- [2] W. Takeuchi and Y. Yamamura, “Computer Studies of the Energy Spectra and Reflection Coefficients of Light Ions”, Radiat. Eff. 71, 53-64, 1983.
- [3] J.P. Biersack and W. Eckstein, “Sputtering Studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP”, Appl. Phys. A34, 73-94, 1984.
- [4] Roger Smith, Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces: Theory, Simulation and Applications, Cambridge University Press, 1997.
- [5] N. Juslin, P. Erhart, P. Traskelin, J. Nord, K.O.E. Henriksson, K. Nordlund, E. Salonen and K. Albe, “Analytical interatomic potential for modeling nonequilibrium processes in the W-C-H system”, J. Appl. Phys. 98, 123520.1-123520.12, 2005.
- [6] J.E. Lennard and I. Jones, “On the Determination of Molecular Fields”, Proc. R. Soc. London, Vol. A106, 441-477, 1924.
- [7] G. Moliere, “Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen. I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld”, Z. Naturforsch, vol. A2, p.133-145, 1947.
- [8] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola and J.R. Haak, “Molecular Dynamics with

- Coupling to an External Bath”, J. Chem. Phys. 81, 3684-3690, 1984.
- [9] J.R. Beeler Jr., “Radiation Effects Computer Experiments”, Defects in Solids 13, North-Holland, Amsterdam, 1983.
- [10] 村本哲也, 百武徹, 「アモロファス炭素表面における Xe イオン照射によるスパッタリングの MD シミュレーション」, 平成 23 年度宇宙輸送シンポジウム講演集録, STEP-2011-012, 2012.
- [11] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth and W. Ottenberger, “Sputtering Data”, Max-Plank-Institut fuer Plasmaphysik Report IPP9/82, p.52, 1993.
- [12] J.D. Williams, M.L. Johnson and D.D. Williams, “Differential Sputtering Behavior of Pyrolytic Graphite and Carbon-Carbon Composite Under Xenon Bombardment”, AIAA-2004-3788, 2004.
- [13] R. Deltshew, M. Tartz, V. Plicht, E. Hartmann, H. Neumann, H.J. Leiter and J. Esch, “Sputter Characteristics of Carbon-Carbon Compound Material”, IEPC-01-118, 2001.
- [14] R.P. Doerner, D.G. Whyte and D.M. Goebel, “Sputtering Yield Measurements during Low Energy Xenon Plasma Bombardment”, J. Appl. Phys. 93, No. 9, 5816-5823, 2003.
- [15] I. Funaki, K. Nishiyama, H. Kuninaka, K. Toki, Y. Shimizu and H. Toki, “20mN-class Microwave Discharge Ion Thruster”, IEPC-01-103, 2001.
- [16] J.R. Gruber, “Low-Energy Sputter Erosion of Various Materials in a T5 Ion Thruster”, IEPC-01-307, 2001.
- [17] D. Rosenberg and G.K. Wehner, “Sputtering Yields for Low Energy He<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>, and Xe<sup>+</sup>-Ion Bombardment”, J. Appl. Phys. 33, 1842-1845, 1962.
- [18] T. Muramoto and T. Kenmotsu, “MD Simulation of Sputtering on Surface Index and Surface Roughness Dependence”, Nucl. Instrm. Meth. B 255, 214-218, 2007.
- [19] T. Kenmotsu, M.Wada, T. Hyakutake, T. Muramoto and M. Nishida, “Enhanced Sputtering Yields of Carbon Due to Accumulation of Low-energy Xe Ions”, Nucl. Instrm. Meth. B 267, 1717-1720, 2009.