

# 多結晶高配向薄膜創製を目的とした原子接点格子不整合 シミュレーションの開発

八十田 穰<sup>\*1</sup> 槌谷 和義<sup>\*2</sup>

## Development of Atomic Contact Mismatch Simulation Method for Deposition of Highly Oriented Polycrystalline Thin Film

by

Yutaka YASODA<sup>\*1</sup> and Kazuyoshi TSUCHIYA<sup>\*2</sup>

(Received on Mar. 31, 2017 and accepted on Jul. 6, 2017)

### Abstract

In the deposition of highly oriented thin film, growth prediction by using the lattice mismatch rate from the lattice constant between the substrate and thin film is widely used. However, this method has a serious drawback in that the choice of substrates is limited because the crystal structure of the substrate and the thin film must be very similar. In this study, we developed a new crystal growth evaluation method that uses any atomic arrangement existing on the surface. The points where the atomic arrays of the substrate and thin film match within the constant mismatch rate were calculated by simulation. The crystal structure of the substrate and thin film is not considered in this method, therefore, it is possible to flexibly select the substrate independently of the crystal system. In this study, we focused on Au (111) and Pt (111) highly oriented thin films on Si (111) substrates. In the simulation, the number of atomic contacts in each plane orientation of Au and Pt on the Si (111) substrate was calculated. Any rotation within the plane direction of the substrate with thin film is allowed as a calculation condition because it does not depend on the crystal system. This suggested that the (111) surface grows with a large number of atomic contacts per unit area. Furthermore, Au and Pt thin films were deposited on Si (111) by the ECR sputtering method to confirm the effectiveness of the simulation method. Both Au and Pt thin film showed strong orientation in the (111) direction in the simulation results. In addition, the in-plane rotation angle also matched the simulation. From the above, the effectiveness of the new evaluation method was confirmed.

**Keywords:** Crystal growth, Simulation, Sputtering, Thin film

## 1. 緒言

近年 MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)分野において機能材料が重要な地位を確立しており、その実装にあたっては微細化の観点から薄膜化が広く行われている。ここで、機能材料特有の機能発現においては材料の結晶構造が強く影響を及ぼすことから、多くの場合において機能材料には結晶構造由来の異方性が存在する。したがって、機能材料の特性は薄膜結晶の配向性に大きな影響を受け<sup>1,2)</sup>、高品質な機能材料薄膜の創製にはその配向方向を制御する必要が存在する。配向方向の制御方法としては、薄膜材料と同様<sup>1,3-5)</sup>ないしは近い<sup>6)</sup>並進周期構造を持つ基材上に薄膜を成膜する事で基材の影響を受けた方位で結晶を成長させる、エピタキシャル成長が存在する。この時、基材と薄膜の格子定数は理想的には一致することが望ましいが現実的には困難である。よって、基材の選定にあたっては基材-薄膜格子定数間の誤差率

を格子不整合率と定義し、経験的に求められたエピタキシャル成長が維持可能な上限値より薄膜結晶の成長を予測するといった手法<sup>7)</sup>が行われて来た<sup>1,3-6)</sup>。

ここで、MEMS センサ・アクチュエータに用いられる主要な機能材料として圧電材料に着目する。圧電材料は高配向の多結晶状薄膜においても高い圧電性が発現可能<sup>2,5,8,9)</sup>な材料であり、スパッタリング法等を用いて薄膜の創製が行われている。圧電薄膜は素子として機能させるために、電気接点となる導電膜層を上下に形成<sup>2,5,9)</sup>する必要が存在する。導電膜層の材料としては導電性の観点から金属材料が望ましいが、圧電材料の結晶構造は一般的な金属と大きく異なっており、さらなる高配向化を望む上で有効な基材の選定を難しくしている。このように、従来の基材と薄膜の格子不整合率のみに依存した結晶成長予測では基材の選定範囲が著しく制限される点が問題であり、機能材料薄膜の高機能化にあたって大きな課題となっている。

そこで新たな結晶成長予測手法として、基材と薄膜界面のすべての原子配列を対象とした格子不整合シミュレーションを提案する。シミュレーションでは基材-薄膜間

\*1 総合理工学研究科 総合理工学専攻博士課程

\*2 工学部精密工学科教授

の結晶的な周期構造の影響を考慮せず、お互いの原子配列における接点の数のみを総当たり計算で求める。よって、結晶構造と格子定数に依存することなく広い応用範囲で高配向薄膜を実現する基材の選定が可能となり、高圧電性を発現する圧電薄膜の電極層の選定においても非常に有望な手法である。本報では、スパッタリング法により、Si(111)表面に成膜された、(111)高配向 Au、および Pt 薄膜の、多結晶的な配向状態を、シミュレーションによる配向予測と比較する事で、該当手法の有効性を確認する。

## 2. 原子接点格子不整合シミュレーション

本章では本報告における、原子接点を対象にした格子不整合シミュレーションについて述べる。はじめに、シミュレーション概略について述べる。そして計算手法として原子配列の定義および不整合率の算出手法について説明し、その後 Au, Pt 薄膜における成長予測を行う。

### 2.1 シミュレーションの流れ

本シミュレーションでは、薄膜結晶の成長が基材表面原子の幾何学的な配列に影響されるとの予測により、基材表面の原子を薄膜との接点と定義する。シミュレーションにおける、基材および薄膜原子配列の模式図を Fig.1 に示す。Figure 1 より、基材の 2 次元的原子配列上に重ねられた薄膜の原子配列において、一定の不整合率内で接点に近接する原子点を有効な原子接点として計数する。この時、基材原子配列に対する薄膜原子配列がなす面内の回転角度は、基材表面の 2 次元的な結晶構造から決定されることなく、任意の刻み幅で取りうるすべての回転角度に対しての単位面積当たりの原子接点をそれぞれ算出する。また、薄膜の原子配列の決定に必要な成長方位も同様に基材の結晶構造を考慮せず、主要な面方位それぞれにおいて独立して算出する。これらシミュレーションにおける一連の流れを Fig.2 に示す。

その結果、基材上の薄膜の各成長方位および各面内回転角度における原子接点数が得られ、その多寡により薄膜の優先成長方向の予測が可能となるほか、基材の選定にあたり、候補材料間での薄膜配向性が相対的に比較可能となる。

- : Atom of substrate
- : Atom of thin film
- : Atomic contact

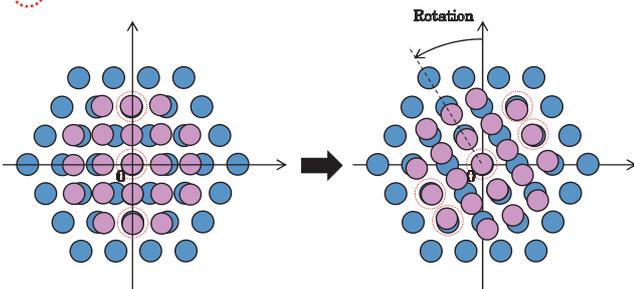


Fig.1 Pattern diagram of atomic arrangement between substrate and thin film in simulation.

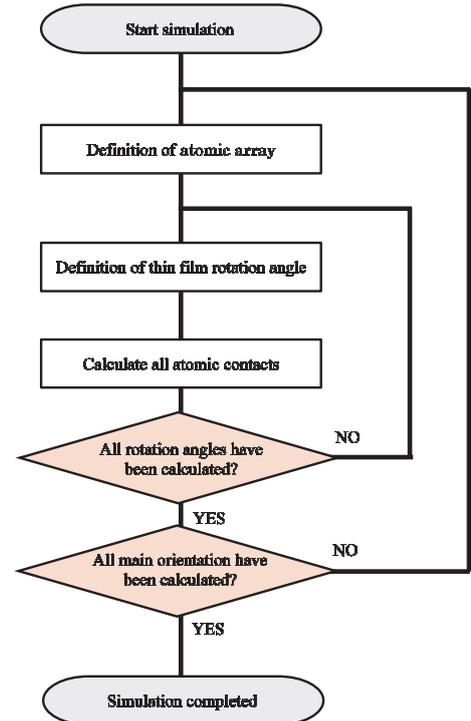


Fig.2 Flow diagram of atomic contact simulation.

### 2.2 原子配列の定義

シミュレーション上における薄膜および基材の原子配列を定義するにあたり、Fig.1 より基材-薄膜界面において基材原子の直上に薄膜原子が位置する 1 対の組み合わせをまず原点として定義する。これを中心に対象とする材料の結晶構造と面方位に基づき原子を 2 次元的に並進させる事で基材および薄膜の原子配列を形成する。また、算出にあたっては薄膜原子配列の面内回転が行われる事から、いずれの条件においても薄膜原子の配列が確実に基材原子配列上に存在するよう、基材原子配列の範囲は薄膜より十分大きく取る。本報における薄膜原子配列の範囲は、基材となる Si(111)面の原子配列において約 5000 点の接点を確保可能な範囲として、原点を中心に直径 15 nm 以内とする。加えて、原子配列の座標系は計算上における回転の定義しやすさから極座標系とし、基材材料の座標は原点からの距離  $S_n$ 、および角度  $\alpha_n$ 、薄膜材料は  $T_m, \beta_m$  から定義する。

### 2.3 不整合率と原子接点の算出

本シミュレーション上の原子接点の状態として、 $U$  の誤差で最近接する基材と薄膜原子の模式図を Fig.3 に示す。Figure 3 より、誤差  $U_{mn}$  は基材原子の極座標 ( $S_n, \alpha_n$ ) と薄膜原子の極座標 ( $T_m, \beta_m$ ) を用いて幾何学的に算出が可能である。ここで接点の不整合率  $\epsilon_{mn}$  は次式として定義される。

$$\epsilon_{mn} = U_{mn}/S_n \times 100\% \quad (1)$$

式(1)より、不整合率  $\epsilon_{mn}$  が一定の範囲内にある接点が、シミュレーションによる有効な原子接点として決定され

る。また、その閾値は任意に設定可能であるが、シミュレーションの有効性を担保するためには実験から経験的に決定する必要が存在する。

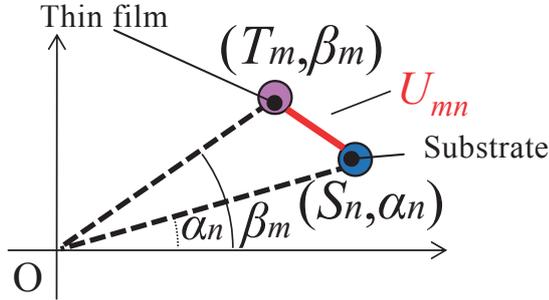


Fig.3 Definition of mismatch error at atomic contact.

2.4 Si(111) 基材上の Au, Pt 原子接点

前述の定義により基材を Si(111)とした際の Au, および Pt 薄膜の原子接点シミュレーションを行う。薄膜の原子配列には、主要な面方位として(111), (100), (110)面における 2 次元配列を用いる。この条件において、基材の原子配列の対象性から薄膜の面内回転角を 0 から 30° の範囲で 1°刻みで変化させ計算を行う。不整合率  $\epsilon_{mn}$  の許容範囲を 1 から 10 %の間で 1 %ずつ変化させた際の、最も原子接点数が多くなった角度における各不整合率時の接点数を Table 1 に示す。Table 1 より、Au, Pt いずれの条件においても face-centered cubic (FCC)の最密面である(111)面において接点数が最大となった。また、不整合率の閾値の緩和により接点数は増加する傾向にあることを確認した。

Table 1 Result of overlap atom simulation at Au and Pt.

		Number of overlap atom					
		Au			Pt		
Element		111	100	110	111	100	110
Lattice mismatch ratio (%)	Plane direction	111	100	110	111	100	110
	1	54	22	6	18	12	4
	2	150	32	12	54	18	10
	3	150	32	36	72	30	24
	4	150	62	54	108	44	40
	5	150	108	72	108	64	56
	6	150	108	98	108	84	70
	7	186	108	128	108	96	82
	8	240	130	156	144	116	94
	9	312	176	172	174	136	106
10	348	176	202	204	178	126	

2.5 実験による不整合率閾値の決定

前節のシミュレーションにおける各条件の原子接点数と実験による実際の薄膜の配向から、最適な不整合率の閾値を決定する。薄膜の創製には高真空下で高純度な薄膜を成膜可能な electron cyclotron resonance (ECR)スパッ

タリング法を用いる。スパッタリング条件を Table 2 に示す。Table 2 の条件を用い、シミュレーションと同様に Au および Pt を Si(111)基材上に成膜し、X-ray diffraction (XRD)により観察を行った結果を Fig.4 および Fig.5 にそれぞれ示す。International Centre for Diffraction Data (ICDD)データベースより、Fig.4 および Fig.5 いずれにおいても各薄膜の面方位に対応した回折ピークが現れている事を確認した。ここで、(200), (220)面はシミュレーションにおける(100), (110)面と等価な面である。よってこれらを同一に扱い、Fig.4 と Fig.5 の回折像より各ピークの強度比を算出し、ICDD データベースと比較した結果を Table 3 に示す。Table 3 より、シミュレーションの原子接点数最も多かった(111)面においてピーク強度比の大幅な増加を確認した事から、(111)高配向 Au および Pt 薄膜の創製を確認した。

次に、Table 1 で示した各不整合率の閾値における主要面方位毎の接点数より算出した接点数比と、XRD によるピーク強度比との相関係数を求めた結果を Table 4 に示す。Table 4 より、格子不整合率の閾値 4%において相関係数が最大の 1.00 を示す事を確認した。よって、本シミュレーションにおける不整合率の閾値は 4%が最良であることを確認し、この時の薄膜の面内回転は Au において 0°, Pt において 14°であった。

Table 2 Sputtering conditions of Au and Pt on Si(111) substrate.

Target	Au, Pt
Substrate	Si(111)
Substrate size (mm)	13×13
Substrate thickness (μm)	525
Accelerator voltage (eV)	3000
Target angle (°)	55
Microwave power (W)	100
Flow rate of Ar gas (sccm)	1.2
Sputtering time (min)	20

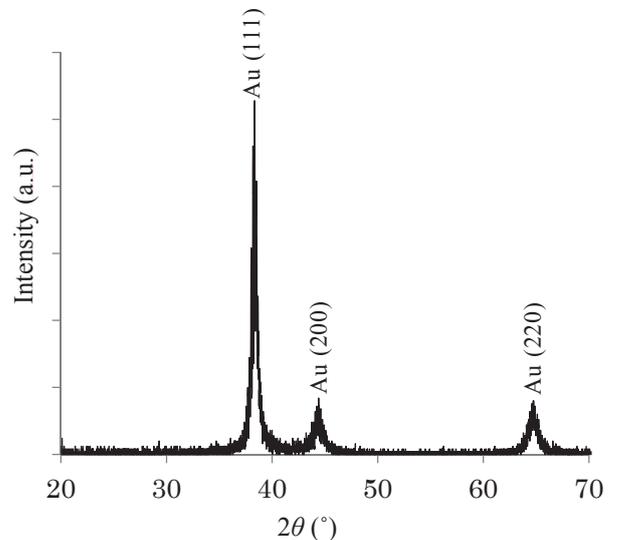


Fig.4 XRD diffraction image of Au thin film on Si(111).

### 3. 薄膜配向方向によるシミュレーション予測手法の有効性確認

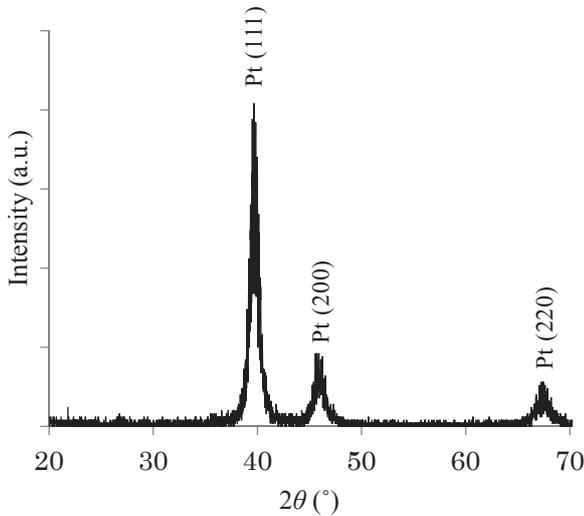


Fig.5 XRD diffraction image of Pt thin film on Si(111).

Table 3 Evaluation of Au and Pt thin film orientation by peak intensity ratio<sup>[10,11]</sup>.

		Peak intensity ratio (%)					
		Experiment			Reference <sup>[10,11]</sup>		
Plane direction		111	100	110	111	100	110
Element	Au	73.5	12.6	13.9	54.3	28.3	17.4
	Pt	71.0	18.2	10.8	54.3	28.8	16.8

Table 4 Correlation coefficient between overlap atom ratio and peak intensity ratio.

		Ratio of overlap atom (%)						Correlation coefficient
		Au			Pt			
Plane direction		111	100	110	111	100	110	
Lattice mismatch ratio (%)	1	65.9	26.8	7.3	52.9	35.3	11.8	0.88
	2	77.3	16.5	6.2	65.9	22.0	12.2	0.96
	3	68.8	14.7	16.5	57.1	23.8	19.1	0.99
	4	56.4	23.3	20.3	56.3	22.9	20.8	1.00
	5	45.5	32.7	21.8	47.4	28.1	24.6	0.92
	6	42.1	30.3	27.5	41.2	32.1	26.7	0.82
	7	44.1	25.6	30.3	37.8	33.6	28.7	0.80
	8	45.6	24.7	29.7	40.7	32.8	26.6	0.87
	9	47.3	26.7	26.1	41.8	32.7	25.5	0.92
	10	47.9	24.2	27.8	40.2	35.0	24.8	0.90
Peak intensity ratio (%)		73.5	12.6	13.9	71.0	18.2	10.8	

本章では、前章でシミュレーションより決定された Si(111)基板上の Au および Pt 薄膜の最優先成長方位(111)面における面内回転、0°, 14°を実際の薄膜成長方向の面内回転と比較する事で予測手法の有効性を確認する。その際、薄膜の幾何学的な結晶構造に着目し、Fig.6の模式図に示すように XRD 上で通常の回折角度に加えて、X線入射方向を軸とした試料のあおり角  $\psi$  を与えることにより、薄膜の優先成長面方位と等価な別の面での回折を生じさせる。この時、等価な回折面の方向は幾何学的に薄膜の面内回転方向に対して限定される。よって、等価面からの回折を面内回転角に相当する  $\phi$  を変化させながら測定する事で、シミュレーションと同様に特定の面内回転角に対しての優先成長が存在する場合、 $\phi$  方向において回折強度の変化が観測される。

基材である Si(111)の原子配列をシミュレーションと同様とするため、正方形 Si(111)基板の一辺に相当する(1-10)へき壊面の方向を回折角 0°の原点とし X 線を入射させる。この時、Au, Pt 共に回折角度は最も成長した方位である(111)面の回折角に合わせ、FCCの幾何学的構造より、 $\psi$  は 70.5°とする。以上の条件より得られた回折像を Fig.7 および Fig.8 に示す。

Fig.7 より、Au 薄膜において、多結晶薄膜であることから全体的にかなりブロードではあるもののシミュレーションと同様の  $\phi=0^\circ$  で回折強度の増大を確認した。同様に Fig.8 の Pt 薄膜においてもシミュレーションの  $\phi=14^\circ$  に一致して回折強度の上昇を確認した。また、FCC(111)面の 3 回対称と、Si(111)面の 2 次元原子配列の 3 回対称性より 60°毎に等価な回折面が表れるが、Fig.7 および Fig.8 では縦太線で示す等価な回折面近傍において回折強度が増大傾向にある事が読み取れる。また、Si(111)基板が四角形であるため、角部となる 45, 135, 225, 315°では X 線の入射する面積が増大するため、回折強度が増加している。以上より、シミュレーションにより予測された薄膜成長を実際の高配向薄膜において確認した事から、本予測手法の有効性を確認した。

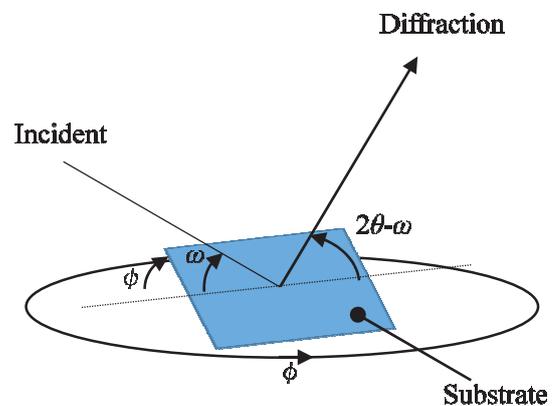


Fig.6 Pattern diagram of XRD measurement considering  $\phi$  and  $\psi$ .

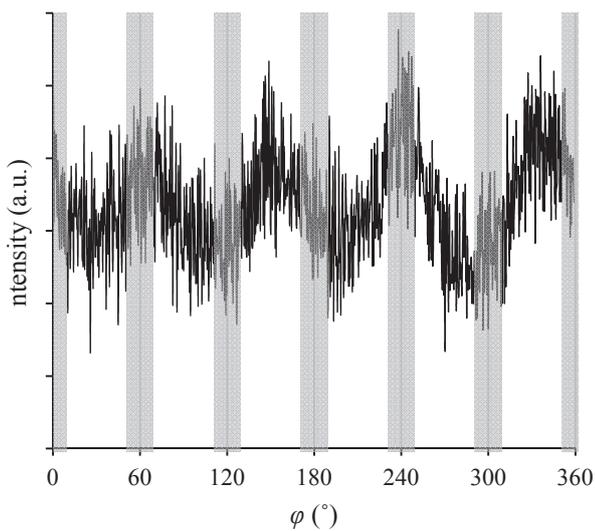


Fig.7 XRD diffraction image of Au(111) equivalent plane to rotation angle on Si(111).

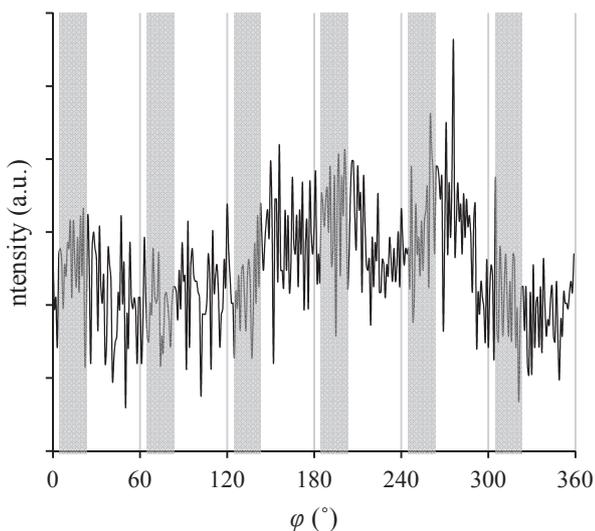


Fig.8 XRD diffraction image of Pt(111) equivalent plane to rotation angle on Si(111).

#### 4. 結言

高配向多結晶薄膜の基材選定において、従来の格子定数のみを対象にした格子不整合率からの結晶成長予測に替わる新たな結晶成長予測手法として、単位面積内の原子接点数に着目するシミュレーションを提案し、それにより得られた薄膜の優先成長方向と実際の高配向多結晶薄膜の比較を行った結果以下の知見を得た。

1. 創製された薄膜の XRD ピーク強度比より、原子接点シミュレーションにおける格子不整合率の上限は 4% が最良であることを確認した。
2. 基材-薄膜界面の原子配列において、面内の並進パターンに一致しない面内回転角で原子接点数がより増

大する系が存在する事を確認した。

3. 薄膜の面内の配向方向から、シミュレーションと同様の傾向を確認し、予測手法としての有効性を確認した。

#### 5. 謝辞

本報の執筆にあたり、多大なご助力を頂いた東海大学大学院工学研究科槌谷研究室、2014 年度修士生の伊藤慶氏、XRD の測定にご協力頂いた東海大学大学院工学研究科沖村研究室、修士 2 年の譲原一樹氏に心から謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) Yamada, and H. Funakubo: Orientation control of epitaxial tetragonal  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films grown on (100)K $\text{TaO}_3$  substrates by tuning the Zr/(Zr + Ti) ratio, *Appl. Phys. Lett.* 107, pp. 022902-1-5(2015).
- 2) L. Lian and N. R. Sottos: Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate thin films, *J. Appl. Phys.* 87, pp. 3941-3949 (2000).
- 3) T. Yao, Y. Makita and S. Maekawa: Molecular Beam Epitaxy of ZnSe and ZnTe Thin-Film Single Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 16, pp.451-455(1977).
- 4) O. Trithaveesak, J. Schubert and Ch. Buchal: Ferroelectric properties of epitaxial  $\text{BaTiO}_3$  thin films and heterostructures on different substrates, *J. Appl. Phys.* 98, pp. 114101-1-7(2005).
- 5) Y. F. Hou, W. L. Li, T. D. Zhang, W. Wang, W. P. Cao, X. L. Liu and W. D. Fei: Large piezoelectric response of  $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$  polycrystalline films induced by the low-symmetry phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, pp. 11593-11597(2015).
- 6) K. Nashimoto, D. Fork, F. A. Ponce and Joseph C. Tramontana: Epitaxial  $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}$  Structure Grown on GaAs(100) by Pulsed Laser Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, pp.4099-4102(1993).
- 7) 砂川一郎：結晶一成長・形・完全性一，共立出版株式会社，pp.133-137 (2003)。
- 8) 滝田力也，槌谷和義，上辻靖智：結晶成長及び組成比の制御による高压電性を示す PZT 薄膜の創製，2013 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集，CD-ROM，pp. 693-694 (2013)。
- 9) A. Sakurai, K. Shiratsuyu, H. Takagi and Y. Sakabe: Preparation and Characterization of Epitaxial Lead Zirconate Titanate Films on Pt/MgO Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, pp.5812-5814(1997).
- 10) ICDD database, PDF card No. : 00-004-0784.
- 11) ICDD database, PDF card No. : 00-004-0842.