

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-07-27

第一原理計算を用いたアルミ合金および銅合金薄膜における粒界偏析機構の解析

浦山, 恒太郎 / URAYAMA, Koutarou

(発行年 / Year)

2009-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2009-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

修士論文

第一原理計算を用いたアルミニウム合金 および銅合金薄膜における粒界偏析機構の解析

2008 年度

システム工学専攻

07R6108

浦山 恒太郎

指導教授 高山新司 教授

概要

TFT-液晶ディスプレイの配線材料に関して、成膜の技術や保護膜の技術など様々な工夫がされておりデバイスの小型化、高密度化が進められているが、材料の開発もその中で1つの役割を担っている。現在、次世代配線材料として銅合金が注目されているが、この実用化には、耐熱性や基板への密着性などの問題を解決しなければならない。

本論文はPC上で動作可能な第一原理計算プログラムを配線材料の開発プロセスに応用するための手法を研究し、報告したものである。従来は大型計算機で長時間を費やして行ってきた理論計算だが、近年の計算機の高速化、大容量化によりPC上でも動作する計算手法が開発されてきた。本研究ではAl中およびCu中の不純物どうしの相互作用を求め、ヒロック観察など実際の実験結果を踏まえながら考察することでヒロックの発生傾向を探ることでAl合金薄膜とCu合金薄膜ではヒロックの発生傾向が異なることを明かにした。計算方法としては、足立裕彦らの著書“はじめての電子状態計算”を参考にDV-X法を用いてBond Overlap Populationなどの計算値を求めた。また、星野等が開発したKKR-GREEN関数法(文献番号を入れる)のプログラムを不純物系の計算に利用させて頂いた。また銅と添加元素の相互作用率の算出にはGuttman, McLeanらの偏析理論を参考にした。

DV-X法は分子軌道計算を主としたプログラムで、共有結合性の結合力の目安となるBond Overlap Population(BOP)やイオン結合性の結合力となるNet Charge(NC)、また分子軌道レベルが求められるが、系のエネルギー計算や、計算モデルの最適化といったことはできない。しかしながらその動作の軽さや無償ながら細やかなプログラムのアップデートといったメリットがある。本研究ではBOP, HOMOと文献値での結合力との相関関係から2原子間の結合力を計算し、相互作用係数を求めた。また星野等が開発したKKR-GREEN関数法では不純物系での全エネルギー計算が可能であり、DV-X法より直接的に2原子間相互作用エネルギーを求めることができる。

実験はアルバック製スパッタ装置を用いて作成した薄膜試料に対してXRFで組成分析を行い、偏光顕微鏡で表面観察を行った。耐熱性をはかるため、高温環境をさらすのには真空熱処理器を用いた。

CuおよびAl中の不純物対相互作用から、不純物の間に引力的相互作用が働くのか、斥力的相互作用が働くのかが判断できる。ヒロックの発生は不純物が粒界に偏析することで抑制されるという仮定からは、不純物対に引力的相互作用が働くときにヒロックが抑制されるだろうという予想が立てられる。これと実験結果を比較するとAl合金薄膜では予測との良い整合性があった。しかし、Cu合金薄膜ではそのような特徴は見られなかったが、空孔-不純物対の相互作用を合わせて検討することで、ヒロック抑制に関わる規則性を見出すことができた。

目次

第1章 序論	- 1 -
1.1 液晶ディスプレイのための配線材料	- 1 -
1.2 電気抵抗の量子効果	- 3 -
1.3 熱欠陥	- 4 -
1.3.1 ストレスマイグレーション	- 4 -
1.3.2 エレクトロマイグレーション	- 4 -
1.4 新たな配線材料としての銅合金	- 5 -
1.5 熱欠陥発生メカニズム解明の必要性	- 6 -
1.6 Guttman・McLean の粒界偏析理論	- 7 -
1.7 研究目的	- 8 -
第2章 計算方法	- 9 -
2.1 第一原理計算	- 9 -
2.2 密度汎関数法	- 11 -
2.2.1 密度汎関数理論の基礎	- 11 -
2.2.2 Kohn-Sham の理論	- 11 -
2.2.3 局所スピン密度近似	- 13 -
2.2.4 一般化密度勾配近似	- 15 -
2.3 KKR-Green 関数法	- 18 -
2.3.1 計算方法	- 18 -
2.3.2 KKR-Green 関数法の基本原理	- 20 -
2.3.3 Green 関数の固有関数表現と電子密度	- 22 -
2.3.4 単一散乱問題	- 23 -
2.3.5 完全結晶の計算	- 23 -
2.3.6 不純物問題	- 25 -
2.4 不純物対相互作用エネルギー	- 26 -
2.5 DV-X α 法	- 29 -
2.5.1 分子軌道	- 29 -
2.5.2 X α 法	- 30 -
2.5.3 DV-X α 分子軌道法	- 33 -
第3章 実験方法	- 38 -
3.1 成膜方法	- 38 -
3.1.1 スパッタリング法	- 38 -

3.1.2	マグネトロンスパッタリング	- 40 -
3.1.3	高周波スパッタリング	- 40 -
3.2	膜厚測定	- 41 -
3.3	組成分析	- 42 -
3.4	熱処理	- 43 -
3.5	電気抵抗	- 44 -
3.6	ヒロック観察	- 45 -
第4章	これまでの計算および実験結果	- 46 -
4.1.1	Al 合金モデルにおける BOP, NetCharge, HOMO, LUMO	- 47 -
4.1.2	計算出力数値と結合力文献値の相関関係	- 51 -
4.1.3	相互作用係数の算出	- 56 -
4.2	Al 合金における実験結果	- 57 -
4.2.1	これまでの Al 合金の研究報告	- 57 -
4.2.2	Al-{Ag, In, Sn} 実験結果	- 59 -
4.3	Cu 合金における計算結果	- 60 -
4.3.1	DV-X α 法での計算結果	- 60 -
4.3.2	KKR-Green 関数法での計算結果	- 61 -
4.4	Cu 合金における実験結果	- 64 -
4.4.1	作成試料	- 64 -
4.4.2	ヒロック観察	- 65 -
4.4.3	電気抵抗測定	- 69 -
第5章	総括	- 72 -
	参考文献	- 74 -
	謝辞	- 75 -

第1章 序論

1.1 液晶ディスプレイのための配線材料

1897年にCarl Ferdinand Braunが陰極線管（ブラウン管）を発明し，世界でブラウン管テレビが普及した．その後，PC用の液晶ディスプレイ（Liquid Crystal Display：LCD）が登場してから液晶テレビも普及し，さらに現在ではプラズマテレビ，有機ELテレビなどの新技術が発展中である．

液晶テレビは，2007年にブラウン管テレビの総出荷台数を上回り，世界規模の普及を見せている．現在では液晶テレビ以降のいわゆるフラットパネルディスプレイ（Flat Panel Display：FPD）が世界の大多数のブラウン管テレビと置き換わり，さらに高密度化，大画面化の進化を続けている．

LCDはFPDの中でも歴史が長いが，今もまだディスプレイの主力であり，今後もより進んだ開発が行われるであろう．我々の研究はこのLCDに使われる配線材料，特にゲート線，データ線の材料開発である．

LCDの表示部は縦横に張り巡らされたデータ線とゲート線でマスに区切られていて，レイヤーに分解して見ると背面から筐体，バックライト，偏光板，透明電極，ガラス，液晶，ガラス，カラーフィルタ，透明電極となっている．

ゲート線とデータ線の交点にはTFTが構成され，ドライバからの信号に従って液晶の制御を行う．

この部分の断面を図1.1に示す．

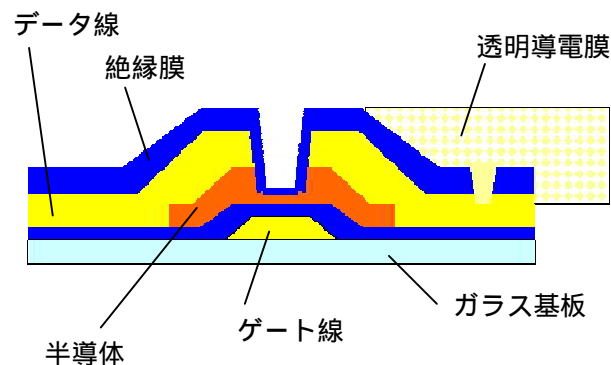


図1.1 薄膜トランジスタの概略図

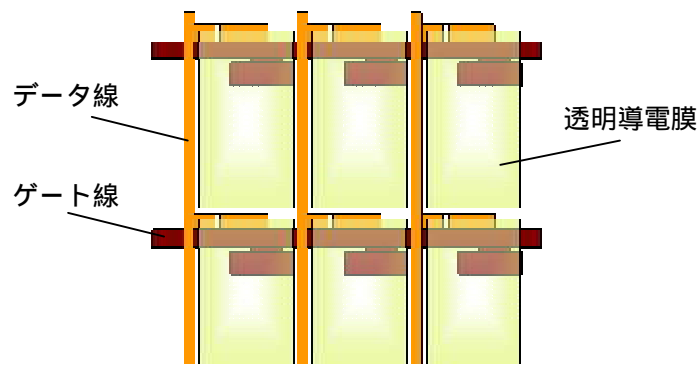


図 1.2 TFT-LCD の構造概略図

従来この配線には Al 合金が使われていた。Al はコスト面でも有利で、エッチング処理がしやすいといったメリットもあった。しかし純 Al を用いて配線するとヒロックやボイドの影響で配線不良を起こすため、添加物を加えることで性質改善がされているのである。しかし近年、デバイスの高密度化が進むことで構成要素もそれぞれ小型化してきている。配線もより細く加工されるが、原子サイズの微細化は量子効果により配線抵抗の原因になる。

そこで今後はより低抵抗な配線材料が必要になると考えられ、銅合金が注目されている。銅合金においても Al と同様の熱欠陥が問題となっている。この欠陥の発生をおさえることができれば次世代配線材料として利用できる可能性が高くなる。

1.2 電気抵抗の量子効果

膜厚が電子波の波長（数オングストローム）と同程度になると電子波が笛の中の音波のように定在波をつくって閉じこめられることになる。量子力学の井戸型ポテンシャルに閉じこめられた波動関数の状態と考えられる。このとき、結晶全体に広がっている電子波とは異なるエネルギー状態を持つようになる。デバイスの小型化に伴って配線抵抗が上昇するのもこれに起因する。

また、10～40nmの膜厚の場合は古典的サイズ効果によって、やはり配線抵抗が上昇する。

通常、内部の配線は薄膜を基板上に形成した後にエッチング処理を行って配線の形状加工するので、配線幅の減少は形成する薄膜の膜厚の減少でもある。

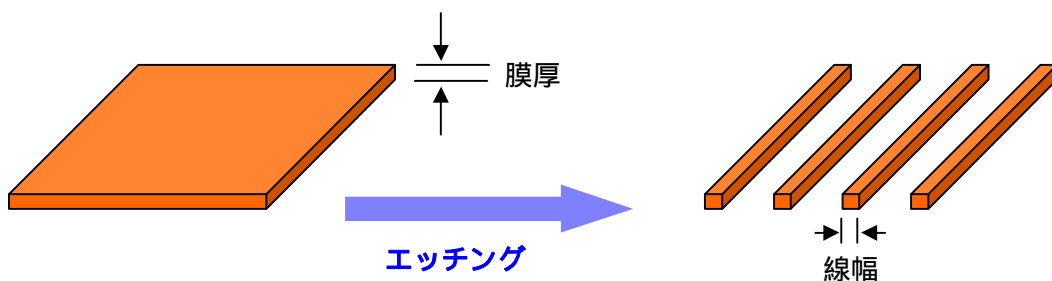


図 1.3 配線の線幅減少

1.3 熱欠陥

Al 配線, Cu 配線で重要な熱欠陥はヒロックとボイドであり, 両者とも金属原子のマイグレーションによるものと考えられている. ヒロックは原子が集まって形成される, またボイドは原子空孔が集まって形成される.

ボイドにもいくつか種類があるが, これが成長すると, 例えばバンブー状のボイドだとその全長が配線幅を越してしまい断線に至る. そのようにして配線不良を引き起こす原因となるのがボイドである. またヒロックは突起状の形をしておりボイドとは逆の形式ではあるが, これが配線の絶縁層などを破壊することがあり, 配線にとって致命的な欠陥となる.

マイグレーションとは原子拡散のことで, その駆動力によってストレスマイグレーションとエレクトロマイグレーションに区別できる.

1.3.1 ストレスマイグレーション

ストレスマイグレーション(以下 SM)は配線に電流が流れていない状態でも, 温度サイクルなどにより構成原子が配線内部を移動し, 移動元にボイドを生じさせる. Al 配線においては引張り応力の緩和過程で SM が発生する. 引張り応力が大きくなる 2 μm 幅以下の配線において顕著になる.

薄膜に働く応力のなかで最も SM に効いてくるのは配線長方向の引張り応力であり, 数百 MPa 以上にも達する応力が働く. 配線長方向の応力と配線幅との関係は負の比例関係に近く, 配線幅が狭くなるにつれて SM が生じやすくなる.

応力は成膜時からの残留応力や熱処理を施したときに生じる熱膨張係数の差による応力がもともとなるので, 熱サイクルの際にもストレスマイグレーションは起こり, 結果ボイドやヒロックが発生することになる.

このため Al 配線の寿命に関する重要な問題であったがその後, 不純物の添加などの工夫により改善された.

1.3.2 エレクトロマイグレーション

エレクトロマイグレーションは配線に電流が流れることにより原子の移動を引き起こすものである. ここでもボイドやヒロックが発生する. 特にヒロックは絶縁膜にクラックを発生させ, その隙間に侵入し, 成長するが多い. その結果は隣接配線との間で短絡を引き起こすだけでなく, 絶縁膜状の配線を断線させることにもなり得る.

原子拡散の経路は, 粒界拡散, 表面拡散, 界面拡散などが考えられるが, 特に粒界拡散が大きく寄与しているのではないかとされている. これは粒界三重点からボイドが発生することから説明されている. また電流の向きを逆にす

ると、ヒロックとボイドの発生位置が逆転するという報告もある。

以上のようにマイグレーションが原因となりこれら熱欠陥が形成されると考えられているが、これがどのようにしてヒロックやボイドを形成しているのかというメカニズムは明らかになっていない。しかし原子拡散の拡散経路を考えると、ヒロックが表面に現われることから粒界拡散か表面拡散である可能性は高い。

1.4 新たな配線材料としての銅合金

従来主に使われてきたアルミニウムもヒロック・ボイドの問題を解決するために添加元素を利用した。しかしデバイスの高密度化に伴い、さらなる細線化を迎えるときにはもともとのアルミニウムの電気抵抗の高さから配線抵抗の限界がやってくる。

そこでより電気抵抗の低い銅が注目されている。銅の電気抵抗はバルクで $1.7\mu\text{cm}$ で、アルミニウムの $2.7\mu\text{cm}$ の 6 割程度という良い電導性を持っている。

現在でも LSI などには銅が配線材料として利用されているが TFT-LCD ではまだ銅の利用は始まって歴史が浅い。銅は電気伝導性が良いが Si に浸透しやすく、また Al と同じくヒロックやボイドを生じやすいため、純銅を配線として利用する場合は絶縁膜にシールドを施すなどといった工夫が必要である。

本研究ではシールド層の研究ではなく、配線材料そのものを開発するという観点で、銅合金薄膜の研究を進めていく。

1.5 熱欠陥発生メカニズム解明の必要性

上述の通り銅にもやはり熱欠陥の問題がある。さらにアルミニウムでは希土類元素を微量添加することで効率よく熱欠陥を抑制できたのに対し、銅では希土類元素を添加しても期待した効果は見られなかった。銅を配線材料として利用するには別の元素を添加するなどして新たな解決法を求めることになる。低い電気抵抗を保ちながら熱欠陥の形成を伴わない銅合金の探索は、試行錯誤の上進めていくしかない。

銅に不純物を添加すると、大抵の場合その量に応じて比抵抗値が上がっていく。そのため添加量はごくわずかな量になりマイクロアロイングとも言われるが相図でもわかりづらい部分なので色々な添加量で実験を繰り返す必要がある。

2 元系の場合、銅に不純物元素を次々と添加していき試料をつくっても高々90 種類程度にしかならないが、不純物元素として2 種の元素を選んだ3 元系合金の場合には膨大な数になり、組成を変えて試すことも考えるとその組み合わせは膨大な数になる。

ここで経験主義的な開発に、理論的な計算によるシミュレーションの基に有望な組成を提案することができれば材料開発の効率は格段に良くなりスピードアップがはかれる。薬剤や有機化学の分野などでは既にコンピュータによる理論計算から生み出すべき分子の形を得ることができる。金属の分野でも、応力計算や熱計算によって最適なモデルや鑄型の寸法を求めることができる。

一方、薄膜金属の分野ではそのような手法はまだ成長段階であり、フォーマルに利用できるものはないが、分子起動計算やその他バンド計算のためのコードはいくつも開発されているので、これを配線材料の開発に利用できる可能性はある。

金属材料の理論計算は多くの場合、原子単位の構成をもとに考えられるので、空間的にも時間的にも極めてミクロな視点でしか議論できない。私たちが携わっているのはナノテクと呼ばれ、建築物などを建てるときの理論とはかけ離れたものであるが、原子単位で考える立場からすればはるかに大きい。薄膜といえども1000~2000 もあれば数百原子層にもなるのである。このような、ミクロの立場からマクロな立場まで一貫して理論的な議論を広げられるマルチスケールな道具を開発することも大切であるが、ここでは薄膜技術に応用できる理論計算手法、およびその利用法を考えることが先決である。

配線のための銅合金の開発においては熱欠陥の発生が最大の問題となっているため、熱欠陥発生メカニズムがわかればそれを理論的計算結果と結びつけて有望な組成を求めることができる。本研究ではヒロック・ボイドの発生について過程を挙げ、その検証実験として研究の成果を述べていく。

1.6 Guttman・McLeanの粒界偏析理論

Fe-Ni-{Sb, P, Sn}などの鋼の脆化問題において, Niが結晶粒界に引きつけ合う(共析)のような現象を説明したものにGuttmanとMcLeanの偏析理論がある.¹⁹⁾

$$X_1^\phi = \frac{X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right)}{1 - X_1^B + X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right) - X_2^B + X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right)} \quad (1.1)$$

$$X_2^\phi = \frac{X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right)}{1 - X_1^B + X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right) - X_2^B + X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right)} \quad (1.2)$$

これは表面および粒界面の組成を表す方程式である. 溶質の相互作用が強く, かつ希薄なFe合金での偏析挙動をうまく説明する. X_1^ϕ , X_2^ϕ は表面における構成元素1, 2の元素濃度. X_1^B , X_2^B は粒界面における構成元素1, 2の元素濃度. ΔG_1 , ΔG_2 は構成元素1, 2の自由エネルギー変化である.

この式から以下の式が導かれる.

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2\alpha_{13}(X_1^B - X_1^\phi) + (\alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{13})(X_2^\phi - X_2^B) \quad (1.3)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + 2\alpha_{23}(X_2^B - X_2^\phi) + (\alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{13})(X_1^\phi - X_1^B) \quad (1.4)$$

$$\alpha_{ij} = -N_0 Z \left\{ \varepsilon_{ij} - \frac{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}}{2} \right\} \quad (1.5)$$

$$\alpha' = \alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{13} \quad (1.6)$$

α_{ij} は二体間相互作用係数であり, 異種元素の結合と同種元素どうしの結合のどちらがエネルギー的に有利かを評価するものである. N_0 はアボガドロ数 6.02×10^{23} 個, Z は結晶格子の配位数, ε_{ij} はi-j間結合エネルギーである. ここでは単純に表面とバルクの ε_{ij} は等しいと仮定する.

$\alpha_{ij} > 0$ のとき, 異なる最近接原子どうしの結合に偏る. つまり, 固溶体は規則化および合金化傾向を示すことになる. $\alpha_{ij} < 0$ のときは, 溶体は同元素どうしで析出する傾

向を示すことになる。

構成元素が 1 と 3 の二元系の場合は， ΔG_1 が偏析の駆動力になるので，この値が負になると偏析は促進されない。

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2 \cdot \alpha_{13} (X_1^B - X_1^\phi) \quad (1.7)$$

一方 3 元系の場合は，式 () の第 3 項がより重要になり， α' が負のとき，粒界への元素濃度増加にともない ΔG も増加し，偏析傾向となる。

1.7 研究目的

液晶ディスプレイのための次世代配線材料の開発は，低抵抗かつ熱欠陥の発生しない銅合金の探索が中心であることを以上で述べた。また，計算化学の技術を利用することにより，今までの開発工程を効率化できる可能性があることも述べた。

すなわち，本研究では Al，Cu の合金薄膜中でどのようにしてヒロックが形成されるのかを解明することを目的とする。

また，ヒロックの形成メカニズム解明は理論計算からの結果を合金探索にどう結びつけて利用するかの指針に役立つと考える。よって理論計算を合金探索に応用することで開発の効率化をはかることも可能であり，これを第二の目的とする。

第2章 計算方法

2.1 第一原理計算

今世紀に入りますます進化のスピードを上げているコンピュータ技術は、現在では個人向けPCがひとむかし前のサーバー用コンピュータ並みの処理能力を持つほどのものになった。そしてコンピュータの計算速度が上がるにつれ、複雑な計算を必要とする計算機シミュレーション技法も急速に成長してきた。

建築、電力、交通、薬学など、様々な分野で計算機は活躍しているが、その計算アルゴリズムには実験から得られた数値や経験的な法則を加味しているものが多い。

近年の固体物理学における電子論（密度汎関数法）の発展により、第一原理計算と呼ばれる計算手法が盛り上がりを見せているが、これは原子番号のみを入力パラメータとした計算であり上記の経験的手法に対比させて非経験的手法（第一原理計算）という領域を確立させつつある。

第一原理（First Principles）とはプランク定数、光速、真空の誘電率、電子の電荷と質量の物理定数のみを使い、それ以外に経験的パラメータをいっさい使わないで電子状態を計算するという原理である。

ナノシミュレーションハンドブックによれば、「First Principles」は物理の分野で多く用いられるが「ab initio」という言葉も同義でありこちらは化学の分野でよく用いられる。

第一原理計算では、対象とする系の Schrodinger 方程式を解くことによりその系の電子状態を求める。しかし考えたい系をそのまま計算しようとする、例えば 1 cm^3 にはアボガドロ数 (6.02×10^{23} 個) 規模の原子があり、電子はその数十倍の数になる。そのような膨大な数の電子の相互作用まで考慮して Schrodinger 方程式を解くことは実際的ではない。そこで通常的第一原理計算では原子核の運動を無視した断熱近似と、多電子間の相互作用（多電子問題）をある環境における一つの電子の問題（一電子問題）に帰着させる平均場近似が用いられている。

第一原理計算というのは前述の通り経験的パラメータに頼らずに電子状態を計算する手法であり、数多くある具体的な計算コードの分類であり総称である。本研究で用いた第一原理計算は密度汎関数法と呼ばれる理論に基づくものである。密度汎関数法は材料科学の分野で広く用いられている方法で、1960年代半ばに Hohenberg, Kohn, Sham 等によって基礎づけられ、計算機の高速化に伴い発展してきた。Kohn は密度汎関数法の開発とその応用を評価され、1998年にノーベル化学賞を受賞した。

2.2節からは本研究での第一原理計算を基礎づけている密度汎関数法（density functional theory: DFT）を解説する。

電子構造計算では、多電子の複雑な壮語作用や運動をいかにうまく取り扱うかが焦点

になる。原子や分子を扱う量子化学では多電子の波動関数の組み立てを工夫して電子間の静電相互作用，交換相互作用，相関相互作用を取り扱う試みが行われてきた。しかし結晶を扱うバンド計算では電子数が膨大なため，静電相互作用，交換相互作用までを取り入れるハートリーフォック法すら厳密な形での摘要は難しい。

そこで通常の第一原理計算では以下に述べる二つの近似が用いられる。

(1) 断熱近似

原子核の質量に比べて電子の質量は十分に小さいので，電子は原子核の運動に瞬時に追従できるとする。実際，水素の場合は原子核の質量に対して電子の質量は 1800 分の 1 である。従って電子の状態を調べる際には原子核を固定して考える。

この結果，原子核は電子系に対する外場ポテンシャルとなり，原子核の自由度は省略でき，原子核が作るクーロン場にある多電子の運動を解けばよい。

(2) 平均場近似

ある電子の振る舞いに注目して，その電子に及ぼされる他の電子からの相互作用の効果がある種のポテンシャル場で置き換える。この場を平均場と呼ぶ。

断熱近似によって原子核の作るクーロン場における多電子問題になったが，平均場近似では注目する一つの電子以外の電子をポテンシャル場に置き換えることによって一電子 Schrodinger 方程式を解くことに帰着される。

2.2 密度汎関数法

2.2.1 密度汎関数理論の基礎

ホーヘンベルグ (P. Hohenberg) とコーン (W. Kohn) の密度汎関数理論は波動関数ではなく電子密度分布関数に着目することにより多電子間の相互作用を原理的に正しく取り入れて電子構造と全エネルギーを計算することを可能にした。¹³⁾

密度汎関数理論は以下の二つの定理で表される。

(1) 基底状態 (ground state : GS) の全エネルギー E_{GS} は基底状態の一電子密度 $n_{GS}(r)$ の汎関数であり、次のように与えられる。

$$E_{GS} = \int dr v_{ext}(r) \cdot n_{GS}(r) + F[n_{GS}] \quad (2.2.1)$$

ここで、 $v_{ext}(r)$ は外場ポテンシャルである。F は $n(r)$ の汎関数であり、 $v_{ext}(r)$ に依らない。

(2) 全エネルギー $E[n]$ は $n_{GS}(r)$ のとき最小値となる (変分原理)。

$$E[n] \geq E[n_{GS}] \quad (2.2.2)$$

(2.2.1) によって基底状態の全エネルギーは一電子密度 $n(r)$ が求まれば求まり、(2.2.2) によって、そのエネルギーは一電子密度 $n(r)$ に関する変分から求めることができることを示している。

2.2.2 Kohn-Sham の理論

前述の、密度汎関数理論を基礎づける二つの理論によれば、一電子密度 $n(r)$ の汎関数 $F[n]$ がわかれば系の特徴を決める $v_{ext}(r)$ によって全エネルギー $E[n]$ を最小にする $n_{GS}(r)$ が決められることになる。しかしながら、実際に計算を行う際には具体的な手順がなければならない。具体的な計算を可能とするために Kohn と Sham は $F[n]$ を次のように分割した。

ただしここではスピン分極は考えていない。

また、以下では原子単位系を用いる。

$$F[n] = T_S[n] + \iint dr \cdot dr' \frac{n(r) \cdot n(r')}{|r - r'|} + E_{XC}[n] \quad (2.2.3)$$

ここで、右辺の第一項は一電子密度が $n(r)$ であるような、電子間相互作用がない仮想的な系の運動エネルギーである。第二項は電子間クーロン相互作用、第三項は交換相互作用エネルギーと呼ばれ、第一項、第二項以外の全ての多体効果を含む。

$T_S[n]$ の導入は、以下のようにして多電子問題を見かけ上の一電子問題に帰着させ、有効一電子ポテンシャルを得るためである。有効一電子ポテンシャル $v(r)$ のもとでの相互作用のない系が $n(r)$ を与えるとする。

すなわち以下のように

$$\{-\nabla^2 + v(r)\} \cdot \phi_i(r) = \varepsilon_i \cdot \phi_i(r) \quad (2.2.4)$$

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.2.5)$$

とする。

ただし、 i についての和は、式(2.2.4)から得られた準位に ε_i の小さい順に電子をつめていき、系の電子数に達するまでとる。

$T_S[n]$ は定義より

$$T_S[n] = \sum_i \varepsilon_i - \int dr \cdot v(r) \cdot n(r) \quad (2.2.6)$$

となる。式(2.2.6)を式(2.2.3)へ代入すると、全エネルギーの表式は次のようになる。

$$E[n] = \sum_i \varepsilon_i - \int dr \cdot v(r) \cdot n(r) + \int dr \cdot v_{ext}(r) \cdot n(r) + \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + E_{XC}[n] \quad (2.2.7)$$

この式(2.2.7)は2.2.1節でのべたように正しい基底状態の一電子密度 $n_{GS}(r)$ に対

して最小値をとる。

全電子数不変の条件

$$\int dr \delta n(r) = 0 \quad (2.2.8)$$

の下で、微小変化 $\delta n(r)$ に対して $\delta E[n] = 0$ となるためには、

$$v(r) = v_{ext}(r) + 2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \mu_{XC}(r) \quad (2.2.9)$$

となる。ただし、

$$\mu_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.2.10)$$

である。

μ_{XC} は交換相関ポテンシャルと呼ばれる。式(2.2.4)、式(2.2.5)および式(2.2.9)が Kohn-Sham 方程式と呼ばれるものである。セルフコンシステントに解かれるべき非線形の連立方程式となっている。

また、密度汎関数法は、スピン分極がある場合、交換相関エネルギーが以下のように拡張される。交換相関エネルギーをスピン密度の汎関数 $E_{XC}[n_+, n_-]$ とすると、交換相関ポテンシャルはスピンの向きに依存し、次のように表される。

$$\mu_{XC}^{\pm}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n_+, n_-]}{\delta n_{\pm}(r)} \quad (2.2.11)$$

ここで、上向きスピン、下向きスピンの一電子密度を $n_+(r)$ 、 $n_-(r)$ と表している。ただし、

$$n(r) = n_+(r) + n_-(r) \quad (2.2.12)$$

である。

また、Kohn-Sham 方程式(2.2.4)、式(2.2.5)および式(2.2.9)は次のように拡張される。

$$\{-\nabla^2 + v_{\pm}(r)\} \cdot \phi_{i\pm}(r) = \varepsilon_{i\pm} \phi_{i\pm}(r) \quad (2.2.13)$$

$$n_{\pm}(r) = \sum_i |\phi_{i\pm}(r)|^2 \quad (2.2.14)$$

$$v_{\pm}(r) = v_{ext}(r) + 2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \mu_{XC}^{\pm}(r) \quad (2.2.15)$$

このように Kohn-Sham 方程式によって多電子問題が有効一電子問題に書き換えらるが、 E_{XC} およびその $n_{\pm}(r)$ についての汎関数微分 μ_{XC}^{\pm} がわからなければ先にすすむことはできない。それらがわかるということは多電子問題が一般的に解けたということになるが、それは不可能であり、実際に計算を行う際には E_{XC} に対して次節以降で述べる近似が用いられる。

2.2.3 局所スピン密度近似

局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation; LSDA) とは、空間的に電子密度が変動している場合にも、その変動が緩やかであって、局所的にはその点の電子密度をもった一様電子ガスと見なせるものとする近似である。

具体的には，一様電子ガスの系で求めたスピン密度 $n_{\pm}(r)$ の関数 $\varepsilon_{XC}(n_{+}(r), n_{-}(r))$ を実空間のある点 r での交換相関エネルギー密度として用いる．この近似を局所スピン密度近似という．

LSDA では Kohn と Sham によって分割された式(2.2.3)の第三項，つまり交換相関エネルギー汎関数を次ぎのように一電子密度 $n_{\pm}(r)$ のみの関数として表す．

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{+}, n_{-}] = \int dr n(r) \varepsilon_{XC}(n_{+}(r), n_{-}(r)) \quad (2.2.16)$$

$E_{XC}^{LSDA}[n_{+}, n_{-}]$ は，交換エネルギー汎関数 $E_X[n_{+}, n_{-}]$ と相関エネルギー汎関数

$E_C[n_{+}, n_{-}]$ からなる．交換エネルギー汎関数は次のように表される．

$$E_X[n_{+}(r), n_{-}(r)] = \frac{1}{2} E_X[2n_{+}] + \frac{1}{2} E_X[2n_{-}] \quad (2.2.17)$$

$$E_X[n] = \int dr n(r) \varepsilon_X(r_s) \quad (2.2.18)$$

ここで，交換エネルギー ε_X は次のように表される．

$$\varepsilon_X(r_s) = -\frac{3k_F}{4\pi} \quad (2.2.19)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{-\frac{1}{3}} \quad (2.2.20)$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (2.2.21)$$

一方，相関エネルギー汎関数は相関エネルギー $\varepsilon_C(r_s, \zeta)$ を用いて次のように表される．

$$E_C[n_{+}, n_{-}] = \int dr n(r) \varepsilon_C(r_s, \zeta) \quad (2.2.22)$$

$$\zeta = \frac{(n_{+}, n_{-})}{n} \quad (2.2.23)$$

$$n = n_{+} + n_{-} \quad (2.2.24)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{-\frac{1}{3}} \quad (2.2.25)$$

$\varepsilon_C(r_s, \zeta)$ は，例えば Moruzzi, Janak, Williams によれば次のように表される．

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C^P(r_s) + [\varepsilon_C^F(r_s) - \varepsilon_C^P(r_s)]f(\zeta) \quad (2.2.26)$$

$$\varepsilon_C^i = -c_i G\left(\frac{r_s}{r_i}\right), \quad (i = P, F) \quad (2.2.27)$$

$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{\frac{4}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \quad (2.2.28)$$

$$G(x) = (1+x^3) \ln\left(1+\frac{1}{x}\right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \quad (2.2.29)$$

ここで, P, F はそれぞれ常磁性 (Paramagnetic) 状態, 強磁性 (Ferromagnetic) 状態を意味し, また

$$c_P = 0.045, \quad c_F = \frac{c_P}{2}, \quad r_P = 21, \quad r_F = 2^{\frac{4}{3}} r_P \quad \text{である.}$$

2.2.4 一般化密度勾配近似

LSDA を超える試みはいくつかあるが, ここでは LSDA の延長として Perdew と Wang によって提唱された, 比較的簡単に計算可能な一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation; GGA) について説明する.

LSDA では交換相関エネルギー汎関数が電子密度 $n(r)$ のみの関数として与えられているのに対し, GGA では交換相関エネルギー汎関数を電子密度 $n(r)$ の他にその勾配 $|\nabla n(r)|$ の一次までの関数として与え, 空間変化の効果を取り込もうというものである.

具体的には, 交換相関エネルギー汎関数が以下のように表される.

$$E_{XC}^{GGA}[n_+, n_-] = \int dr n(r) f(n_+(r), n_-(r), \nabla n_+(r), \nabla n_-(r)) \quad (2.2.30)$$

E_{XC}^{GGA} は次のように交換エネルギー汎関数 E_X^{GGA} と相関エネルギー汎関数 E_C^{GGA} から成る.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.2.31)$$

まず, 交換エネルギー汎関数 E_X^{GGA} は以下のように表される.

$$E_X^{GGA}[n_+, n_-] = \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2n_+] + \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2n_-] \quad (2.2.32)$$

$$E_X^{GGA}[n] = \int dr n(r) \varepsilon_X(r_s) F(s) \quad (2.2.33)$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} \quad (2.2.34)$$

$$F(s) = \frac{1 + 0.19645s \cdot \sinh^{-1}(7.7956s) + (0.2743 - 0.15084 \exp^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \cdot \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (2.2.35)$$

関数 F(s)は電子密度の勾配からの寄与を表す因子である。

次に、交換エネルギー汎関数 E_C^{GGA} は以下のように表される。

$$E_C^{GGA}[n_+, n_-] = \int dr n(r) [\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (2.2.36)$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2gk_s n} \quad (2.2.37)$$

$$g = \frac{\left[(1+\zeta)^{\frac{2}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{2}{3}} \right]}{2} \quad (2.2.38)$$

ここで、 k_s は局所 screening 波数と呼ばれ、 $k_s = 2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{6}} n^{\frac{1}{6}}$ である。また、関数 H は

電子密度の勾配からの寄与を示すものであり、以下の二つの項からなる。

$$H(t, r_s, \zeta) = H_0(t, r_s, \zeta) + H_1(t, r_s, \zeta)$$

$$H_0(t, r_s, \zeta) = g^3 \frac{A^2 \beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{\alpha + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (2.2.39)$$

$$H_1(t, r_s, \zeta) = v \left[\frac{C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_X}{7} \right] g^3 t^2 \cdot \exp \left[-100 g^4 \left(\frac{k_s^2}{k_F^2} \right) t^2 \right] \quad (2.2.40)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{\exp \left(\frac{-2\alpha \varepsilon_c(r_s, \zeta)}{g^3 \beta^2} \right) - 1} \quad (2.2.41)$$

$$C_c(r_s) = C_{XC}(r_s) - C_X \quad (2.2.42)$$

ここで, $\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_c(0)$, $\nu = \left(\frac{16}{\pi}\right) \cdot (3\pi^2)^{\frac{1}{3}}$, $C_c(0) = 0.004235$

$C_x = -0.001667212$ である.

また, $C_{xc}(r_s)$ は, Rasolt, Geldart によって次のような関数型で与えられている.

$$C_{xc}(r_s) = 10^{-3} \frac{2.568 + ar_s + br_s^2}{1 + cr_s + dr_s^2 + 10br_s^3} \quad (2.2.43)$$

ここで, $a = 23.266$, $b = 7.389 \times 10^{-3}$, $c = 8.723$, $d = 0.472$ である.

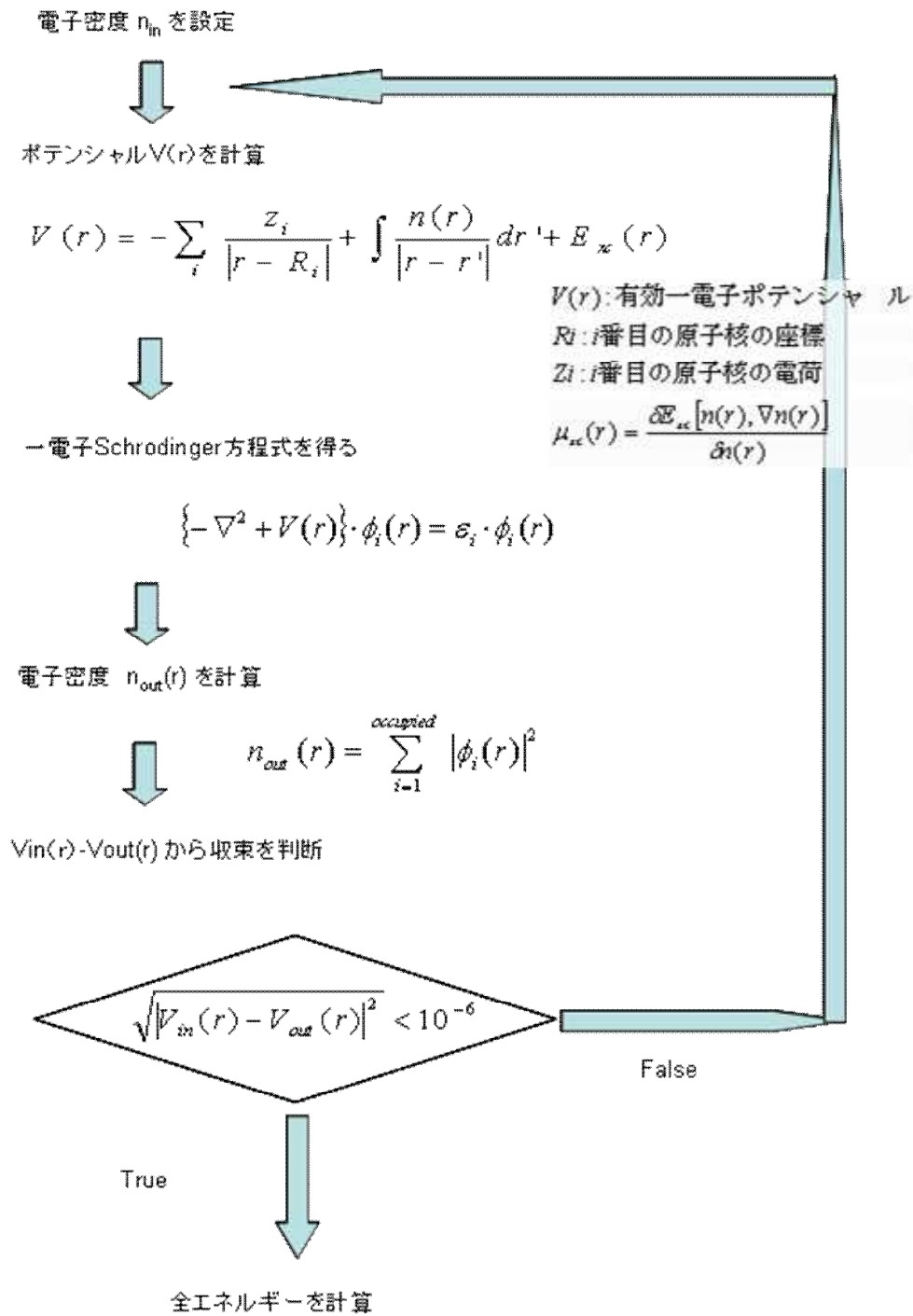
2.3 KKR-Green 関数法

2.3.1 計算方法

前章で述べた密度汎関数理論により，多電子効果は Kohn-Sham 方程式の有効一電子ポテンシャル（平均場近似を用いているので，これが平均場ということになる）に繰り込まれる．この有効一電子ポテンシャルと電子密度をセルフ・コンシステントに解くことにより完全結晶，格子欠陥系あるいは合金系等の電子構造が求まる．Kohn-Sham 方程式を解く方法には Kohn-Sham 方程式の解を展開する基底組の選び方によって分類でき，LCAO 法，PW 法，APW 法，FLAPW 法 KKR-Green 関数法などがある．

本研究の密度汎関数理論に基づく第一原理計算には KKR-Green 関数法を用いた．KKR とはこの方法を提案した Korringa，Kohn，Rostoker の 3 人の名前に由来しており，また散乱問題を Green 関数で取り扱うために Green 関数法という名前になっている．

以下に計算のフローチャートを示す．



$$E[n] = \sum_i \varepsilon_i - \int dr V(r) n(r) + \int dr V_{ext}(r) n(r) + \iint dr dr' \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} + Exc[n]$$

図 2.1 KKR-GREEN 関数法 フローチャート

多くの計算法では Kohn-Sham 方程式の解を展開する基底組を前もって準備しておく必要があり、遷移金属を含む系を正確に記述するには膨大な数の変分の基底関数を必要とするが、KKR-Green 関数法では各エネルギーでの Kohn-Sham 方程式を数値計算で正確に解くので最小基底組の計算で、他の方法に比べて少ない計算機メモリでの計算が可能である。

また、KKR-Green 関数法では不純物系の電子構造を完全結晶の電子構造と同じ計算精度で求めることができる。

本研究で用いる KKR-Green 関数法の計算プログラムの主要部分は Julich (ドイツ) のグループによって開発され、星野等の改良により GGA 計算も可能となった。

2.3.2 KKR-Green 関数法の基本原理

KKR-Green 関数法では、結晶を Wigner-Seitz セルに分割し、そのセル間の多重散乱を正確に取り入れた計算で全系の電子状態を求める。一般には、解析的に求まる自由電子の Green 関数から出発し、考えている系の一電子 Green 関数 G を求めることによってその系の電子状態や物理量を決める。

系のポテンシャルを V 、エネルギー固有値を E 、ハミルトニアンを H 、波動関数をとすると、一電子 Schrodinger 方程式は次の式で与えられる。

$$H\psi = (H_0 + V)\psi = E\psi \quad (2.3.1)$$

ここで、 H_0 は自由電子系 ($V_0 = 0$) に対するハミルトニアンであり、その系の波動関数 (平面波)、およびエネルギー固有値をそれぞれ ψ_0 、 E_0 とすると次の式を満足する。

$$H_0\psi_0 = -\nabla^2\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (2.3.2)$$

式(2.3.1)を変形すると

$$(H_0 - E)\psi = -V\psi \quad (2.3.3)$$

ここで、次のようにデルタ関数を用いて Green 関数 G_0 を定義する。

$$(H_0 - E)G_0(r, r'; E) = -\delta(r - r') \quad (2.3.4)$$

演算子的表現では

$$(H_0 - E)G_0 = -1 \quad (2.3.5)$$

と表される。式(2.3.2)～式(2.3.4)から Lippmann-Schwinger 方程式と呼ばれる波動関数に関する積分方程式が導かれる。

$$\psi(r) = \psi_0(r) + \int G_0(r, r'; E)V(r')\psi(r')dr' \quad (2.3.6)$$

次に式(2.3.4)に対して、ポテンシャル V が存在する場合の Green 関数 G を次のように定義する。

$$(H_0 + V - E)G_0(r, r'; E) = -\delta(r - r') \quad (2.3.7)$$

演算子の表現では

$$(H_0 - E)G = -(1 + VG) \quad (2.3.8)$$

と表される。式(2.3.5)および式(2.3.8)から Dyson 方程式と呼ばれる Green 関数に関する次の積分方程式が得られる。

$$G = G_0 + G_0VG \quad (2.3.9)$$

これを r 表示で書くと

$$G(r, r'; E) = G_0(r, r'; E) + \int G_0(r, r''; E)V(r'')G(r'', r'; E)dr'' \quad (2.3.10)$$

上記の式(2.3.9)あるいは式(2.3.10)は繰り返し代入によって

$$\begin{aligned} G &= G_0 + G_0V(G_0 + G_0VG) \\ &= G_0 + G_0VG_0 + G_0VG_0VG_0 + \dots \\ &= (1 - G_0V)^{-1}G_0 \\ &= G_0 + G_0TG_0 \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

となる。

ここで、 T は T -行列と呼ばれており

$$T = V(1 - G_0V)^{-1} \quad (2.3.12)$$

である。

式(2.3.9)あるいは式(2.3.10)は KKR-Green 関数法の基本原理を表している。

つまり、ハミルトニアン H_0 、($= H_0 + V$) の二つの系に対して、 H_0 を無摂動系として、その系の Green 関数 G_0 がわかっていれば V を摂動として取り扱うことによって摂動系 H の Green 関数 G を記述できる。例えば、孤立原子の問題は、自由電子系を無摂動系として考え、解析的に求まる自由電子の Green 関数から出発し、孤立原子のポテンシャル V を摂動として考えることにより解くことができる。さらに、もっと一般的に考えて、ポテンシャルが V_0 である無摂動系を考え、その系の Green 関数が求まっていれば、無摂動系からのポテンシャルの変化 ($\Delta V = V - V_0$) を摂動として扱うことにより、原理的にはあらゆる系を正確に解くことができる。これが KKR-Green 関数法の大きな特徴である。

また、もう一つの大きな特徴は、本節の始めでも述べたとおり、KKR-Green 関数法は、対象とする系の任意の Wigner-Seitz セル中で、書くエネルギーでの Kohn-Sham 法停止委を数値計算で正確に解いているので基底組は正確で最小となる。

これは、Kohn-Sham 方程式の解を展開する基底組を孤立原子起動の線形結合で近似する LCAO 法などとは大きくことなるものである。

2.3.3 Green 関数の固有関数表現と電子密度

次に、式(2.3.7)の Green 関数は固有関数表示で次のように書ける。

$$G(r, r'; E) = \sum_i \frac{\psi_i(r) \psi_i^*(r')}{E - E_i} \quad (2.3.13)$$

ここで、 $\psi_i(r)$ 、 E_i は式(2.3.1)の固有関数とエネルギー固有値である。エネルギーを複素数に拡張すると ($E \rightarrow E + i\delta$ ($1 \gg \delta > 0$))、一般に、 P は主値をとることを意味することにして

$$\frac{1}{E \pm i\delta} = P \frac{1}{E} \mp i\pi\delta(E) \quad (2.3.14)$$

と表せるから式(2.3.13)の Green 関数の虚部は

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} G(r, r'; E) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r') \delta(E - E_i) \quad (2.3.15)$$

となり (スピン偏極効果を取り入れる場合には係数 2 がつく)、解くに r に関数対角成分は次のようになる。

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} G(r, r; E) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \delta(E - E_i) \quad (2.3.16)$$

これをエネルギー積分すると電子密度が得られる。

$$n(r) = -\frac{1}{\pi} \int^{E_F} \text{Im} G(r, r; E) dE \quad (2.3.17)$$

ここで、 E_F はフェルミエネルギーである。また、式(2.3.16)を空間積分することにより状態密度が得られる。

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im} G(r, r; E) dr \quad (2.3.18)$$

式(2.3.17)で表される電子密度を実際の計算でどのようにもとめているかを簡単に述べる。

本研究では式(2.3.17)のエネルギー積分に関して殻電子と価電子の間のエネルギーを適当に設定して次ぎのように殻電子と価電子の状態に分けて積分を行っている。

$$\int_{-\infty}^{E_F} = \int_{-\infty}^{E_b} + \int_{E_b}^{E_F} = \sum_i^{core} + \sum_{E_b}^{E_F} \quad (2.3.19)$$

ここで E_b は価電子バンドの底(bottom)のレベルである。価電子バンドのエネルギー積分は複素面に拡張することによって積分に必要なエネルギーメッシュを減らし、エネルギー積分の計算精度を上げている。

以上のように、KKR - Green 関数法では、Green 関数と一電子ポテンシャル V をセルフ・コンシステントに求めることによって系の電子構造を決定する。

2.3.4 単一散乱問題

ここでは、無摂動系のハミルトニアン H_0 を自由電子の場合と考え、摂動系として自由空間の中にひとつのポテンシャルが存在する場合を考える。

まず、簡単のためにここではポテンシャルを球対称と考え、次のマフィン・ティンポテンシャルの概念を導入する。

$$V(r) = \begin{cases} \neq 0 & (r \leq r_{MT}) \\ = 0 & (r > r_{MT}) \end{cases} \quad (2.3.20)$$

ここで、 r_{MT} はマフィン・ティン半径である。この近似はマフィン・ティン近似と呼ばれている。ここでの取り扱いは、原子球近似 (ASA) や、一般的ポテンシャルの球対称部分を取り扱う場合にたいしても同様である。

2.3.5 完全結晶の計算

完全結晶系では、ポテンシャルは次のように周期性をもっている。

$$V(r + R^n) = V(r) \quad (2.3.21)$$

前節で単一散乱問題について触れたが実際には自由空間のなかにただ1つポテンシャルがあるのではなく、ポテンシャルが周期的にならんでいるようなモデルを仮定する。この近似としてマフィン・ティン近似が有名だが、本研究ではこれに似た近似として原子球近似 (Atomic Sphere Approximation : ASA) を用いている。

ASA では空間を Wigner-Seitz セルで分割し、セル内でポテンシャルが球対称であるとする。その場合、 r 、 r' について $r \rightarrow r + R^n$ 、 $r' \rightarrow r' + R^{n'}$ と変換し、

系の Green 関数 G^0 の定義は

$$[-\nabla^2 + V^n(r) - E]G^0(r + R^n, r' + R^{n'}; E) = -\delta_{mn'}\delta(r - r') \quad (2.3.22)$$

となり、その解は

$$G^0(r + R^n, r' + R^{n'}; E) = \delta_{mn'}G_S^n(r + R^n, r' + R^{n'}; E) + \sum_{LL'} R_L^n(r, E) G_{LL'}^0(E) R_L^{n'}(r'; E) \quad (2.3.23)$$

$$G_{LL'}^0(E) = g_{LL'}^{mn'}(E) + \sum_{n'', L''} g_{LL''}^{mn''}(E) t_r^{n''} G_{L''L'}^0(E) \quad (2.3.24)$$

で与えられる。

完全結晶中の不純物を考える場合は G^0 を無摂動系として出発し,不純物と完全結晶系のポテンシャルの差を摂動として扱うことにより解くことができる.
先にも述べたように完全結晶系では,ポテンシャルは次のように周期性をもっている.

このときの Green 関数 G^0 は式(2.3.23),式(2.3.24)で与えられる.

具体的には,自由電子系を無摂動系として,解析的にもとまっている自由電子の Green 関数 G から出発して次のように求める.

式(2.3.21)のようにポテンシャルが周期性を持っているから,ポテンシャルで決まる t 行列もまた周期性を持ち,全サイトで同じである.

周期性を考慮して,式(2.3.24)の Dyson 方程式はフーリエ変換することにより次のようになる.

$$G_{LL'}^0(k,E) = g_{LL'}(k,E) + \sum_{L''L'''} g_{LL''}(k,E)t_{L''L'''}(E)G_{L''L'}^0(k,E) \quad (2.3.25)$$

ここで, $G_{LL'}^0(k,E)$, $g_{LL'}(k,E)$ は次の式で与えられる.

$$G_{LL'}^0(k,E) = \sum_{n'} G_{LL'}^{NN'}(E)e^{-ik(R^n - R^{n'})} \quad (2.3.26)$$

$$g_{LL'}(k,E) = \sum_{n'} g_{LL'}^{NN'}(E)e^{-ik(R^n - R^{n'})} \quad (2.3.27)$$

式(2.3.25)で $G_{LL'}^0(k,E)$ を求めて逆フーリエ変換すると次のように実空間での構造 Green 関数が求まる.

$$G_{LL'}^{mn'}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} G_{LL'}(k,E)e^{ik(R^n - R^{n'})} dk \quad (2.3.28)$$

ここで, Ω_{BZ} は第一ブリルアンゾーンの体積であり,右辺の積分は第一ブリルアンゾーンにわたって行われる.系の Green 関数 G^0 が求まれば,最終的に式3.17から一電子密度を決定することができる.

2.3.6 不純物問題

完全結晶の中に不純物が挿入されている場合の格子欠陥系の電子状態は次の2段階で求められる。

第一段階：母体（完全結晶）の構造 Green 関数 $G_{LL'}^{nm'}(E)$ を求める

第二段階：格子欠陥系の構造 Green 関数 $G_{LL'}^{nm'}(E)$ を、母体の構造 Green 関数 $G_{LL'}^{nm'}(E)$ および母体と不純物系の t -行列の差を用いて次ぎの Dyson 方程式から求める。

$$G_{LL'}^{nm'}(E) = G_{LL'}^{nm'}(E) + \sum_{n''} \sum_{L''L'''} G_{LL''}^{nm''}(E) \Delta t_{L''L'''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(E) \quad (2.3.29)$$

$$\Delta t_{L''L'''}^{n''}(E) = t_{L''L'''}^{n''}(E) - \mathbf{t}_{L''L'''}^{n''}(E) \quad (2.3.30)$$

ここで、 t および \mathbf{t} は、それぞれ格子欠陥がある場合とない場合の t -行列であり、すでに述べたようにポテンシャルで決まる量である。

このように孤立したクラスターの計算や、スーパーセル近似を用いた計算と異なり、KKR-Green 関数法は格子欠陥系の電子状態を正確に解くことができる。

2.4 不純物対相互作用エネルギー

原子どうしの相互作用を議論する場合に結合力が用いられるが、第一原理計算を用いたシミュレーション結果からは相互作用エネルギーを用いた。

これは完全結晶中に二つの不純物原子対を置き、この間の相互作用を議論するものであり以下のように定義した。^{12,14)}

結晶中の不純物対相互作用エネルギー(impurity-impurity pair interaction energy)

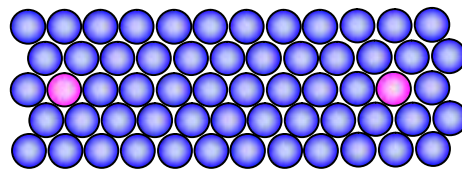
E_{int}^{Pair} とは、結晶中で不純物原子がお互いに相互作用を及ぼさないほど多く離れて存在している場合と、不純物原子が近接位置に存在し互いに作用しあう場合の2つの原子配置の全エネルギーの差である。

2原子が離れている状態を initial state、2原子が近接にある状態を final state と書くと、以下の式のようなになる。

$$E_{in}^{Pair} = E_{final} - E_{initial} \quad (2.4.1)$$

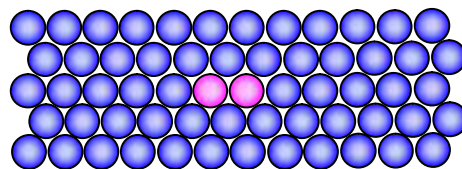
Initial State と Final State

Initial State



不純物原子が
離れている状態

Final State



不純物原子が
隣接している状態

図2.2 最近接と無限遠

Initial State と Final State のイメージを図2.2に示した。

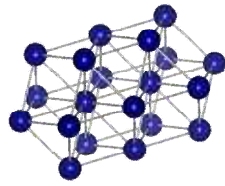
つまり相互作用エネルギーが正の場合は $E_{final} > E_{initial}$ という関係から不純物原子が離れている方がエネルギー的に安定となるので不純物原子間に斥力が働いていると考えることができる。逆に相互作用エネルギーが負の場合には $E_{final} < E_{initial}$ となり不純物が

近接位置にある方が安定となり ,不純物原子間に引力が働いていると考えることができる .

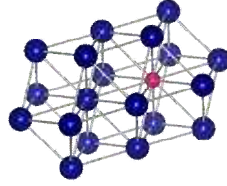
実際の計算では無限に離れた不純物原子を含むモデルについて計算するのは不可能なので , 図 2 . 3 のようなモデルを考える . 図 2 . 3 に示してあるのは中央に不純物サイトを置いた 20 原子のクラスターであるが , 本計算プログラムはクラスター法ではない . あくまで完全結晶の中に不純物をおいた計算ではあるが , 不純物を置くことによって生じる格子歪みなどを全原子にわたり考慮することは不可能であり計算能率も悪いので , それらを考慮して計算すべき領域を考えている . これを不純物領域と呼ぶ . そしてその不純物領域が , 図 2 . 3 に示した 20 原子である .

クラスターは 3 種類あり , それぞれについて全エネルギーを求めることになる . E_{H_n} は全てホスト原子 , $E_{H_{n-1}}$ は n-1 個のホスト原子と 1 個の不純物原子を含み , $E_{H_{n-2}I_2}$ は n-2 個のホスト原子と 2 個の不純物原子を含むモデルの全エネルギーである . これらから , 先に述べた $E_{initial}$ と E_{final} は $E_{initial} = 2 \cdot E_{H_{n-1}}$, $E_{final} = E_{H_{n-2}I_2} + E_{H_n}$ となる .

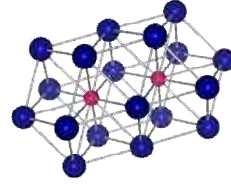
クラスターとしてのイメージ図



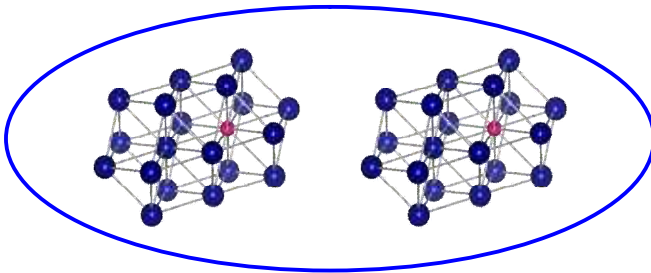
$$E_{Hn}$$



$$E_{H_{n-1}I}$$

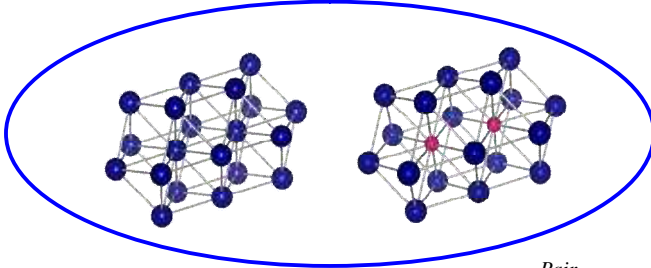


$$E_{H_{n-2}I_2}$$



不純物原子が
離れている状態

$$E_{initial} = 2 \cdot E_{H_{n-1}I}$$



不純物原子が
隣接している状

$$E_{final} = E_{H_n} + E_{H_{n-2}I_2}$$

$$\begin{aligned} E_{int}^{Pair} &= E_{final} - E_{initial} \\ &= E_{H_n} + E_{H_{n-2}I_2} - 2 \cdot E_{H_{n-1}I} \end{aligned}$$

KKR-Green 関数法はクラスターモデル計算とは異なり、
不純物領域として示した上の 20 原子の外にも
完全結晶の銅のポテンシャルがおかれている。

図 2.3 クラスタイメージ

2.5 DV-X α 法

本研究では前章までで説明した KKR-Green 関数法以外に DV-X 法という分子軌道計算プログラムも利用した。これは KKR-Green 関数法と同じく第一原理計算に分類されるが、クラスター法を用いている。このプログラムを用いることによって、比較的短時間で多くの種類のモデルについて電子状態を計算することができた。

尚、本研究では DV-X 法として SCAT というプログラムを用いて計算を行っている。

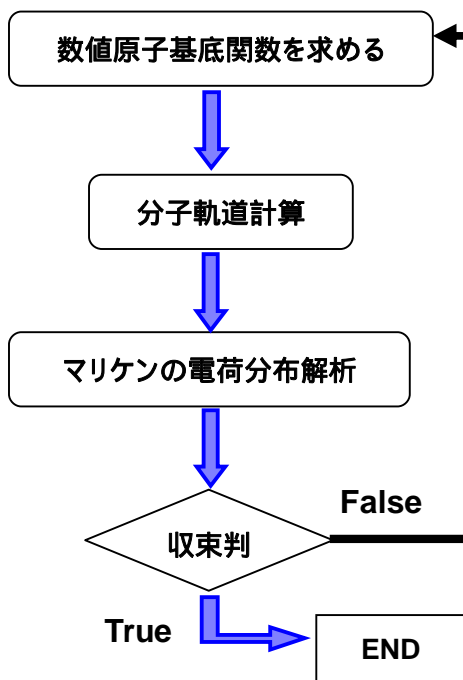


図 2.4 に示すフローチャートのように、この計算プログラムでもセルフコンシステントとなるまで計算を繰り返す。分子軌道計算によって各軌道の計算をした後にマリケンの電荷分布解析をすることで、分子中での電荷の分布を定量的に把握することができる。収束したか否かは、計算前に設定したポテンシャルと計算した後のポテンシャルの差で判定される。判定の際の閾値は任意に設定することができる。

図 2.4 DV-X 法計算の フローチャート

2.5.1 分子軌道

分子の電子状態の詳細は分子軌道法によって計算できる。これは、原子が結合するとき原子の外殻電子どうしが反応して分子軌道を形成するという考えに基づいている。そして線形一次近似 (Linear Combination of Atomic Orbitals = LCAO) では分子軌道を構成原子の原子軌道の線形結合で近似し、

$$\phi(r) = \sum_i C_i \cdot \chi_i(r) \quad (2.5.1)$$

と表す。ここで χ_i は i 番目の原子軌道を表す波動関数で、分子軌道の基底関数となる。 C_i は原子軌道 χ_i の振幅の大きさを決めるものである。分子の基底関数が決まっていれば、 C_i を決定することがシュレディンガー方程式を解くことになる。

2.5.2 X α 法

DV-X法はスレーターによって提案されたものであるが、ハートリーフォック法がもとになっている。ここではそのハートリーフォック法についても説明する。

この方法では多電子系において、ある一つの電子には原子核による静電引力と他の電子による斥力が作用するが、他の電子から作用する力は、それら電子の平均的な電荷密度による静電斥力で近似できると考える。そして殻電子は他の電子と原子核の作る平均電場の中を独立に運動し、そのポテンシャルによって決まる軌道を運動すると考える。一つ一つの電子が各々の軌道を運動するというわけである。

そして全電子系の波動関数はハートリー積で表される。

すなわち

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1) \cdot \phi_2(r_2) \cdots \phi_n(r_n) \quad (2.5.2)$$

$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ は全電子系の波動関数、 $\phi_i(r_i)$ が i 番目の電子の一電子波動関数である。

ハミルトニアンで表せば

$$H(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) \quad (2.5.3)$$

となる。 V_i は電子 i に作用する有効一電子ポテンシャルであり他の電子による平均場を含む。

さらに $V_i(r)$ は原子核による引力ポテンシャル $V_N(r)$ 、全電子が作る平均電荷密度（電子雲）との反発ポテンシャル $V_C(r)$ 、そして $V_C(r)$ に含まれる電子雲による自分自身への電荷の影響の補正項 $V_{Xi}(r)$ の和として成り立っている。すなわち

$$V_i(r) = V_N(r) + V_C(r) + V_{Xi}(r) \quad (2.5.4)$$

である。

ハートリーフォック法では系の全エネルギーは

$$\varepsilon = \sum_k \left[\int \phi_k^*(r_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} \right\} \phi_k(r_1) dr_1 \right. \\ \left. + \sum_{l < k} \iint \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(r_1) \phi_l(r_2) dr_1 dr_2 \right. \\ \left. - \sum_{l < k} \iint \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(r_1) \phi_k(r_2) dr_1 dr_2 \right] \quad (2.5.5)$$

となる。ここでの第一項は運動エネルギー、第二項は原子核の引力の項で、第三項は平均場に含まれる自己相互作用の補正の他に二つの電子の座標を交換した場合を考慮した項が含まれており交換ポテンシャルと呼ぶ。

この交換ポテンシャルはハートリーフォック法では

$$V_{Xk}(r_1) = - \frac{\sum_l \int \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_l(r_1) \phi_k(r_2) dr_2}{\phi_k^*(r_1) \phi_k(r_1)} \quad (2.5.6)$$

とする。

交換ポテンシャルはハートリーフォック法で取り入れられ、これにより同じ向きのスピンをもつ電子が近づかないという交換相互作用がとりいれられ、パウリの原理に従うように記述することができるようになった。

そしてその後スレーターが自由電子ガスの場合について

$$V_{Xc}(r) = -3 \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.5.7)$$

であることを示した。ここで $\rho(r)$ は位置 r における電子密度である。

さらにスレーターは実際の原子や分子では、これにある係数をかけた方がより正確なポテンシャルが得られると指摘し、

$$V_{Xc}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.5.8)$$

とした。の値はH原子で0.978, Heで0.773, Liで0.781となり、その後原子番号とともに減少していき2/3に近づいていく。通常の分子軌道計算ではすべての分子に対して $\alpha = 0.70$ としても大きな誤差にはならない。(“量子材料化学入門”より)このように交換ポテンシャルが電荷密度の3/1乗に比例すること、また α 係数を用いていることがX法の特徴であり、この名前の由来である。

X法はハートリーフォック法からスレーターの改良によってできた形であり、全エネルギーを求める式も一電子Schrodinger方程式の形も変化した。

まとめると、

ハートリーフォック法では全電子系のエネルギーは式(2.5.9)のようになる。

$$\varepsilon = \sum_k \left[\int \phi_k^*(r_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} \right\} \phi_k(r_1) dr_1 \right. \\ \left. + \sum_{l < k} \iint \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(r_1) \phi_l(r_2) dr_1 dr_2 \right. \\ \left. - \sum_{l < k} \iint \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(r_1) \phi_k(r_2) dr_1 dr_2 \right]$$

$$= \sum_k \left[\int \phi_k^*(r_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} \right\} \phi_k(r_1) dr_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_l \iint \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(r_1) \phi_l(r_2) dr_1 dr_2 \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_l \iint \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(r_1) \phi_k(r_2) dr_1 dr_2 \right] \quad (2.5.9)$$

—電子 Schrodinger 方程式は

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(r_2) \phi_l(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{Xk}(r_1) \right\} \phi_k(r_1) = \varepsilon_k \phi_k(r_1) \quad (2.5.10)$$

$$V_{Xk}(r_1) = - \frac{\sum_l \int \phi_k^*(r_1) \phi_l^*(r_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_l(r_1) \phi_k(r_2) dr_2}{\phi_k^*(r_1) \phi_k(r_1)} \quad (2.5.11)$$

—方 X 法では

全電子系のエネルギーは

$$\varepsilon = \sum_k f_k \int \phi_k^*(r_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} \right\} \phi_k(r_1) dr_1 \\ + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) dr_1 dr_2 - \frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \left\{ \rho_{\uparrow}(r_1)^{\frac{4}{3}} + \rho_{\downarrow}(r_1)^{\frac{4}{3}} \right\} dr_1 \quad (2.5.12)$$

—電子 Schrodinger 方程式は

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{Xk}(r_1) \right\} \phi_k(r_1) = \varepsilon_k \phi_k(r_1) \quad (2.5.13)$$

$$V_{Xc}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.5.14)$$

である。

ここで ϕ_k は分子軌道 k の波動関数であり未知の関数である。これを構成原子の原子軌道の線形近似で表す手法 (LCAO 法) を冒頭でも述べたが, DV-X 法ではこの LCAO

法を用いている。

次の章ではさらに DV-X 法について具体的に述べていく。

2.5.3 DV-X α 分子軌道法

前章より，シュレディンガー方程式は

$$h(r)\phi_k(r) = \varepsilon_k \phi_k(r) \quad (2.5.15)$$

の形で表され，X 法では具体的には

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{Xk}(r_1) \right\} \phi_k(r_1) = \varepsilon_k \phi_k(r_1) \quad (2.5.16)$$

$$V_{Xc}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.5.17)$$

となる。

そして分子軌道は LCAO 近似により

$$\phi_k(r) = \sum_i C_{ik} \cdot \chi_i(r) \quad (2.5.18)$$

である。

この分子軌道の式をシュレディンガー方程式に代入すると

$$f(r) \sum_j C_{jk} \cdot \chi_j(r) = \varepsilon_k \sum_j C_{jk} \cdot \chi_j(r) \quad (2.5.19)$$

となる。

この方程式を解くということは係数 C_{jk} を決定するということになる。

そのために，上式の左から $\chi_i^*(r)$ をかけて積分すると

$$\sum_j C_{jk} \int \chi_i^*(r) h(r) \chi_j(r) dr = \varepsilon_k \sum_j C_{jk} \int \chi_i^*(r) \chi_j(r) dr \quad (2.5.20)$$

となりさらに

$$\text{共鳴積分 } H_{ji} = \int \chi_i^*(r) h(r) \chi_j(r) dr \quad (2.5.21)$$

$$\text{重なり積分 } S_{ij} = \int \chi_i^*(r) \chi_j(r) dr \quad (2.5.22)$$

を用いると

$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon_k S_{ij}) C_{jk} = 0 \quad (2.5.23)$$

となり，全ての分子軌道 k について成立する連立方程式，すなわち永年方程式となる．行列の形では

$$(\tilde{H} - \tilde{\varepsilon} \tilde{S}) \tilde{C} = 0 \quad (2.5.24)$$

となる． \tilde{H} ， \tilde{S} ， \tilde{C} はそれぞれ H_{ij} ， S_{ij} ， C_{ik} を要素とする行列である．

この永年方程式は \tilde{H} と \tilde{S} がわかれば解くことができる．

すると問題は H_{ij} 上述の S_{ij} を計算することになる．通常の分子軌道法では χ_i としてガウス型軌道 GTO やスレーター型軌道 STO などの近似的な軌道関数を用いるが，DV-X法ではこれに原子軌道関数を用いる．また，積分計算を数値的に行うのもこの手法的特徴である．

すなわち三次元空間にいくつか(数百～数千点)のサンプル点を選びその各点でそもそものシュレディンガー方程式が成り立つことから，その点での電子軌道やポテンシャルの値を求め，各点の重みをかけて全サンプル点について和をとる．この方法が DV (Discrete Variational) 数値積分法という．

式では

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r) \chi_i^*(r) h(r) \chi_j(r) \quad (2.5.25)$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega(r) \chi_i^*(r) \chi_j(r) \quad (2.5.26)$$

となる． $\omega(r)$ がその点での重みである．

2.5.4 キーワード

以下では DV-X 法を用いて研究を進める上で重要な言葉について解説する。

クラスターモデル

DV-X では、KKR-Green 関数法とは違いクラスターモデルでの計算を行っている。クラスターの情報は計算の入力ファイル作成時に XYZ 座標を入力することで指定する。

クラスターのサイズは任意に決めることができ、サイズの大きなほうが計算の精度が上がるはずではあるが、大きすぎると計算機の性能上時間がかかり過ぎてしまう。そのため今回は最も単純な 2 原子分子モデルを用いて計算した。

等核二原子分子と異核二原子分子

2 原子分子モデルとはその名の通り 2 つの原子を 1 組としたモデルである。化学的な観点からは特に、同じ原子二つのモデルを等核二原子分子、異なる原子二つのモデルを異核二原子分子と呼ぶ。

二原子分子モデルの場合は結合角を考える必要が無いなど、非常に簡便で用意に入力ファイルを用意できる点もメリットである。

結合長に関しては、種々の文献を参照して設定した。

金属元素の原子半径としてはゴールドシュミット半径を用いたが、その他の値も似た値となっている。図には原子番号順に各種の原子半径をグラフにした。

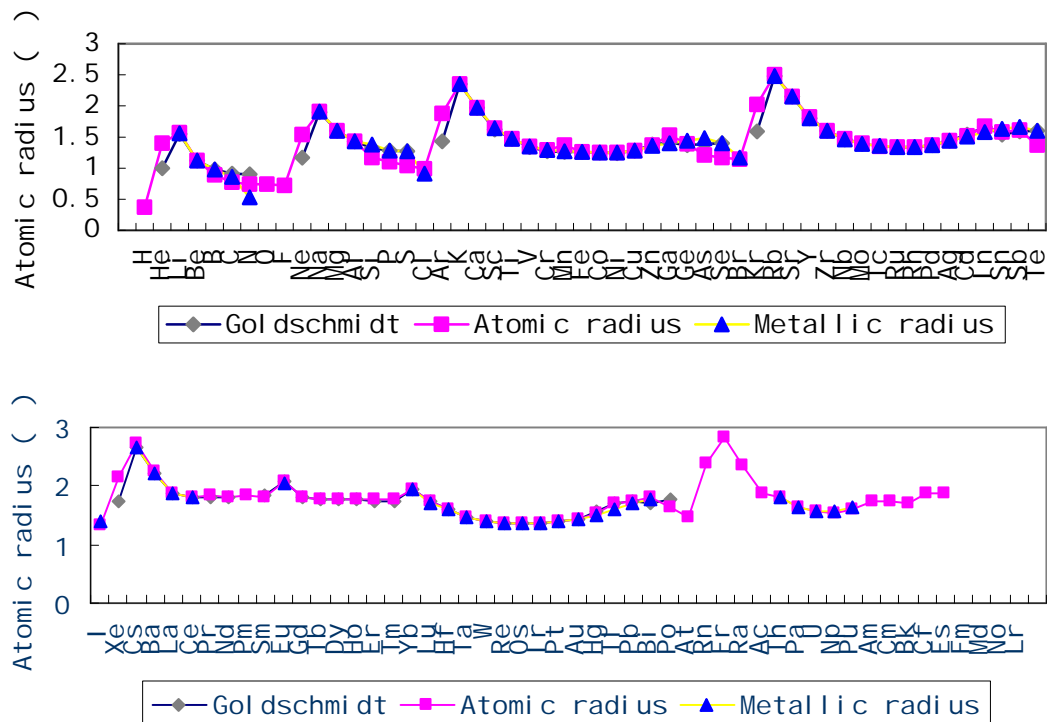


図 2.5 引用した原子半径

Bond Overlap Population

マリケンの電子密度解析によって求められるもので、共有結合性の結合の強さの尺度として DV-X のマニュアルにも紹介されている。

例として二つの電子を持つ H₂ 分子を考える。一つ目の H 原子を A、二つ目の H 原子を B とおき、またそれらの電荷をそれぞれ Q_A 、 Q_B とする。A、B それぞれの原子軌道 χ_A 、 χ_B から構成される分子軌道は LCAO 近似に基づき、

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

規格化して、 $\langle \psi | \psi \rangle = c_A^2 + 2c_A c_B S_{AB} + c_B^2$ となる。(2.5.27)

S_{AB} は原子軌道 χ_A 、 χ_B の重なり積分であり、 $2c_A c_B S_{AB}$ は原子軌道 χ_A と χ_B とが重なった領域での有効電荷と考えられる。すなわちこれは 1 つの電子のうち共有結合に寄与する電荷と考えることができる。

これを一般的に考えて、k 番目の分子軌道のうち i 原子軌道と j 原子軌道が重なった領域の有効電荷は

$$Q_{ij}^k = f_k c_{ik} c_{jk} S_{ij} \quad (2.5.28)$$

である。この値が正の場合には結合性軌道、負の場合には反結合性軌道と解釈できる。

全分子軌道についての和 $Q_{ij} = \sum_l Q_{ij}^l$ は i 原子軌道と j 原子軌道との有効重なり電荷

(overlap population) である。さらに原子 A、B に属する全ての原子軌道について Q_{ij} を

足した値 $Q_{AB} = \sum_{\substack{i \in A \\ j \in B}} Q_{ij}$ が原子 AB 間の共有結合電荷(bond overlap population)である。

Net Charge

分子軌道計算では分子軌道のレベル及びその軌道の電子占有率などを得られる。

各軌道の電子数を各原子ごとに足すと、その原子に属する電子数がわかるが、その値を、計算を行う前の原子の状態(孤立原子の状態)の電子数と比較した値が有効電荷(Net Charge)である。

分極するクラスターモデルを計算する際には有用である。今回扱う等核二原子分子では同じ原子が原点对称におかれているため Net Charge は当然 0 になる。

HOMO・LUMO

分子軌道計算によって得られた分子軌道は、構成原子のサイズ(電子数)に従って増えていく。

複数ある分子軌道のうち、原子に近い空間に存在する電子を内殻電子、原子から遠い範囲で存在し、他原子との反応に強く関わっている電子を外殻電子という。

分子軌道法では各原子を構成する原子軌道から分子軌道を基に分子軌道が計算される。その結果、得られる軌道には電子が配置される被占軌道と電子が配置されない空軌道とがある。HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) は占有軌道の中でも最も軌道準位が高い軌道のことを言う。一方 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) は空軌道のなかで最も軌道準位の低い軌道のことを言う。

この HOMO と LUMO は分子軌道の中でも一番外側にあつて、しかも分子の反応に重要な役割をもつためにフロンティア軌道と呼ばれる。HOMO のエネルギー準位が高いほど他の分子との相互作用において電子を与えやすく(求核反応性)、また LUMO のエネルギー準位が低いほど電子を受け取りやすくなる(求電子反応性)。

今回の実験では二原子分子モデルの計算を行ったが、原子どうしの引力もしくは斥力を考えるときには二つの間の相互作用が重要であるはずなので HOMO と LUMO にも着目した。

第3章 実験方法

本研究では第一原理計算を利用して合金薄膜におけるヒロック形成メカニズムを解明することを目的としている。そしてこれを合金探索に活用するという第二の目的からは理論計算からの結果を実際の薄膜試料を扱った実験結果とどう結びつけるかを検討することが必須である。そのため合金薄膜試料の成膜、成膜した試料の組成分析、ヒロック観察などの一連の実験を行った。

第3章では実験で扱った装置の解説し、実験方法を述べる。

3.1 成膜方法

3.1.1 スパッタリング法

本研究では試料作成方法としてDCマグネトロンスパッタ装置を用いた。

作成方法はマグネトロンスパッタ法と呼ばれ、乾式のスパッタ装置を用いる。スパッタとは、金属のかたまり（これをターゲットという）にイオンを打ち当てて、その衝撃で飛び散った金属原子を基板に付着させる技術である。

装置の簡単なしくみを図に示した。真空状態のチャンバーの中にターゲットを基板をセットし、雰囲気ガスを流して高電圧を印加する。アルゴン分子はイオン化しプラズマとなり高エネルギーを持ってターゲットに衝突するためにターゲットの原子がスパッタリングされる。スパッタ率はターゲット表面に衝突する粒子の数 n_1 と、ターゲット表面から飛び散っていく粒子の数 n_2 の比で $S = \frac{n_2}{n_1}$ と表されるが、衝突する粒子およびタ

ーゲットの種類と状態による。本実験では同一条件のもとで時間を変えて成膜し、スパッタ率を計算している。文献によれば（薄膜の作成）スパッタ率はAgが極めて高く、Cuはその6割、Alは3割となっておりTi、Vはスパッタ率が非常に低い。実験でもこのような結果が得られている。

スパッタされたターゲット粒子は真空中を飛行して基板へ到達する。原子が空間中で他の粒子に衝突せず直線的に飛行できる距離を自由行程という。自由行程はその空間に存在する粒子の速度などに依存するため、自由行程にも分布がある。そこでその領域の平均的な値を評価するものが平均自由行程 L で、真空蒸着法の場合では

$$L = \frac{\sqrt{2}}{2\pi \cdot d^2 \cdot n} \quad (3.1.1)$$

$$n = 9.66 \times 10^{16-17} \cdot \frac{P(Pa)}{T(K)} \quad (3.1.2)$$

で与えられる。⁵⁾

ここで、 r 、 r' は粒子のそれぞれの半径だが、Arのvan der Waals半径は1.82

Crの原子半径は 1.27 \AA , Agの原子半径は 1.5 \AA で、他の原子の半径もおおむねそのような値なので $r=r'=1.5 = 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ としてみる . そして $P = 5 \times 10^{-3} \text{ Torr} = 6.666 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, $T = 27 = 300 \text{ K}$ として見積もると、 $L = 6.2 \text{ cm}$ となり、ターゲットから基板までの距離よりも長くなっている . また飛行中にガス分子などと反応しないようにするためには、雰囲気ガスとして不活性ガスを用いるのが好ましく、アルゴン雰囲気中でスパッタするのはこのためである .

到達した原子は全て基板に付着するわけではなく、跳ね返される原子もあり、またすぐには付着せずしばらく基板表面を漂った後にサイトに捕獲される場合がある . 吸着のしくみは van der Waals 力などの静電的相互作用による物理吸着と、共有結合やイオン結合などによる化学吸着に分類できる .

すでに述べたようにスパッタレートはスパッタターゲットとなる金属の種類によって様々であるため、チップを用いた複合ターゲットによる合金薄膜成膜の場合に、ターゲットとチップの面積比がそのまま薄膜の組成比になるわけではない . しかし、試料を作成する上で面積はある程度の目安として利用した . そして成膜後に組成分析を行うことで合金薄膜の組成を調べた .

よって成膜時に調節するパラメータは成膜時間と乗せる添加元素チップの大きさのみである . 電力は 300 W , アルゴンを流入する前のバックプレッシャーは $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$, そしてアルゴンを流入させて $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ に安定させる .

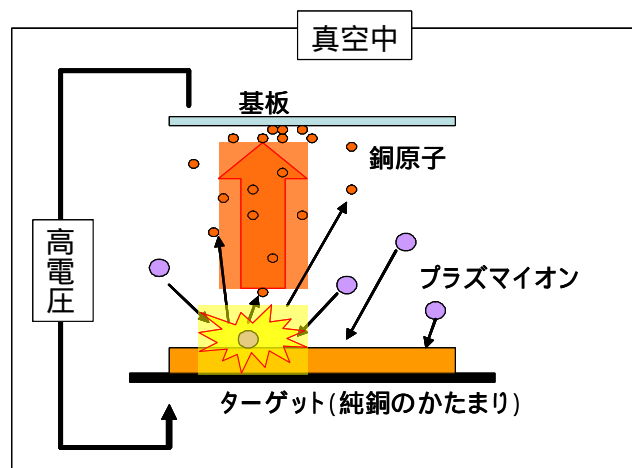


図 3.1 スパッタ装置の概略図

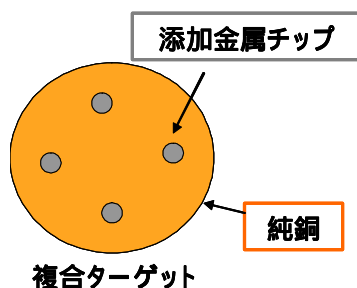


図 3.2 複合ターゲット

表 3.1 スパッタの基本的な条件

ターゲット：	複合ターゲット
到達真空度：	2×10^{-6}
投入電力：	300W
基板温度：	制御なし（室温）
膜厚：	300nm

3.1.2 マグネトロンスパッタリング

以上がスパッタ法の説明であるが、マグネトロンスパッタ法ではスパッタの効率化のために工夫がされている。陰極（ターゲット）を円盤状にしてその裏面に同軸円筒型の磁石を取り付けていることで、磁力線がN極からS極へ終端する途中で必ずターゲット表面に平行な磁界成分ができる。すると陰極表面から叩き出された2次電子は、ローレンツ力によって電界および磁界に垂直方向の力を受けるので、直進せずにサイクロトロン運動をしてガス分子とより頻繁に衝突するようになりイオン化を促進する。

このようなしくみで

スパッタリング電力効率が大きい。

ターゲット印加電圧が低く、磁界によりプラズマが陰極近傍空間に閉じこめられるために基板への高エネルギー荷電粒子の入射が抑制され、荷電粒子衝撃による損傷が少ない。

2次電子の基板への入射が抑えられ、基板温度の上昇が避けられるなどの効果がある。

3.1.3 高周波スパッタリング

実験で仕様するスパッタ装置は主に上述のスパッタ方式で、図に示したような直流二極スパッタリングと呼ばれている。しかしこの方法ではターゲットが絶縁体の場合には電極表面が帯電し、陽極とターゲットの電位差がなくなり、スパッタ放電が持続しない。しかし直流の代わりに高周波電圧を印加するとターゲット上にイオンと電子が交互に衝突し、ターゲット表面における正電位の帯電はおこらずグロー放電（高周波放電）が持続する。これを高周波スパッタリング（RFスパッタ）という。

酸化物ターゲットでスパッタを行う際に用いるのが主だが、銅やアルミニウムなどのターゲットの場合でも表面に酸化物層ができてしまっているような場合にはRFスパッタリングで洗浄することができる。

3.2 膜厚測定

膜厚の測定にはタリストップという探針走査型の測定器を用いる。
図のように探針を合金膜と基板の境目の段差をなぞり、探針にかかる負荷の変化で段の高さを測る。

試料は 22mm×22mm の正方形で膜厚は均一になっていると仮定しているが、膜厚測定の際には下図のように試料の2辺以上を測定し、平均をとる。



図 3.3 タリストップ
写真中央にあるのが探針

デジタル処理

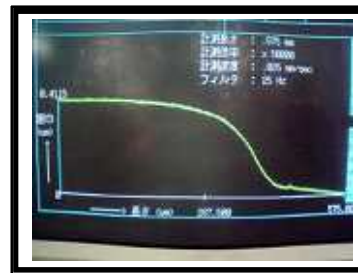


図 3.4 測定データの出力画面
グラフ線が試料と基板の段差を表している

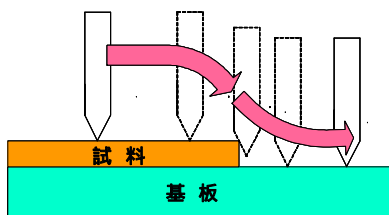
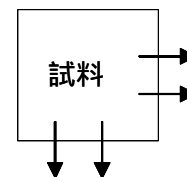


図 3.5 探針の動き

試料の内側から外側に向かって走査させるとこのように
試料と基板の段差をなぞることになる。



また、薄膜と基板の境界がはっきりとわかれて成膜されないようなときは、基板に耐熱テープを貼り、成膜した後にテープを破がしてその段差を測定するのも有効である。

3.3 組成分析

作成した試料はまずその膜厚と組成（不純物添加量）を測定する．組成分析には蛍光 X 線分析装置（X-Ray Fluorescence Spectrometer：XRF）を用いる．

熱陰極で発生した電子が加速されて金属に衝突することで超範囲にわたる X 線スペクトルと極めて幅の狭い特性 X 線が発生する．この特性 X 線を試料に照射して，回折した X 線を観察することで試料内部の組織を知ろうとするのが X 線回折法であるが，蛍光 X 線分析法ではこの X 線（1 次 X 線）を試料に照射することで生まれる 2 次 X 線を観察して分析を行う．

一次 X 線によって内殻電子が励起されると，その電子があった軌道は空きになるので，より高いレベルの軌道にあった電子がそこに落ちてきて収まる．このときの軌道レベルのエネルギー差 ΔE によって $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$ の波長を持つ 2 次 X 線が発生する．これを蛍光 X 線と呼ぶ．内殻のエネルギーはその元素に固有のものなので，観察される蛍光 X 線の波長もまた，その元素固有のものとなる．

以上のような蛍光 X 線分析法の特徴として以下の三点が挙げられる．

一般に測定試料は化学的処理を必要とせず，試料は測定により破壊されることがない．適用元素は Na から U までの全元素であり測定時間も一般に短い．また，同時に多元素を分析することができる．

分析可能な濃度範囲が広く，精度も高いとされている．

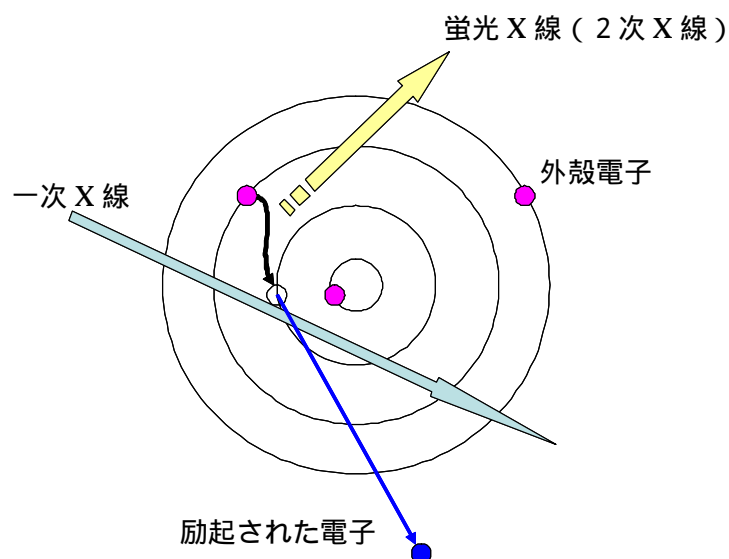


図 3.6 組成分析装置のしくみ

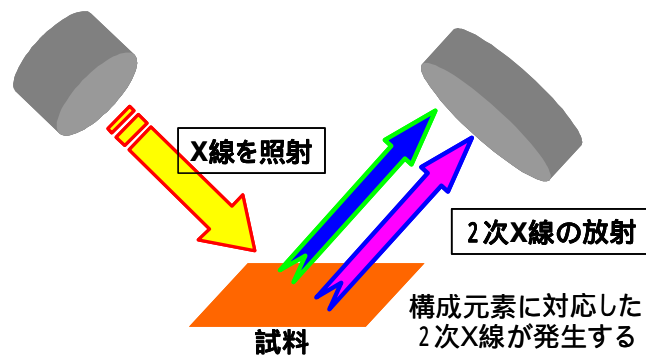


図 3.7 組成分析装置のしくみ

3.4 熱処理

液晶ディスプレイはその製造過程で様々な熱履歴を受ける。

高温環境にさらされることで配線材料である金属には熱欠陥というものが発生することを第1章で述べた。

実験における熱処理にはこのような熱履歴を研究室で再現するという目的がある。また、焼き鈍しという日本古来の手法があるように熱処理を施すことで金属組織に生じる変化が性能を向上させることも期待でき、作成した薄膜試料には熱処理を施しその前の後の状態を比較することが有用である。

熱処理は 5×10^{-5} Torr 以上の真空中で電熱線ヒーターにより加熱する。

熱処理温度は 150 ~ 400 の範囲を 50 ずつ変化させて等時焼鈍を行う。

3.5 電気抵抗

試料の電導性を測るために比抵抗を調べる。比抵抗とは、通常オームの法則から求められる抵抗値に、試料の大きさ、厚さに関わる補正係数を掛けて材料固有の値にしたものである。

本実験で用いた測定法は4探針法である。図に示したように、一直線に並んだ4本の探針を試料面に押し付け、外側2本の探針間に電流を流し、内側2本の探針間の電圧を測定する。計算式は以下の通りである。

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot W \cdot CF \quad [\text{cm}] \quad (3.5.1)$$

{	:	比抵抗値	V : 測定電圧
	I :	電流	W : 膜厚
	CF :	補正係数	

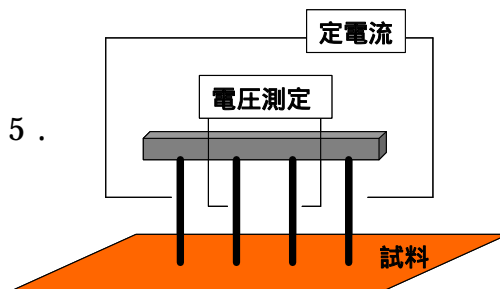


図 3.8 四探針法のイメージと計算式

四探針法は薄膜などの十分薄い試料の電圧を測定する際に広く用いられている。しかしこの方法は針圧によって値が変わることがあり、また電流を流すことによる局所的加熱や少数キャリア注入の恐れがあるので厳密な測定には適していない。本研究では比抵抗値の厳密な絶対値は必要とせず、試料ごとの値の比較が重要になるのでこの方法を用いて比抵抗測定を行う。

・接触抵抗

試料に探針を押し付けるときに、試料と探針の境界面で接触抵抗という作用が生じる。

接触抵抗は電流を流す向きによらないので、接触抵抗の影響していない本来の電圧を V とすると、測定電圧は $V + \alpha$ であり、電流の向きを反転させて測定して得られる値は $-V + \alpha$ である。

この2つの測定値の絶対値の平均をとれば

$$\frac{(V + \alpha) - (-V + \alpha)}{2} = V \quad (3.5.2) \quad \text{となり,}$$

接触抵抗がキャンセルされたことになる。

従って実際の測定では、電流の向きを変えて測定した2つの値の平均を1つのデータとして取り扱う。

3.6 ヒロック観察

偏光顕微鏡では光学的な観察で、主に試料のヒロックの観察を行う。

図3.9は撮影した写真をグレースケールに直したもので、ヒロックは白い点として表れる。このヒロックが出ないものが望ましいが、ヒロックが出た場合も多いか少ないかを比較する。

従来ヒロックの観察は写真を見たときの印象でしか多いか少ないかを議論しておらず、

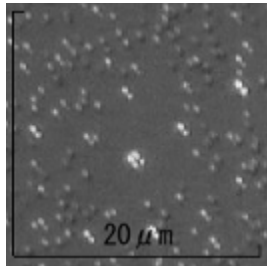


図3.9
ヒロック観察例

極めて主観てきなものであった。そこで今回は Scion Image という画像ソフトを利用して画像中に占めるヒロックの密度を計算してまとめる。

ScionImage は ScionCorporation が提供するフリーの画像ソフトであり、有機系の研究において定評がある。画像を二値化することで画像中の粒子を自動的に認識しその個数を数えることができる。また、画像のピクセル数と実際の長さの比を設定すれば任意の面積、線の長さなどを計算する機能も持つ。ソフトの自動的に粒子を数える機能を使えば手間がかからずにヒロックの数を数えられるが、写真の状態によってはそれが困難な場合もある。そのときには写真のうちの指定した範囲の面積をソフトで出し、その中のヒロックの数を数えることで密度を計算した。

第4章 これまでの計算および実験結果

TFT-LCD のデータ線，ゲート線として従来アルミニウムが利用されていたが，純アルミニウムではボイドなど熱欠陥を生成しやすいという理由から添加元素を加えていた．

特に La，Nd などの希土類元素 (RE ; Rare Earth elements) を添加した Al-RE 合金では比抵抗値 $6 \sim 7 \mu \text{ cm}$ という良い電気伝導性を持ち，かつ熱欠陥の発生しない特性を得るものであった．

この事実から不純物元素を添加することで熱欠陥の発生を抑制できるということは確かだが，どのような仕組みで添加した元素がこのような働きを見せるのかということについては，いまのところ完全に説明するものはない．しかし，新規材料として銅合金の配線材料を開発する上でも熱欠陥の抑制は重要な課題であり，そのために合金中の不純物の挙動を考察し，熱欠陥発生メカニズムを解明することを本研究のテーマにした．

不純物の挙動を考察するにあたって，合金中の元素どうしの相互作用を取り入れて，元素間に引力が働くか，斥力が働くかに焦点を絞った．相互作用については第2章で説明したが，これを求めるために今回用いた手法は実験で扱うような大きなスケール(数百ナノメートル)を再現できるようなものではない．しかしミクロなレベルの近似的計算結果であってもそれが観察しうる特性に何かしらのつながりを持ち，影響を与えていると考えるのは間違いではない．その繋がりを探るためにも行った計算，実験の結果を本章で述べる．

第四章ではまずアルミニウム合金について，アルミニウム中の不純物元素および母体元素の間の相互作用を DV-X 法を用いて計算した結果と，その特性を確かめるために行った測定実験の結果を示す．

4.1 AI 合金における計算結果

アルミニウム合金についての計算には DV-X を用いた。
 計算モデルは 2.5 章で述べたように、二原子分子モデルを用いた。
 このときの、計算結果を以下で説明する。

4.1.1 AI 合金モデルにおける BOP, NetCharge, HOMO, LUMO

この手法では二原子分子モデルにおいて計算した BOP, NetCharge, HOMO レベル, LUMO レベルを得た。

等核二原子分子モデルでの計算結果

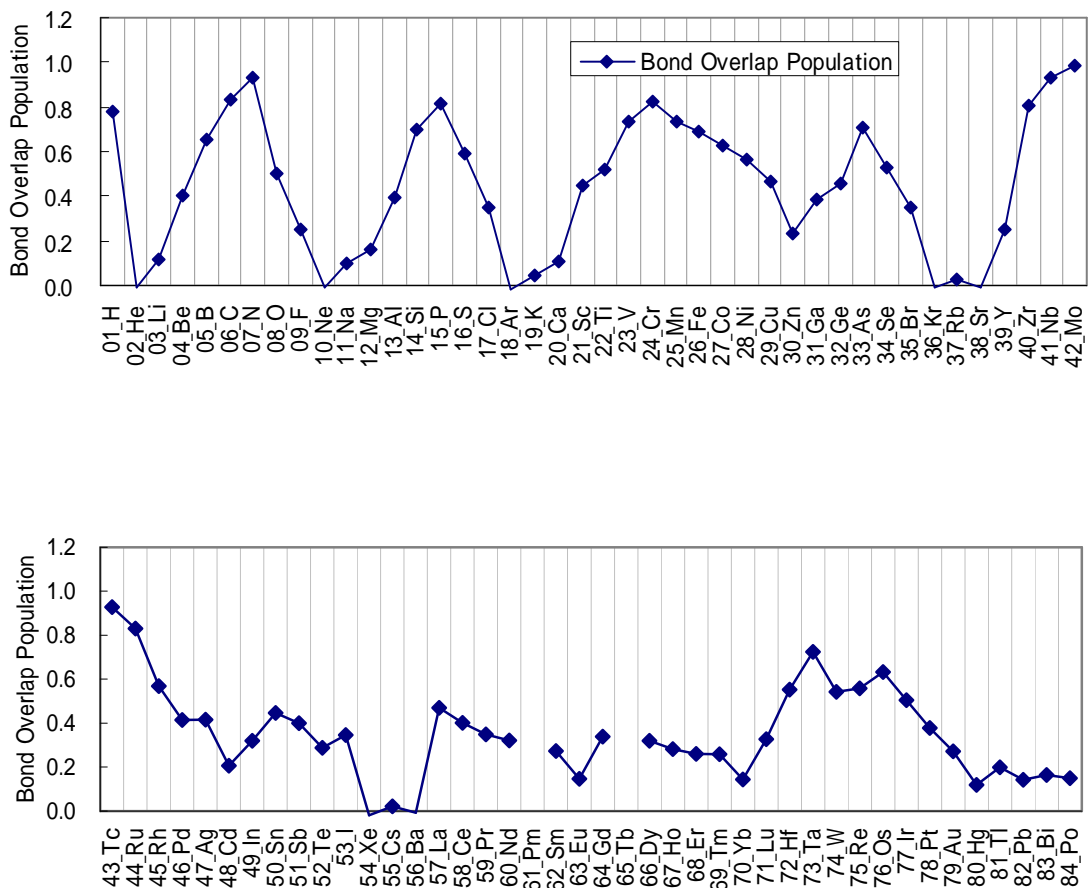


図 4.1 等核 2 原子分子モデルにおける BOP

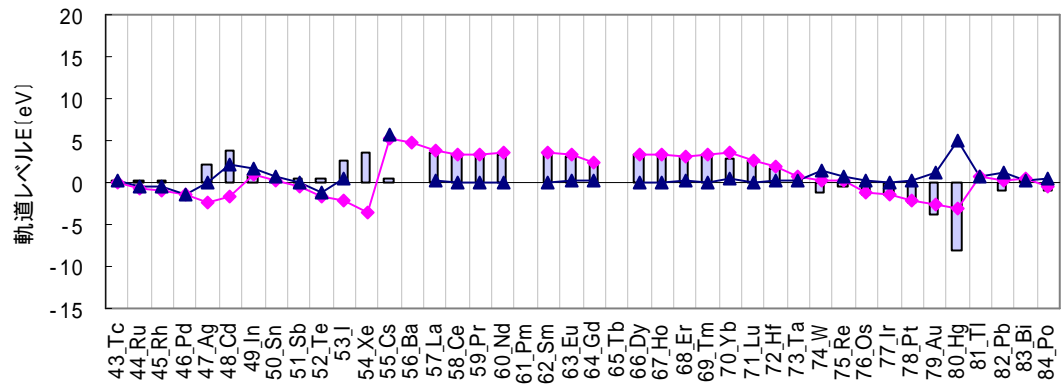
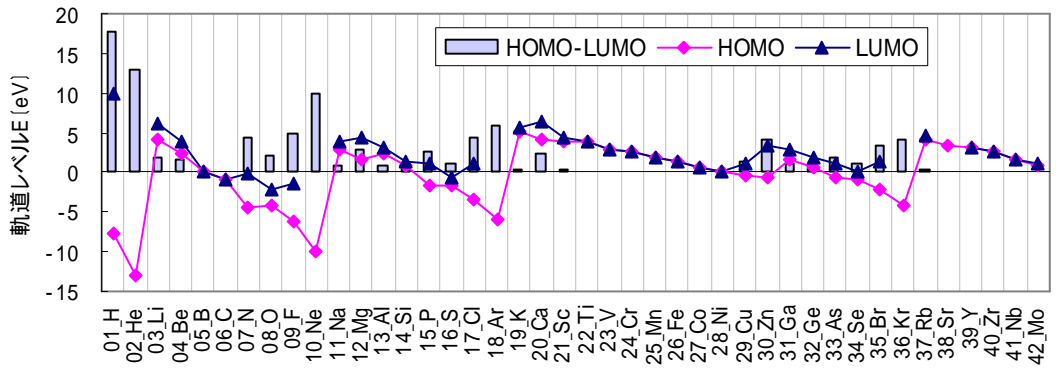


図 4.2 等核 2 原子分子モデルにおける HOMO レベル, LUMO レベル
及び HOMO-LUMO 間のレベルギャップ

異核二原子分子モデルでの計算結果

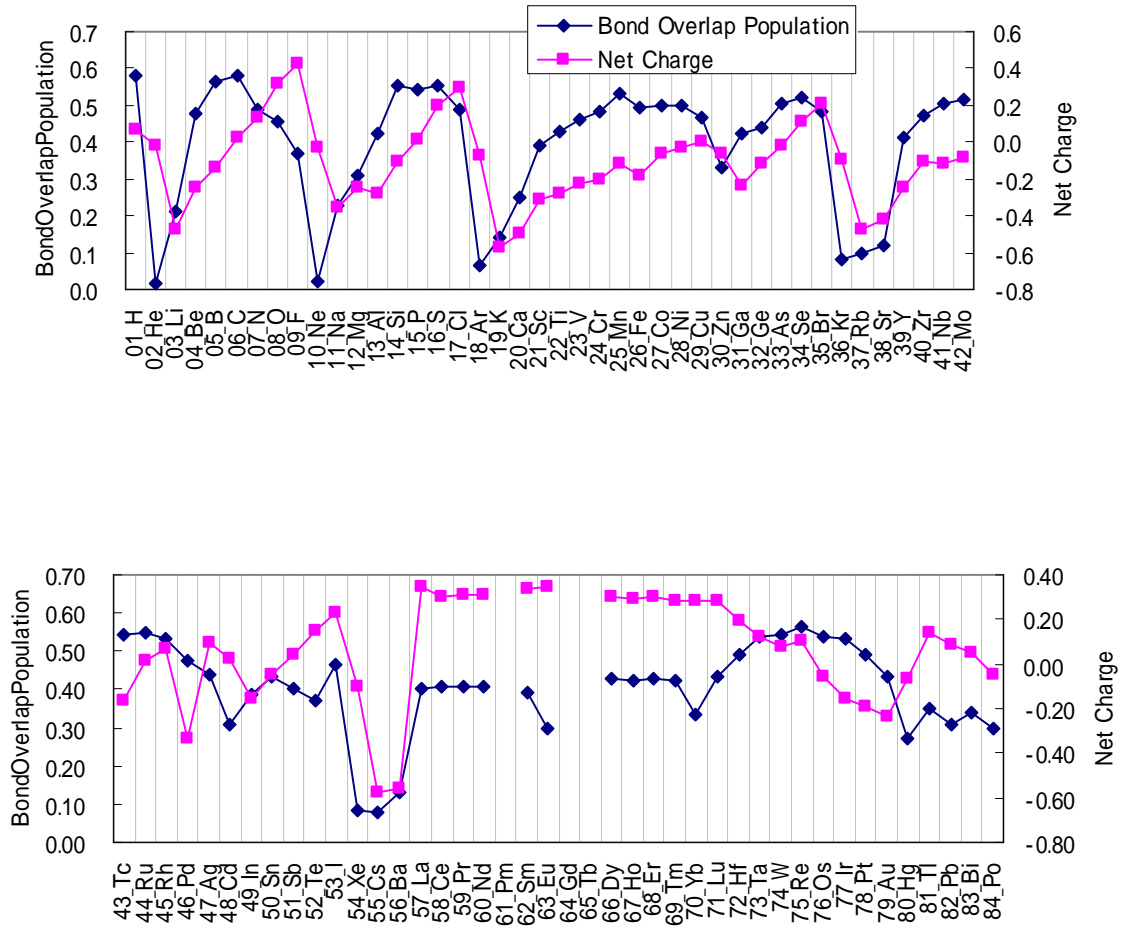


図 4.3 異核 2 原子分子モデルにおける BOP 及び NC

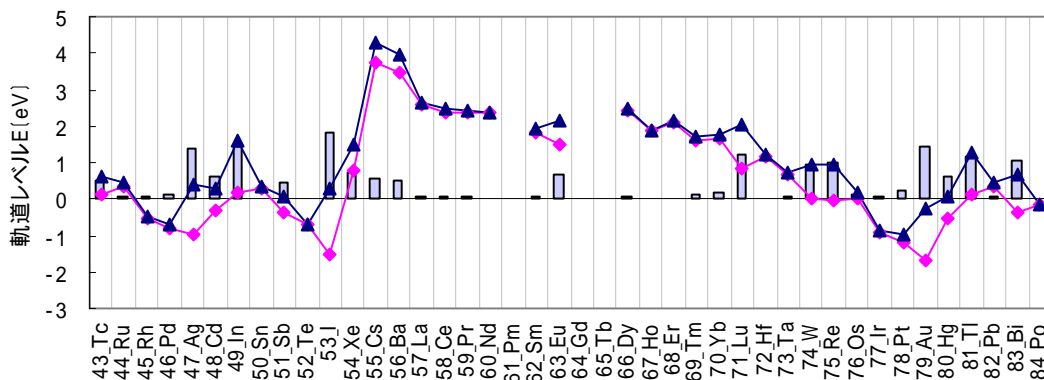
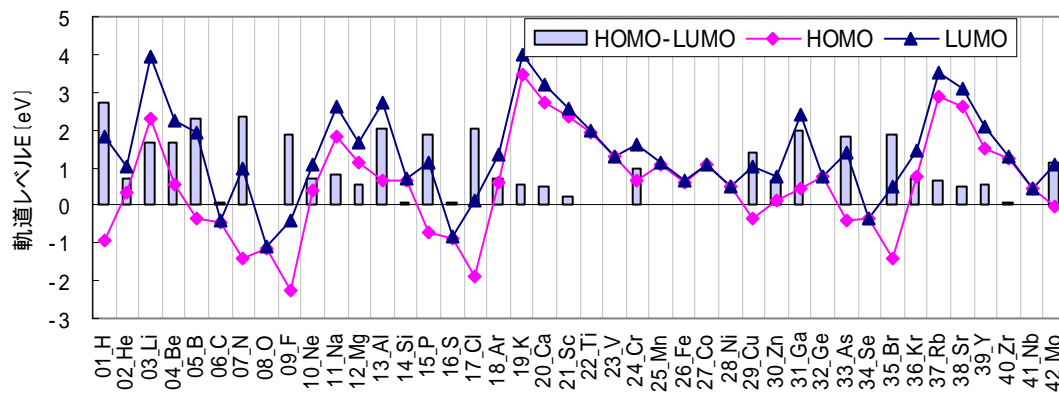


図 4.4 異核 2 原子分子モデルにおける HOMO , LUMO
及び HOMO-LUMO 間のレベルギャップ

4.1.2 計算出力数値と結合力文献値の相関関係

前節に示したような計算結果は、すでに述べたように原子どうしの結合力に何かしら影響しているものと考えられる。そこで、文献値として入手できた一部の元素についての結合力と、今回計算した全元素についての各数値の相関を調べた。相関図を以下に示す。

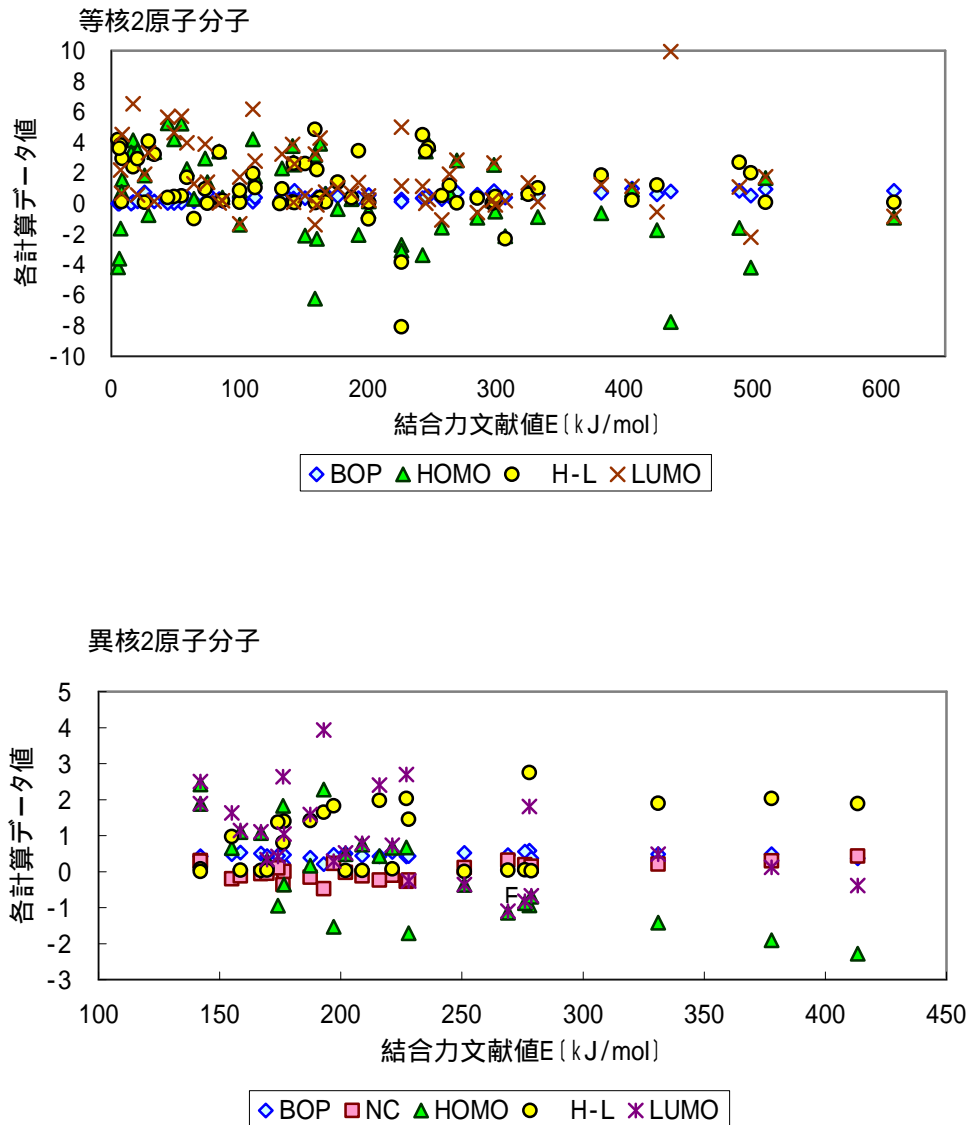


図 4.5 各計算結果と結合力文献値との相関関係

等核二原子分子においては、同じ原子二つしか考えていないので NetCharge がどれも等しく 0 になるのは当然であり、このグラフには載せていない。グラフからは HOMO レベル (HOMO), LUMO レベル (LUMO), および HOMO レベルと LUMO レベルのギャップ (H-L) がばらばらに散っていることがわかる。またこれに対し BOP がほぼ直線上に乗っていることがわかる。

異核二原子分子についても BOP はある程度相関を示したが、等核 2 原子分子の場合と違い、HOMO でも結合録との相関が強かった。

以下、図に結合力文献値 E (kJ/mol) と比較的創刊の強い HOMO, BOP, NetCharge の相関グラフを示す。Microsoft Excel の最小自乗法による近似直線、及び近似曲線を示してあるが相関係数を見てもわかるように等核二原子分子モデルでは BOP が、また異核二原子分子モデルにおいては HOMO レベルの値が一番強い相関を示した。

また NetCharge との相関は二原子分子モデルにおいてはその値の絶対値が結合力に関係するはずであるが、2 次の近似曲線の頂点が若干マイナス側に傾いていたので正負の符号のままグラフにまとめた。

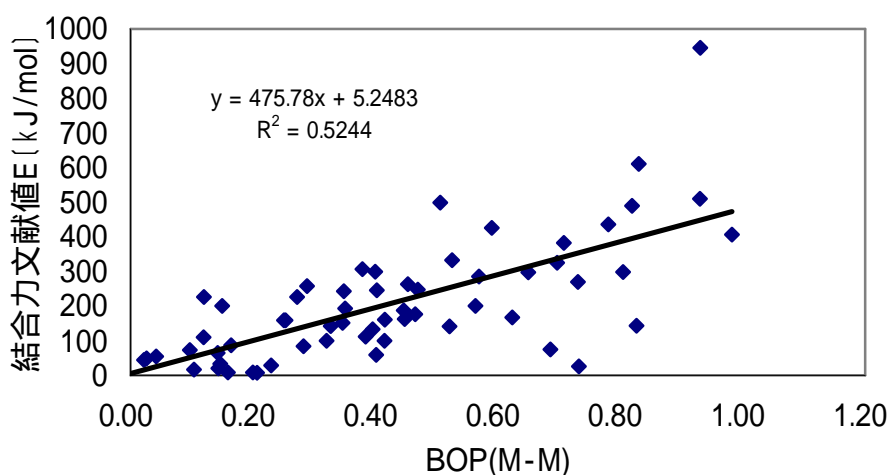


図 4.6 等核 2 原子分子モデルにおける BOP と結合力の相関

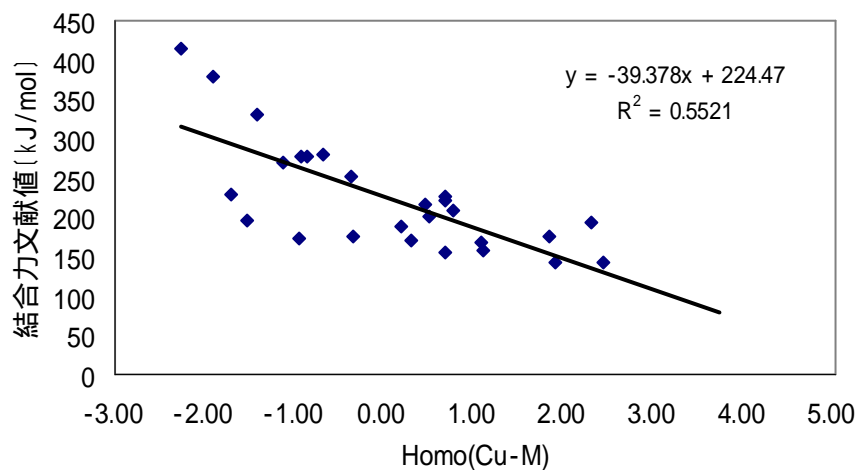


図 4.7 異核 2 原子分子モデルにおける HOMO レベルと結合力の相関

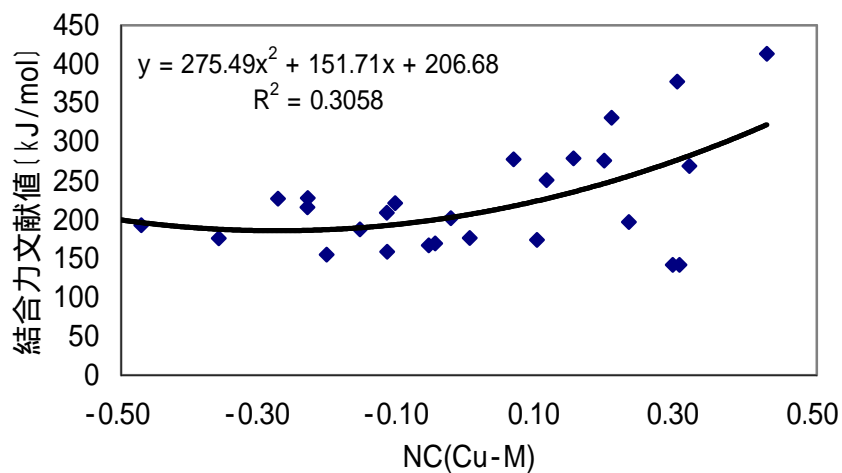


図 4.8 異核 2 原子分子モデルにおける NC と結合力の相関

HOMO レベルと LUMO レベルのギャップを結合力に関連づけて考えるのはフロンティア軌道論を参考にしたものであり, HOMO レベルが低くなるほど求核反応性が高くなるとされる. これは異核 2 原子分子で HOMO と結合力が負の相関を示していることと一致する. しかし等核 2 原子分子ではそのような関係は見られず, 必ずしも HOMO, LUMO のレベルが結合力と直接的に関係しているとは言えない.

等核二原子分子で強い相関を示していた BOP は，異核二原子分子では相関関係は認められなかった．BOP は共有結合性の軌道を開める電子密度とされるので等核および異核の両方の場合に結合力をもつと予想していたが，それに反した結果である．結合のもう一つの要素として考えている NetCharge が等核の場合では 0 となるので BOP が相対的に強く結合に関与していると考えられる．そして，異核二原子分子の場合には二つの原子の異なる電荷のため NetCharge が結合に関与しているのではないかと考えられる．NetCharge はその値が正負の符号にわかれるが，電気的な結合の強さを示す指標となるのでその絶対値を評価する．図 4.9 には結合力文献値に対する BOP，NetCharge，HOMO それぞれの値の相関に加えて，BOP と NetCharge を足し合わせた値 (BOP+NC) との相関を示した．

相関の強さの指標としてエクセルグラフで表示できる近似直線の R² 乗値を見ると，NetCharge の 0.0824，BOP の 0.0137 に比べ，BOP+NC は 0.2323 と高くなっている．このことから，相対的に BOP の結合力への関与が小さくなったと考えられる．

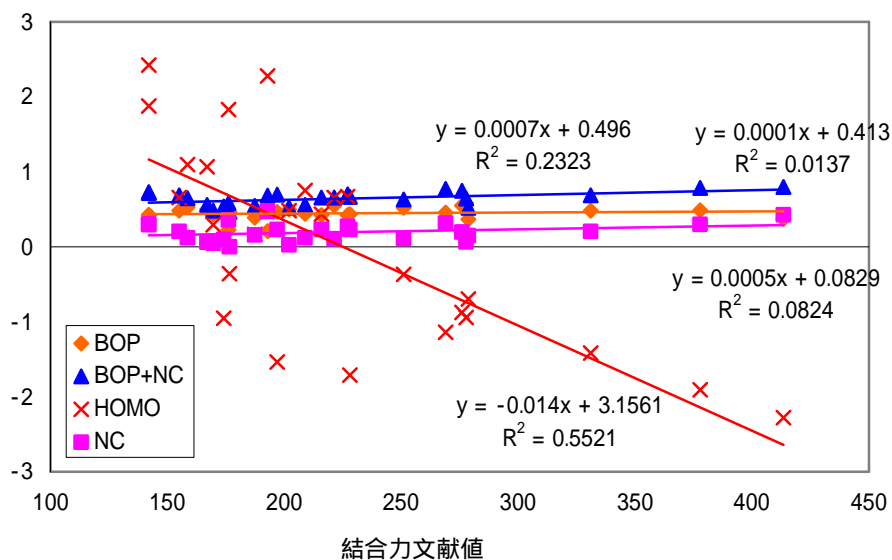


図 4.9 各計算値と文献値の相関関係

以上の結果から DV-X 法においては結合力文献値と BOP，HOMO との相関関係から全元素にわたり二原子間結合力を求めることができる．その結果を図に示す．

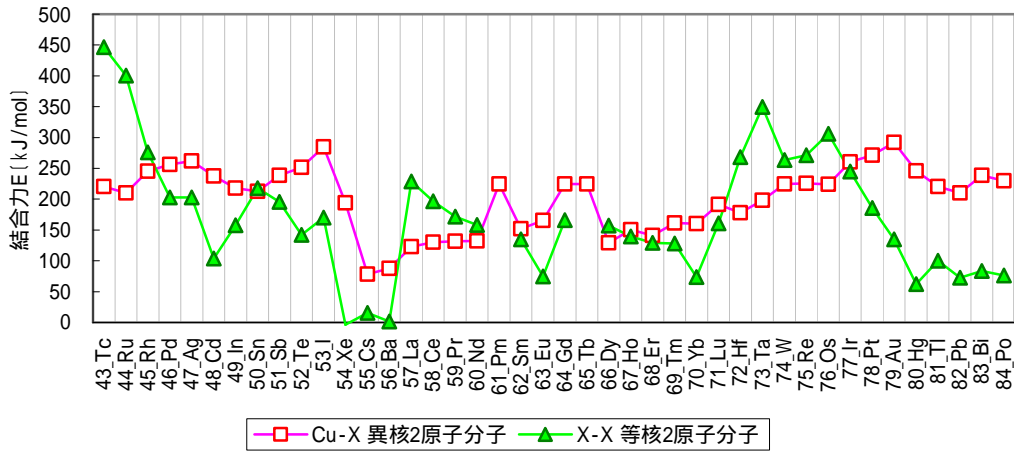
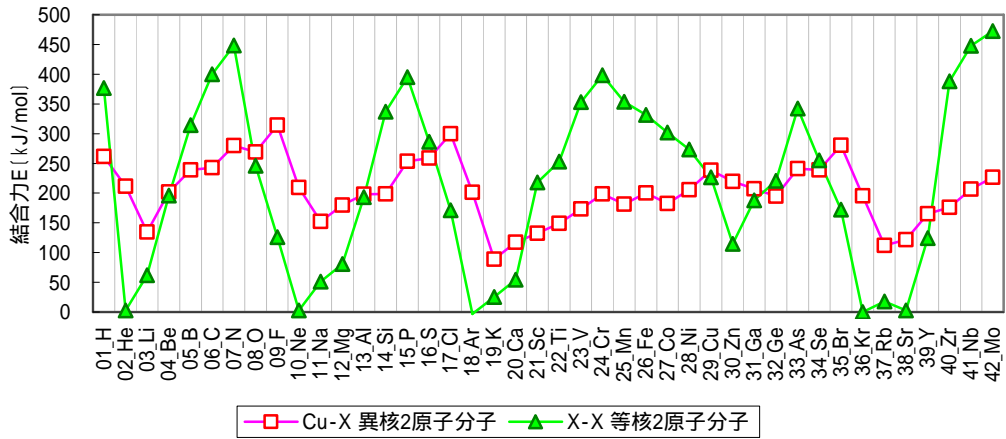


図 4.10 相関関係から計算した 2 原子間結合力

4.1.3 相互作用係数の算出

算出した結合力から相互作用率 を計算した結果を図に示す。

$$\alpha_{Cu-X} = \frac{\varepsilon_{Cu-Cu} + \varepsilon_{X-X}}{2} - \varepsilon_{Cu-X} \quad \text{であり,} \quad > 0 \text{ ならば偏析が期待できる.}$$

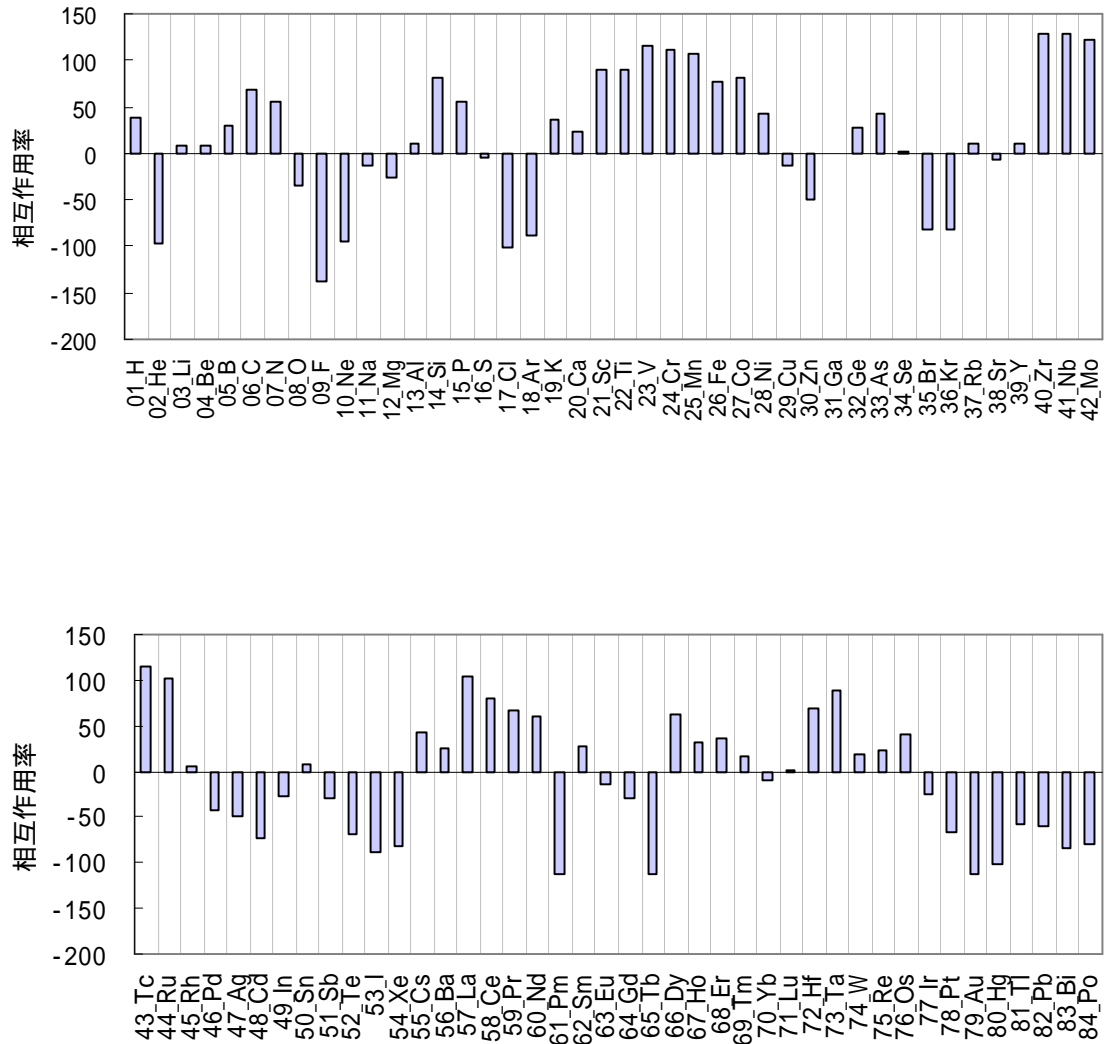


図 4.11 DV-X 法を用いた相互作用率

4.2 Al 合金における実験結果

4.2.1 これまでの Al 合金の研究報告

Al 合金薄膜は従来 TFT-LCD 配線材料として用いられてきたため、その研究報告も多い。Al はヒロックが発生しやすいが、La、Nd、Pr などの希土類元素を微量添加するとヒロックが発生しなくなるという成果が得られている。

以下には Al-{Pr, La, Nd} についての表面変化、電気抵抗変化、および EDX による不純物のマッピング結果を参照する。

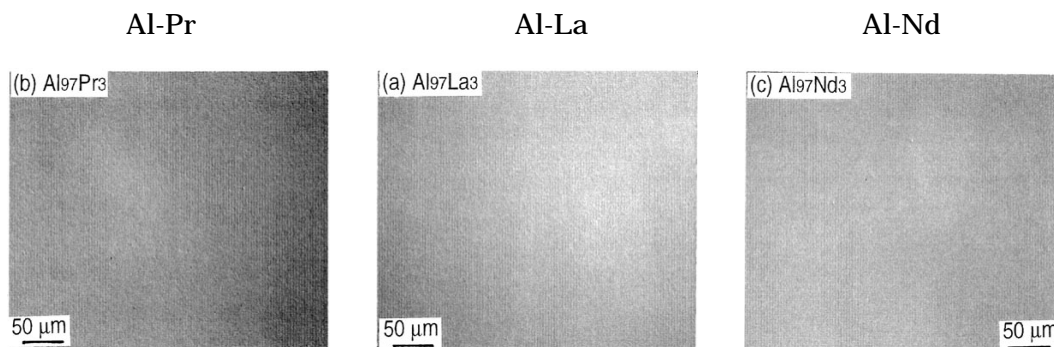


図 4.12 Al-{Pr, La, Nd} 350 度熱処理後の表面観

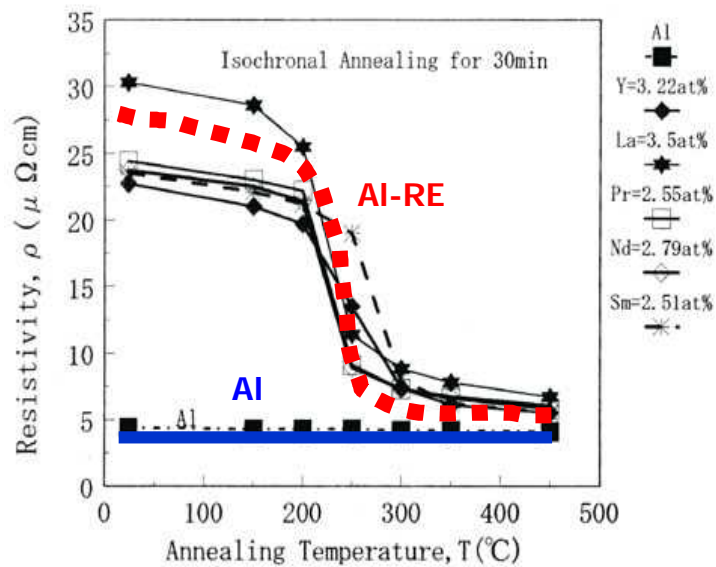


図 4.13 熱処理による比抵抗値変化

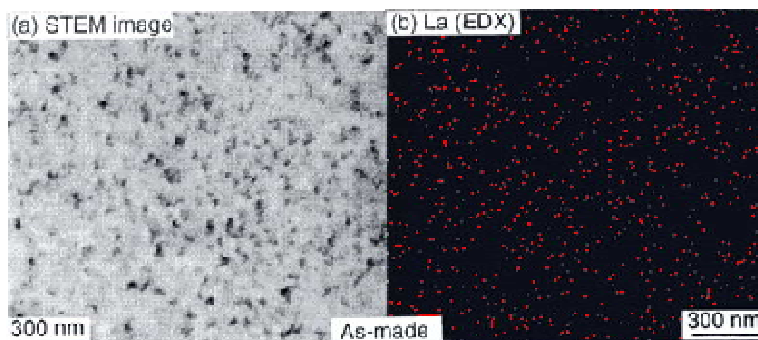


図 4.14 Al-La 成膜時の La マッピング

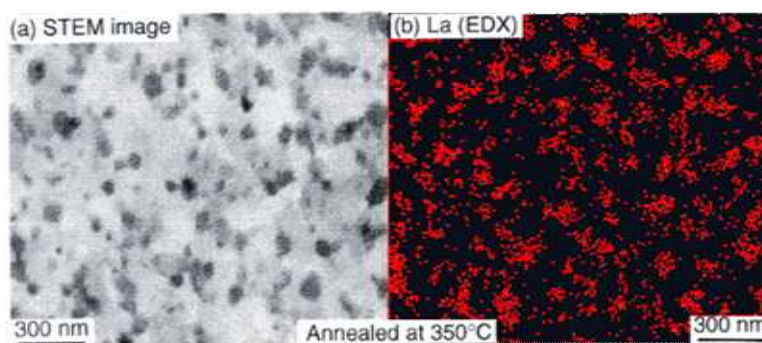


図 4.15 Al-La 350 熱処理後の La マッ

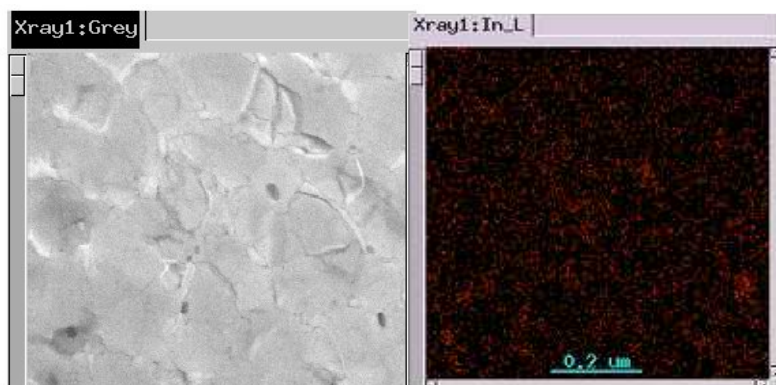


図 4.16 Al-In 350 熱処理後の In マッピング

ここに示した La, Nd, Pr はいずれも前章で求めた相互作用率 の符号がプラスであり、ヒロックの発生が抑制されるという予想と一致する。

さらに電気抵抗変化には、250℃熱処理後で70～80%程度の急激な比抵抗値の低下が見られることが特徴として見られる。

この結果からは、添加された不純物元素が熱処理によって偏析したことがヒロックの抑制に繋がったと考えられる。また、Al合金ではヒロックの抑制機構と上記のような特徴的な比抵抗値の低下が結びつけられる。

では、ヒロックが発生するものについては、そのような特徴的な比抵抗値変化や不純物の偏析はみられないのだろうか。

以下では、ヒロックの発生するAl-{Ag, In, Sn}についての実験結果を示す。

4.2.2 Al-{Ag, In, Sn} 実験結果

以下にAl-{Ag, In, Sn}の表面観察、比抵抗値測定の結果を示す。

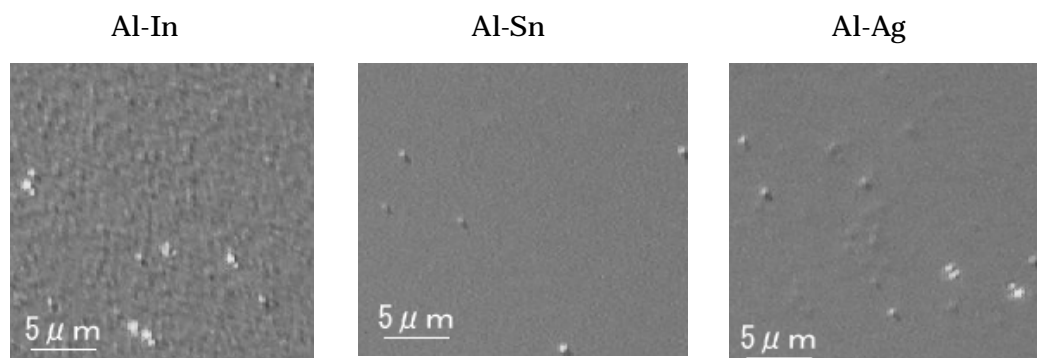


図4.17 350℃熱処理後の表面観察結果

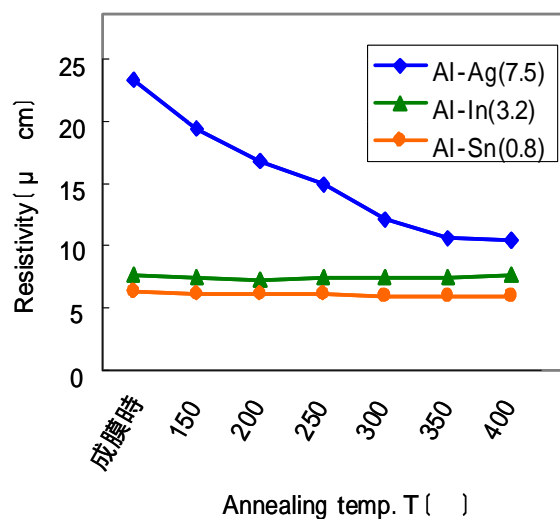


図4.18 各熱処理温度での比抵抗値変化

4.3 Cu合金における計算結果

4.2章ではAl合金系についての計算結果から予想したヒロックの発生傾向が、いくつかの元素についての実験結果と整合したことを報告した。しかしAl合金薄膜のTEMによるマッピングなどからヒロックの発生に不純物の偏析が強く関係していることは確かだと言える。一方、計算からの予測と必ずしも一致しないことから不純物の偏析傾向と計算から得られた数値的な情報の間にはどのような関係があるのかまだよくわかっていないことが示される。

このことを踏まえて、ここではCu合金においてもAl合金系で見られたような予測と実験結果との一致が得られるかを検討する。

4.3.1 DV-X α 法での計算結果

以下には
$$= \frac{E_{Cu-Cu} + E_{M-M}}{2} - E_{Cu-M}$$
 で求めた相互作用係数を原子番号順にグラフに示す。値が正のときに、不純物原子間に引力的相互作用が働く。

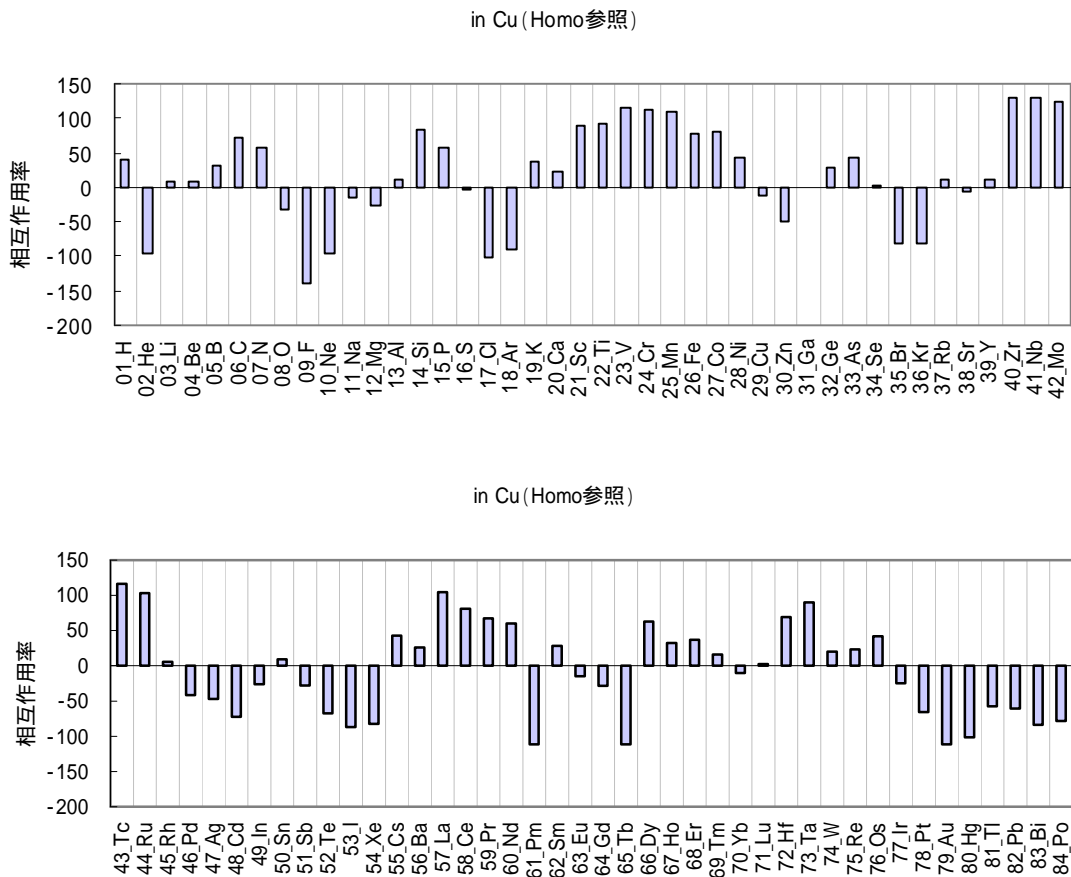


図 4.18 DV-X 法による Cu-X 相互作用率

4.3.2 KKR-Green 関数法での計算結果

相互作用エネルギーはCuの完全結晶中の二つの不純物原子の相互作用を評価するものである。 $E_X^{\text{int}} = (E_{\text{Cu-Cu}} + E_{X-X}) - 2 \cdot E_{\text{Cu-X}}$ で求めた相互作用エネルギー $E_{X \text{ in Cu}}^{\text{int}}$ を原子番号順に図に示す。

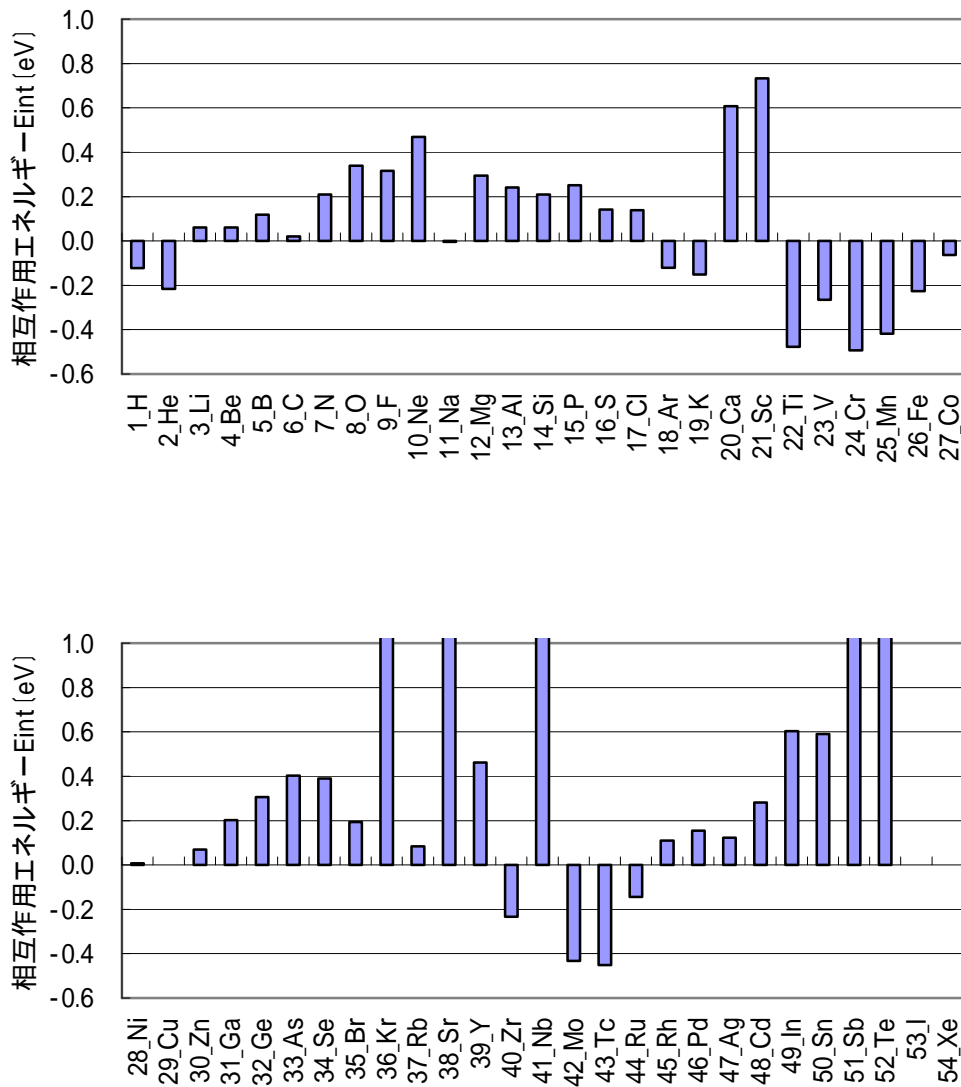


図 4.18 KKR-GREEN 関数法による Cu-X 相互作用エネルギー

図(4.18)のグラフでは、値が負のときに不純物原子どうしに引力的な相互作用が働く。

このグラフを見ると、周期的な変化は見られるが Kr, Sr などは値が異常に大きくなっており、これらは計算がうまくされていない結果と思われる。しかし主要な金属元素については計算ができていたのでこのデータをもとに検討した。まず、最も注目している Zn については、DV-X 法、KKR-GREEN 関数法ともに、不純物間の相互作用は、反引力的なものとなっている。

Zn は微量の添加であってもヒロックの発生を抑制する効果があり、我々の過程からは Zn-Zn 間に強い引力的相互作用が働く結果、粒界に偏析してヒロックを抑制するという考えであったが、これとは矛盾する。

Ag, Mg, Y など同様にヒロックの抑制効果のあるものだが、いずれも、X-X 間には斥力が働くという結果が得られた。

KKR-GREEN 関数法では、空孔を取り入れた計算も試みた。¹⁵⁾

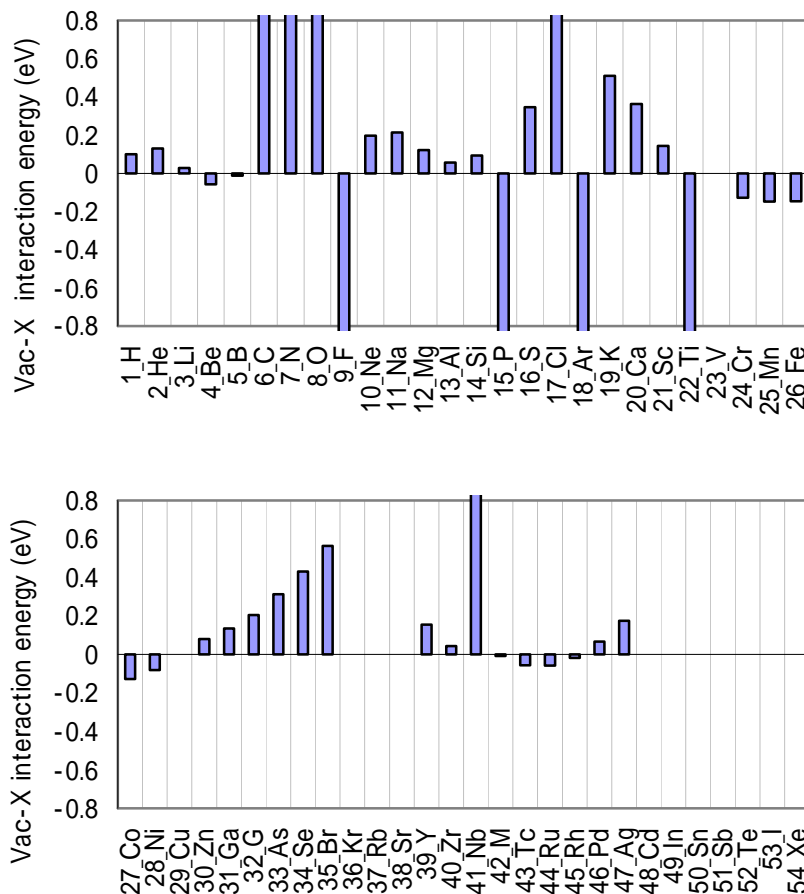


図 4.19 Vac-X 間相互作用エネルギー
値が正のとき Vac-X 間に引力的相互作用を持つ

さらに，各元素についての Vac-X 間相互作用エネルギーと X-X 間相互作用エネルギーを二元グラフにマッピングすると以下ようになる．

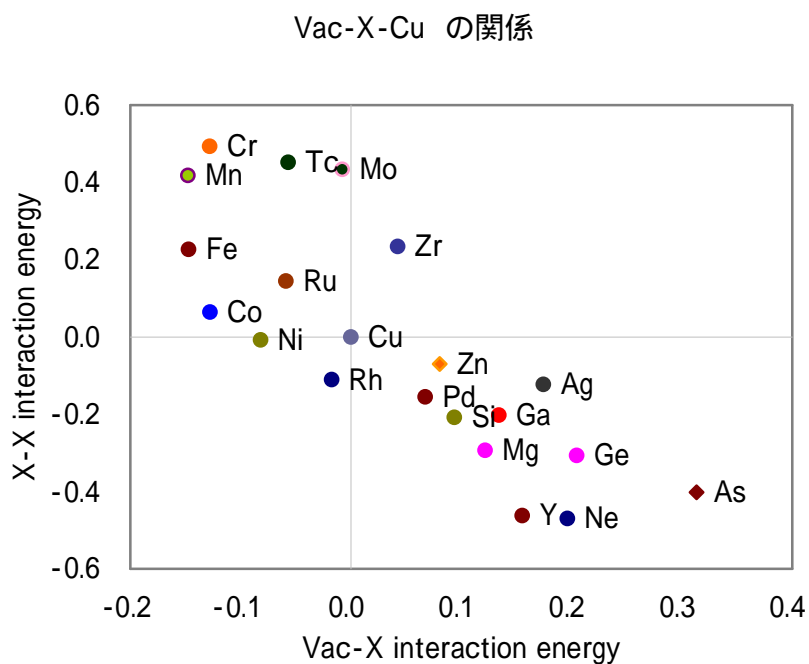


図 4.20 Vac-X 間相互作用エネルギーに対する X-X 間相互作用エネルギーのマッピング
値が正のとき引力相互作用を持つ

このグラフでは値が正になると引力作用となる．

ここからは，ヒロック抑制効果のある Ag, Mg, Y, Zn はすべて第 4 象限にある．すなわち，X-X 間には斥力が働き，かつ Vac-X 間には引力が働くということである．

4.4 Cu合金における実験結果

実際にヒロックが発生するかどうかを調べるために2元系銅合金薄膜を作成し,実験を行った.本章ではその結果を紹介する.

4.4.1 作成試料

作成した実験試料の膜厚,組成を以下に示す.

スパッタ装置については3.1章で既に説明した通りである.

ここでの試料はCuターゲットに金属チップを乗せた複合ターゲットを用いてスパッタした.また,スパッタ時間を10分に統一して3000nm以下の膜厚にそろえた.

表4.1 作成試料一覧

	試料名	膜厚〔nm〕	添加量〔at%〕	試料名	膜厚〔nm〕	添加量〔at%〕
遷移元素	Cu-Mg	2600	0.89	Cu-Mn	3000	8.90
	Cu-Al	2300	0.90	Cu-Ni	2200	2.50
	Cu-Si	2700	1.00	Cu-Zn	2400	1.90
	Cu-Ti	2700	0.30	CuZr	2800	4.07
	Cu-V	2700	0.50	Cu-Ag	2800	27.17
希土類元素	Cu-Sc	3000	11.98	Cu-Gd	2400	0.97
	Cu-Y	2900	2.12	Cu-Tb	2800	9.46
	Cu-La	2600	0.79	Cu-Dy	2700	1.10
	Cu-Ce	2500	6.05	Cu-Ho	2600	11.43
	Cu-Pr	2700	3.00	Cu-Er	2900	33.44
	Cu-Nd	2800	68.41	Cu-Tm	2800	7.80
	Cu-Sm	2500	1.40	Cu-Yb	2200	1.13

4.4.2 ヒロック観察

各試料についてそれぞれ成膜時の表面の状態と 350 で 30 分間の熱処理を施した後の表面の状態とを観察し比較した。

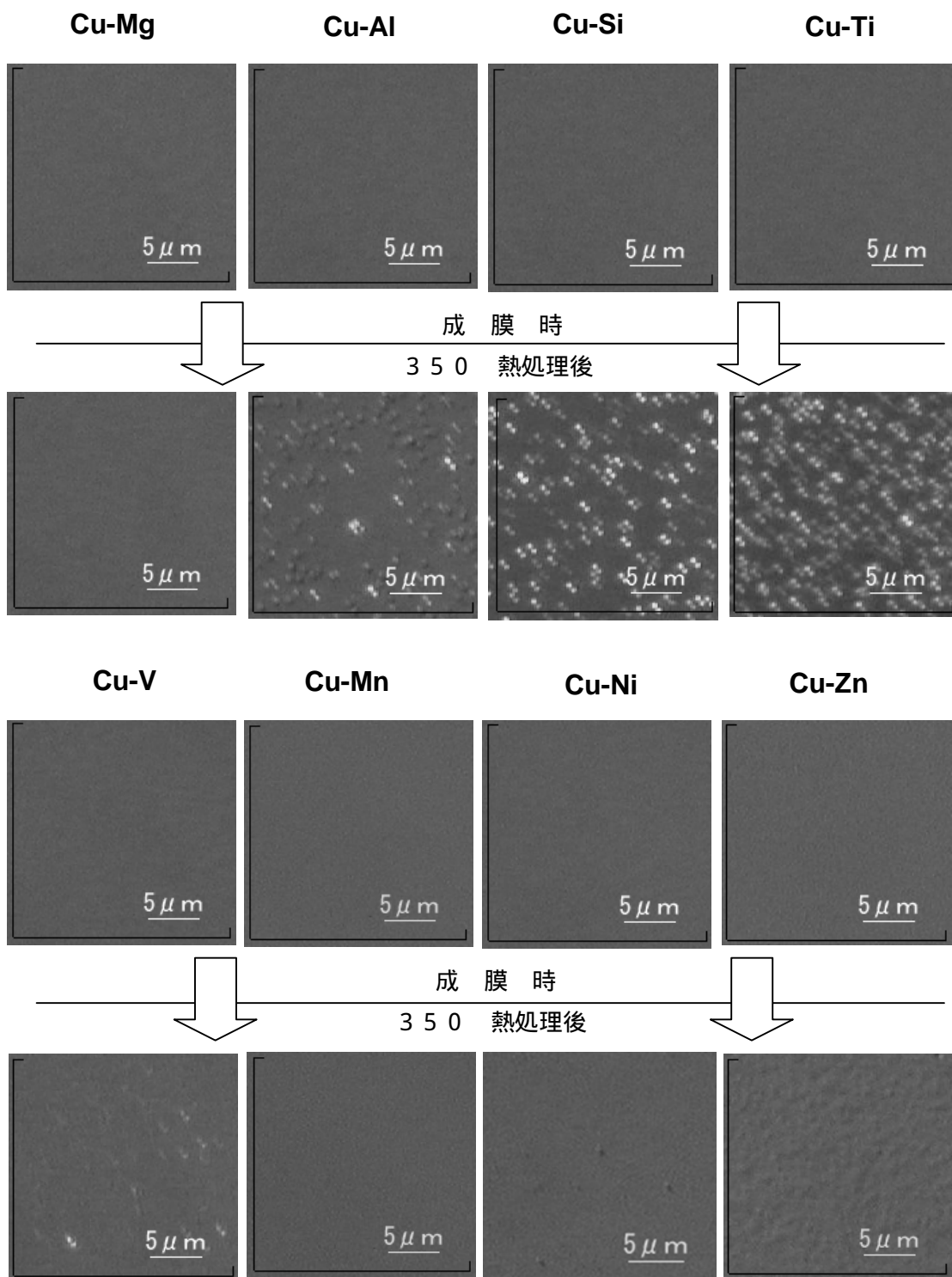


図 4.21 表面観察

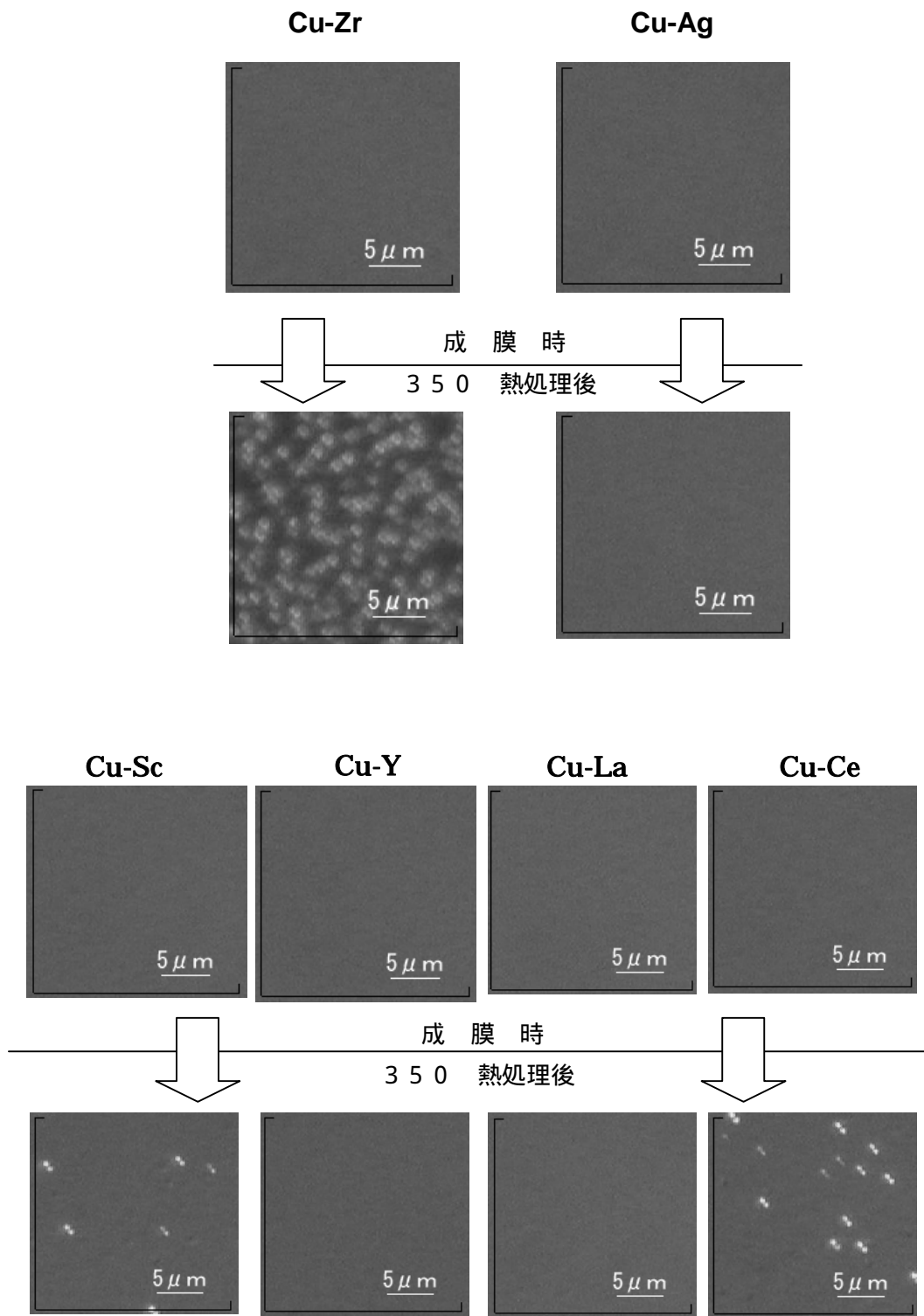


圖 4.22 表面觀察

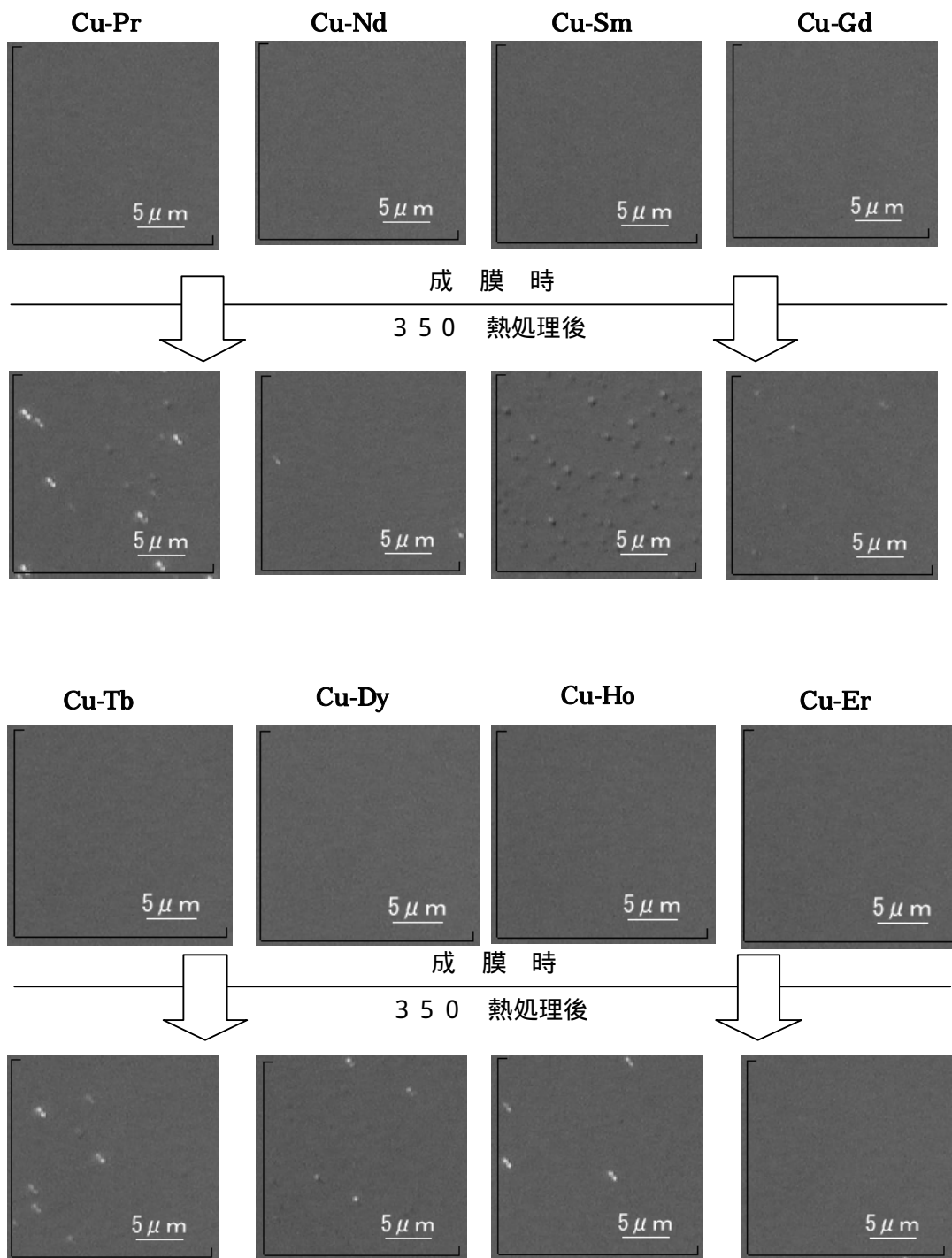


圖 4.23 表面觀察

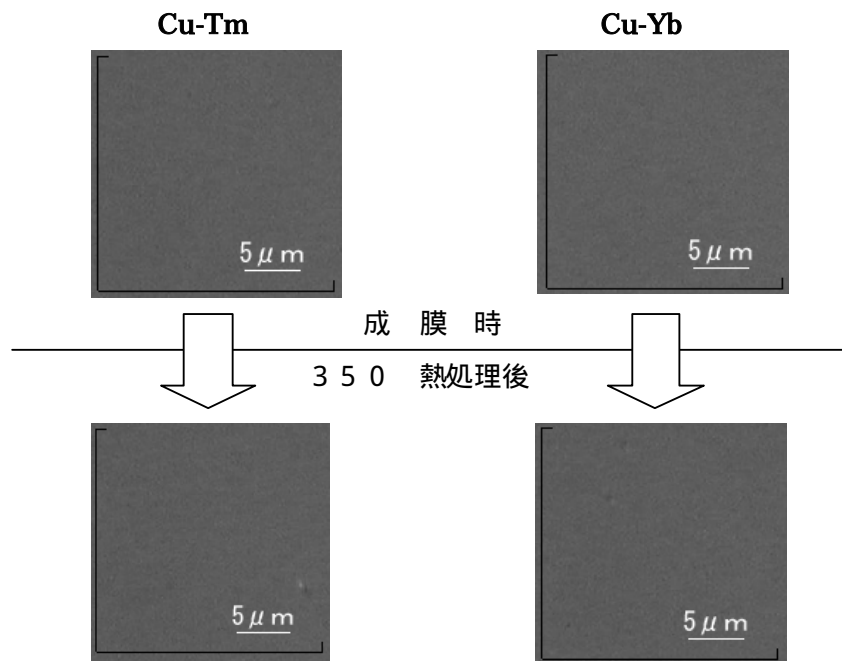


図 4.24 表面観察

ここで用いた試料では、図のようにヒロックが発生しているか否かは肉眼ではっきり判別することができた。

これらの結果をまとめると下の表のようになる。

表 4.2 実験結果一覧

	試料名	ヒロック	試料名	ヒロック
遷移元素	Cu-Mg	なし	Cu-Mn	なし
	Cu-Al	発生	Cu-Ni	発生 (少量)
	Cu-Si	発生	Cu-Zn	なし
	Cu-Ti	発生	CuZr	発生
	Cu-V	発生	Cu-Ag	なし
希土類元素	Cu-Sc	発生	Cu-Gd	発生
	Cu-Y	なし	Cu-Tb	発生
	Cu-La	なし	Cu-Dy	発生
	Cu-Ce	発生	Cu-Ho	発生
	Cu-Pr	発生	Cu-Er	なし
	Cu-Nd	なし	Cu-Tm	なし
	Cu-Sm	発生	Cu-Yb	なし

4.4.3 電気抵抗測定

上記の試料について四端針法で電気抵抗測定を行った。

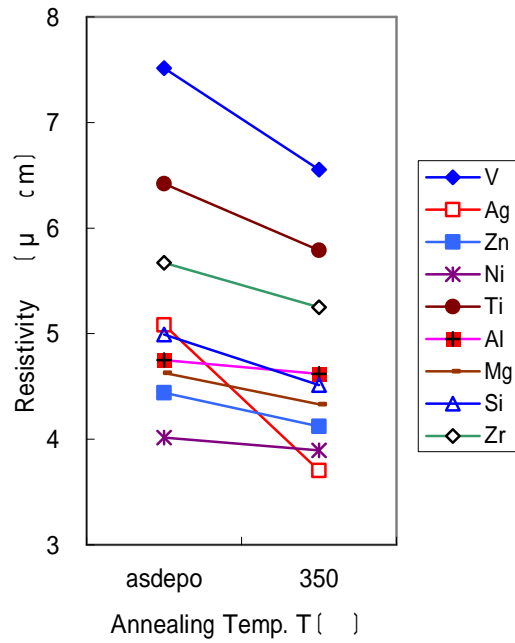


図 4.25 比抵抗値測定

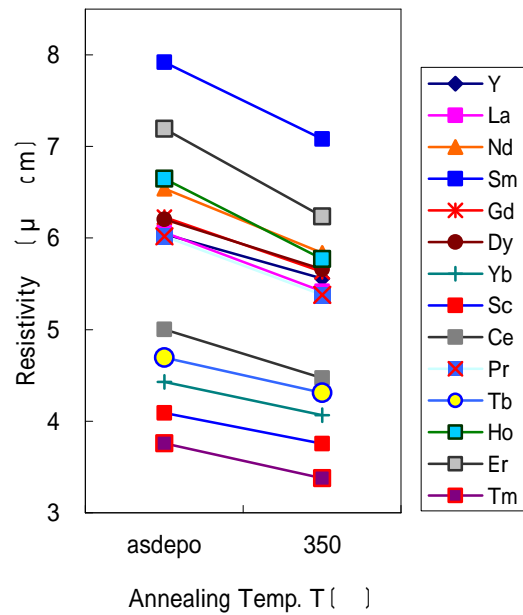


図 4.26 比抵抗値測定

最も比抵抗値の減少に幅のあった Ag でも 3 割程度の減少で ,Al-RE で 7 ~ 8 割もの比抵抗値低下があったことと比べると同じ特徴があるとは言えない .
 また , 純 Cu , Zn , Mn , Ti については詳細な比抵抗値変化の測定を行い , 下の図のような結果を得た . いずれも急激な比抵抗値変化はない .

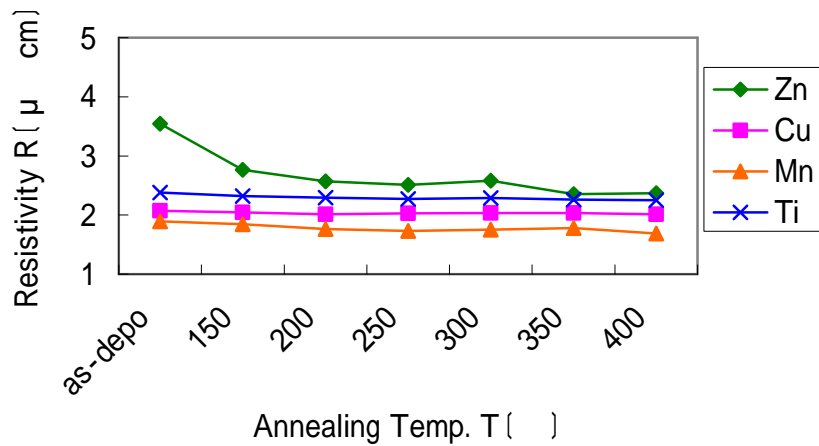


図 4 . 27 2 元系試料の熱処理による比抵抗値変化

また , 同研究室にて行われた実験結果を以下に載せる .
 Zn , Mn , Ti 以外の元素を添加した場合も , やはり急激な比抵抗値変化は見られないことがわかる .

比抵抗値変化

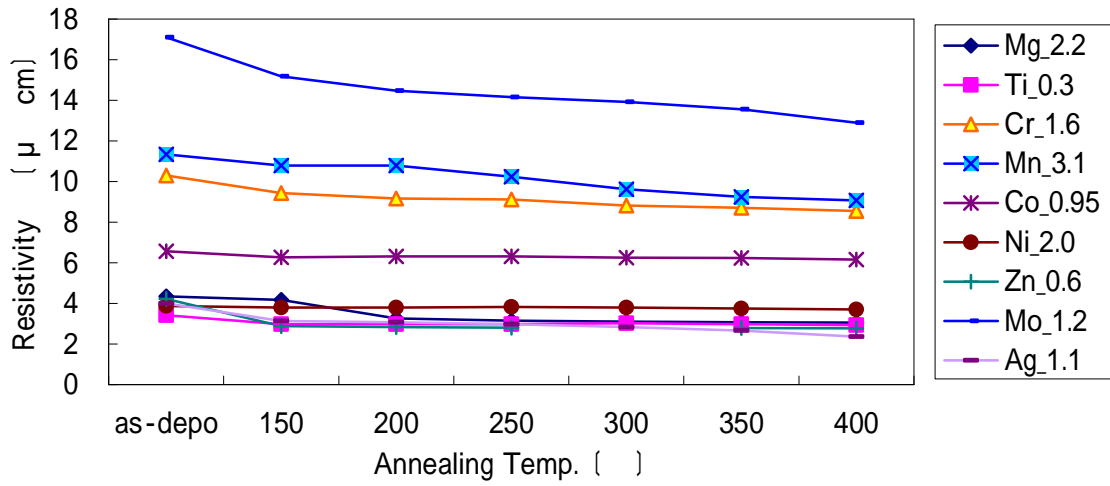


図 4.28 2 元系試料の熱処理による比抵抗値変化 (参照)

Al-La, Al-Nd などが 7 割以上の低下率を示している一方, Cu-La, Cu-Nd の比抵抗値の低下率は 1 割程度ある。これは, Al と Cu の構造の違いによるものと考えられる。従ってヒロックの発生, 抑制についても異なったメカニズムをもつのではないかと考えられる。

第5章 総括

第四章までではこれまで行ってきた実験,計算の結果を述べたが本章ではそれらをふりかえり考察を述べる.

第一章では液晶ディスプレイが現代の表示装置として広い市場を獲得していることを説明した.プラズマディスプレイ,有機 EL ディスプレイなどの対抗技術が多く出現しているが現在でも液晶ディスプレイの改良は活発に続けられており,さらなる小型化,高精細化が進んでいる.

Cu 合金配線においては,Al 合金配線同様の熱欠陥(ヒロック,ポイド)が発生し,信号遅延及び断線などの配線不良の原因となる.

Al 合金配線においてはこの対策として適切な不純物を微量添加することでヒロックを抑制するという手法がとられる.Cu 合金においても同様にヒロック抑制効果を示す不純物があるか,最適な組成は何かという疑問が研究の動機である.当研究室では Zn を微量添加した Cu-Zn 合金薄膜が極めて良い電導性と熱安定性を持つことがわかった.ヒロックを抑制する添加物は他にも Mg, Mn, Ag, Y, La などあるが,これらがどのような仕組みでヒロックを抑制するのかはわかっていなかった.

第四章ではこれらの実験結果を示した.まず Al 合金系では Y, La などの希土類元素を微量添加した試料でヒロック抑制効果が見られた.同時に,350 熱処理後に 70~80%程度の急激な比抵抗値の低下が見られた.さらに Cu-La, Cu-In では EDX 観察によって添加物の粒界偏析が確認されており,急激な比抵抗値変化もこれに伴う現象だと考えられる.

DV-X 法で求めた 2 原子間結合力から相互作用率 を算出した結果からは,上記のヒロック抑制効果のある元素と,相互作用率 によって偏析が期待される元素に一致が見られた.さらにヒロック抑制効果の期待できない元素についての実験結果とも,良い一致が見られた.Al 合金系については計算による相互作用係数から予測ができる.すなわち添加元素の原子間の引力的作用が Al のヒロック抑制に効果を及ぼしていると考えられる.互いに引力的作用を持つ不純物元素がどのようにしてヒロックを抑制するのか.はっきりしたことは Al-La において熱処理後に La が粒界に析出しているということである.このことは不純物の粒界偏析によってヒロック抑制効果が現われ,さらに比抵抗値変化からは,それが 250 熱処理の付近で起こったと考えられる.析出した不純物が母体金属と中間化合物を形成しているのかは今後確かめていく必要があるだろう.

次に Cu 合金系では DV-X に加えて KKR-Green 関数法でも相互作用を計算した.これらは計算の仕方が異なるが得るものは同義のものとして扱えると考えている.そして,それら二つの計算コードから得た相互作用が同じ傾向を示していることから個人用 PC でも実用に足りうる計算結果を得ることができるということを確認できた.

二原子間相互作用からは Mn-Mn の間に引力的相互作用があることがわかり,実験でも

Cu-Mn はヒロック抑制効果があることが確かめられた。しかし、ヒロック抑制効果のある他のもの、すなわち Cu- $\{X = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ag}, \text{In}\}$ などは X-X 間に斥力的相互作用があるという結果を得た。これは実験結果と矛盾するものである。

Cu 合金系においては比抵抗値変化を見てもヒロックの発生するものと発生しないもの間に特徴的な差異がない。従って銅合金では Al 合金系のように不純物原子間相互作用が実際のヒロック発生傾向のパラメータになっているとは言えない。ヒロックの発生メカニズムに違いがあるということになる。

そして、Cu 合金系においては空孔 - 不純物間相互作用を含めてみることで、ヒロック抑制効果のあるものについて、X-X 間に斥力的相互作用、Vac-X 間には引力的相互作用が働くという共通項を見出すことができた。空孔 - 不純物間相互作用の大小のみでは不純物元素間相互作用と同様に直接ヒロック発生傾向をみることはできないことから、単一の要因でヒロックが発生しているわけではないことが確認できる。

今回の結果からはヒロック抑制機構が不純物の粒界偏析に基づいているという可能性は否定されない。これはまず実験的に不純物のマッピングを行うことが重要である。さらに不純物が粒界に偏析するとすれば当然原子空孔が原子の拡散に促進効果をもたらすはずである。

これらの追求、また、Cu と Al において根本的な違いは何かということについて、電子状態の視点からもさらに考察を深めることが今後の課題である。

参考文献

- [1]藤田英一：“金属物理”，アグネ技術センター（1999）
- [2]竹内伸，井野博満，古林英一：“金属材料の物理”，日刊工業出版(1992)
- [3]吉田貞史：“薄膜”，培風館(1994)
- [4]市村博司，池永勝：“プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用”日刊工業出版(2005)
- [5]近藤英一：“機械・材料系のためのマイクロ・ナノ加工の原理”共立出版（2005）
- [6]SEMIスタンダード FPD テクノロジー部：“カラー-TFT 液晶ディスプレイ”共立出版(1996)
- [7]足立裕彦：“はじめての電子状態計算”，三共出版（2006）
- [8]廣田穰：“分子軌道法”，裳華房（1999）
- [9]足立裕彦：“量子材料化学入門”，三共出版（1991）
- [10]友田修司：“基礎量子化学”，東京大学出版会（2007）
- [11]ナノシミュレーション技術ハンドブック委員会：“ナノシミュレーション技術ハンドブック”，共立出版（2006）
- [12]廣澤渉一：“アルミニウム合金中の原子間，原子 空孔間相互作用エネルギーの第一原理計算とマイクロアロイング元素の挙動予測”軽金属 大56巻第11号(2006)，621-628
- [13]安里光裕：“第一原理計算による金属中の点欠陥エネルギーと合金平衡状態図”，静岡大学大学院電子科学研究科修士論文(2001)
- [14]T . HOSHINO “ Impurity-Impurity interactions in Cu , Ni , Ag , and Pd ” , PHYSICAL REVIEW B , VOLUME 47 , No . 9 , 1 MARCH 1993-I
- [15]T . HOSHINO “ Vacancy-Solute interactions in Cu , Ni , Ag , and Pd ” , PHYSICAL REVIEW B , VOLUME43 , No . 12 , 15 APRIL 1991-
- [16]Shinji Takayama , “ Microstructure of Al-Zr and Al-Nb Alloy Thin Films for TFT-LCD Gate Electrodes ” , Material Transactions , JIM , Vol .41 , No .7 , 2000
- [17]Shinji Takayama “ Al-RE-TM Ternary Alloy Films for TFT-LCD Electrodes ” , Materials Research Society Symposium Proceedings Vol . 508 , 1998
- [18]Shinji Takayama , Nagaori Tsutsui “ Low resistivity Al-RE(RE=La , Pr , and Nd)alloy thin films with high thermal stability for thin-film-transistor interconnects ” , Journal of Vacuum Science & Technology B , Vol . 14 , No . 5 September/October 1996
- [19]M . GUTTMANN “ Equilibrium Segregation In a Ternary Solution : A Model For Terper Embrittlement ” Surface Science 53(1975)213-227

謝辞

この論文を書き上げるために多くの方々からのご支援を頂きました。ここにその感謝を記します。

私は研究室に所属した当初から森理恵さんにお世話になり、色々な事を学ばせていただきました。私は金属分野初心者で研究の右も左もわからない謎だらけの毎日でしたが、初歩的な質問にも丁寧に応じて頂きこの第一原理計算の研究にたどり着きました。森さんのこなす仕事の速さや、連絡の細やかさは社会人としての力を感じ、私にとって非常に良い刺激を受けることができました。心から御礼申し上げます。

また、計算手法の様々な特徴やプログラムの扱い方などのアドバイスを頂いた東京大学藤原毅夫教授、法政大学片岡洋右教授に心からの御礼を申し上げます。

静岡大学星野敏春教授にはKKR-GREEN 関数法について何回もの御指導をいただきました。多忙の中、貴重な時間を割いてご指導下さったことを感謝致します。そして同研究室の三輪先生にも静岡大学滞在中に大学周辺の案内をして頂いたり相談相手になって頂いたりと様々な面でお世話になりました。

高山研究室では6年間の良きライバルである上永祐太君はじめ、ともにCu-Zn系合金の実験に汗を流した加藤量裕君、ヘリコンスパッタに関して一番頼りになる杉山大延君、X線回折装置専門の向恭平君に心から感謝します。後輩の藤田君には私が研究を引き継いでもらう立場でありながら、逆に様々な場面でアドバイスを頂きました。彼のやる気に満ちひたむきに努力する研究姿勢にはいつも刺激を受け、そのおかげで二年間、私自身を律して来ることができました。

柳原桜子さんにはDV-X 法での研究を手伝って頂き、原子間結合力の評価を助けて頂きました。私の至らない説明ばかりでしたが、実験をしたり話し相手になってくれたりと楽しい研究生生活を送れたことを感謝します。

そして高山新司教授には私の研究室生活の全てにわたり、相談やアドバイス、研究指導など非常に多くの時間を割いて頂きました。実験装置の扱いを教わるときは非常に厳しくいつも緊張しましたが、わからないことを聞くときには何度でも丁寧な説明で装置の扱いを学ばせていただきました。メリハリを大切にという先生の言葉通り、先生は食事のときは和やかで面白く、合宿とホームパーティは研究室での楽しい思い出です。自分の努力の不足を環境のせいにはいけない、という厳しい言葉は私にとっても強く響き、これからもそう言える人間を目指していきたいと思っています。教授の雰囲気から惹かれてこの研究室に所属希望を出した私ですが、入ってみるとまさに私と同じ動機でこの研究室を選んだ人が多く驚きました。金属材料学の初心者でも、親切にその面白さを伝えようとしてくれた教授に心から御礼申し上げます。

最後になりましたが私の研究生生活を様々な面で支えてくれた父、母、友人、全ての人に心より御礼を申し上げ、本論文の結びと致します。