分子動力学法を用いた半導体微細パターン材の アモルファスシリコン層における酸化膜形成解析と真性応力評価†

田中 展* 井上 優** 高本 聡**
波田野 明日可** 泉 聡志***

Analysis of Oxidized Film Formation and Evaluation of Intrinsic Stress in the a-Si Layer of Semiconductor Microscopic Patterned Structures Using Molecular Dynamics Method

by

Hiro TANAKA*, Masaru INOUE**, So TAKAMOTO**,
Asuka HATANO** and Satoshi IZUMI***

The intrinsic stress at hetero interface is one of key factors to induce the structural instability of micropatterning in semiconductor devices, and it is essential to quantitatively predict the intrinsic stress in terms of atomic structure. In our previous study, we established the method to predict the lateral undulation buckling of micropattern using continuum buckling theory and finite element method. However, there is a possibility that several-nanometer surface oxidized layer, which is formed during oxygen plasma etching process, involves the intrinsic stress of the order of 1 GPa and affects the buckling criteria. Since the experimental measurement of the stress of such a nano-scale layer is beyond the present technology, an atomistic simulation could be a tool to discuss the possibility. In this study, we make a molecular dynamics model for the plasma etching and predict the intrinsic stress of the oxidized layer on the surface of amorphous silicon (a-Si). Our approach reveals that the layer thickness depends on the incident energy of oxygen and that the intrinsic stress exceeds 1 GPa. Therefore, we conclude that it would be possible for the oxidized a-Si film to trigger the buckling of micropatterning even if the initial a-Si structure involves no stress.

Key words:

Semiconductor device, Micropatterning, Intrinsic stress, Plasma etching, Buckling
Amorphous silicon, Oxidized film, Molecular Dynamics Method

1 緒 言

半導体デバイスの微細化は留まることなく、半導体国際技術ロードマップ¹⁾によれば、半導体素子のハーフピッチは2025年までに10 nmを下回ることが予測されている。しかし、このような極度な微細化に伴い、座屈などの構造的強度の低下によるナノスケール特有の不良現象が報告されている^{2),3)}。

一方、分子動力学法(Molecular Dynamics法:以降MD法)や第一原理計算を用いて電子状態や原子・分子間の相互作用を表現した強度予測モデルが開発されている^{4)~6)}。さらに、有限要素法(Finite Element Method;以降FEM)など連続体モデルとのカップリングによる原子・分子シミュレーションの応用も盛んである⁷⁾。例えば、異種2層薄膜では、界面近傍のせん断強度は原子レベルの微視的挙動で決定されるのに対して、系全体の变形挙動は連続体支配方程式で記述できる。そのため、異種2層薄膜の強度予測には、両モデルによる連成解析が有効な手段といえる。

工学分野では、このような構造の微細化と原子・分子

シミュレーションの高精度化との交錯によって、系の連続体モデルを分子論的アプローチに基づいて拡張し、諸問題を解析することが必要である。そして、その定量的評価によって微細加工の技術開発がさらに推進されることが理想である。本研究では、上記の研究背景に基づき、半導体微細パターン材のドライエッチング中に生じる横うねり座屈の不良問題に取り組む³⁾。横うねり座屈は力学的に連続体モデルで簡易に記述することができる⁸⁾。しかし、半導体微細パターン材の場合、原子構造に起因して発生する真性応力(内部応力)がその座屈因子となり、連続体モデルではプロセス中の真性応力の変化を予測できない。そこで本研究では、はじめにFEM解析による問題提起を行い、真性応力の定量的評価の重要性を説明する。そして、FEM解析との連成を目的として、MD法を用いた真性応力の予測モデルを構築する。

2 FEM解析に基づく問題提起

本研究で対象とする半導体微細パターン材は、Si基板上にa-C:Hから成る誘電体層とa-Si:Hから成るマスク層を化学蒸着させた異種2層薄膜を、ドライエッチングに

† 原稿受理 平成27年6月25日 Received June 25, 2015

©2016 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Yamadaoka, Suita 565-0871.

** 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, the University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656.

*** 正会員 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, the University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656.

よって加工することで作製される⁸⁾。パターン幅はおよそ 20–30 nm, 誘電体層の高さは 200–300 nm, マスク層の高さは 10–20 nm である。エッチング過程においてパターン構造の矩形断面が高アスペクト比になるとき, マスク層に作用する圧縮の真性応力によって頂稜部に横うねり座屈が発生する。マスク層の真性応力は, 別途作製した 2 層べた膜の反り試験から測定した曲率を, Stoney の式⁹⁾に代入することで求めることができる。その真性応力値は -1 GPa に達することがあり¹⁰⁾, 先行研究では板理論に基づき, エッチング中の座屈点を判定する連続体モデルを開発した⁸⁾。

しかし, 本モデルでは判定できない実験条件も確認されている。データは系統立って整理されていないが, マスク層の真性応力が半分程度と小さい場合や真性応力がわずかに引張り側になるケースにおいても座屈が確認されている。これらの実験条件の正確さについては議論の余地はあるが, 共通の疑問として, 10 nm の a-Si のマスク層は連続体力学で扱えるかどうかということが議論されている。つまり, エッチングは素子の表面に数 Å のダメージを残すと言われており, 素子サイズが大きかった時代はこの表面ダメージを無視できたが, 10 nm に素子サイズが近づくにつれて無視できなくなるのではないかという問題提起がある。このような微小スケールでは, マスク層を均質とみなし, 真性応力を一定と仮定しているモデルは有効ではないと考えられる。

実験では, 酸素プラズマエッチングを行うため, マスク層 (a-Si:H) には O イオンが照射される。そのため, エッチング過程でマスク層に酸化膜がわずかな厚さで形成される可能性が高い。しかしながら, 酸化膜の厚さやその真性応力の変化を現状の技術で計測することは不可能である。そこで, Fig. 1 に示すような酸化膜で被覆されているマスク層と誘電体層で構成された 2 層モデルの FEM 解析を行った。酸化膜のみに内部応力が作用する荷重条件下で解析したところ, 座屈応力値は -5.42 GPa となった。次章以降, 計算した GPa オーダーの真性応力をモデル

Fig. 1 FEM model with oxide film on the mask layer.

ル指針として, MD 法を用いて酸化膜形成を解析し, 真性応力の生成メカニズムを議論する。

3 MD 法による a-Si および a-SiO₂ のモデル作製

3.1 a-Si バルクモデルの作製

本研究では, 熊谷らによって提案された Si-O 系の修正 Tersoff 型ポテンシャル関数¹¹⁾を用いる。関数の詳細は付録 A に整理する。また, 全解析において H 原子が存在しない a-Si 構造を対象とする。なお, MD 計算には LAMMPS¹²⁾を用いた。

はじめに, 式 (A.1)–(A.3) に示したポテンシャル関数を用いて, a-Si の周期構造 (a-Si バルクモデル) を再現し, その構造特性を評価する。a-Si バルクモデルの作製手順は以下のとおりである。

1. 結晶 Si の温度を 4000 K まで上げ, 50 ps 間融解させる (NVT アンサンブル)。
2. 4000 K から 300 K まで 10^{14} K/s の温度勾配で冷却する (NVT アンサンブル)。
3. 温度 300 K に固定し, 圧力 0 の条件下で 100 ps 間緩和する (NPT アンサンブル)。
4. アニール温度 T_a を選択し, 圧力 0 の条件下で 10 ns 間緩和する (NPT アンサンブル)。

ここで, 手順 4. では $T_a = 800$ – 1600 K の範囲でアニール温度を選択し, 長時間アニール後の構造評価から a-Si バルクモデルに適したアニール温度を求める。本解析では, セルサイズ $2.72 \times 2.72 \times 2.72$ nm³ で原子数 1000 個の結晶 Si を用いる。上記の作製手順に従い, アニール温度 $T_a = 800$ – 1600 K において作製した a-Si バルクモデルの構造情報を Table 1 に示す。ここで, 構造評価の指標値として, 平均配位数 (N_{ave}), 結合角偏差 (θ_σ [deg]), 結晶との凝集エネルギー差 ($\Delta\Phi$ [eV/atom]), および密度比 (ρ/ρ_0) を用いた。Table 1 より, $T_a = 1200, 1400$ K のとき, バルクモデルの指標値が実験値と比較的よく一致する。しかし, Fig. 2(a),(b) に示すように各構造を可視化したところ, Fig. 2(b) に示した $T_a = 1400$ K のバルクモデルは構造内部の一部が結晶化していることがわかる。よって, 本研究では $T_a = 1200$ K を適切なアニール温度とする。 $T_a = 1200$ K で得られた a-Si バルクモデルの材料特性値を Table 2 に示す。Table 2 より, モデルの弾性係数は実験値よりも大きくなる。しかし, 異方性因子は $A_f = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \approx 0.926$ となるため, 本モデルはアモルファス構造の等方性をよく再現できている。

Table 1 A comparison of annealing temperatures for bulk models.

T_a (K)	N_{ave}	θ_σ (deg)	$\Delta\Phi$ (eV/atom)	ρ/ρ_0
800	4.13	14.2	0.216	0.949
1000	4.10	13.7	0.205	0.948
1200	4.08	12.5	0.192	0.951
1400	4.02	6.83	0.063	0.980
1600	4.11	13.3	0.202	0.950
Exp. ^{13)~16)}	3.90	9.7	0.137	0.983

Fig. 2 Snapshots of a-Si bulk models after annealing at (a) 1200 K and (b) 1400 K.

Table 2 Elastic constants of the a-Si bulk model annealed at 1200 K.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
This work	217.7	94.08	57.22
Exp. ¹⁷⁾	156	58.4	48.4

3.2 a-Si 表面構造モデルの作製

次に、微細パターン材のマスク層を表現する a-Si 表面構造モデルを考える。前節で得られた a-Si バルクモデルの z 方向の境界条件を自由境界に変更することで、表面を生成する。また、底面から厚さ 0.5 nm の原子層を完全固定し、側面は周期境界条件を課す。表面付近での構造の再構成を加速させるため、本モデルにおいてもバルクモデル作製の場合と同様に高温での長時間アニールを行う。適切なアニール温度を求めるため、 $T_a = 400\text{--}1200$ K の範囲で温度を選択し、10 ns 間の構造緩和を行う。アニール前後での平均配位数 N_{ave} および配位数 i の原子の存在割合 n_i ($i = 2, \dots, 5$) を Table 3 に示す。ここでは、表面近傍の構造に着目するため、表面から 0.5 nm の厚さの領域内にある原子について N_{ave} および n_i を計算した。Table 3 より、アニール温度による N_{ave} の明確な差異はみられない。しかし、 n_i で各構造を比較すると、800 K でアニールした緩和構造は、2 配位原子数と 5 配位原子数が少ないため、配位数欠陥のもっとも少ない構造であることがわかる。 $T_a = 800$ K で得られた a-Si 表面構造モデルの表面応力は、 $f_{xx} = 1.33$ N/m, $f_{yy} = 1.82$ N/m, $f = (f_{xx} + f_{yy})/2 = 1.58$ N/m となり、 Tersoff 型ポテンシャル関数¹⁸⁾ で計算した表面応力¹⁹⁾ と同じオーダーを示す。ここで、表面応力は底面固定層を除いた厚み 2.2 nm の原子層に作用する単位面積当たりの力として計算した²⁰⁾。

Table 3 A comparison of annealing temperatures for surface models.

	N_{ave}	n_2	n_3	n_4	n_5
unannealed	3.777	0.051	0.183	0.703	0.063
400 K	3.794	0.017	0.234	0.691	0.051
600 K	3.720	0.006	0.291	0.680	0.023
800 K	3.709	0.006	0.291	0.691	0.011
1000 K	3.749	0.000	0.291	0.669	0.040
1200 K	3.771	0.000	0.274	0.680	0.046

3.3 a-SiO₂ バルクモデルの作製

本節では、マスク層の酸化膜を構成する a-SiO₂ を対象にして、本研究で使用する修正 Tersoff 型ポテンシャル関数 (付録 A 参照) の有効性を確認する。文献 11) を参考に、a-SiO₂ バルクモデルの作製手順を以下に示す。

1. α -cristobalite の温度を 8000 K まで上げ、50 ps 間融解させる (NVT アンサンブル)。
2. 8000 K から 300 K まで 5×10^{13} K/s の温度勾配で冷却する (NVT アンサンブル)。
3. アニール温度 300 K に固定し、圧力 0 の条件下で 200 ps 間緩和する (NPT アンサンブル)。

初期条件として、単位格子を $6 \times 6 \times 6$ に並べた原子数 2592 個の α -cristobalite の周期構造を用いる。上記の作製手順で得られた a-SiO₂ の動径分布関数および結合角分布を Fig. 3(a),(b) にそれぞれ示す。Fig. 3(a) より、Si-O 間、O-O 間、Si-Si 間のピークが $r \approx 1.5$ Å, $r \approx 2.5$ Å, および $r \approx 3.3$ Å にそれぞれ位置する。ただし、1 Å = 0.1 nm で定義される。これは、中性子散乱実験から得られた相関関数の特徴^{21),22)} と一致する。他方、Fig. 3(b) より、O-Si-O 間および Si-O-Si 間の結合角分布のピークは、100 度および 150 度付近に位置し、Si-O-Si 間の分布関数は実験値²³⁾ の傾向をよく表している。また、緩和計算後の密度は 2.18×10^{-3} kg/m³ となり、実際の石英ガラスの密度 (2.21×10^{-3} kg/m³)²⁴⁾ に近い値をとる。以上より、本研究で用いた修正 Tersoff 型ポテンシャル関数は a-SiO₂ の構造特性をよく再現できている。作製した a-SiO₂ を用いて計算したヤング率、ポアソン比および弾性定数を Table 4 に示す。なお、 $A_f \approx 1.03$ である。a-SiO₂ の弾性特性の実測値はその内部構造に依存して変化する^{25)~27)}。ここでは一例として、文献 27) のヤング率、ポアソン比および弾性定数を Table 4 に示す。これより、本モデルのヤング率は実際の a-SiO₂ よりも低く見積もられている。

Fig. 3 Calculated structural characteristics of amorphous silica at 300 K: (a) radial distribution function; (b) bond angle distribution.

Table 4 Elastic properties of the a-SiO₂ bulk model.

	E (GPa)	ν	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
this work	48.8	0.340	74.0	38.7	18.2
exp. ²⁷⁾	73.0	0.162	77.9	15.1	31.4

4 酸化膜形成シミュレーション

4.1 解析モデル

はじめに, 3.1 節および 3.2 節で得られた作製方法を用いて, 原子数 10240 個の a-Si 表面構造モデルを作製する. ここで, 結晶 Si の初期配置は, 単位格子を $8 \times 8 \times 20$ に並べた $4.34 \times 4.34 \times 10.86 \text{ nm}^3$ のセルサイズを用いる.

得られた原子系におけるドライエッチングを模擬した酸化膜形成シミュレーションの概要を Fig. 4 に示す. ここで, $z = 0$ をマスク層 (a-Si 構造) の底面とし, 底面から厚さ $5 \text{ \AA}$ の領域内のすべての原子を完全固定する. a-Si 表面に O 原子を照射するアルゴリズムを以下に示す.

1. k 番目の O 原子 α_k を 1 個生成する. ただし, 生成位置は, $z = 19 \text{ nm}$ で固定し, xy 平面にランダム配置する. また, k の初期値は 1 とする.
2. O 原子 α_k に入射エネルギー $E_{\alpha_k} [\text{eV}]$ に対応した速度 $v_{\alpha_k} [\text{m/s}^2]$ を $-z$ 軸方向に与える.
3. 0.7 ps 間, NVE アンサンブル下で計算する.
4. 0.3 ps 間, NVT アンサンブル下で系全体を 300 K に制御する.
5. $k = k + 1$ とし, 手順 1. へ戻る.

ただし, 手順 2. において E_{α_k} と v_{α_k} は次式の関係をもつ.

$$E_{\alpha_k} [\text{eV}] = \frac{1}{2} m (v_{\alpha_k})^2 [\text{J}] \times (6.421 \times 10^{18}) \quad (1)$$

ここで, m は O 原子の質量を表す. O 原子が Si 表面を反射して十分離れた真空層に到達した場合は, 当該原子を消去する. また, 分離した Si 原子も同様の条件で消去する. 実際のドライエッチングでは主に O^+ が照射されるが, イオンは Si 表面に固着後直ちに電荷を放出して中性化する²⁸⁾. 厳密な原子間相互作用を考えた場合, この

Fig. 4 Schematic drawings of the simulation model of the oxide film formation for the a-Si surface structure.

ような化学プロセスは無視できないが, 本目的に即して, ここでは中性原子 O を照射する簡易モデルを扱う. また実験では, イオンの入射間隔は $0.1\text{--}1 \text{ ms}$ と見積もられ, 系が外部に熱を放出して平衡状態に達するほどの十分な時間がある²⁹⁾. しかし, このような入射頻度を古典 MD 法で再現するのは計算コストの面から困難であるため, 本解析では原子入射後に NVT アンサンブルに切り替えて, 系を 0.3 ps 間強制的に冷却する^{29), 30)}. また, ドライエッチングの実験は常温で行われるため, 本解析において O 原子の拡散は考慮しない.

本解析にて計算する物性値を以下で定義する.

- 酸化膜厚さ, d_{ox} : $\Delta z = 0.2 \text{ nm}$ で領域分割した原子系から O 原子数分布を計算し, その半値全幅で表す.
- 平均配位数分布: 上記と同様の領域に分割して Si 原子と O 原子のそれぞれに平均配位数を計算する.
- 応力分布, $\langle \sigma_{\text{int}} \rangle$: $\Delta z = 1 \text{ nm}$ で領域分割した系における各領域での原子応力^{4), 31)}のアンサンブル平均, $(\langle \sigma_{xx} \rangle + \langle \sigma_{yy} \rangle)/2$, から計算する.

原子応力は有限温度で時間変動するため, ここでは原子応力の 10 ps 間の時間平均値を用いてアンサンブル平均を行う. なお, 応力計算の際は, 原子の照射を一時停止する. また, 自由表面付近であるため $\sigma_{zz} \approx 0$ となる.

Fig. 5 Snapshots of the oxide film formation for (a) $E^* = 20 \text{ eV}$, (b) $E^* = 50 \text{ eV}$ and (c) $E^* = 100 \text{ eV}$. The red spheres indicate oxygen atoms.

4.2 解析結果と考察

実験でよく使用される 20 eV, 50 eV, 100 eV の 3 組の入射エネルギーについて解析を行った．なお，解析中は全入射原子に対して入射エネルギーは一定とし， $E_{\alpha k} \equiv E^*$ と表す．各入射エネルギー E^* について，入射原子数 k の増加による a-Si 表面構造の酸化膜形成の過程を Fig. 5(a)–(c) にそれぞれ示す．Fig. 5 より， E^* の増加に伴い，O 原子の浸入深さが大きくなる．また，すべての解析において， k が増加すると O 原子の浸入が鈍化し，同時に表面層のエッチングが起こる．

入射条件 $E^* = 50$ eV の場合の Si 原子と O 原子の分布数の比較を Fig. 6 に示す．Fig. 6(a) より，入射初期 ($k = 2500$) は $z > 11$ nm の表面近傍で原子数の比が Si : O $\approx 1 : 2$ となり， SiO_2 が形成されている．一方， $k = 4000$ に達すると， $z > 11$ nm において SiO_2 構造よりも O 原子が過剰に存在している領域がみられる (Fig. 6(b))．この傾向は他の入射条件においても同様である．次に，各入射条件に対する応力分布を Fig. 7 に示す．Fig. 7 より，すべての入射条件において表面付近では圧縮応力が生じている．なお， $E^* = 50, 100$ eV では表面近傍で引張りを示すが，これは表面応力の影響であり，解析初期から引張応力は存在する．また，入射原子数が増加すると最大の圧縮応力値が減少する傾向にある．これは，エッチングが起きていることを示唆する．各入射条件に

Fig. 6 Distribution of the number of Si and O atoms for $E^* = 50$ eV when (a) $k = 2500$ and (b) $k = 4000$.

Fig. 7 Distribution of intrinsic stress for each incident energy.

Table 5 A comparison of the incident conditions in terms of the oxide film thickness and the maximum intrinsic compressive stress.

E^* (eV)	k (atoms)	d_{ox} (nm)	$\max \langle \sigma_{\text{int}} \rangle $ (GPa)
20	1500	1.4	1.5
	3000	1.6	1.2
50	2500	2.4	1.5
	4000	3.2	1.4
100	4000	4.0	1.3
	8000	4.8	1.2

Fig. 8 Distribution of the average coordination numbers of Si for $E^* = 50$ eV when (a) $k = 2500$ and (b) $k = 4000$.

Fig. 9 Relation of the incident energy to the oxide-film thickness and average intrinsic stress.

における酸化膜厚さ d_{ox} と酸化膜内部で最大となる圧縮応力 $\max |\langle \sigma_{\text{int}} \rangle|$ (if $\langle \sigma_{\text{int}} \rangle < 0$) を Table 5 に示す． d_{ox} は E^* に依存して単調増加する．また， $\max |\langle \sigma_{\text{int}} \rangle|$ に注目すると， E^* の増加に伴い減少する傾向にはあるが，少なくとも 1 GPa を超えている．各照射条件において k が増加すると $\max |\langle \sigma_{\text{int}} \rangle|$ は減少するが，これは O 原子の過剰照射や表面エッチングに起因する．一例として， $E^* = 50$ eV の場合の Si の平均配位数分布を Fig. 8 に示す． $k = 2500$ のとき， $z > 10$ nm の表面近傍において Si-Si 結合の平均配位数は 1 未満になるのに対して，Si-O 結合の平均配位数は 3 以上に増加する．また，それらの合計は Si 原子の価電子数の 4 に近いことから SiO_2 で充填された表面構造を形成していることがわかる (Fig. 8(a))．一方， k が増加すると Si-Si 結合と Si-O 結合の平均配位数の合計は $z > 10$ nm において 4 を上回り，5 配位の Si 原子数が増加し，構造欠陥が深さ方向に拡大する様子がわかる (Fig. 8(b))．

次に， E^* に対する酸化膜厚さ d_{ox} および酸化膜真性応力 $\langle \sigma_{\text{ox}} \rangle$ の関係を Fig. 9(a) に示す．ここで，左軸を d_{ox} ，右軸を $\langle \sigma_{\text{ox}} \rangle$ とし， $\langle \sigma_{\text{ox}} \rangle$ は酸化膜全領域における面内方向の原子応力のアンサンブル平均を表す． E^* の増加に対して d_{ox} は増加するが， $\langle \sigma_{\text{ox}} \rangle$ は減少する．この原因は，酸化膜領域が増えることによって a- SiO_2 構造の再配

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (\text{A.1})$$

$$\phi_{ij} = f_{c,\alpha_i\alpha_j}(r_{ij}) \left[A_{\alpha_i\alpha_j} \exp(-\lambda_{1,\alpha_i\alpha_j} r_{ij}) + B_{\alpha_i\alpha_j} \left(1 + \zeta_{ij}^{\eta_{\alpha_i\alpha_j}} \right)^{-\delta_{\alpha_i\alpha_j}} \exp(-\lambda_{2,\alpha_i\alpha_j} r_{ij}) \right], \quad (\text{A.2})$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_{c,\alpha_i\alpha_k}(r_{ik}) g_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}(\theta_{ijk}) \exp \left[p_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k} \{ (r_{ij} - R_{e,\alpha_i\alpha_j}) - (r_{jk} - R_{e,\alpha_i\alpha_k}) \}^{q_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}} \right], \quad (\text{A.3})$$

$$\text{where } g_{\alpha\beta\gamma}(\theta) = a_{\alpha\beta\gamma} \left(1 + \frac{c_{\alpha\beta\gamma}^2}{d_{\alpha\beta\gamma}^2} - \frac{c_{\alpha\beta\gamma}^2}{d_{\alpha\beta\gamma}^2 + (h_{\alpha\beta\gamma} - \cos \theta)^2} \right)$$

$$f_{c,\alpha\beta}(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R_{\alpha\beta} - D_{\alpha\beta}, \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha\beta}}{D_{\alpha\beta}} \right) - \frac{1}{16} \sin \left(\frac{3\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha\beta}}{D_{\alpha\beta}} \right), & R_{\alpha\beta} - D_{\alpha\beta} < r \leq R_{\alpha\beta} + D_{\alpha\beta}, \\ 0, & R_{\alpha\beta} + D_{\alpha\beta} \leq r \end{cases}$$

Table 6 2-body potential parameters for a Si-O system.

$\alpha\text{-}\beta$	Si-Si	O-O	Si-O	O-Si
A	1830.8	137.18	3993.0	3993.0
B	471.18	73.180	67.025	67.025
λ_1	2.4799	2.6003	4.8806	4.8806
λ_2	1.7322	1.5742	1.2138	1.2138
η	0.78734	1.4923	6.1634	14.040
$\delta \times \eta$	0.5	0.5	0.5	0.5
R	3.55	2.95	2.80	2.80
D	0.15	0.15	0.15	0.15
R_e	3.0809	2.6626	1.6200	1.6200

Table 7 3-body potential parameters for a Si-O system.

$\alpha\text{-}\beta\text{-}\gamma$	Si-Si-Si	O-O-O	Si-Si-O	Si-O-O	O-Si-Si	O-O-Si
a	1.0999E-6	1.3949	3.8290E-3	6.4308	0.70994	0.016785
c	100390	77.933	83.373	4.5532	54.642	62.856
d	16.217	22.618	2.0488	6.6031	5.0590	10.327
h	-0.59825	0.85134	-0.49426	-0.33333	-0.94558	0.36365
p	1.7322	1.5742	1.7322	1.2138	1.2138	1.5742
q	1	1	1	1	1	1

置が起こりやすくなり、結果として応力が低下したためと考える。したがって、Fig. 9(b) に示すように、 E^* の増加に伴い膜厚が増えても酸化膜に作用する正味の圧縮力は大きく変わらない。 $E^* = 50 \text{ eV}$ の場合、2 nm 以上の酸化膜領域に 1 GPa 程度の圧縮応力が作用している。第 2 章の FEM 解析から得られた座屈応力と比較して、予測された真性応力は無視できない値である。

5 結 言

本研究では、半導体微細パターン材の面外うねり座屈現象を対象として、ドライエッチング中に酸化膜が形成される仮定の下、その酸化膜に生じる真性応力が主要な座屈因子であることを FEM 解析によって提示した。そして、この問題提起に基づき、a-Si 層の酸化膜形成メカニズムの解明とその真性応力評価を目的として、古典 MD 法を用いたモデル開発を行った。はじめに、a-Si 周期構造、a-Si 表面構造および a-SiO₂ 周期構造を作製し、その構造解析によって本モデルで使用する修正 Tersoff 型ポテンシャル関数の有効性を示した。次に、本ポテンシャル関数を用いて、ドライエッチングを模擬した酸化膜形成シミュレーションを行った。得られた知見を以下に整理する。

入射初期は、O 原子の浸入深さは垂直方向の入射エネルギーに依存する。入射された O 原子は Si-O-Si 結合を作り、SiO₂ の酸化膜が形成される。酸化膜形成による体積膨張は、+z 方向に自由表面の成長を促す。加えて、xy 平面においては周期拘束より 1 GPa を超える圧縮方向の

内部応力が生じる。さらに、O 原子を入射すると O 原子数が過剰になり、表面酸化膜は疎な構造へ変化する。続いて、欠陥を有する表面に O 原子が入射することで、深さ方向への表面エッチングと酸化膜形成が同時に進行し、a-SiO₂ 構造はある一定の膜厚を保持する。

本モデルでは、O 原子以外の原子・イオンは考慮せず、また入射角度は固定するといった理想的な条件を設定している。特に、分子量の大きい原子・イオンの照射による入熱は構造緩和を促すため、現実の系では計算した真性応力よりも低くなることも予測される。今後の課題として、複数の原子種の照射や入射角度の変更をモデルに追加し、また原子入射後の緩和時間を最適化することで、有限要素法との連成解析による予測モデルの高精度化が期待できる。

本研究を遂行するにあたって、(財) 電力中央研究所の熊谷 知久 氏にはポテンシャルの指導をいただいた。また、(株) 東芝生産技術センター 鈴木 啓之 氏、伊藤 祥代 氏には真性応力に関する有意義な議論をしていただいた。ここに感謝の意を表する。本研究の一部は、科学研究費補助金の挑戦的萌芽研究 (25630006) の助成により行われたものであり、ここに記して謝意を表する。

A SiO₂ 系原子間ポテンシャル

熊谷らが開発した修正 Tersoff 型ポテンシャル関数を式 (A.1)–(A.3) として記述する¹¹⁾。ただし、上式は LAMMPS¹²⁾ の関数表記に合わせている。また、本解析

で使用したポテンシャル関数の2体間力項と3体間力項の各係数の値をTable 6とTable 7にそれぞれ与える。ここで、 α, β, γ は第1~3番目の原子種を表す。本ポテンシャル関数では、 SiO_2 系の多形構造を再現できるように、第一原理計算による物性値を参照してポテンシャルパラメータ値が最適化されている¹¹⁾。

参 考 文 献

- 1) International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), 2013, <http://www.itrs.net/home.html>, last accessed May 2015.
- 2) H. Namatsu, K. Kurihara, M. Nagase, K. Iwadata and K. Murase, "Dimensional limitations of silicon nanolines resulting from pattern distortion due to surface tension of rinse water", *Applied Physics Letters*, Vol.66, No.20, 2655 (1995).
- 3) M. Darnon, T. Chevolleau, O. Joubert, S. Maitrejean and J. C. Barbe, "Undulation of sub-10 nm porous dielectric structures: A mechanical analysis", *Applied Physics Letters*, Vol.91, No.19, 194103 (2007).
- 4) S. Izumi and Y. Masuda, "Practical molecular dynamics simulation applied in mechanical and material design: the practical knowledge for beginning by the design with a general purpose code", (2013) Morikita Publishing Co., Ltd.
- 5) S. Ogata, Y. Umeno and M. Kohyama, "First-principles approaches to intrinsic strength and deformation of materials: perfect crystals, nanostructures, surfaces and interfaces", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol.17, No.1, 013001 (2009).
- 6) M. Yamazaki, T. Iwasaki, S. Izumi and S. Sakai, "Atomic-level modelling for predicting interface strength in resin molded structures", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A*, Vol.76, No.770, pp.1303-1309 (2010).
- 7) S. Hara, T. Kumaga, S. Izumi and S. Sakai, "Multiscale analysis on the onset of nanoindentation-induced delamination: Effect of high-modulus Ru overlayer", *Acta Materialia*, Vol.57, No.14, pp.4209-4216 (2009).
- 8) H. Tanaka, T. Hidaka, S. Izumi and S. Sakai, "Onset of wiggling in a microscopic patterned structure induced by intrinsic stress during the dry etching process", *Journal of Applied Mechanics*, Vol.81, No.9, 091009 (2014).
- 9) G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, Vol.82, No.553, pp.172-175 (1909).
- 10) E. Johlin, N. Tabet, S. Castro-Galnares, A. Abdallah, M. I. Bertonni, T. Asafa, J. C. Grossman, S. Said and T. Buonassisi, "Structural origins of intrinsic stress in amorphous silicon thin films", *Physical Review B*, Vol.85, No.7, 075202 (2012).
- 11) K. Kumagai and S. Izumi, "Development of a software to optimize parameters of interatomic potentials for solid systems", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A*, Vol.77, No.783, pp.2026-2040 (2011).
- 12) LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), <http://lammmps.sandia.gov/>, last accessed May 2015.
- 13) S. Roorda, S. Doorn, W. C. Sinke, P. M. L. O. Scholte and E. van Loenen, "Calorimetric evidence for structural relaxation in amorphous silicon", *Physical Review Letters*, Vol.62, No.16, pp.1880-1883 (1989).
- 14) K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss, "High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon", *Physical Review B*, Vol.60, No.19, pp.13520-13533 (1999).
- 15) J. Fortner and J. S. Lannin, "Radial distribution functions of amorphous silicon", *Physical Review B*, Vol.39, No.8, pp.5527-5530 (1989).
- 16) J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke and F. Spaepen, "Density of amorphous Si", *Applied Physics Letters*, Vol.64, No.4, pp.437-439 (1994).
- 17) G. De Sandre, L. Colombo and C. Bottani, "Calculation of elastic constants in defected and amorphous silicon by quantum simulations", *Physical Review B*, Vol.54, No.17, pp.11857-11860 (1996).
- 18) J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties", *Physical Review B*, Vol.38, No.14, pp.9902-9905 (1988).
- 19) S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "A method for calculating surface stress and surface elastic constants by molecular dynamics: application to the surface of crystal and amorphous silicon", *Thin Solid Films*, Vol.467, No.1-2, pp.253-260 (2004).
- 20) S. Izumi, S. Hara and S. Sakai, "The interface energy and interface stress of amorphous silicon", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52, No.3, pp.231-234 (2003).
- 21) A. C. Wright, "Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies?", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.179, pp.84-115 (1994).
- 22) B. E. Warren and J. Bisce, "The structure of silica glass by X-ray diffraction studies", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.21, No.2, pp.49-54 (1938).
- 23) M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove and K. Trachenko, "Refinement of the Si-O-Si bond angle distribution in vitreous silica", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.17, No.5, pp.S67-S75 (2005).
- 24) A. G. Revesz and H. L. Hughes, "The structural aspects of non-crystalline SiO_2 films on silicon: a review", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.328, No.1-3, pp.48-63 (2003).
- 25) A. Makishima and J. D. Mackenzie, "Direct calculation of Young's modulus of glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.12, No.1, pp.35-45 (1973).
- 26) A. Makishima and J. D. Mackenzie, "Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson's ratio of glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.17, No.2, pp.147-157 (1975).
- 27) B. Bridge, N. D. Patel and D. N. Waters, "On the elastic constants and structure of the pure inorganic oxide glasses", *physica status solidi (a)*, Vol.77, No.2, pp.655-668 (1983).

- 28) H. D. Hagstrum, "Theory of auger neutralization of ions at the surface of a diamond-type semiconductor", *Physical Review*, Vol.122, No.1, pp.83-113 (1961).
- 29) S. Hamaguchi, "Molecular dynamics simulation of surface reactions during plasma etching processes", *Journal of Plasma and Fusion Research*, Vol.77, No.12, pp.1221-1229 (2001).
- 30) N. Nakazaki, Y. Takao, K. Eriguchi and K. Ono, "Molecular dynamics simulations of silicon chloride ion incidence during Si etching in Cl-based plasmas", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.53, No.5, 056201 (2014).
- 31) J. Cormier, J. M. Rickman and T. J. Delph, "Stress calculation in atomistic simulations of perfect and imperfect solids", *Journal of Applied Physics*, Vol.89, No.1, pp.99-104 (2001).