単結晶シリコンの破壊挙動に及ぼす欠陥寸法の 影響に関する分子動力学解析*

藤井 朋之^{*1}, 秋庭 義明^{*1}

Molecular Dynamics Analysis for Effect of Defect Size on Fracture Behavior of Single Crystal Silicon

Tomoyuki FUJII and Yoshiaki AKINIWA^{*2}

^{*2} Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

Thin films of single crystal silicon are expected to many applications for semiconductor devices and MEMS well. It is important to evaluate the mechanical properties of the thin film. Especially, it is essential to clarify the strength and fracture properties of the thin film with stress concentrations. In this study, MEAM molecular dynamics simulation is conducted to investigate the effect of notch depth on the deformation and fracture behavior. The loading direction is [110] and the notch is in the [001] direction on (110) plane. In a smooth specimen, Young's modulus was 153.1 GPa which is less than that of the bulk material. In notched specimens, the stress at crack propagation decreases with increasing notch depth. When the notch depth is shorter than 1 nm, the stress intensity factor at the crack propagation decrease with decreasing notch depth. However, when the notch depth is longer than 1 nm, the stress intensity factor is nearly constant irrespective of notch depth.

Key Words: Molecular Dynamics, Atomic Simulation, Single Crystal Silicon, Notch, Brittle Fracture

1. 結 言

近年、微細化が進んだ半導体プロセス技術を応用して、基板のシリコンウエハ上に微小な構造体を作成するマイクロマシニング技術が広く研究されている。このような技術によって作成されたMEMS(Micro-Electro-Mechanical System)は微小センサやマイクロマシンへの応用が期待されている。MEMSデバイスでは、シリコン薄膜を単独もしくは積層し構造材料として用いるため、このようなデバイスの設計のためには薄膜の機械的物性の評価が重要となる。薄膜の機械的特性はバルクの特性とはしばしば異なることが知られており、これらデバイスおよびシステムの設計や製造のために、

薄膜の材料特性評価は重要である。特に各種デバイスの実用化に関しては、薄膜の信頼性に関する特性、とりわけ応力集中部を有する部材の強度・破壊特性の評価が不可欠である。さらに、薄膜のような微小材料においては、ミクロな視点に基づく材料特性の評価が重要であり、原子スケールの力学的評価が可能な分子動力学法が有効である。

Komanduri ら⁽¹⁾は、単結晶シリコンとゲルマニウムにおいて単軸引張負荷の分子動力学解析を行い、応力ひずみ関係よりヤング率を算出しバルク材と一致していることを示した。さらに、最大応力に及ぼす負荷ひずみ速度の影響について示した。しかしながら、破壊挙動の結晶学的・破壊力学的考察は詳細にはなされておらず、不明な点が多い。Bailey ら⁽²⁾や Prez ら⁽³⁾は、単結晶シリコンにおいて、切欠きや予き裂を導入し、き裂周辺の原子に連続体力学に基づくき裂周辺の変位分布を与えることで、破壊じん性の評価とき裂伝ば挙動の結晶学的考察を行った。しかしながら、破壊挙動に及ぼす欠陥寸法の影響については明らかではない。

* 原稿受付 2005年7月11日。

^{*1} 正員、名古屋大学大学院工学研究科(〒464-8603 名古屋千種区不老町)。

E-mail: akiniwa@mech.nagoya-u.ac.jp

そこで本研究では、薄膜の破壊に関する基礎的な知見を得るため、種々の寸法の微小欠陥を有する単結晶シリコン薄膜を対象とし、分子動力学法による変形および破壊解析を行い、破壊挙動に及ぼす微小欠陥の影響について検討を行った。さらに、切欠きをき裂とみなし連続体力学との比較を行った。

2. 解析方法

2・1 解析モデル 解析対象は、図1に示す単結晶シリコン薄膜とした。(a)は平滑材、(b)は片側切欠き材である。解析モデルは、 x - y 面が $(1\bar{1}0)$ 面で、大きさ $14\sqrt{2}a \times 10a \times 3\sqrt{2}a$ (a は格子定数)である。 z 軸方向に周期境界条件を課すことによって薄膜とした。なお、平滑材における総原子数は7,613個である。また、片側切欠き材では、モデル片側中央部の原子を取り除くことで切欠きを導入し、さらに切欠き先端よりモデル表面に仮想スリットを設け、解析中は切欠きの左右の面の相互作用がないものとした。切欠き深さは、0.543 nm から 3.80 nm まで7通りに変化させた。なお、切欠き深さはモデル表面から切欠き底の原子の重心までの距離とした。

分子動力学計算において、原子間ポテンシャルは、Daw と Baskes によって提案されている原子埋め込み法 (Embedded Atom Method, EAM)⁽⁹⁾ に電子密度の結合角依存性を考慮した修正原子埋め込み法 (Modified Embedded

Atom Method, MEAM)⁽⁹⁾を採用した。系の全ポテンシャルは、全電子エネルギーとイオン斥力による2体間の相互作用の和として、

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(i \neq j)} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (1)$$

と表される。ここで、添え字 i 等は、個々の原子を表し、 $\bar{\rho}_i$ は電子密度、 F_i は電子密度 $\bar{\rho}_i$ をもつ場に原子を埋め込む際に必要なエネルギー、 ϕ_{ij} は2体間の相互作用、 r_{ij} は原子 i と原子 j 間の距離である。なお、原子間相互作用のカットオフ距離は、第4近接原子を含む0.6 nm とした。

時間積分法には高精度かつ安定な velocity-Verlet 法⁽⁹⁾を使用した。なお、積分の時間ステップ Δt は1 fs とした。また、系の温度は原子の速度にスケール倍率を乗ずることで一定とする温度スケール法⁽⁹⁾を用いた。なお、領域分割法を用い計算の効率化を行った。

2・2 引張りひずみ負荷方法と計算手順 最初に、格子定数 a を0.543 nm として図1に示したように原子をダイヤモンド構造に配置し、初期温度300 K とするため、原子に初期速度をMaxwell分布に従うようにBox-Muller法⁽¹⁰⁾により与え、その後2000fsの初期緩和計算

Fig. 1. Analytical models of smooth and notched specimen.

Fig. 2. Boundary condition for applied displacement.

Table 1. Analytical conditions for fracture simulation.

Potential	MEAM
Crystal orientation	$x[110]$, $y[001]$, $z[1\bar{1}0]$
Difference equation	velocity-Verlet, $\Delta t = 1$ fs
Temperature	300 K
Applied strain	$\Delta \epsilon = 0.002$ per 1000 Δt
Specimen size	$14\sqrt{2}a \times 10a \times 3\sqrt{2}a$
Number of atoms	7,613 (smooth)
Periodic boundary condition	$z[1\bar{1}0]$
Notch depth	0 (smooth), 0.543, 1.09, 1.63, 2.17, 2.72, 3.26, 3.80 length : nm, $a = 0.543$ nm (lattice const)

を行った。初期緩和の後、図2に示すようにモデル両端の原子に x 軸方向に公称ひずみが $\Delta\epsilon=0.002$ （片側につき $\Delta\epsilon=0.001$ ）となる強制変位を与え、さらに1000 fsの緩和計算を行った。この強制変位と1000 fsの緩和計算を1ステップとして、強制変位を行った x 軸方向の平均応力が破壊によって十分解放されるまで繰り返し計算を行った。本解析における、解析条件を表1に示す。

2・3 原子系の応力評価 原子に作用する応力（以後原子応力と称す）は、ポテンシャルの微係数と原子の速度より次式で与えられる⁽¹¹⁾。

$$\sigma'_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left(-\frac{p'_\alpha p'_\beta}{m} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial E}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \right) \quad (2)$$

ここで、添え字 α, β は指標、 Ω, m は原子の体積および質量、 p'_α は原子 i の運動量の α 方向成分、 E はポテンシャルである。さらに、系の平均応力は、次式で表される、原子応力の全原子の平均とした。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \left(\sum_i \sigma'_{\alpha\beta} \right) \quad (3)$$

ここで、 N は系の全原子数である。なお、本解析において、固定端に作用する反力から算出した系に働く作用応力と、式(2)および(3)で評価される系の平均原子応力はほぼ一致することを確認している。

3. 解析結果と考察

3・1 変形・破壊過程 図3に x 軸方向垂直応力 σ_x と公称垂直ひずみ ϵ_x の関係を示す。図中の実線は平滑材の結果であり、破壊線は切欠き材の結果である。ただし、垂直応力 σ_x は、式(2)および(3)より算出した平均原子応力の緩和計算の1000 fsの後半の500 fsの平均である。まず、平滑材では、負荷ひずみ ϵ_x の増加にしたがって、平均応力 σ_x が単調に増加しており、負荷ひずみ0.166において平均応力が最大値15.9 GPaとなり、その後急激に減少した。一般にシリコンは室温では脆性破壊することが知られており、解析の結果と一致する。また、応力-ひずみ関係の直線部（ $0.0 < \epsilon < 0.02$ ）より得られるヤング率は、153.1 GPaとなった。表2に示すMEAMポテンシャルの弾性定数で算出される[110]方向におけるヤング率は167.3 GPaであり⁽⁷⁾、本

Table 2. Elastic constants for Si in the MEAM⁽⁷⁾.

c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
164.2	64.3	78.9

解析の結果よりもやや大きい。薄膜において、弾性定数は表面構造の不均質性とそれに伴う内部変位の影響を受けて減少することが、Izumi らによって報告されており⁽¹²⁾、本解析の傾向と一致した。

図4に弾性率と切欠き深さの関係を示す。ここで、弾性率 c は、次式で定義し、平滑材におけるヤング率と同様に、応力-ひずみ関係の直線部の傾きより算出した。

$$c = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x} \quad (4)$$

また、図中の実線はモデルを連続体と仮定し有限要素法により計算した結果である。なお、有限要素解析には汎用有限要素解析ソフトMSC.Marc 2001を用い、平面ひずみ条件で弾性解析を行った。解析に用いた弾性定数はMEAMポテンシャルの解析値であり、表2に示す。切欠き深さの増大に従い、弾性率が減少していることがわかる。また、有限要素法による結果と比較すると、弾性率が平滑材と同様に有限要素法の結果よりも分子動力学の結果のほうが小さくなっており、分子動力学法による解析では表面の影響が強く現れている

Fig. 3. Stress - strain curves of smooth and notched specimens.

Fig. 4. Elastic modulus vs. notch depth.

Fig. 5. Critical stress vs. notch depth.

と考えられる。また、弾性率の切欠き深さに対する変化の傾向は、有限要素法による結果と一致した。

図5に切欠き材におけるき裂伝ば開始における平均応力と切欠き深さの関係を示す。なお、き裂伝ば開始点は、破壊によってき裂先端の原子応力が急激に減少する直前の条件とした。き裂伝ば開始応力は切欠き深さが増大するほど低下した。

図6に切欠き長さ2.17 nmにおけるシミュレーション結果の原子配置を示す。(a)は初期緩和終了後、(b)がき裂伝ば開始直前の荷重ひずみ0.072、(c)き裂伝ば開始である荷重ひずみ0.074、(d)が破壊後である。(a)では、薄膜表面、特にモデル下部において原子が再配置していることがわかる。モデル下部の原子はx軸方向には、結合手を有していないため再配置しやすく、原子の再配置の結果、弾性率がバルク材に比べ減少すると考えられる。(b)では、切欠きが開口しており、特に切欠き先端に変形が集中し、(c)では切欠き底における原子間の結合が切断され、き裂が発生していることがわかる。ついで、(d)で示すように、き裂が荷重軸に垂直な(110)面を[001]方向に直線的に進展し破壊に至った。

3・2 き裂伝ば開始条件 切欠きをき裂と見なし、き裂伝ば開始における応力拡大係数 K_m によってき裂伝ば開始条件の評価を行った。なお、応力拡大係数は、次式によって算出した。

$$K_m = \sigma_m \sqrt{\pi l F \left(\frac{l}{W} \right)} \quad (5)$$

ここで、 σ_m はき裂伝ば開始におけるx軸方向の垂直平均応力 σ_m であり図5に示したき裂伝ば開始応力に対応し、 l は切欠き深さで切欠き底原子の重心位置までの長さ、 W は膜厚である。また、 F は形状に関する修正係数である。単結晶材料における応力拡大係数の

Fig. 6. Snapshots of fracture process.

評価には、簡便的に等方性を仮定した評価が行われることがあるため⁽¹³⁾、予め体積力法を用い等方性の均質体を仮定し、図2に示す境界条件の下で、種々のき裂長さにおける修正係数を算出し次の6次式で近似した。

$$F\left(\frac{l}{W}\right) = 1.1215 - 0.33195\left(\frac{l}{W}\right) + 4.8660\left(\frac{l}{W}\right)^2 - 21.252\left(\frac{l}{W}\right)^3 + 49.263\left(\frac{l}{W}\right)^4 - 53.461\left(\frac{l}{W}\right)^5 + 23.600\left(\frac{l}{W}\right)^6 \quad (6)$$

(for $0.0 \leq \frac{l}{W} \leq 0.8$)

図7に応力拡大係数と切欠き深さの関係を示す。図中の丸印が式(6)より導出した応力拡大係数である。切欠きが2 nm程度より短い場合には切欠きが短いほどき裂伝ば開始における応力拡大係数は小さくなり、切

Fig. 7. Stress intensity factor for crack propagation.

欠きが2nm程度より長い場合には切欠き深さによらずば一定となった。その一定値は本ポテンシャルを用いた場合 $0.747 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。さらに、形状に関する修正係数 F を境界要素法により異方性を考慮して前述と同様に次の6次式で近似した。

$$F\left(\frac{t}{W}\right) = 1.1078 - 0.39114\left(\frac{t}{W}\right) + 6.8621\left(\frac{t}{W}\right)^2 - 35.666\left(\frac{t}{W}\right)^3 + 85.342\left(\frac{t}{W}\right)^4 - 92.109\left(\frac{t}{W}\right)^5 + 38.721\left(\frac{t}{W}\right)^6 \quad (7)$$

(for $0.0 \leq \frac{t}{W} \leq 0.8$)

図中の三角印が式 (7) より導出した応力拡大係数である。異方性を考慮した応力拡大係数は、切欠きがおおよそ1nm以上では、 $0.693 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で一定となり、1nmより小さな切欠きでは等方性による評価と同様にその一定値より小さくなった。Izumi ら⁽¹²⁾ は、単結晶 Si 薄膜において表面の原子弾性定数および内部変位の変動が原子層3層程度に及ぶことを示しており、切欠き深さ0.543nmでは切欠き先端原子がこの変動領域程度に存在するため、切欠き先端が表面の影響を受けない条件よりも応力拡大係数が低下したと考えられる。

また、バルク材における {110} 面の破壊じん性値は $0.89 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり⁽¹⁴⁾、本解析で得られた K_{in} よりも大きい。Bailey ら⁽²⁾ は単結晶シリコンのV型切欠き材においてMEAMによる分子動力学解析を行い、切欠き近傍に連続体力学に基づく変位場を与えることで切欠き底からのき裂伝ば開始条件を導出し、破壊じん性が $0.657 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ⁽⁴⁸⁾ になることを示した。さらに、解析結果が Suwito ら⁽¹⁵⁾ による実験結果 $0.76 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ⁽⁴⁸⁾ よりもやや小さいことを示しており、本解析の結果に対応している。なお、膜厚の影響については今後の系統的な検討が必要である。

Fig. 8. Atomistic stress distribution from notch root.

Fig. 9. Stress distribution calculated by MD and FEM.

Fig. 10. Atomistic stress at notch root for crack propagation.

図8にき裂伝ば開始直前のき裂先端からのx軸方向垂直原子応力 σ_x の分布を示す。なお、原子応力はz軸方向の原子におけるx軸方向の垂直原子応力 σ_x の平均とした。切欠き先端に応力が集中していることがわかる。また、切欠き近傍における原子応力分布は切欠き深さによらず、よく一致していることがわかる。また、図9に切欠き深さが1.63nmにおける分子動力学による原子応力分布と有限要素法による応力分布の解析結果

を合わせて示す。なお、有限要素解析においては切欠きをき裂とみなし、垂直応力 $\sigma_{\perp}$ に対応する強制変位を与えた。弾性挙動における分子動力学による原子応力分布は、有限要素法の応力分布にほぼ一致し、本モデル程度の原子系においては連続体力学の適用も可能である。ただし、原子系における不均質な構造が存在する切欠き先端や、モデル表面では原子が安定な構造に再配置するため原子応力が減少しており、原子系における不均質な構造体の詳細な力学的評価には分子動力学法が不可欠と考えられる。

図10にき裂伝ば開始直前のき裂先端からの原子応力 $\sigma_{\perp}$ と切欠き深さの関係を示す。切欠き深さによってばらつきはあるがほぼ一定で、MEAM を用いた場合約 26 GPa で一定であることがわかる。よって、原子系においてき裂伝ば開始条件は、切欠き寸法依存性のない荷重軸方向の垂直原子応力による評価が有効であると考えられる。なお、原子応力の最大値はポテンシャルに依存する量であり、定量的には検討が必要である。

4. 結 言

単結晶シリコン薄膜の力学的特性評価のため、分子動力学法を用いて種々の寸法の切欠きを導入し、破壊シミュレーションを実施した。巨視的な破壊挙動である応力-ひずみ関係を導出するとともに、き裂伝ば挙動やき裂伝ば開始条件の結晶学的および破壊力学的検討を行った。得られた主な結果を以下に示す。

(1) 引張負荷下では、切欠きの有無によらず全てのモデルがぜい性的に破壊した。また、切欠き材において、き裂は荷重軸と垂直な (110) 面を [001] 方向に伝ばし、破断した。

(2) 薄膜のヤング率は、MEAM ポテンシャルの弾性定数より算出される値より小さくなった。これは、表面近傍の原子の不均質構造に起因し、薄膜では全体に対する不均質構造の割合が増加するためである。

(3) 切欠き深さが増加するほど、弾性率および最大応力が小さくなった。弾性率の切欠き深さに対する変化の傾向は、有限要素法による結果と同様となった。

(4) き裂伝ば開始における異方性を考慮した応力拡大係数は切欠き深さが 1 nm よりも小さい場合には切欠き深さの減少とともに減少するが、1 nm よりも大きい場合にはほぼ一定となった。切欠きが小さい場合は、切欠き先端原子が表面構造の影響を受けるものと考えられる。

(5) き裂伝ば開始時の切欠き先端の負荷軸方向垂直原子応力は切欠き寸法によらずほぼ一定であった。

参考文献

- (1) Komanduri, R. et al, Molecular dynamics simulations of uniaxial tension at nanoscale of semiconductor materials for micro-electro-mechanical systems (MEMS) applications, *Materials Science and Engineering, A*, Vol.340, (2003), pp.58-67.
- (2) Bailey, N.P. and Sethna, J.P., Macroscopic measure of the cohesive length scale: Fracture of notched single crystal silicon, *Physical Review, B*, Vol.68, (2003), pp.205204.
- (3) Prez, R. and Gumbsch, P., An ab initio study of the cleavage anisotropy in silicon, *Acta Materialia*, Vol.48, (2000), pp.4517-4530.
- (4) Daw, M.S. and Baskes, M.I., Semiempirical Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Physical Review Letters*, Vol.50, (1983), pp.1285-1288.
- (5) Daw, M.S. and Baskes, M.I., Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Physical Review, B*, Vol. 29, (1984), pp.6443-6453.
- (6) Baskes, M.I., Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, *Physical Review, B*, Vol.46, (1992), pp. 2727-2742.
- (7) Baskes, M.I. et al, Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium, *Physical Review, B*, Vol.40, (1989), pp. 6085-6100.
- (8) Ueda, A., Molecular simulation, (2003), pp.82 - 85, Shokabo., (in Japanese)
- (9) Kitagawa, H. et al, Molecular dynamics method for beginners, (1997), Yokendo Ltd., pp.22 -23. (in Japanese)
- (10) Miyatake, O., Wakimoto K., Random number and Monte Carlo method. Morikita Shuppan Co., Ltd., (1978), pp.22, (in Japanese)
- (11) Egami, T. et al, *Philosophical Magazine, A*, Vol. 41, (1980), pp.883.
- (12) Izumi, S. et al, 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.467/1-2, (2004), pp.253-260.
- (13) Li, X. et al, Anisotropy in fracture of single crystal silicon film characterized under uniaxial tensile condition, *Sensors and Actuators, A*, Vol.117, (2005), pp.143-150
- (14) Michot G., *Crystal Properties and Preparation*, Vol. 17-18, (1988), pp.55-98
- (15) Suwito W. et al, Fracture initiation at sharp notches in single crystal silicon, *Journal of Applied Physics*, 83, (1998), pp. 3574-3582