

修士論文

分子動力学法による  
アモルファスシリコン酸化膜の真性応力評価

平成 27 年 2 月 提出

指導教員 泉 聡志 教授

37-136176 井上 優

# 目次

第 1 章	序論	8
1.1	研究背景	8
1.1.1	半導体素子の製造プロセス	8
1.1.2	微細パターンにおける座屈現象	9
1.1.3	シリコン酸化膜に関する先行研究	9
1.1.4	古典分子動力学法によるエッチングシミュレーション	10
1.2	本研究の目的と手法	11
1.3	本論文の構成	11
第 2 章	計算手法	12
2.1	緒言	12
2.2	古典分子動力学法	12
2.2.1	周期境界条件	13
2.2.2	Book-keeping 法	13
2.2.3	原子間力	14
2.2.4	運動方程式	14
2.2.5	運動方程式の数値積分手法	14
2.2.6	弾性定数の算出方法	16
2.2.7	融点の算出方法	17
2.2.8	動径分布関数の算出方法	17
2.2.9	原子間ポテンシャル関数	18
2.3	原子系における力学的物理量の定義	22
2.3.1	原子系における応力	22
2.3.2	表面ひずみ	23
2.3.3	表面エネルギーと表面応力	23
2.4	結言	24

第 3 章	表面を有するアモルファスシリコンの作成	25
3.1	緒言	25
3.2	アモルファス	25
3.3	Melt-Quench 法	25
3.4	構造評価指標	26
3.5	シミュレーション条件	26
3.6	バルクモデルの作成	27
3.6.1	シミュレーションモデル	27
3.6.2	高温での長時間アニーリング	27
3.6.3	構造分析結果	27
3.7	表面を有するモデルの作成	31
3.7.1	シミュレーションモデル	31
3.7.2	高温での長時間アニーリング	32
3.7.3	構造分析結果	32
3.8	結言	33
第 4 章	エッチング条件下におけるアモルファスシリコンの酸化膜形成シミュレーション	34
4.1	緒言	34
4.2	アモルファス SiO <sub>2</sub> の作成	34
4.3	アモルファスシリコンの酸化膜形成シミュレーション	37
4.3.1	シミュレーションモデル	37
4.3.2	パラメータ設定	38
4.3.3	評価指標	38
4.3.4	シミュレーション結果	39
4.3.5	考察	60
4.4	構造緩和を考慮した酸化膜形成シミュレーション	62
4.4.1	シミュレーションモデル	62
4.4.2	シミュレーション結果	62
4.4.3	考察	64
4.5	結言	67
第 5 章	結論	68
付録 A	アルゴンの影響	69
A.1	アルゴンの影響を考慮した酸化膜形成シミュレーション	69

---

A.1.1	斥力のみ考慮した原子間ポテンシャル関数 . . . . .	69
A.1.2	シミュレーションモデル . . . . .	70
	参考文献	71
	謝辞	77

# 目次

1.1	Schematic diagrams of semiconductor process. . . . .	8
2.1	A schematic diagram of a periodic boundary condition. . . . .	13
2.2	A schematic diagram of a radial distribution function. . . . .	17
2.3	A schematic illustration of a surface model. . . . .	23
3.1	A snapshot of the sample at 300 K after annealing at 1400 K. . . . .	28
3.2	A snapshot of the sample at 300 K after annealing at 1200 K. . . . .	29
3.3	The radial distribution function of the sample at 300 K after annealing at 1200 K. . . . .	29
3.4	The bond angle distribution of the sample at 300 K after annealing at 1200 K. . . . .	30
3.5	Illustrations of a surface model. . . . .	31
4.1	A snapshot of amorphous silica at 300 K. . . . .	35
4.2	The radial distribution function of amorphous silica at 300 K. . . . .	35
4.3	The bond angle distribution of amorphous silica at 300 K. . . . .	36
4.4	Illustrations of a simulation model of the oxide film formation. . . . .	37
4.5	The definition of oxide film thickness. . . . .	39
4.6	Snapshots of the etched oxide film at the incident energy of 20 eV. . . . .	40
4.7	The time transitions of numbers of silicon and oxygen atoms at inci- dent energy of 20 eV. . . . .	41
4.8	Results after 1500 incidences at the incident energy of 20 eV. . . . .	42
4.9	Results after 3000 incidences at the incident energy of 20 eV. . . . .	44
4.10	Snapshots of the etched oxide film at the incident energy of 50 eV. . . . .	45
4.11	The time transitions of numbers of silicon and oxygen atoms at inci- dent energy of 50 eV. . . . .	46

---

4.12	Results after 2500 incidences at the incident energy of 50 eV. . . . .	47
4.13	Results after 4000 incidences at the incident energy of 50 eV. . . . .	48
4.14	The first half of snapshots of the etched oxide film at the incident energy of 100 eV. . . . .	50
4.15	The last half of snapshots of the etched oxide film at the incident energy of 100 eV. . . . .	51
4.16	The time transitions of numbers of silicon and oxygen atoms at incident energy of 100 eV. . . . .	52
4.17	Results after 4000 incidences at the incident energy of 100 eV. . . . .	53
4.18	Results after 8000 incidences at the incident energy of 100 eV. . . . .	54
4.19	Snapshots of the etched oxide film at the incident angle of 45 deg. . .	56
4.20	The time transitions of numbers of silicon and oxygen atoms at incident angle of 45 degree. . . . .	57
4.21	The time transisions of number of atoms. . . . .	57
4.22	Results after 2500 incidences at the incident angle of 45 degree. . . .	58
4.23	Results after 4000 incidences at the incident angle of 45 degree. . . .	59
4.24	Snapshots of the etched oxide film annealing at 500 K. . . . .	63
4.25	Results after 2500 incidences at 500 K. . . . .	65
4.26	Results after 4000 incidences at 500 K. . . . .	66

# 表目次

2.1	2-body potential parameters for Si-O systems. . . . .	20
2.2	3-body potential parameters for Si-O systems. . . . .	20
2.3	Properties of crystalline silicon calculated by the potential function for Si-O systems. . . . .	21
2.4	Properties of $\alpha$ -quartz calculated by the potential function for Si-O systems. . . . .	21
2.5	Properties of $\alpha$ -cristobalite calculated by the potential function for Si-O systems. . . . .	21
3.1	A comparison of anneal temperatures for bulk models. . . . .	27
3.2	Structural parameters from experiments [1–4]. . . . .	28
3.3	Elastic constants of isotropic amorphous silicon. . . . .	29
3.4	A comparison of annealing temperatures for surface models. . . . .	32
4.1	Elastic constants of isotropic amorphous silica. . . . .	36
4.2	A comparison of incident conditions in terms of the oxide film thick- ness and the maximum intrinsic compressive stress. . . . .	61
4.3	A comparison of the system temperatures. . . . .	64

# 第1章

## 序論

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 半導体素子の製造プロセス

半導体素子とは、半導体が持つ特殊な電気特性を利用した素子である。現代社会において、半導体素子は必要不可欠なデバイスであり、身の回りでも半導体素子を利用した電子機器は枚挙にいとまがない。

一般的に、半導体素子製造プロセスの前工程は以下のような手順で行われる（図 1.1）。

1. シリコンウェハ上に誘電体層とマスク層を重ねて成膜する。
2. マスク層をエッチングし、パターンを作製する。
3. 誘電体層をエッチングする。

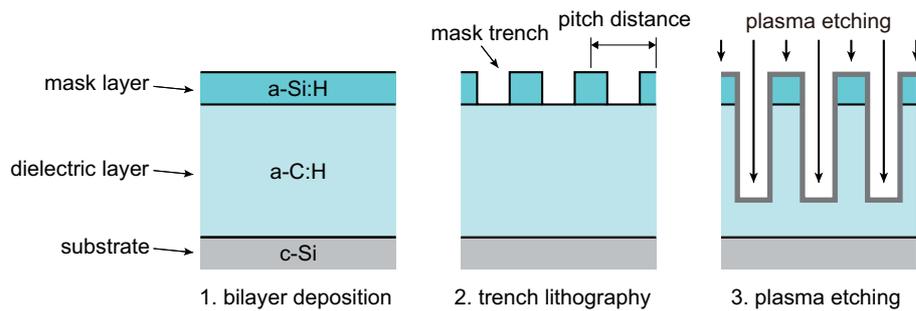


図 1.1 Schematic diagrams of semiconductor process.

### 1.1.2 微細パターンにおける座屈現象

シリコンウェハ上に成膜された薄膜内部には、多くの場合残留応力が存在する。残留応力は熱応力と真性応力に分類される。真性応力とは、熱応力以外の残留応力のことであり、界面のミスマッチや格子欠陥、結晶の成長過程での表面状態などのさまざまな要因により発生する。半導体素子の微細パターン内部に圧縮の真性応力がかかることにより、パターンが面外に座屈変形する現象が報告されている [5]。この現象は半導体素子の歩留まり低下の一因となっている。

この面外座屈現象に対して、薄板理論を拡張することで座屈応力の予測を行った先行研究がある [6]。この先行研究の実験で、予測された座屈応力よりも小さな応力値で座屈が発生した場合があった。その原因として考えられるのが、マスク層表面の酸化による真性応力変化である。

本実験で扱っているマスク層はアモルファスシリコンで構成されている。マスク層と誘電体層のエッチングは酸素を含んだガスによるプラズマエッチングであり、エッチング中にアモルファスシリコンの表面に酸化膜が形成されると考えられる。実験で測定した真性応力は成膜時の値であり、エッチング中の真性応力変化を考慮していない。このことが原因で、予測と実験との不一致が生じた可能性がある。

### 1.1.3 シリコン酸化膜に関する先行研究

シリコン酸化膜は絶縁層であり、半導体集積回路の構成に欠かせないものである。半導体プロセスでは、一般に高温での熱酸化によって酸化膜を形成する。熱酸化における酸化膜の形成に関しては、第一原理計算に基づいて酸化膜の成長メカニズムが提案されている。文献 [7-9] によれば、酸素原子が酸化膜中を拡散して界面へ到達し、界面で酸化反応が起こる。その後シリコン原子が酸化膜中へ放出されることで酸化膜成長が進行する。

一方、プラズマエッチング中のアモルファスシリコンは常温であるため、酸素原子の拡散はレアケースであると考えられる [10]。したがって、熱酸化とは異なるメカニズムに基づいて酸化膜が形成されている可能性が高い。

エッチングガスに酸素を含む場合の結晶シリコンのエッチングを扱った先行研究 [11,12] では、イオン入射によりシリコン表面に均一な  $\text{SiO}_2$  膜が形成されることが報告されている。しかしながら、アモルファスシリコン表面に形成される酸化膜に関して、特にプラズマエッチングにより形成される酸化膜の物性に関する先行研究は少なく、その酸化膜形成メカニズムの詳細は解明されていない。

#### 1.1.4 古典分子動力学法によるエッチングシミュレーション

古典分子動力学法を用いてエッチング過程をシミュレーションした先行研究は多数存在する。例えば、アルゴンイオンや塩素イオンなどを用いた結晶シリコンのエッチング過程をシミュレーションした先行研究 [13–18] では、スパッタリングイールドや表面性状の変化を実験と比較している。また、アルゴンイオンの入射による真性応力変化を計算した先行研究も存在する [19]。

これらのシミュレーションでは、アルゴンイオンなどの被エッチング物との間で物理的な相互作用のみ起こるイオン種だけでなく、塩素イオンなどの被エッチング物との間に化学的な相互作用が起こるイオン種を用いたエッチング（反応性イオンエッチング）も取り扱っている。したがって、同様の手法を用いることで、エッチング条件下における酸素イオンの入射による酸化膜形成についてもシミュレーションすることができると考えられる。

## 1.2 本研究の目的と手法

本研究の目的は、エッチング条件下でのアモルファスシリコンの酸化膜形成メカニズムを原子レベルで解明し、酸化膜形成に伴う真性応力変化を評価することである。そのための手法として、古典分子動力学法によるシミュレーションを用いる。まず、表面を有するアモルファスシリコンのモデルを作成し、そのモデルを用いて酸化膜形成シミュレーションを行う。

## 1.3 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第 1 章では、半導体素子の微細パターンで生じる座屈問題を分析するために、アモルファスシリコンの酸化膜形成による真性応力変化を検討する必要があることを説明した。また、分子動力学計算によるエッチングシミュレーションの先行研究を取り上げ、同様の手法によりエッチング条件下での酸化膜形成シミュレーションが可能と考えられることを説明した。

第 2 章では、本研究で用いる分子動力学計算の基礎的な手法を述べる。また、分子動力学計算から応力評価を行うために、原子系における力学的物理量の定義を行う。

第 3 章では、分子動力学計算によるアモルファスシリコンの作成手法について述べる。Melt-Quench 法で作成した構造に対して行った長時間アニールの手法と、その結果について説明する。

第 4 章では、アモルファスシリコンの酸化膜形成シミュレーションについて述べる。酸化膜形成のメカニズムを考察するほか、入射エネルギーと入射角度の変化が酸化膜の物性に与える影響を評価する。また、シミュレーション手法に起因する酸化膜構造の緩和不足を解消するために試行した、高温でのシミュレーションについても述べる。

第 5 章では、本研究の結論について述べる。

## 第 2 章

# 計算手法

### 2.1 緒言

本章では，本研究で用いる古典分子動力学法の基礎理論について述べる．また，材料力学的考察における重要物理量である応力やひずみの原子系での定義を行う．なお，本研究の分子動力学計算は大規模並列計算用の分子動力学シミュレータである LAMMPS [20] を用いて行い，計算結果の可視化には Atomeye [21] を用いた．

### 2.2 古典分子動力学法

古典分子動力学法とは，原子間相互作用を表す経験的な原子間ポテンシャル関数により原子に働く力を評価し，古典力学に基づく運動方程式を解くことで原子の運動を解析する手法のことである．

計算アルゴリズムは以下のようなになる．

1. シミュレーションの初期条件を作成する．
2. 原子間力を計算する原子対を特定する (Book-keeping 法)．
3. 原子間ポテンシャル関数により原子間力を計算する．
4. 速度 Verlet 法により  $\Delta t$  後の原子の位置と速度を計算し，原子の位置を更新する．
5. 各種物理量を計算し，系を制御する．
6. 2. へ戻る．

古典分子動力学法ではあらかじめ定めた経験的な原子間ポテンシャル関数を用い，計算中にポテンシャル関数を変更することはない．現実の原子間相互作用は量子力学的起源によるものであるから，経験的原子間ポテンシャル関数には適用限界がある．

これに対し， $\Delta t$  ごとに密度汎関数理論に基づく第一原理バンド計算を行い電子状態を

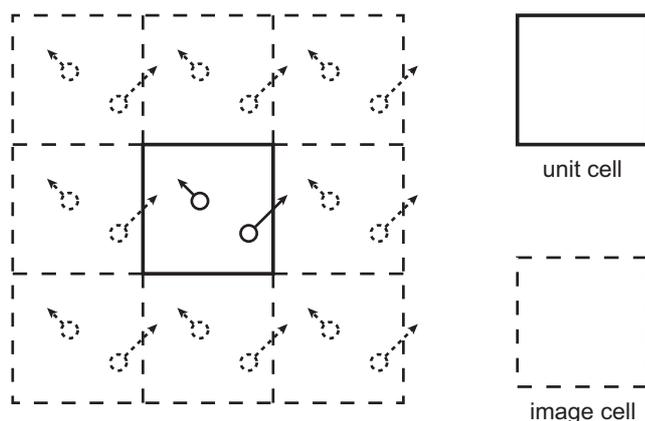


図 2.1 A schematic diagram of a periodic boundary condition.

計算することで、原子に働く力を経験的な情報を用いることなく求める計算手法を第一原理分子動力学法と呼ぶ。第一原理分子動力学法は計算量が多いため、扱える原子数が大きく制限される。

本研究では構造のランダム性が特徴であるアモルファス固体を対象にすることから、大きな原子数を扱うことができる古典分子動力学法によりシミュレーションを行う。

### 2.2.1 周期境界条件

古典分子動力学法は第一原理分子動力学法に比べれば計算量が少ないものの、扱える原子数には限りがある。そこで分子動力学計算においては、バルクの性質を表すために周期境界条件を用いるのが一般的である。

周期境界条件とは、実際に計算を行う領域を1つの単位胞と考え、その周りに同じ単位胞が周期的に並んでいると考える境界条件である(図 2.1)。この条件を用いると、擬似的な無限系を作ることができる。

### 2.2.2 Book-keeping 法

クーロン力などの長距離に及ぶ原子間力を考慮しない原子間ポテンシャル関数においては、一般的に数Å程度のカットオフ距離が導入されている。このようなポテンシャル関数を用いる際に、カットオフ距離を $r_c$ とすると、ある原子について原子間力を計算するにあたって、その原子から半径 $r_c$ 内にある原子をあらかじめリストアップしておき、その原子との間に働く力のみ計算すれば計算量を削減できる。また、リストアップする範囲をカットオフ距離に設定すると原子の位置が更新される度にリストを変更する必要が生じるが、範囲をカットオフ距離よりも少し大きい $R_c$ とすれば毎ステップのリスト変更が必要

なくなるので、より効率的になる。このような計算手法を Book-keeping 法と呼ぶ。

### 2.2.3 原子間力

原子間力は原子間ポテンシャル関数から計算される。原子  $\alpha$  に作用する原子間力ベクトル  $\mathbf{f}^\alpha$  は

$$\mathbf{f}^\alpha = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (2.1)$$

となる。ここで、 $\Phi$  は系全体のポテンシャルエネルギー、 $\mathbf{r}^\alpha$  は原子  $\alpha$  の位置ベクトルである。

### 2.2.4 運動方程式

古典分子動力学法では、設定したアンサンブルに応じて異なる運動方程式を用いる。

#### NVE アンサンブル

原子数 (N)、体積 (V)、エネルギー (E) がそれぞれ一定のミクロカノニカルアンサンブル (NVE アンサンブル) の場合、ニュートンの運動方程式そのものを用いる。

$$\mathbf{f}^\alpha = m^\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} \quad (2.2)$$

ここで、 $\mathbf{f}^\alpha$  は原子  $\alpha$  に働く力、 $m^\alpha$  は原子  $\alpha$  の質量、 $\mathbf{r}^\alpha$  は原子  $\alpha$  の位置ベクトルである。

#### NVT アンサンブル, NPT アンサンブル

原子数 (N)、体積 (V)、温度 (T) がそれぞれ一定のカノニカルアンサンブル (NVT アンサンブル)、もしくは原子数 (N)、圧力 (P)、温度 (T) がそれぞれ一定の等温等圧アンサンブル (NPT アンサンブル) の場合、Nosé-Hoover 法 [22,23] と Parrinello-Rahman 法 [24,25] を用いる。

### 2.2.5 運動方程式の数値積分手法

運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法 [26] を用いる。

## Verlet 法

原子  $\alpha$  の座標を Taylor 展開すると,

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = r_i^\alpha(t) + v_i^\alpha(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i^\alpha(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^3) \quad (2.3)$$

$$r_i^\alpha(t - \Delta t) = r_i^\alpha(t) - v_i^\alpha(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i^\alpha(t)(\Delta t)^2 - O((\Delta t)^3) \quad (2.4)$$

となる. ここで,  $r_i^\alpha(t)$  は時刻  $t$  における原子  $\alpha$  の位置ベクトルの  $i$  成分,  $v_i^\alpha(t)$  は時刻  $t$  における原子  $\alpha$  の速度ベクトルの  $i$  成分,  $a_i^\alpha(t)$  は時刻  $t$  における原子  $\alpha$  の加速度ベクトルの  $i$  成分である. この2式の和を取ると

$$\begin{aligned} r_i^\alpha(t + \Delta t) + r_i^\alpha(t - \Delta t) &= 2r_i^\alpha(t) + a_i^\alpha(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \\ &\approx 2r_i^\alpha(t) + a_i^\alpha(t)(\Delta t)^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\therefore r_i^\alpha(t + \Delta t) \approx 2r_i^\alpha(t) - r_i^\alpha(t - \Delta t) + a_i^\alpha(t)(\Delta t)^2 \quad (2.6)$$

NVE アンサンブルの場合, 式 (2.2) が成り立つので

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = 2r_i^\alpha(t) - r_i^\alpha(t - \Delta t) + \frac{f_i^\alpha(t)}{m^\alpha}(\Delta t)^2 \quad (2.7)$$

となる. この式を用いて時間積分する手法を Verlet 法と呼ぶ.

## 速度 Verlet 法

一方, 式 (2.3) より

$$v_i^\alpha(t) = \frac{1}{\Delta t}(r_i^\alpha(t + \Delta t) - r_i^\alpha(t)) - \frac{f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha}\Delta t \quad (2.8)$$

であるから, 速度  $v_i^\alpha(t)$  を

$$v_i^\alpha(t) = \frac{1}{2\Delta t}(r_i^\alpha(t + \Delta t) - r_i^\alpha(t - \Delta t)) \quad (2.9)$$

と定義すると

$$\begin{aligned} v_i^\alpha(t + \Delta t) + v_i^\alpha(t) &= \left( \frac{1}{\Delta t}(r_i^\alpha(t + 2\Delta t) - r_i^\alpha(t + \Delta t)) - \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t)}{2m^\alpha}\Delta t \right) \\ &\quad + \left( \frac{1}{\Delta t}(r_i^\alpha(t + \Delta t) - r_i^\alpha(t)) - \frac{f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha}\Delta t \right) \\ &= 2\frac{1}{2\Delta t}(r_i^\alpha(t + 2\Delta t) - r_i^\alpha(t)) - \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t) + f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha}\Delta t \\ &= 2v_i^\alpha(t + \Delta t) - \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t) + f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha}\Delta t \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\therefore v_i^\alpha(t + \Delta t) = v_i^\alpha(t) + \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t) + f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha}\Delta t \quad (2.11)$$

が成り立つ. 式 (2.11) と式 (2.3) を用いて時間積分を行う手法を速度 Verlet 法と呼ぶ.

速度 Verlet 法は通常の Verlet 法に比べて積分誤差の累積が小さく, 計算が安定しやすい. また, Verlet 法では速度が計算されないので毎ステップでの速度を別途計算する必要があるが, 速度 Verlet 法ではその必要がない. 本研究では速度 Verlet 法を用いて計算を行う.

速度 Verlet 法のアルゴリズムを以下に示す. 式 (2.11) による速度の更新を, 2. と 4. の 2 ステップに分けて適用している.

1. 座標の更新:

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = r_i^\alpha(t) + v_i^\alpha(t)\Delta t + \frac{f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha}(\Delta t)^2 \quad (2.12)$$

2. 部分速度の更新:

$$v_i^\alpha\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i^\alpha(t) + \frac{f_i^\alpha(t)}{m^\alpha} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.13)$$

3. 原子間力の更新 (原子間ポテンシャル関数に基づき  $f_i^\alpha(t + \Delta t)$  を計算)

4. 速度の更新:

$$v_i^\alpha(t + \Delta t) = v_i^\alpha\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t)}{m^\alpha} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.14)$$

## 2.2.6 弾性定数の算出方法

弾性定数は原子間ポテンシャル関数の 2 階微分を計算することで解析的に算出できるが, 本研究では単純に平衡状態の系にひずみを与え, その際の応力変化から弾性定数を計算した. 系の平衡状態は共役勾配法を用いて求め, ひずみを与えた後も共役勾配法によりセルの形状マトリックス一定の条件下で原子配置を最適化してから応力値を算出した.

3次元における一般化された Hooke の法則は

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

ここで, 仮に  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon$  のひずみを与えると

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \\ C_{41} \\ C_{51} \\ C_{61} \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

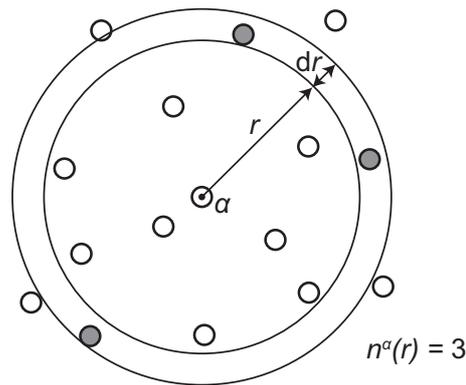


図 2.2 A schematic diagram of a radial distribution function.

$$\therefore \begin{bmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \\ C_{41} \\ C_{51} \\ C_{61} \end{bmatrix} = \frac{1}{\varepsilon} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

ゆえに、応力値から弾性定数を計算することができる。

### 2.2.7 融点の算出方法

古典分子動力学法によるシミュレーションにおいては、系のサイズが小さいために相転移のきっかけになる核が生じにくく、過冷却や過熱といった現象が起きやすい。また、扱える時間スケールが現実の現象と比べて小さいことから、シミュレーションで扱う現象中では非常に急激な温度変化が起こることになる。これらの理由により、単純に温度を上下させるだけではそのポテンシャル関数における融点を正確に推定することができない。

融点を正確に推定するための手法はいくつか提案されているが、本研究では液相と固相の共存系を作り相界面の移動を観察する手法 [27] を用いる。

### 2.2.8 動径分布関数の算出方法

ある原子  $\alpha$  の動径分布関数  $g^\alpha(r)$  は以下の式で計算される。原子  $\alpha$  を中心とする、内半径  $r$ 、外半径  $r + dr$  の球殻の内部に存在する原子の数を  $n^\alpha(r)$  とする (図 2.2) と、

$$g^\alpha(r) = \frac{n^\alpha(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (2.18)$$

ここで、 $\rho$  は系全体の原子密度である。全原子で  $g^\alpha(r)$  の平均を取ると、系の動径分布関数  $g(r)$  が得られる。

動径分布関数  $g(r)$  には種々の定義があり，例えば  $4\pi r^2 \rho g(r)$  のことを動径分布関数と呼ぶ場合がある [3, 28, 29]. 本論文では，式 (2.18) によって定義される関数  $g(r)$  を動径分布関数と呼ぶことにする.

実験から動径分布関数を求めるときは，X線散乱実験や中性子散乱実験で得られた構造因子  $S(Q)$  や干渉関数  $i(Q) = S(Q) - 1$  [30] を Fourier 変換することで全相関関数  $T(r)$  ないし動径分布関数  $g(r)$  を得る [2, 31–34].  $T(r)$  と  $g(r)$  は以下の関係を持つ [35, 36].

$$T(r) = 4\pi r \rho g(r) \quad (2.19)$$

## 2.2.9 原子間ポテンシャル関数

原子間ポテンシャル関数とは，系の全原子の原子種と位置の関数である．古典分子動力学法で物質の構造や物性が再現できるかどうかは，原子間ポテンシャル関数の精度に依存するところが多い．

### Si 単元系ポテンシャル関数

シリコンのような共有結合系では， $sp^2$  混成軌道や  $sp^3$  混成軌道により結合に強い方向性があり，配位数に応じて結合角が大きく変化する．そのため2体ポテンシャルで物性を再現することは難しく，これまでに提案されている Si 単元系ポテンシャル関数は多体ポテンシャルが多い．そのうちのひとつが Tersoff ポテンシャル [37, 38] である．Tersoff ポテンシャルはパラメータを変更することで多元系にも対応できる [39]. Tersoff ポテンシャルの関数型は以下のとおりである．

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.20)$$

$$\phi_{ij}(r) = f_c(r) (a_{ij} A \exp(-\lambda_1 r) - b_{ij} B \exp(-\lambda_2 r)) \quad (2.21)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.22)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.23)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) \exp(\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3) \quad (2.24)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp(\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3) \quad (2.25)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \theta_0 - \cos \theta)^2} \quad (2.26)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & (r \leq R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D}\right) & (R - D < r < R + D) \\ 0 & (R + D \leq r) \end{cases} \quad (2.27)$$

ただし、実際に計算に用いる際は  $a_{ij} \approx 1$  とされることが多い。

Tersoff ポテンシャルはカットオフ関数  $f_c$ 、斥力項  $A \exp(-\lambda_1 r)$ 、引力項  $B \exp(-\lambda_2 r)$  から成り、引力項にはボンドオーダー  $b_{ij}$  がかけられている。ボンドオーダーとは配位数、結合距離、結合角の情報を含む多体項のことである。

そのほかの Si 単元系ポテンシャル関数として、Stillinger-Weber ポテンシャル [40]、Biswas-Hamann ポテンシャル [41] が提案されており、それらのポテンシャル関数の特徴は Balamane らの論文 [42] で解説されている。

### Si-O 系ポテンシャル関数

熊谷らによって、Tersoff ポテンシャルを一部変更した Si-O 系ポテンシャル関数が以下のように提案されている [43]。

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.28)$$

$$\phi_{ij}(r) = f_{c,\alpha_i\alpha_j}(r) (A_{\alpha_i\alpha_j} \exp(-\lambda_{1,\alpha_i\alpha_j} r) - b_{ij} B_{\alpha_i\alpha_j} \exp(-\lambda_{2,\alpha_i\alpha_j} r)) \quad (2.29)$$

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^{\eta_{\alpha_i\alpha_j}}\right)^{-\delta_{\alpha_i\alpha_j}} \quad (2.30)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_{c,\alpha_i\alpha_j}(r_{ij}) g_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}(\theta_{ijk}) \times \quad (2.31)$$

$$\exp\left(p_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k} \left( (r_{ij} - R_{e,\alpha_i\alpha_j}) - (r_{ik} - R_{e,\alpha_i\alpha_k}) \right)^{q_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}}\right) \quad (2.32)$$

$$g_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}(\theta) = a_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k} \left(1 + \frac{c_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}^2}{d_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}^2} - \frac{c_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}^2}{d_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}^2 + (h_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k} - \cos \theta)^2}\right) \quad (2.33)$$

$$f_{c,\alpha_i\alpha_j}(r) =$$

$$\begin{cases} 1 & (r \leq R_{\alpha_i\alpha_j} - D_{\alpha_i\alpha_j}) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha_i\alpha_j}}{D_{\alpha_i\alpha_j}}\right) - \frac{1}{16} \sin\left(\frac{3\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha_i\alpha_j}}{D_{\alpha_i\alpha_j}}\right) & (R_{\alpha_i\alpha_j} - D_{\alpha_i\alpha_j} < r < R_{\alpha_i\alpha_j} + D_{\alpha_i\alpha_j}) \\ 0 & (R_{\alpha_i\alpha_j} + D_{\alpha_i\alpha_j} \leq r) \end{cases} \quad (2.34)$$

ここで、 $\alpha_i$  は原子  $i$  の原子種を表す\*1。  $\zeta_{ij}$  の関数型が Tersoff ポテンシャルと異なっており、新たなパラメータ  $\delta$ 、 $q$ 、 $R_e$  が導入されている。カットオフ関数も Murty によって提案された関数 [44] に変更されており、2 階微分が連続になるように定められた関数を利用している。それ以外の部分については、変数の定義に一部差異があるほか、 $a_{ij} \approx 1$  を適用済みであるが、おおむね Tersoff ポテンシャルに準じたものになっている。

ポテンシャル関数中の各パラメータの値を表 2.1、2.2 に示す。

\*1  $\alpha$  と  $\alpha_i$  は異なる意味で用いている ( $\alpha$  は原子番号、 $\alpha_i$  は原子番号  $i$  の原子の原子種)。原子番号  $i$  の原子のことを原子  $i$  と呼んでいる。

表 2.1 2-body potential parameters for Si-O systems.

	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
$\lambda_1$	2.4799	2.6003	4.8806	4.8806
$\lambda_2$	1.7322	1.5742	1.2138	1.2138
$\eta$	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

表 2.2 3-body potential parameters for Si-O systems.

	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

このポテンシャルを用いてシリコン結晶と  $\text{SiO}_2$  結晶 ( $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite) の各種物性値を計算した結果を, 実験値 [45–48] とあわせて表 2.3, 2.4, 2.5 に示す.

本研究でのすべての分子動力学計算は, この Si-O 系ポテンシャル関数を用いて行う.

表 2.3 Properties of crystalline silicon calculated by the potential function for Si-O systems.

	This work	Exp. [45, 46]
a [Å]	5.43	5.43
E [eV/atom]	-4.63	-4.62±0.08
$C_{11}$ [GPa]	142.54	165.64±0.02%
$C_{12}$ [GPa]	75.38	63.94±0.02%
$C_{44}$ [GPa]	72.18	79.51±0.02%
melting point [K]	2000±50	1687

表 2.4 Properties of  $\alpha$ -quartz calculated by the potential function for Si-O systems.

	This work	Exp. [47, 48]
a [Å]	4.967	4.916
c [Å]	5.627	5.405
E [eV/SiO <sub>2</sub> ]	-18.93	-19.23
$C_{11}$ [GPa]	109.6	87.26
$C_{12}$ [GPa]	86.47	6.57
$C_{13}$ [GPa]	108.5	11.95
$C_{14}$ [GPa]	8.728	-17.18
$C_{33}$ [GPa]	139.4	105.8
$C_{44}$ [GPa]	15.54	57.15
$C_{66}$ [GPa]	11.55	40.35

表 2.5 Properties of  $\alpha$ -cristobalite calculated by the potential function for Si-O systems.

	This work	Exp. [47]
a [Å]	5.089	4.98
c [Å]	7.178	6.94
E [eV/SiO <sub>2</sub> ]	-18.93	-19.20
$C_{11}$ [GPa]	52.75	59
$C_{12}$ [GPa]	14.97	4
$C_{13}$ [GPa]	26.46	-4
$C_{33}$ [GPa]	30.41	42
$C_{44}$ [GPa]	19.63	67
$C_{66}$ [GPa]	3.621	26

## 2.3 原子系における力学的物理量の定義

### 2.3.1 原子系における応力

応力は系の全エネルギーを Green-Lagrange のひずみで微分した量であり，分子動力学計算では式 (2.35) により計算される [49,50]. このように定義される応力をビリアル応力 (virial stress) と呼ぶ. ビリアル応力は，自由表面やボイドを有する結晶モデルのような不均質な系においては，連続体力学的定義による応力値と乖離した値になることが指摘されている [51]. ただし液体やアモルファス固体の表面では不均質性が緩和されているため，乖離が小さくなることが報告されている [52]. 本研究では応力値の評価にビリアル応力を用い，引張応力を正として計算する.

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial(K + \Phi)}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) = -\frac{1}{V} \left( \sum_{\alpha} m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{\partial \phi}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \\ &= -\frac{1}{V} \left( \sum_{\alpha} m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\alpha < \beta} (r_i^{\alpha} - r_i^{\beta}) f_j^{\alpha\beta} \right) \quad (2.35)\end{aligned}$$

ここで， $\varepsilon_{ij}$  はひずみの  $ij$  成分であり， $r^{\alpha\beta} = |\mathbf{r}^{\beta} - \mathbf{r}^{\alpha}|$ ， $f^{\alpha\beta}$  は原子  $\alpha$  と原子  $\beta$  の間の相互作用によって原子  $\alpha$  に働く原子間力である. また， $K$  は運動エネルギー， $\Phi$  はポテンシャルエネルギーであり，それぞれ

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m^{\alpha} (v^{\alpha})^2 \quad (2.36)$$

$$\Phi = \sum_{\alpha < \beta} \phi(r^{\alpha\beta}) \quad (2.37)$$

で定義されるものとする. ただし， $\sum_{\alpha < \beta}$  は  $\alpha < \beta$  となるすべての  $\alpha$  と  $\beta$  の組み合わせに関する和を意味し， $(1/2) \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}$  に等しい.

式 (2.35) における  $\sigma_{ij}$  は原子ひとつひとつについても算出でき，原子応力と呼ばれる. 原子  $\alpha$  の原子応力は以下のように計算する.

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = -\frac{1}{V^{\alpha}} \left( m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p^{\alpha}} (r_i^{\alpha} f_j^{\alpha\beta} + r_i^{\beta} f_j^{\beta\alpha}) \right) \quad (2.38)$$

ここで， $V^{\alpha}$  は原子ひとつの占有体積， $N_p^{\alpha}$  は原子  $\alpha$  の配位数， $\beta$  は原子  $\alpha$  が結合を作る相手の原子を表す. 原子系においては，ある領域における原子応力の時間・空間平均をその領域での応力と解釈することになる [53].

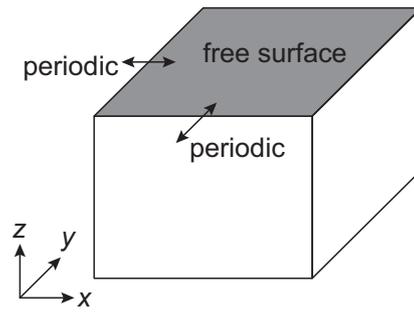


図 2.3 A schematic illustration of a surface model.

### 2.3.2 表面ひずみ

$z$  方向に表面を持つ表面モデルを想定する (図 2.3). 表面モデルにおいては  $z$  方向のセルサイズを定義できないので, セルの形状マトリックス  $\mathbf{h}$  は以下のようなになる.

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_x & 0 \\ 0 & L_y \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

変形勾配テンソルは

$$\mathbf{F} = \mathbf{h}\mathbf{h}_0^{-1} \quad (2.40)$$

で定義される. したがって, 表面モデルにおいて Green-Lagrange のひずみ  $\boldsymbol{\varepsilon}$  は以下のように定義される.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^t \mathbf{F} - \mathbf{I}) \quad (2.41)$$

### 2.3.3 表面エネルギーと表面応力

表面エネルギー, 表面応力の定義は泉らの論文に基づく [54].

表面エネルギーとは, 表面生成によるエネルギー変化量を表面積で割った量である. 表面エネルギー  $\gamma$  は以下の式で表される.

$$\gamma(\boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{1}{A(\boldsymbol{\varepsilon})} (E^{\text{surface}}(\boldsymbol{\varepsilon}) - E^{\text{bulk}}(\boldsymbol{\varepsilon})) \quad (2.42)$$

ここで,  $A$  は表面積である.

表面応力とは, 表面生成による応力の変化量である.  $\boldsymbol{\varepsilon} = 0$  の場合のみ考えると, 表面

応力  $f_{ij}$  は

$$\begin{aligned}
 f_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon}) &= \frac{1}{A_0} \left. \frac{\partial (E^{\text{surface}}(\boldsymbol{\varepsilon}) - E^{\text{bulk}}(\boldsymbol{\varepsilon}))}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\boldsymbol{\varepsilon}=0} \\
 &= \frac{1}{A_0} \left( \left. \frac{\partial E^{\text{surface}}(\boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\boldsymbol{\varepsilon}=0} - \left. \frac{\partial E^{\text{bulk}}(\boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\boldsymbol{\varepsilon}=0} \right) \\
 &= f_{ij}^{\text{surface}}(\boldsymbol{\varepsilon}) - f_{ij}^{\text{bulk}}(\boldsymbol{\varepsilon})
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

と計算される。  $A_0$  はひずみゼロでの表面積である。 応力  $\sigma_{ij}$  と表面応力  $f_{ij}$  の間には

$$\sigma_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial E(\boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\boldsymbol{\varepsilon}=0} = \frac{2f_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon})}{L_z} \tag{2.44}$$

$$\therefore f_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{1}{2} L_z \sigma_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon}) \tag{2.45}$$

という関係が成り立つ。 ここで、  $L_z$  は表面モデルの厚み、  $V_0 = A_0 L_z / 2$  とする。

式 (2.45) に分子動力学計算から得た  $\sigma_{ij}^{\text{surface}}(\boldsymbol{\varepsilon})$  と  $\sigma_{ij}^{\text{bulk}}(\boldsymbol{\varepsilon})$  を代入すると、  $f_{ij}^{\text{surface}}(\boldsymbol{\varepsilon})$  と  $f_{ij}^{\text{bulk}}(\boldsymbol{\varepsilon})$  が計算できる。 それらを式 (2.43) に代入することで、  $f_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon})$  を計算することができる。

## 2.4 結言

古典分子動力学法の計算手法と、本研究で用いる原子間ポテンシャル関数について述べた。 また、分子動力学計算で力学的物理量を算出するために、原子系における応力とひずみを定義した。

## 第 3 章

# 表面を有するアモルファスシリコンの作成

### 3.1 緒言

本章では，古典分子動力学法によるシミュレーションにおいてアモルファスシリコンを作成する手法について述べる．まず全方向に周期境界条件を適用したバルクモデルを作成する．そして，一方向のみ自由境界条件に変更することで表面を持ったモデルを作成する．また構造欠陥を解消するために行った高温での長時間アニールの手法と結果についても述べる．

### 3.2 アモルファス

アモルファスとは，短距離秩序のみ有し長距離秩序を有しない状態のことである．結晶のように規則的な構造をとらずランダム性があり，等方性を示す．熱力学的には，結晶が自由エネルギー最小の平衡安定状態にあるのに対し，アモルファスは非平衡準安定状態にある．

### 3.3 Melt-Quench 法

古典分子動力学法でアモルファス固体を作成する際に用いられる手法のひとつに，Melt-Quench 法 [55,56] が挙げられる．Melt-Quench 法とは，物質を高温にして溶解させた後に急冷することでアモルファス固体を得る方法である．本研究で用いた作成手順は以下のとおりである．

1. 結晶シリコンの温度を 4000 K まで上げ，50 ps の間溶解させる（NVT アンサン

ブル).

2. 4000 K から目的温度まで  $10^{14}$  K/s の速度で急冷する (NVT アンサンブル).
3. 100 ps の間, 目的温度・圧力ゼロの条件下で緩和する (NPT アンサンブル).

凝固時に再結晶することを防ぐために,  $10^{14}$  K/s と現実では再現できない冷却速度を用いている. そのため, この方法で作成したアモルファスシリコンは緩和不足の状態であり, 構造欠陥を大量に含む. 手順 3. での目的温度下での緩和だけでは十分な構造緩和ができず欠陥が残るので, 高温での長時間アニールを行う. アニール時の温度は, バルクモデルと表面モデルでそれぞれ緩和に最適な温度を求める.

### 3.4 構造評価指標

作成したアモルファスシリコンモデルの評価にあたり, 以下の構造評価指標を設定する.

- 平均配位数 :  $N_{\text{ave}}$
- 配位数  $i$  の原子の存在割合 :  $n_i$
- 結合角偏差 :  $\theta_\sigma$  [deg]
- 結晶シリコンとの凝集エネルギー差 :  $\Delta E$  [eV/atom]
- 結晶シリコンに対する密度比 :  $\rho/\rho_0$

構造評価指標の計算にあたっては, 結晶シリコンの凝集エネルギーは  $-4.62$  eV/atom, 密度は  $2.328$  g/cm<sup>3</sup> とする. また, 構造評価指標は NPT アンサンブル下で 0 K まで冷却したモデルで算出する.

### 3.5 シミュレーション条件

分子動力学計算におけるタイムステップは, シリコン原子の振動周期と比較して十分小さい値である 1 fs に設定する. また Book-keeping 法における  $r_c$  と  $R_c$  については,  $r_c$  は原子間ポテンシャル関数のカットオフ距離とし,  $R_c = r_c + 2.0$  [Å] とする.

表 3.1 A comparison of anneal temperatures for bulk models.

	unannealed	600 K	800 K	1000 K	1200 K	1400 K	1600 K
$N_{\text{ave}}$	4.292	4.168	4.128	4.100	4.084	4.020	4.108
$n_3$	0.005	0.006	0.008	0.006	0.000	0.002	0.004
$n_4$	0.729	0.833	0.871	0.897	0.919	0.976	0.900
$n_5$	0.237	0.149	0.108	0.089	0.078	0.022	0.083
$n_6$	0.027	0.011	0.011	0.007	0.003	0.000	0.011
$\theta_\sigma$ [deg]	18.27	15.41	14.24	13.70	12.45	6.829	13.30
$\Delta E$ [eV/atom]	0.273	0.225	0.216	0.205	0.192	0.063	0.202
$\rho/\rho_0$	0.9681	0.9521	0.9489	0.9484	0.9514	0.9797	0.9497

## 3.6 バルクモデルの作成

### 3.6.1 シミュレーションモデル

アモルファスシリコンの作成手法の検討にあたっては、さまざまな条件で多数回試行する必要があることから原子数 1000 個の系を用いて計算を行う。結晶の単位格子を 5 個  $\times$  5 個  $\times$  5 個並べて初期配置を作成し、初期のセルサイズはおよそ  $27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA}$  となっている。第 4 章で述べるアモルファスシリコンの酸化シミュレーションは常温環境下で行うので、前節で述べた Melt-Quench 法における目的温度は 300 K とする。

### 3.6.2 高温での長時間アニーリング

分子動力学計算で扱える時間スケールは小さいため、十分な構造緩和のために高温でのアニールを行う。適切なアニール温度を求めるため、600 K, 800 K, 1000 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K でアニールを試行した。アニール時間は 10 ns とした。

### 3.6.3 構造分析結果

アニール前後での構造評価指標の変化を表 3.1 に示す。また比較のため実験での測定値 [1–4] を表 3.2 に示す。

配位数分布  $n_i$  から、長時間アニールすることで 4 配位原子が増加し配位数欠陥が減少することがわかる。中でも 1400 K でアニールしたモデルがもっとも 4 配位原子の割合が多く、密度の値も実験値にもっとも近い結果になった。しかし、結合角偏差が小さく、結

表 3.2 Structural parameters from experiments [1–4].

	unrelaxed	relaxed
$N_{\text{ave}}$	<3.79	<3.90
$\theta_{\sigma}$ [deg]	<10.8	<9.7
$\Delta E$ [eV/atom]	<0.188	<0.137
$\rho/\rho_0$	0.982	0.983

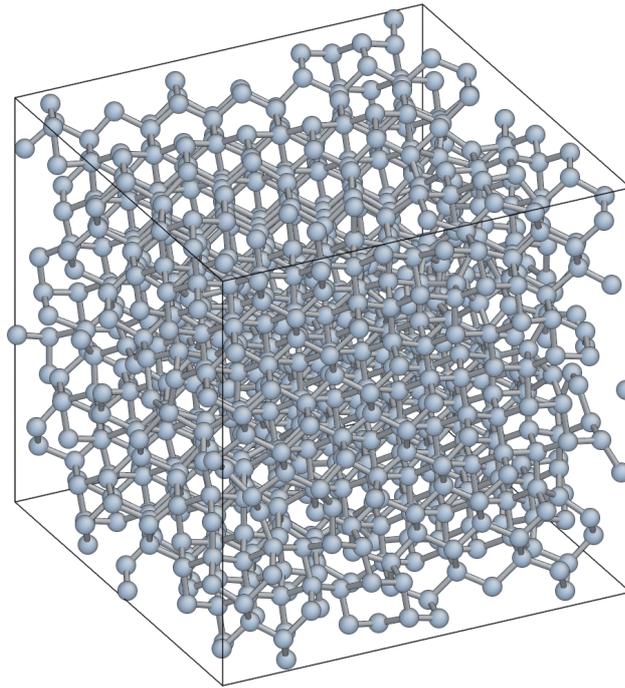


図 3.1 A snapshot of the sample at 300 K after annealing at 1400 K.

晶とのエネルギー差が非常に小さいことから、構造が結晶化していることが推測される。そこでアニール後の原子配置を可視化して観察すると、大半の部分が結晶化していることが確認された（図 3.1）。1400 K はアニール温度としては高すぎたために、準安定構造であるアモルファス構造から安定構造である結晶構造に遷移したと考えられる。

そこで 1400 K を除外して考えると、もっともよく構造緩和されていると考えられるのは 1200 K でのアニールである。アニール後の 300 K における構造を図 3.2 に、動径分布関数を図 3.3 に、結合角分布を図 3.4 に示す。実験 [57] と比較して妥当な構造であることを確認し、バルクの高温アニール条件は 1200 K に定めた。

また、作成したアモルファスシリコンのバルクモデルを用いて弾性定数を算出した。得られた弾性定数を表 3.3 に示す。弾性定数が実験値よりも大きくなっているのがわかる。

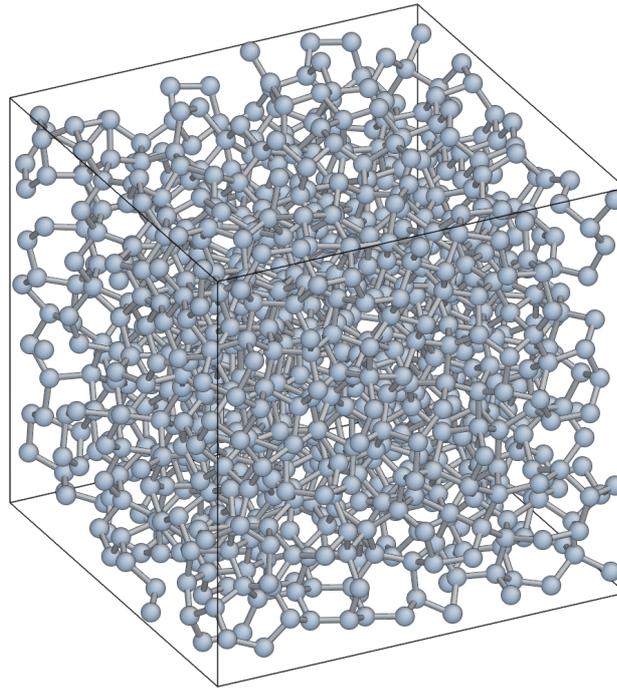


図 3.2 A snapshot of the sample at 300 K after annealing at 1200 K.

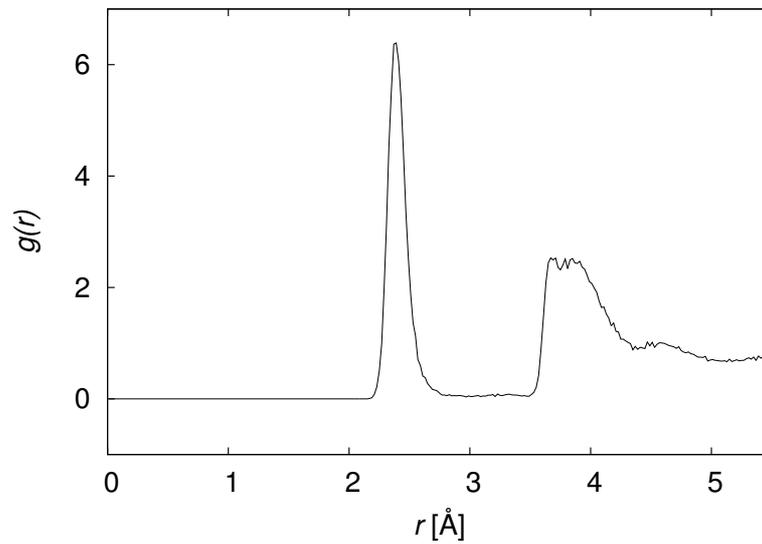


図 3.3 The radial distribution function of the sample at 300 K after annealing at 1200 K.

表 3.3 Elastic constants of isotropic amorphous silicon.

	This work	Exp. [58]
$C_{11}$ [GPa]	217.7	156
$C_{12}$ [GPa]	94.08	58.4
$C_{44}$ [GPa]	57.22	48.8

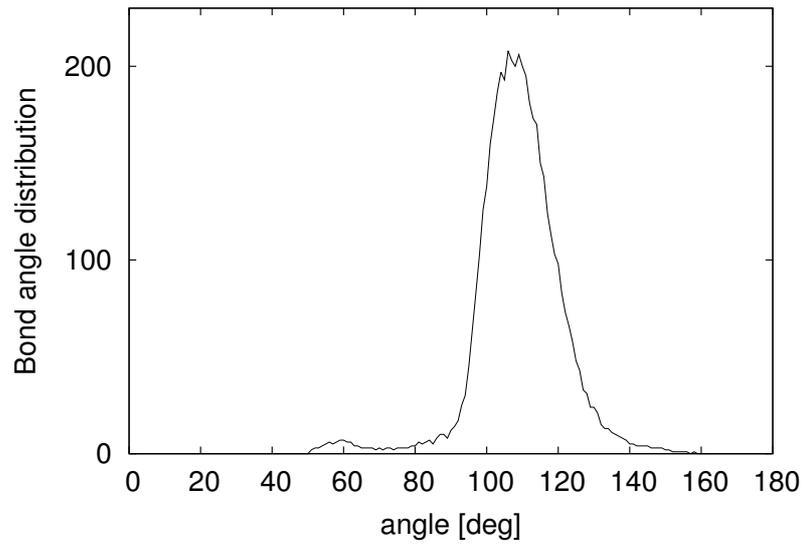


図 3.4 The bond angle distribution of the sample at 300 K after annealing at 1200 K.

しかしながら、等方性の式から  $C_{44}$  を計算すると、

$$C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = 61.81 \text{ GPa} \quad (3.1)$$

となり、表 3.3 の値とおおむね一致している。したがって、アモルファスの等方性が再現されていることがわかる。

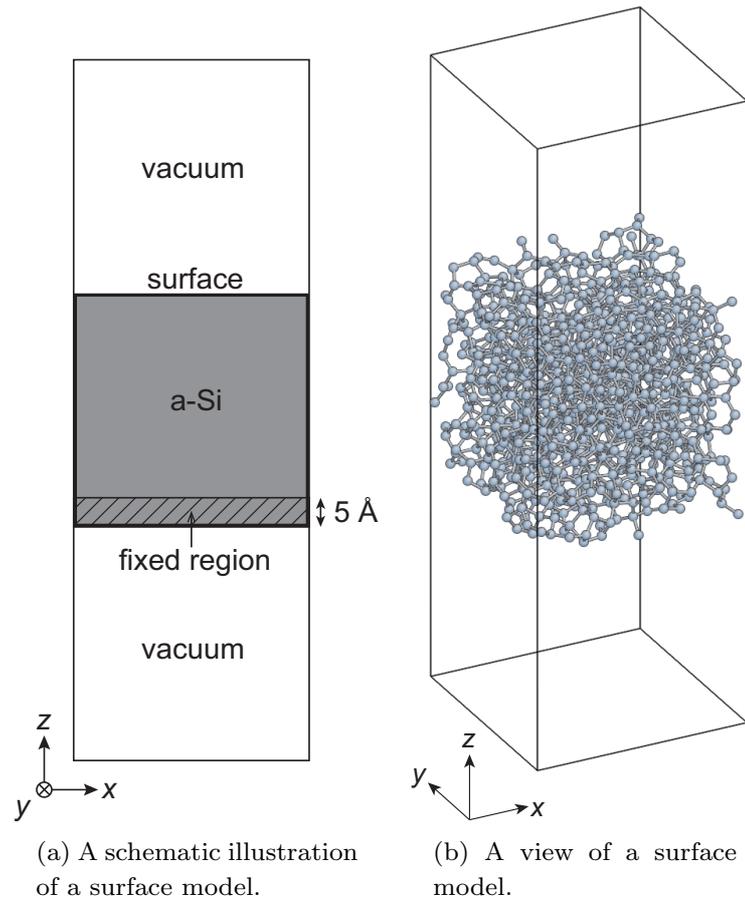


図 3.5 Illustrations of a surface model.

## 3.7 表面を有するモデルの作成

### 3.7.1 シミュレーションモデル

前節で作成したバルクモデルの周期境界条件を  $z$  方向だけ自由境界条件に変更し、その方向に真空領域を作成することで表面を有するモデルを作成した (図 3.5)。そのままでは上下に表面を有するモデルになるが、シミュレーション中にモデル全体が移動することを避けるために、片方の表面近傍の領域 (表面から厚さ  $5 \text{ \AA}$  の領域) では原子を空間固定した。固定した原子は、エネルギーや応力など物性値の計算から除外する。原子を空間固定した表面では再構成が起こらないので、表面エネルギーや表面応力を算出する際は 1 つの表面についてのみ表面積を考えればよい。

表 3.4 A comparison of annealing temperatures for surface models.

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

### 3.7.2 高温での長時間アニーリング

表面原子にはダングリングボンドが多数発生しておりエネルギー的に不安定な状態なので、安定化のために表面の再構成が起こる。再構成を効率的に行うため、バルクモデルの場合と同様に高温での表面緩和を行った。ただし、表面応力を正しく算出するために、ここでの高温アニールは表面近傍の構造以外は変化しない条件で行わなくてはならない。なぜなら、表面応力とは表面が生成されたことによる応力の変化量であり、高温アニールにより表面以外の構造も変化すると表面生成以外の要因による応力変化が生じる可能性があるからである。表面緩和が効率的に行われ、かつ表面近傍以外の構造の変化が小さいようなアニール温度を求めるため、400 K, 600 K, 800 K, 1000 K, 1200 K でアニールを試行した。アニール時間はバルクの緩和と同様に 10 ns とした。

### 3.7.3 構造分析結果

アニール前後の  $N_{\text{ave}}$  と  $n_i$  の変化を表 3.4 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 5 Å の厚さの領域内の原子について  $N_{\text{ave}}$ ,  $n_i$  を計算した。平均配位数にはアニール温度による明確な差異がみられないが、配位数分布から 800 K でアニールした場合に 2 配位原子と 5 配位原子がもっとも少なくなっており、配位数欠陥が少なくなっていることがわかる。表面近傍以外のバルク部分では緩和前後で応力値の変化が最大で 200 MPa 程度に留まっており、応力分布の傾向が変化していないことを確認し、最適な表面アニール温度は 800 K と定めた。応力分布の算出方法は第 4 章で説明する。

このように作成したモデルにおいて表面応力を計算したところ、 $f_{xx} = 1.33$  N/m,  $f_{yy} = 1.82$  N/m,  $f = (f_{xx} + f_{yy})/2 = 1.58$  N/m となった。これは先行研究 [54] と比較して妥当な値である。

## 3.8 結言

Melt-Quench 法と高温での長時間アニールを組み合わせたアモルファスシリコンの作成手法について述べた。またこの手法で作成したアモルファスシリコンモデルが十分に緩和された構造であることを確認した。

## 第4章

# エッチング条件下におけるアモルファスシリコンの酸化膜形成シミュレーション

### 4.1 緒言

本章では、アモルファスシリコンの酸化膜形成シミュレーションについて述べる。シミュレーションの手法を説明した後、得られた結果と考察を述べる。また、構造緩和を促進するために系を高温に制御した解析についても、結果と考察を述べる。

### 4.2 アモルファス $\text{SiO}_2$ の作成

結晶シリコンの酸化膜に関する先行研究では、酸化膜は主にアモルファス  $\text{SiO}_2$  から成ることが報告されている [59]。アモルファスシリコンが酸化する場合も、同様にアモルファス  $\text{SiO}_2$  から成る酸化膜の形成が想定される。したがって、シミュレーションに用いる原子間ポテンシャル関数は、アモルファス  $\text{SiO}_2$  を再現できるポテンシャル関数でなければならない。そこで、第2章で取り上げた Si-O 系ポテンシャル関数がアモルファス  $\text{SiO}_2$  を再現できるか確認するために、先行研究 [43] を参考に、以下の手順でアモルファス  $\text{SiO}_2$  を作成した。

1.  $\alpha$ -cristobalite を 8000 K まで温度を上げ、50 ps の間溶解させる (NVT アンサンブル)。
2. 8000 K から目的温度まで  $5 \times 10^{13}$  K/s の速度で急冷する (NVT アンサンブル)。
3. 200 ps の間、目的温度・圧力ゼロの条件下で緩和する (NPT アンサンブル)。

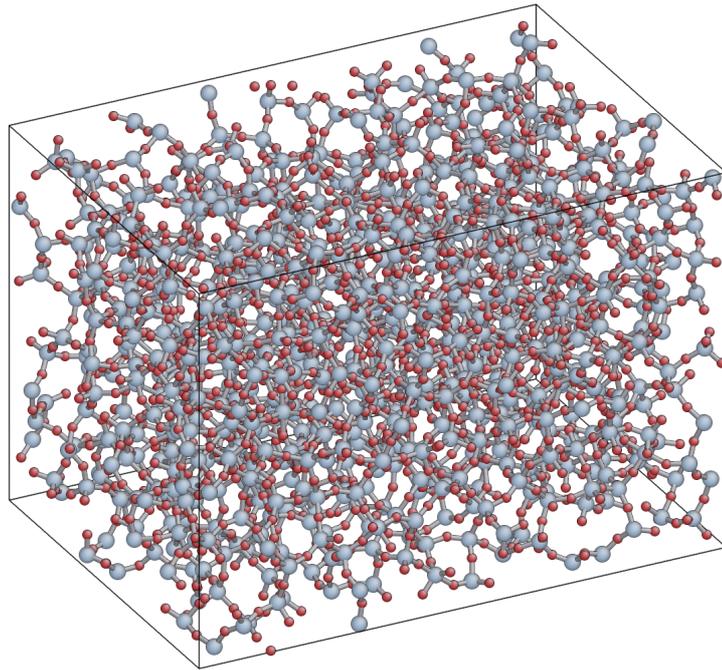


図 4.1 A snapshot of amorphous silica at 300 K.

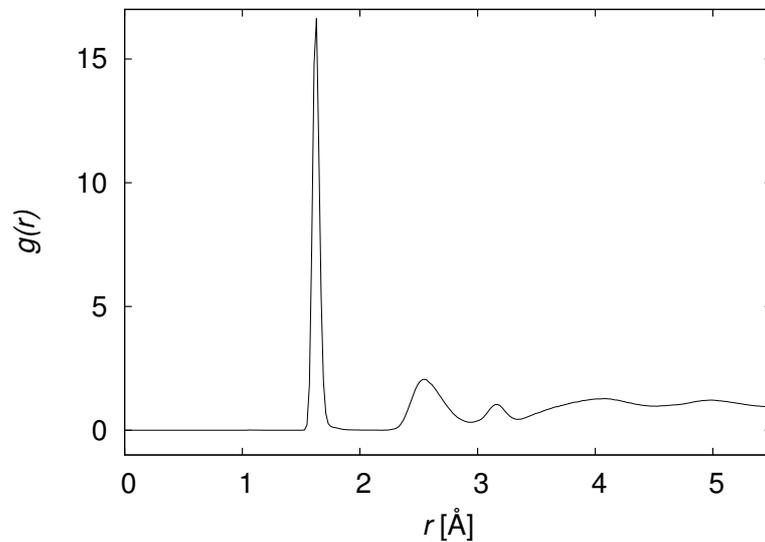


図 4.2 The radial distribution function of amorphous silica at 300 K.

原子数 2592 個の系で計算を行うこととし、 $\alpha$ -cristobalite の単位格子を 6 個  $\times$  6 個  $\times$  6 個並べて初期配置を作成した。得られた構造を図 4.1 に、動径分布関数を図 4.2 に示す。 $r = 1.5 \text{ \AA}$  付近に Si-O のピーク、 $r = 2.5 \text{ \AA}$  付近に O-O のピーク、 $r = 3.3 \text{ \AA}$  付近に Si-Si のピークが出ており、中性子散乱実験から得られた相関関数 [34,60] とピーク位置が合っていることがわかる。

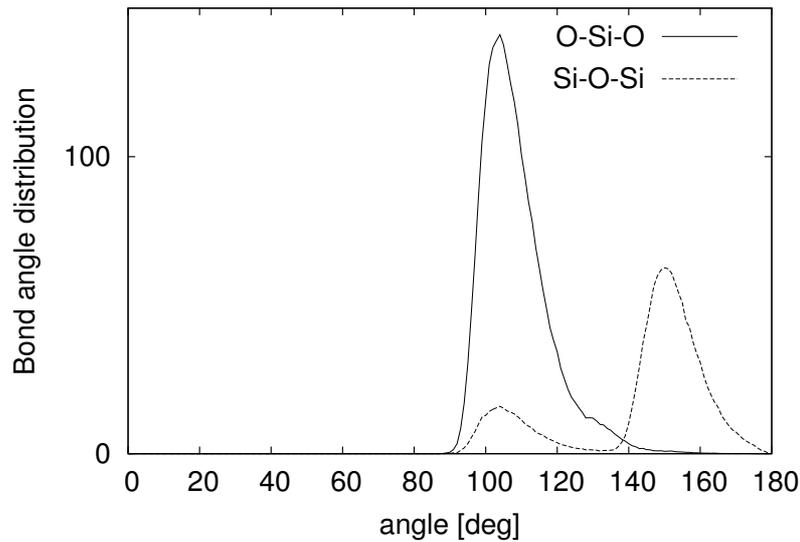


図 4.3 The bond angle distribution of amorphous silica at 300 K.

表 4.1 Elastic constants of isotropic amorphous silica.

	This work	Exp. [65]
$C_{11}$ [GPa]	74.02	77.9
$C_{12}$ [GPa]	38.73	15.1
$C_{44}$ [GPa]	18.24	31.4

また、結合角分布を図 4.3 に示す。O-Si-O 結合は 100 度付近にピークを持ち、Si-O-Si 結合は 150 度付近にピークを持つほか、100 度付近にも小さなピークが出ている。実験値 [61] と比較して、Si-O-Si 結合角の分布傾向が合っていることを確認した。シリコン原子の 83% が 4 配位、酸素原子の 98% が 2 配位となった。また緩和後の密度は  $2.18 \text{ g/cm}^3$  となり、実際の石英ガラスの密度 ( $2.21 \text{ g/cm}^3$  [62]) と近い値をとった。

以上より、本研究で用いる Si-O 系ポテンシャル関数はアモルファス  $\text{SiO}_2$  を再現できると考えられる。作成したアモルファス  $\text{SiO}_2$  の弾性定数を計算した。計算した弾性定数と実験値を表 4.1 に示す。アモルファス  $\text{SiO}_2$  の弾性定数の実験値は組成によってばらつきがある [63, 64]。ここでは一例として、文献 [65] 中のヤング率、剛性率、ポワソン比から計算した弾性定数を掲載している。本ポテンシャルでの値と比較して、おおむね傾向が一致していることを確認した。

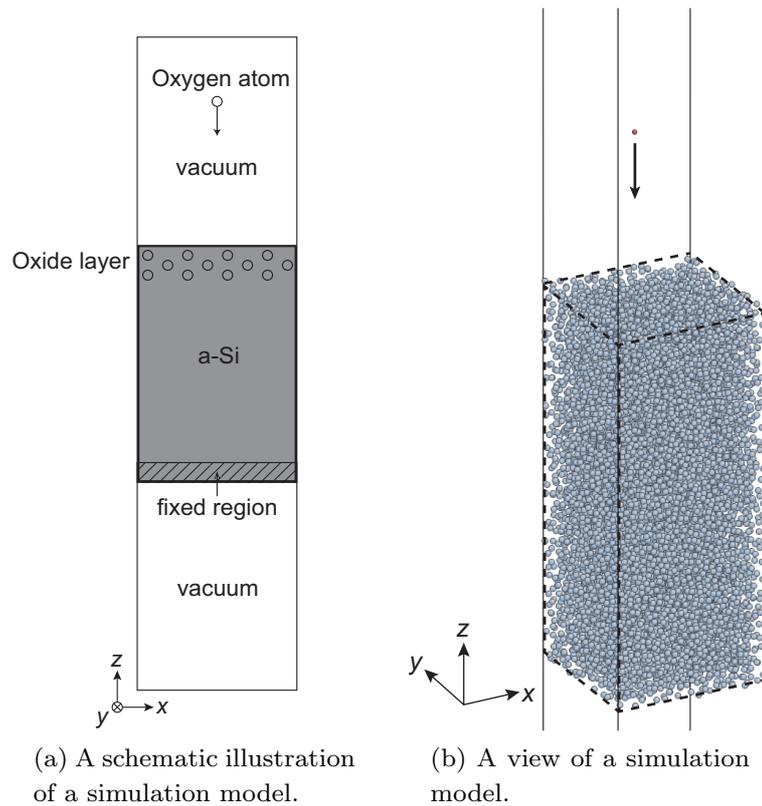


図 4.4 Illustrations of a simulation model of the oxide film formation.

## 4.3 アモルファスシリコンの酸化膜形成シミュレーション

### 4.3.1 シミュレーションモデル

第 3.6 節と第 3.7 節で得られたアニール条件を用いて、原子数 10240 個の表面を有するアモルファスシリコンを作成した。結晶シリコンの単位格子を、 $x$ ,  $y$  方向に 8 個ずつ、 $z$  方向に 20 個並べることで初期配置を作成し、初期のセルサイズはおよそ  $43 \text{ \AA} \times 43 \text{ \AA} \times 109 \text{ \AA}$  となっている。

次に、作成したアモルファスシリコンを用いて酸化シミュレーションを行った。シミュレーションモデルの概要を図 4.4 に示す。 $z = 0$  を底面と定め、表面緩和の場合と同様に、底面から厚さ  $5 \text{ \AA}$  の領域で原子を空間固定した。

シミュレーションのアルゴリズムは以下のとおりである。

1. 酸素原子を一個生成し、入射エネルギーに応じた速度を付加する。ただし、生成位置の  $x$ ,  $y$  座標はランダム、 $z$  座標は固定値でシリコン表面から十分離れた位置とする。

2. 0.7 ps の間 NVE アンサンブルで計算する.
3. 0.3 ps の間 NVT アンサンブルで系全体を 300 K に制御する.
4. 1. へ戻る.

プラズマエッチングではイオンが入射されるが、イオンはシリコン表面に接触するとすぐに電荷を放出して中性に変化するため、シミュレーション上は中性の原子として扱ってよい [66].

また実験では、イオンが入射してから次のイオンが入射するまでに、系が自然冷却され平衡状態に達するための十分な時間があると考えられる。しかし、実験でのイオン入射頻度をシミュレーションで再現するのは、計算量の点で非現実的である。そこでシミュレーションでは、イオン入射後に NVT アンサンブルに切り替え、系を強制的に冷却する。この処理によるシミュレーション結果への影響については、第 4.4 節で検討する。

入射イオン  $\alpha$  の入射エネルギー  $E^\alpha$  [eV] と初期速度の大きさ  $v^\alpha$  [m/s<sup>2</sup>] の変換は、入射エネルギーがすべて原子の並進速度に変換されたと考えて、以下の式により計算する。

$$E^\alpha \text{ [eV]} = \frac{1}{2} m^\alpha (v^\alpha)^2 \text{ [J]} \times (6.421 \times 10^{18}) \quad (4.1)$$

### 4.3.2 パラメータ設定

入射エネルギーは、実験条件で用いられる値である 20 eV, 50 eV, 100 eV の 3 つの条件でシミュレーションする。

入射角度は、シリコン表面に対して垂直に入射する条件に加えて、45 度の角度で入射する場合についてもシミュレーションし、入射角度が酸化膜形成と応力変化へ及ぼす影響を考察する。この条件は、微細パターン側面での酸化膜形成を想定したものである。プラズマエッチングでは、大部分のイオンは被エッチング物に対して垂直に入射するが、イオンの入射角は角度分布を持つ。そのため、斜めに入射するイオンによってパターン側面もエッチングされることになる。

### 4.3.3 評価指標

以下のデータにより酸化後の構造を評価する。

- 酸化膜厚さ
- 原子数分布
- 平均配位数分布
- 応力分布

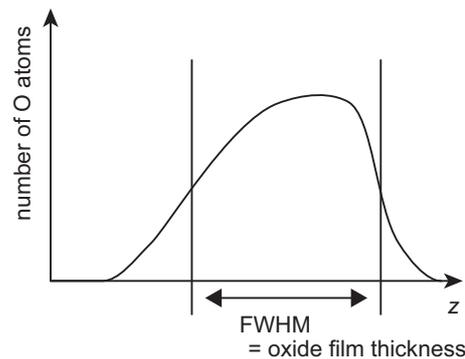


図 4.5 The definition of oxide film thickness.

酸化膜厚さの定義にあたって、アモルファスシリコンの表面から  $z$  方向に  $2 \text{ \AA}$  ずつ領域を分割し、それぞれの領域に含まれるシリコン原子数と酸素原子数を計算する。このデータを原子数分布と呼ぶことにする。本研究では、酸素原子数分布の半値幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) を酸化膜厚さと定義する (図 4.5)。また、 $2 \text{ \AA}$  ずつ分割した領域ごとに、領域内に存在する原子の平均配位数を計算する。これを平均配位数分布と呼ぶことにする。シリコン原子については、酸素原子との配位数とシリコン原子同士の配位数を計算した。酸素原子については、酸素原子同士の結合はほとんど生成されなかったため、シリコン原子との配位数のみ計算した。

また、表面から  $10 \text{ \AA}$  ずつ領域を分割し<sup>\*1</sup>、それぞれの領域で応力値のアンサンブル平均をとったものを応力分布とする。有限温度において原子応力は時間変動が激しいため、 $10 \text{ ps}$  の間の時間平均値を用いてアンサンブル平均を計算することとする。さらに、自由表面を持つため  $\sigma_{zz} \approx 0$  が成り立つので、応力値には  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  の平均値を用いた。

#### 4.3.4 シミュレーション結果

##### (i) 入射エネルギーが $20 \text{ eV}$ の場合

原子入射数  $5000$  個までの計算を行った。アモルファスシリコン表面の様子を、原子入射数  $1000$  個ごとに図 4.6 に示す。

入射原子数  $2000$  個までは酸化膜が成長した。入射原子数が  $3000$  個に達してからは、入射原子によるエッチング作用が強くなり、表面凹凸が大きくなった。それ以降はエッチングと酸化膜の形成が同時に進行し、徐々に表面の位置が下降した。

<sup>\*1</sup> 応力はアンサンブル平均をとる原子数が少ないと値のばらつきが大きくなるため、領域の  $z$  方向長さを  $10 \text{ \AA}$  と長くとしている。

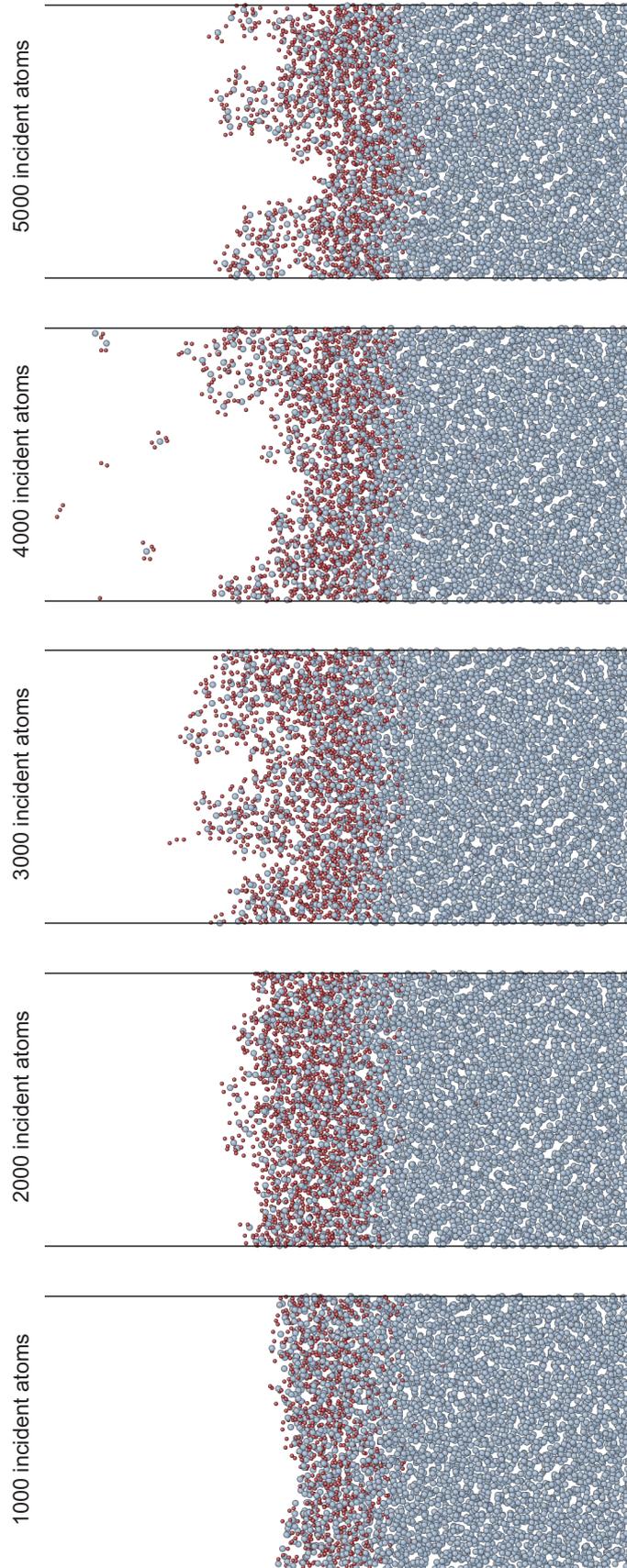


図 4.6 Snapshots of the etched oxide film at the incident energy of 20 eV.

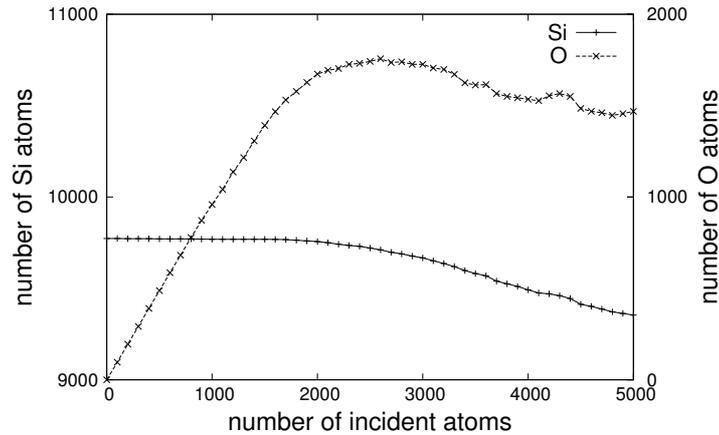


図 4.7 The time transitions of numbers of silicon and oxygen atoms at incident energy of 20 eV.

次に、系の原子数の時間推移を図 4.7 に示す。酸素原子数の時間推移から、入射原子数が 2500 個に達した前後で酸素原子数の増加が止まり、それ以降は減少に転じているのがわかる。シリコン原子数の時間推移をみると、入射原子数 2000 個前後で勾配が変化しており、それ以降はより急速に原子数が減少した。したがって、入射原子数が 2000 個に達するまでは酸素原子がさかんにアモルファスシリコン内部に取り込まれ、エッチングよりも酸化膜形成が優先的に進むが、入射原子数が 2000 個を超えてからはエッチング作用が強くなり出し、酸素原子とシリコン原子がともに減少したと考えられる。

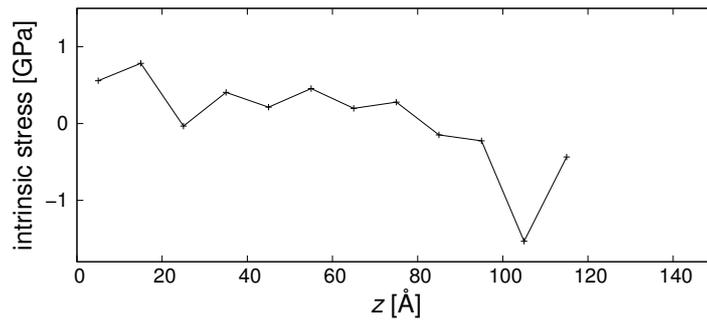
次に、酸化膜の成長途中である入射原子数 1500 個の時点での応力分布、原子数分布、平均配位数分布を図 4.8 に示す。原子数分布から、表面近傍では原子数の比で  $\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$  がおおむね成り立っており、 $\text{SiO}_2$  が形成されていることがわかる。酸素原子数分布は  $z = 110 \text{ \AA}$  前後でピークをとり、 $z$  が小さくなるにつれてなめらかに減少し、 $z = 90 \text{ \AA}$  付近で酸素原子数がゼロになる。酸化膜厚さは  $14 \text{ \AA}$  であった。

応力分布をみると、酸化膜にあたる領域で圧縮傾向を示しており、その最大値はおよそ  $1.5 \text{ GPa}$  程度である。

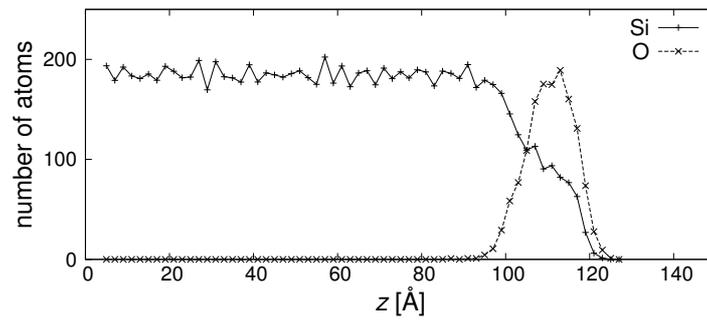
また図 4.8(c) に示した平均配位数分布から、表面の  $\text{SiO}_2$  とアモルファスシリコンのバルク部分との間にはサブオキサイド<sup>\*2</sup>層が約  $10 \text{ \AA}$  程度存在することがわかる。また、サブオキサイド層と酸化膜を含む全領域で、シリコン原子の合計配位数は 4 前後であり、シリコン原子の配位数欠陥は少ない。

図 4.8(d) に示した酸素原子の平均配位数分布をみると、表面では結合相手の原子が不

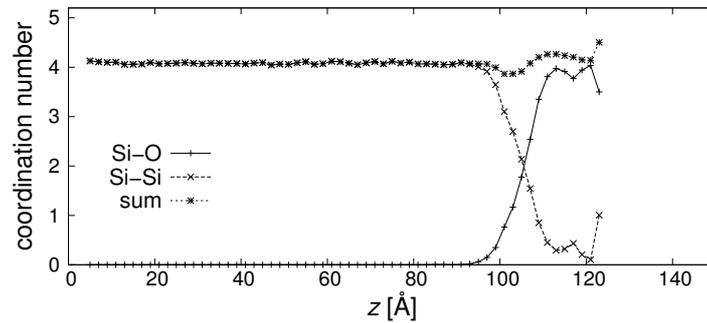
\*2 Si-Si 結合を含む酸化物のこと。



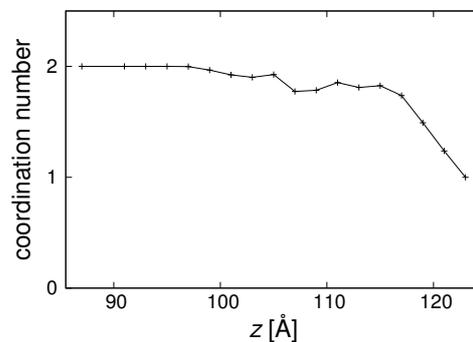
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.



(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.



(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

図 4.8 Results after 1500 incidences at the incident energy of 20 eV.

足するため、平均配位数が1に近くなっている。表面からおよそ8 Åの深さからは平均配位数2となっており、配位数欠陥の少ない構造であることがわかる。

次に、エッチング作用が強くなり始めた状態である入射原子数3000個の時点での応力分布、原子数分布、平均配位数分布を図4.9(a)–(d)にそれぞれ示す。図4.9(b)より、酸素原子数がSi : O = 1 : 2に対して過剰に多くなっていることがわかる。表面がエッチングされているため、原子数分布は表面で値が小さくなっている。この時点での酸化膜厚さは16 Åであった。

図4.9(a)より、入射原子数1500個のときと同様に酸化膜にあたる領域で圧縮傾向を示しており、その最大値は1.2 GPa程度である。

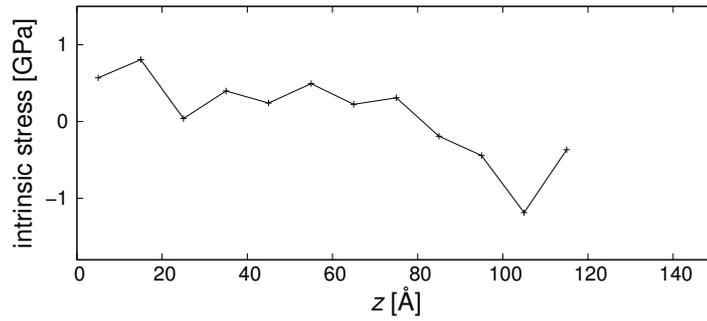
図4.9(c)に示した平均配位数分布からは、SiO<sub>2</sub>内部で平均配位数が4を超えていることがわかる。酸素原子数が過剰に多いため、5配位のシリコンが増えていると考えられる。また、サブオキサイド層が約10 Å程度確認できる。サブオキサイド層での平均配位数分布は、入射原子数1500個のときと同様である。

図4.9(d)に示した酸素原子の平均配位数分布をみると、サブオキサイド層付近から平均配位数が下がり、1.5前後となっている。表面に近づくにつれて、さらに平均配位数が下がっているのがわかる。先に述べたように、酸素原子数が過剰に多いために配位数1の酸素原子が生じていると考えられる。

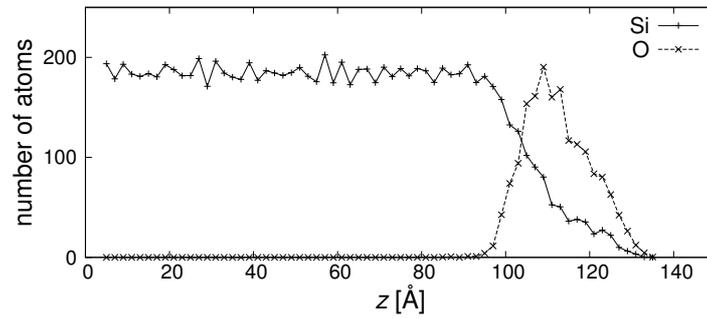
#### (ii) 入射エネルギーが50 eVの場合

原子入射数5000個までの計算を行った。アモルファスシリコン表面の様子を、原子入射数1000個ごとに図4.10に示す。

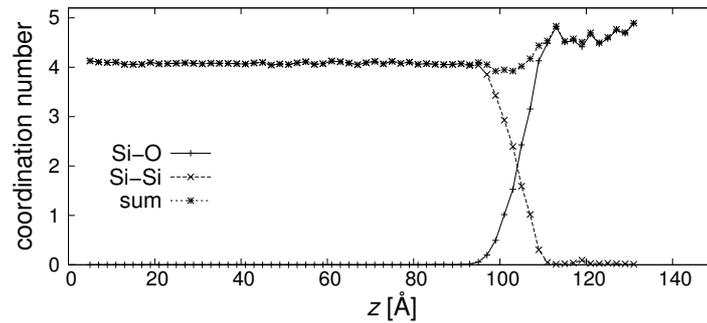
入射原子数5000個まで酸化膜が成長し続けているが、入射原子数が4000個に達すると表面凹凸が生じている。入射原子数が5000個に達すると、エッチングにより表面凹凸が大きくなっている。また、酸化膜の表面近傍で構造が疎になっていることがわかる。



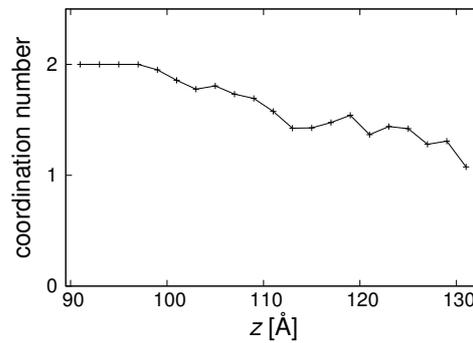
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.



(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.



(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

図 4.9 Results after 3000 incidences at the incident energy of 20 eV.

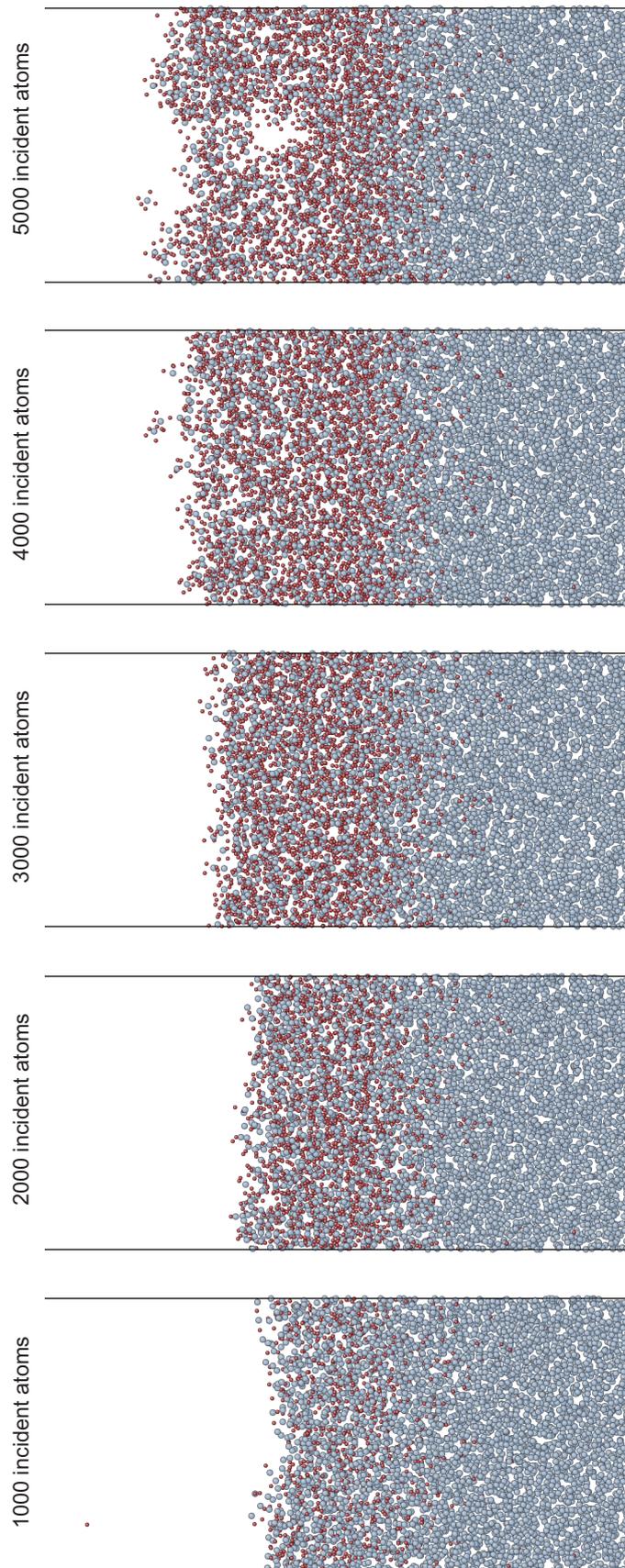


図 4.10 Snapshots of the etched oxide film at the incident energy of 50 eV.

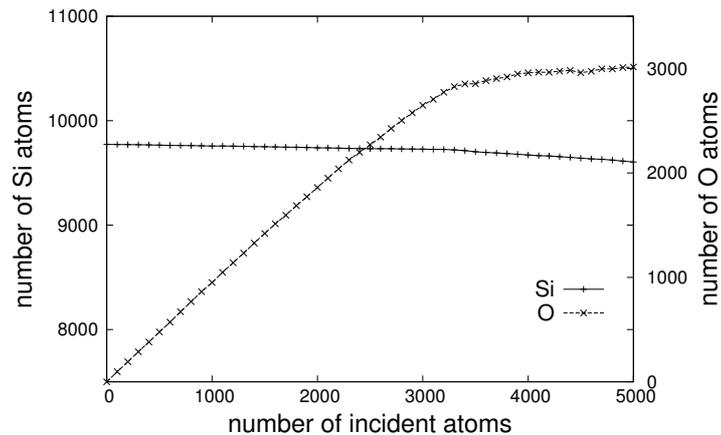


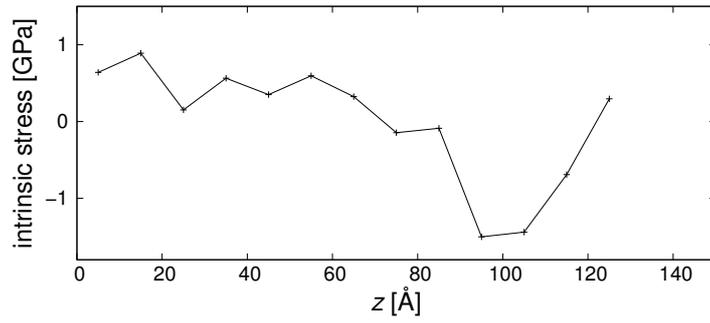
図 4.11 The time transitions of numbers of silicon and oxygen atoms at incident energy of 50 eV.

次に、系の原子数の時間推移を図 4.11 に示す。入射原子数が 3000 個を超えてから酸素原子数の増加が鈍り始め、同時にシリコン原子数の減少速度がわずかに上昇している。また、入射原子数 5000 個に達すると酸素原子数の増加がほぼ止まっている。入射エネルギー 20 eV の結果から類推して、入射原子数 3000 個を超えると酸化膜中の酸素原子数が過剰になったことで配位数欠陥が増えたと考えられる。そのため酸化膜が疎な構造に変化してエッチングされやすくなり、酸素原子数の増加が止まるとともにシリコン原子の減少速度が上昇したと考えられる。

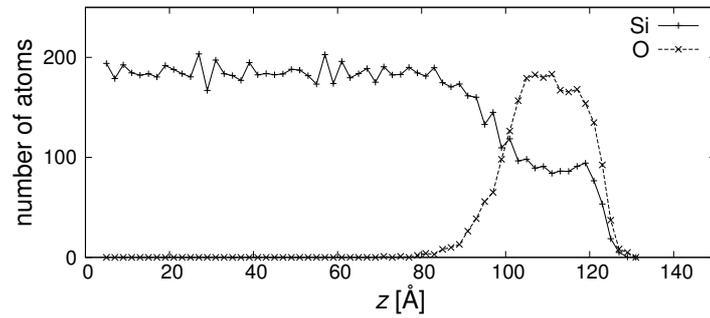
次に、酸化膜の成長途中である入射原子数 2500 個の時点での応力分布、原子数分布、平均配位数分布を図 4.12 に示す。原子数分布をみると、表面からおよそ 20 Å の領域で  $\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$  が成り立っており、 $\text{SiO}_2$  が形成されていると考えられる。酸素原子数は  $z = 80$  Å 付近でゼロになっており、酸化膜厚さは 24 Å であった。応力分布をみると、酸化膜内とその近傍で圧縮応力が生じており、その最大値は約 1.5 GPa である。最大値をとっているのは  $z = 90\text{--}100$  Å の領域であり、平均配位数分布をみるとサブオキサイド層にあたることがわかる。

また平均配位数分布から、酸化膜内とサブオキサイド層において平均配位数がおよそ 4 になっており、配位数欠陥が少ない構造になっていることがわかる。酸素原子の平均配位数分布からも、表面のごく近傍を除いて平均配位数がほぼ 2 になっており、配位数欠陥が少ないことが確認できる。

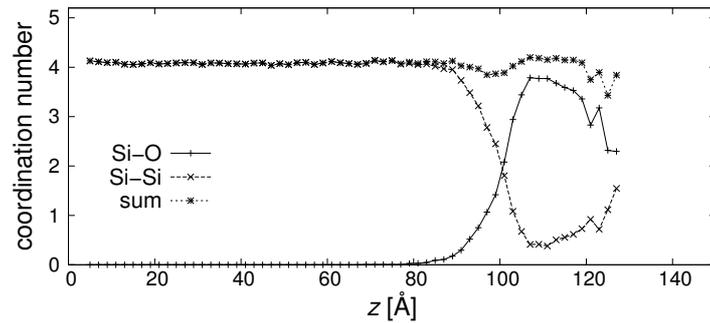
次に、エッチング作用が強くなり始めた状態である入射原子数 4000 個の時点での応力分布、原子数分布、平均配位数分布を図 4.13 に示す。原子数分布から酸素原子数が過剰に多くなっているのがわかり、平均配位数分布をみると酸化膜中で平均配位数が 5 に近づ



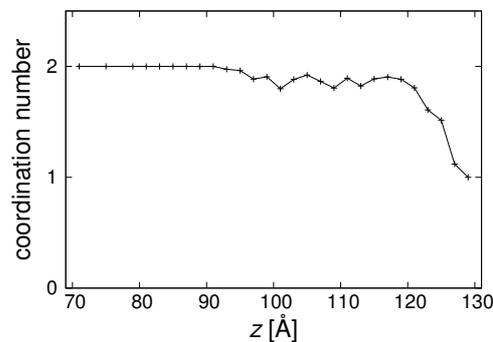
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.

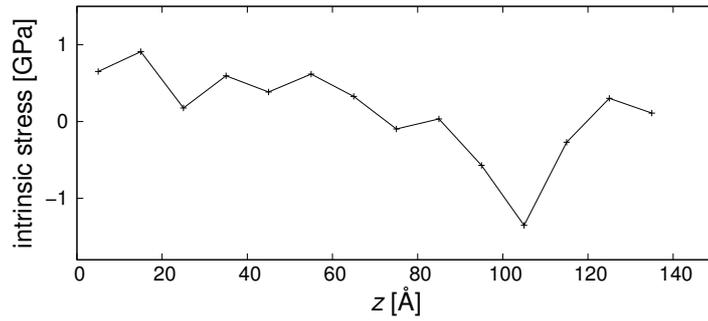


(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.

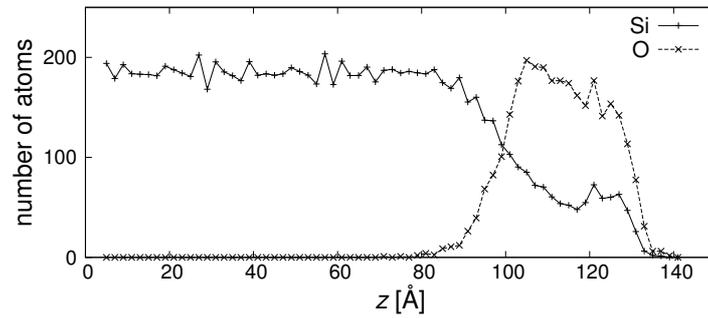


(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

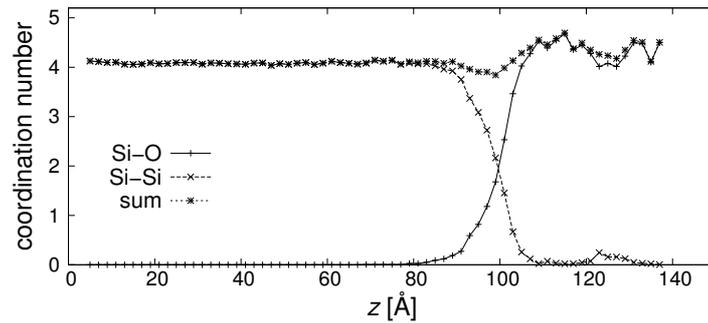
図 4.12 Results after 2500 incidences at the incident energy of 50 eV.



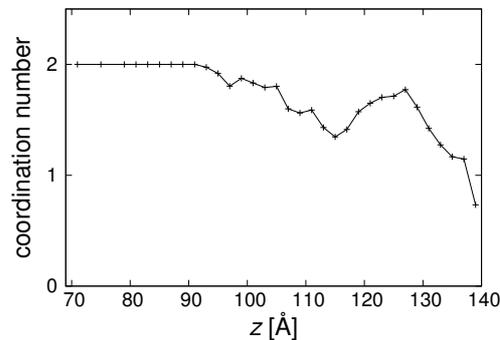
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.



(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.



(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

図 4.13 Results after 4000 incidences at the incident energy of 50 eV.

いている。この時点での酸化膜厚さは  $32 \text{ \AA}$  であった。サブオキサイド層での平均配位数分布は、入射原子数 2500 個のときと変化していない。酸素原子の平均配位数分布から、入射原子数 2500 個のときと比較して酸化膜内部での平均配位数が小さくなっており、配位数欠陥が増えていることが読み取れる。また、平均配位数がもっとも小さいのは、酸化膜の内部である  $z = 115 \text{ \AA}$  の領域である。応力分布をみると、入射原子数 2500 個のときと比較して圧縮応力の分布幅が小さくなっており、酸化膜中の表面に近い領域で圧縮応力が生じていない。圧縮応力の最大値は約  $1.4 \text{ GPa}$  である。

### (iii) 入射エネルギーが $100 \text{ eV}$ の場合

原子入射数 8000 個までの計算を行った。アモルファスシリコン表面の様子を、原子入射数 1000 個ごとに前半部 (1000–4000 個) と後半部 (5000–8000 個) に分けて図 4.14 および図 4.15 にそれぞれ示す。入射原子数 4000 個までは、酸化膜の成長が進行しているが、表面近傍は疎な構造である。その後は酸素原子の堆積とエッチングが同時に進行し、入射原子数が 8000 個時点では酸化膜内部も疎な構造に変化していることが読み取れる。

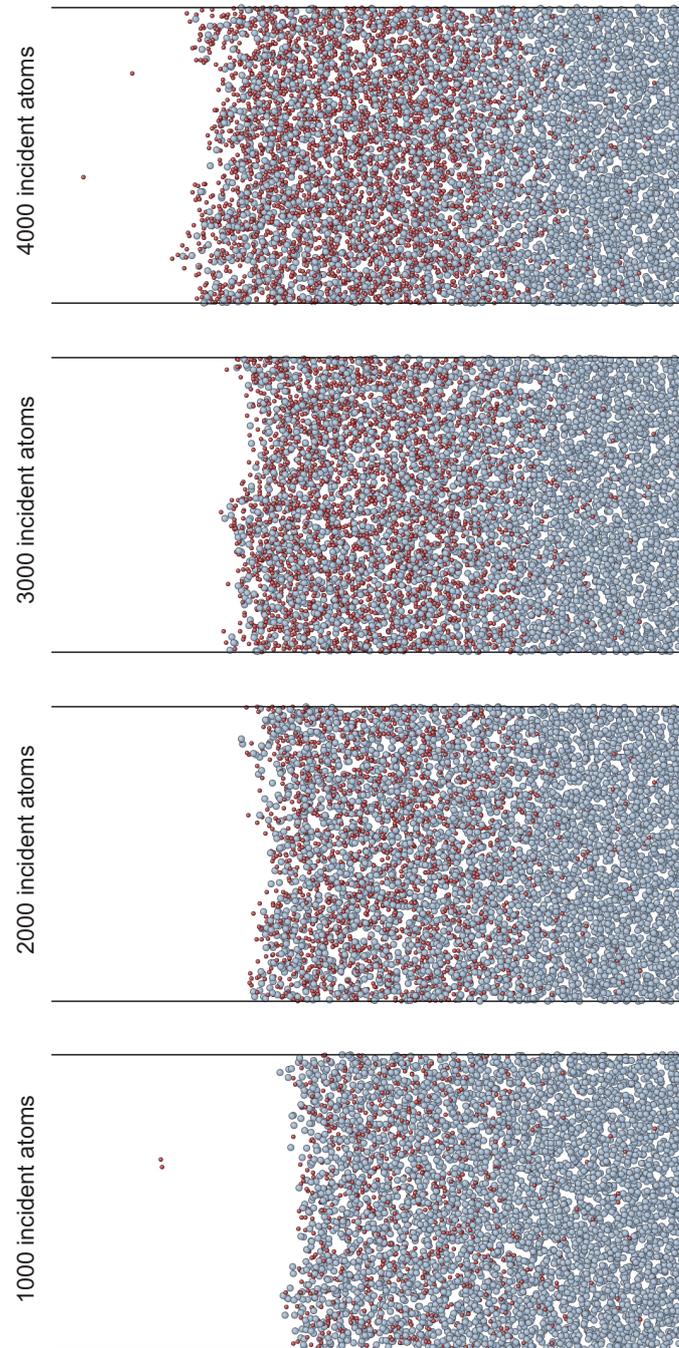


図 4.14 The first half of snapshots of the etched oxide film at the incident energy of 100 eV.

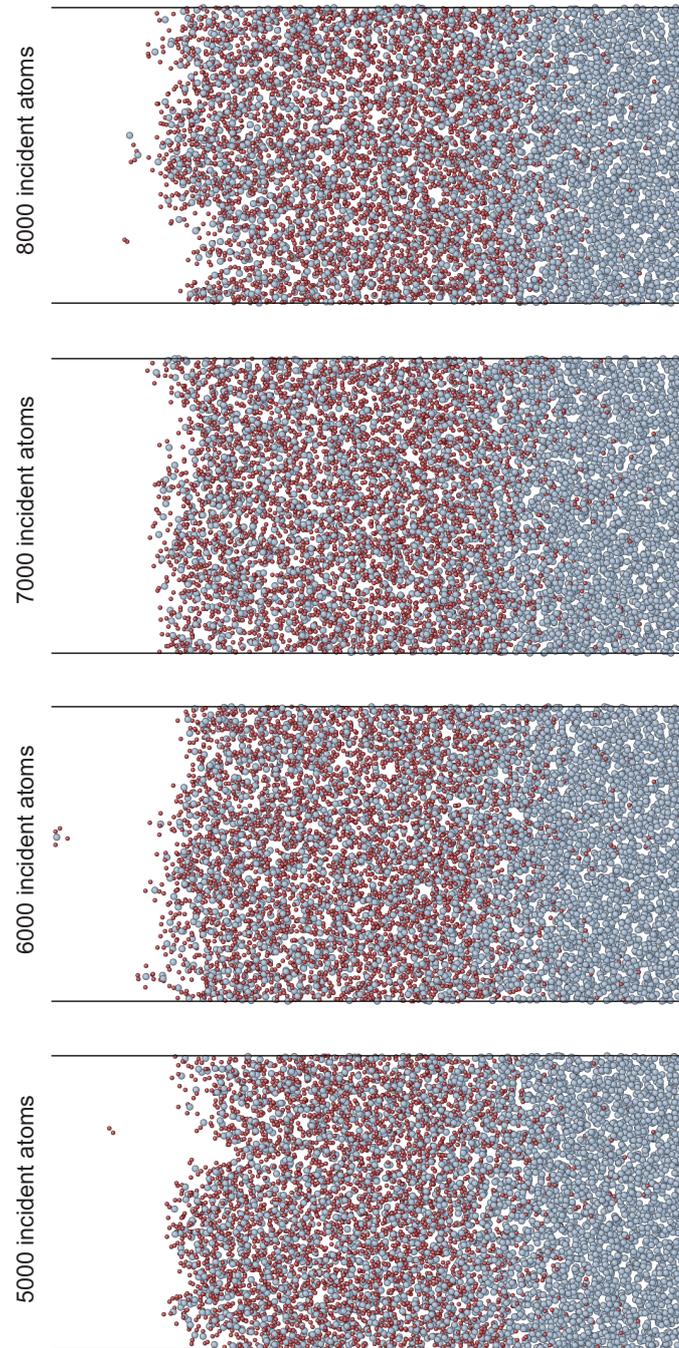


図 4.15 The last half of snapshots of the etched oxide film at the incident energy of 100 eV.

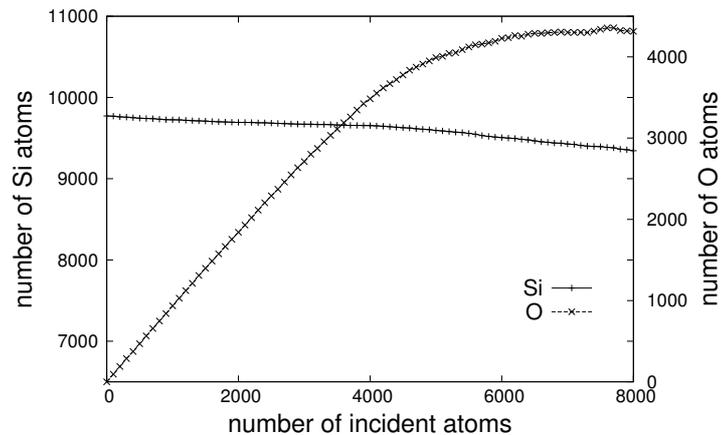


図 4.16 The time transitions of numbers of silicon and oxygen atoms at incident energy of 100 eV.

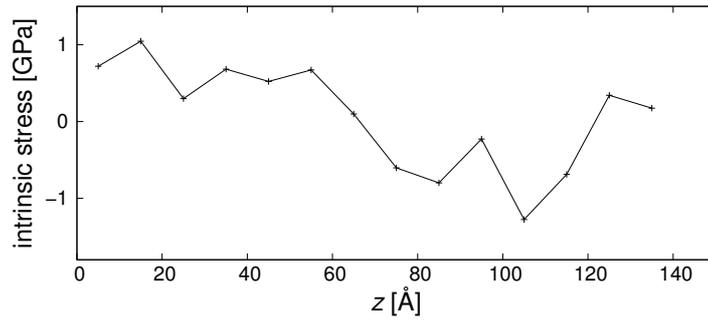
次に、系の原子数の時間推移を図 4.16 に示す。入射原子数が 8000 個までの範囲では、入射エネルギーが 20 eV の場合のように、酸化膜成長からエッチングへの傾向の変化がみられない。ただし、入射原子数 8000 個の時点で酸素原子数の増加が止まっていることから、この後さらに入射を続けると酸素原子は減少し始め、20 eV、50 eV の場合と同様の現象が起こることが類推される。

入射原子数 4000 個の時点での応力分布、原子数分布、平均配位数分布を図 4.17 に示す。表面からおよそ 30 Å の深さまで、Si : O = 1 : 2 がおおむね成り立っており、SiO<sub>2</sub> の形成が確認できる。酸素原子数は  $z = 70$  Å 付近でゼロになっており、酸化膜厚さは 40 Å であった。

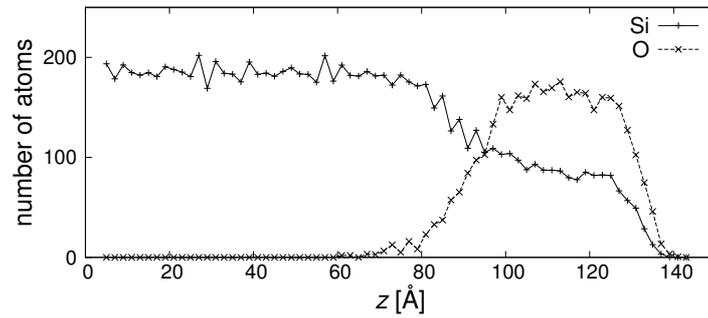
応力分布をみると、酸化膜内とサブオキサイド層内の 2 箇所では圧縮応力が大きくなっている。圧縮応力の最大値は約 1.3 GPa である。

シリコン原子の平均配位数分布をみると、すべての領域で平均配位数がほぼ 4 になっている。また、原子数比で Si : O = 1 : 2 が成り立っている領域でも Si-Si 結合がわずかに存在している。酸素原子の平均配位数もほぼ全領域で 2 に近い値であり、配位数欠陥が少ないことがわかる。

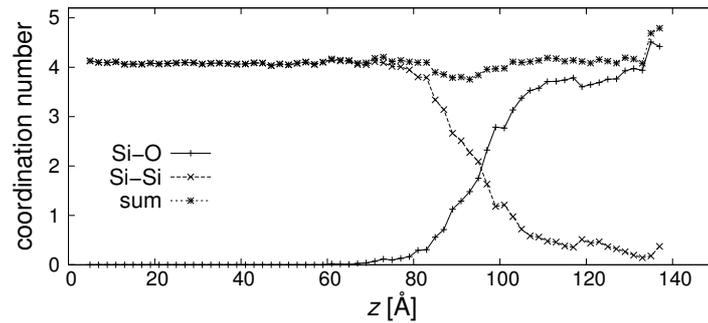
次に、入射原子数 8000 個の時点での応力分布、原子数分布、平均配位数分布を図 4.18 に示す。原子数分布から、酸素原子数が過剰に多くなっていることがわかる。また、表面近傍では原子数がなだらかに減少しており、表面近傍で原子密度が低下していることがわかる。酸化膜厚さは 48 Å であり、圧縮応力の最大値は約 1.2 GPa である。また図 4.18(c) から、シリコン原子の平均配位数は入射原子数 4000 個のときと大きな変化がない。一方、図 4.18(d) より、酸素原子の平均配位数分布を比較すると、明らかに酸化膜内



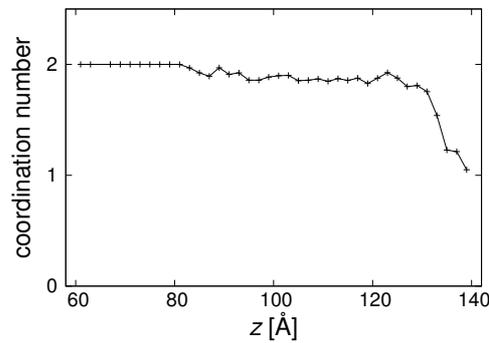
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.

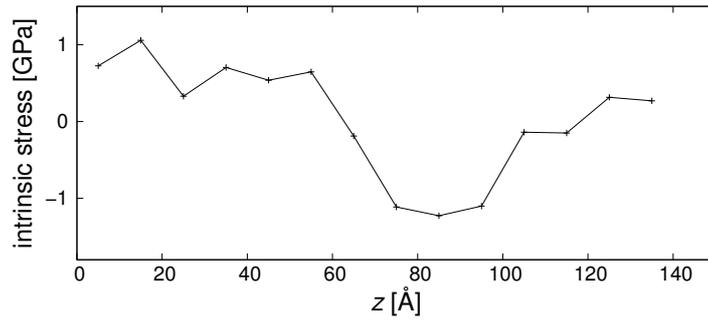


(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.

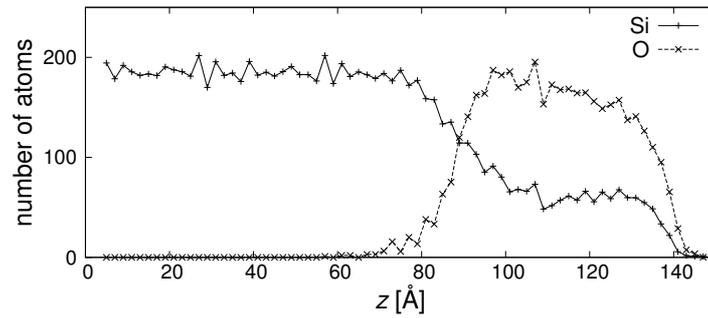


(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

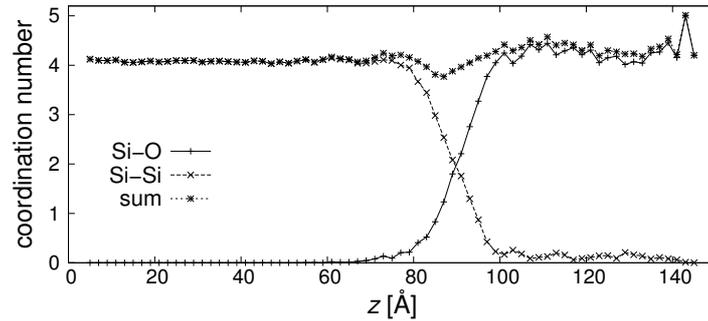
図 4.17 Results after 4000 incidences at the incident energy of 100 eV.



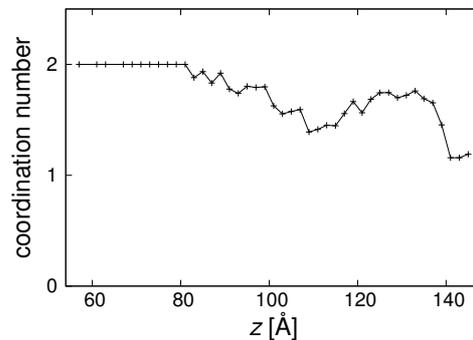
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.



(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.



(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

図 4.18 Results after 8000 incidences at the incident energy of 100 eV.

で平均配位数が小さくなっており，配位数欠陥が増えていることがわかる．

**(iv) 入射角度が 45 度の場合**

入射エネルギーが 50 eV の場合について，入射角度が 45 度でのシミュレーションを行った．原子入射数 5000 個までの計算を行った．アモルファスシリコン表面の様子を，原子入射数 1000 個ごとに図 4.19 に示す．

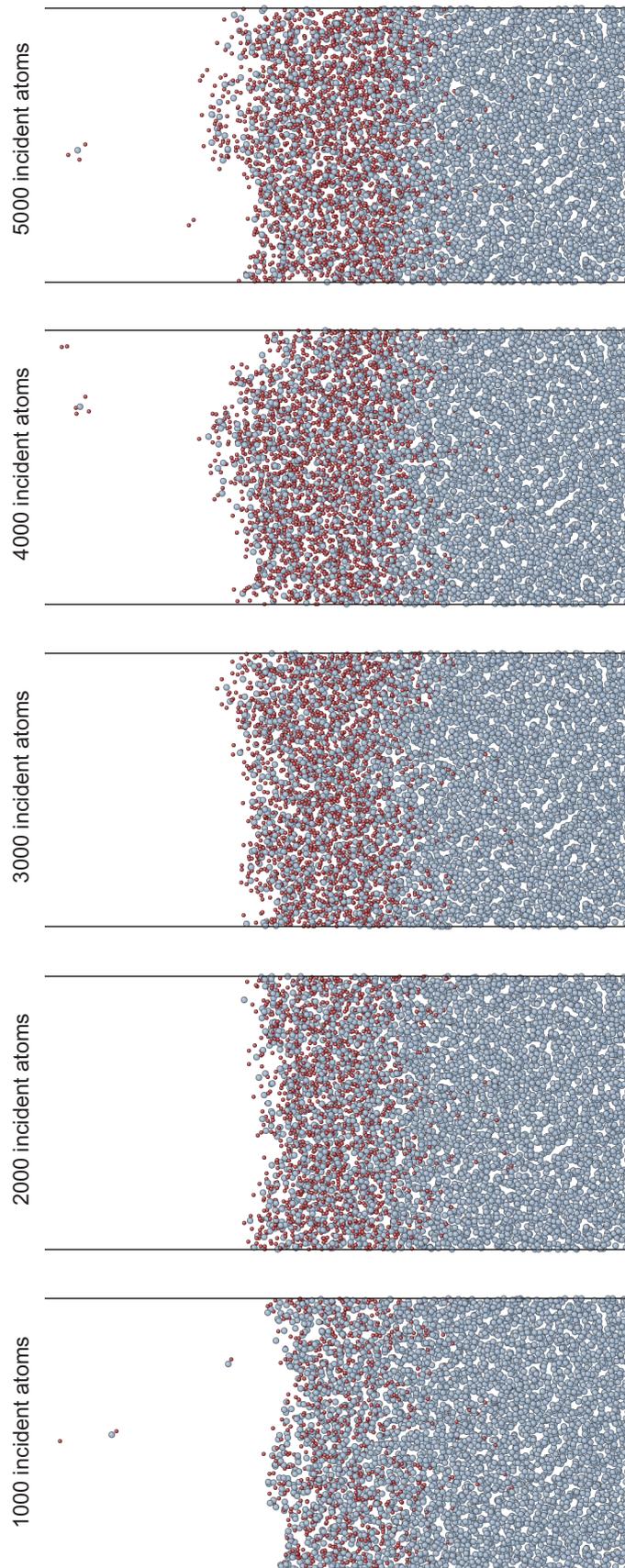


図 4.19 Snapshots of the etched oxide film at the incident angle of 45 deg.

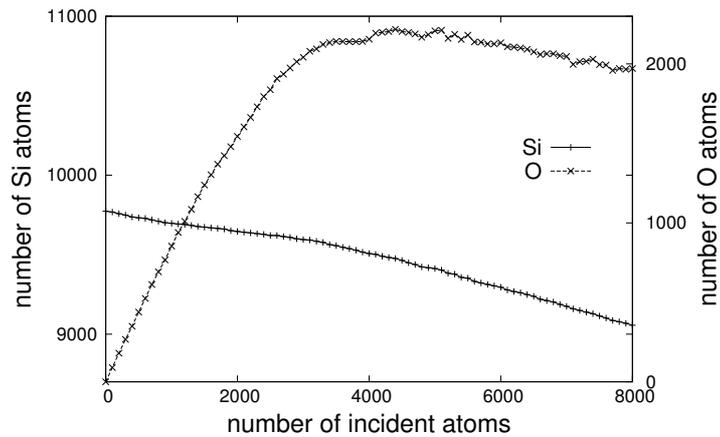
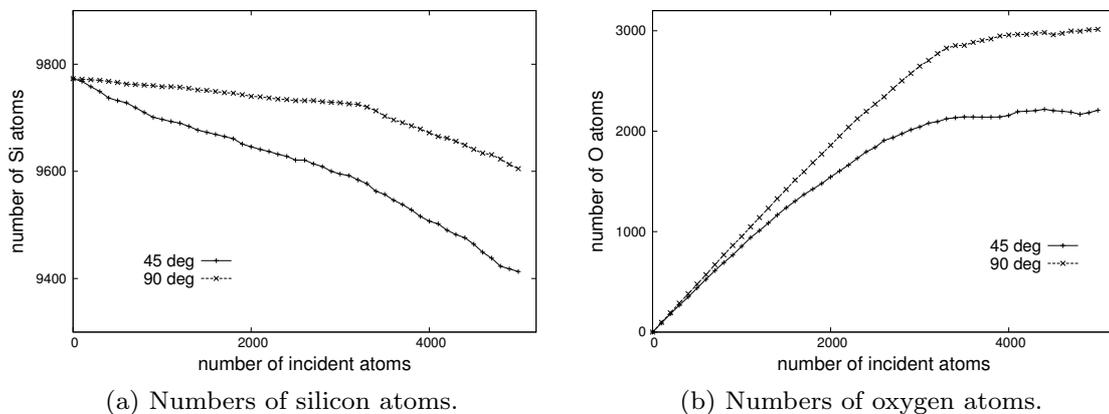


図 4.20 The time transitions of numbers of silicon and oxygen atoms at incident angle of 45 degree.

次に、系の原子数の時間推移を図 4.20 に示す。シリコン原子数と酸素原子数の時間推移を 90 度の場合と比較したものを、図 4.21(a), (b) にそれぞれ示す。入射角度が 90 度の場合と比べて、シリコン原子の減少速度が速いことがわかる。また、アモルファスシリコン内に堆積する酸素原子数が 90 度の場合よりも少ない。このことから、角度が 45 度の場合は角度が 90 度の場合と比べて、シミュレーションの初期からエッチングが起りやすいことがわかる。

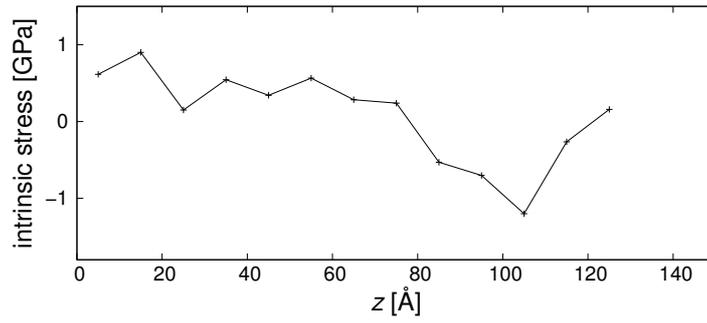
次に、応力分布、原子数分布、平均配位数分布を図 4.22, 4.23 に示す。入射角度 90 度の場合と比較するため、入射原子数 2500 個時点と 4000 個時点での結果を示す。原子数分布をみると、入射角度 90 度の場合と比べて酸素原子の分布幅が小さいことがわかる。入射原子数 2500 個時点での酸化膜厚さは 20 Å, 4000 個時点での酸化膜厚さは 24 Å で



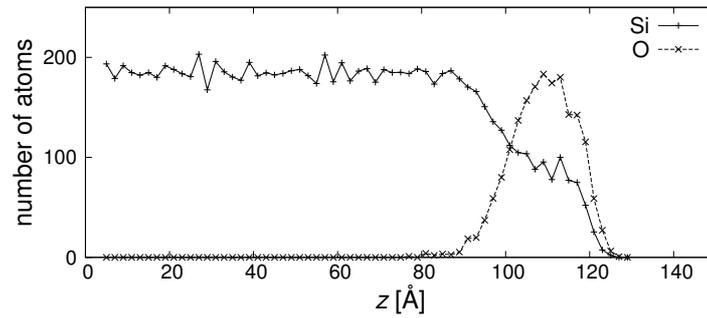
(a) Numbers of silicon atoms.

(b) Numbers of oxygen atoms.

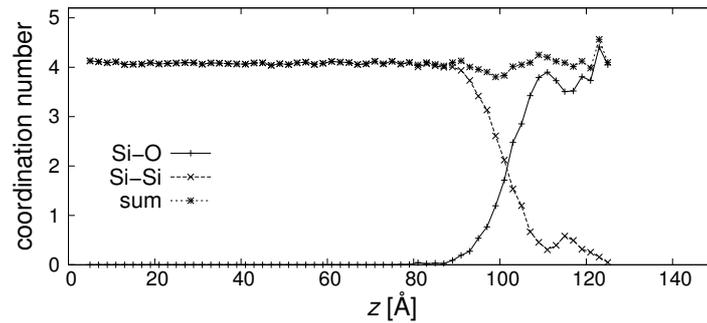
図 4.21 The time transitions of number of atoms.



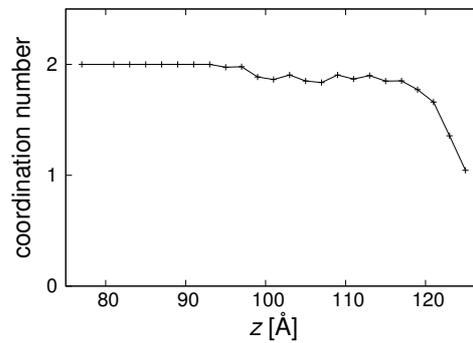
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.

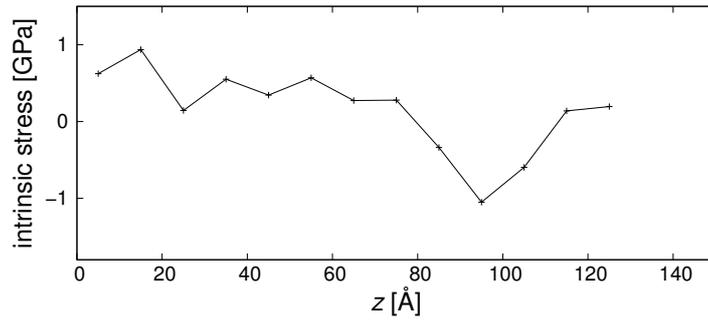


(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.

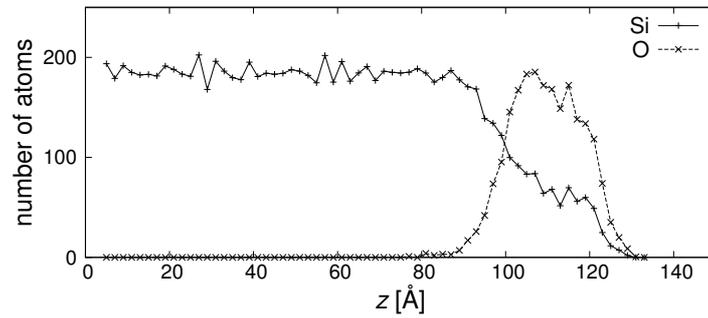


(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

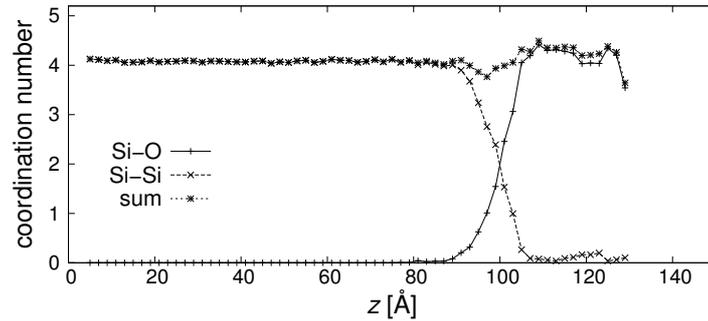
図 4.22 Results after 2500 incidences at the incident angle of 45 degree.



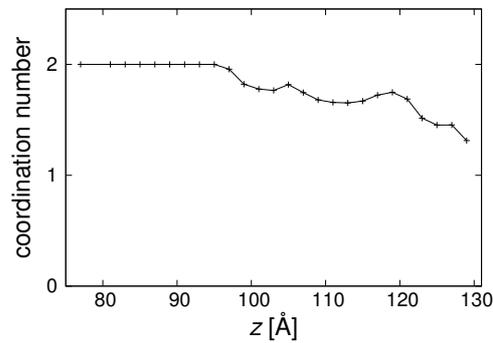
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.



(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.



(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

図 4.23 Results after 4000 incidences at the incident angle of 45 degree.

あった。入射角度 90 度の場合はそれぞれ 24 Å, 32 Å であることから、酸化膜厚さの推移に明確な差異があるといえる。

応力分布をみると、酸化膜内部で圧縮応力が確認できる。圧縮応力の最大値は、入射原子数 2500 個時点では約 1.3 GPa, 4000 個時点では約 1.2 GPa であった。入射角度 90 度の場合は、入射原子数 2500 個時点と 4000 個時点とともに圧縮応力の最大値が約 1.5 GPa であり、圧縮応力の最大値にも入射角度による影響がみられる。

平均配位数分布からは、入射角度 90 度の場合と同様に、入射原子数が増えるにしたがって配位数欠陥が増えていくことが読み取れる。

### 4.3.5 考察

以上の結果から、本シミュレーションにおけるエッチング条件下での酸化膜形成は、以下のように進行したと考えられる。

まず、入射エネルギーに応じた深さまで酸素原子が潜り込み、SiO<sub>2</sub> から成る酸化膜が形成される。Si-Si 結合の間に酸素原子が入り込むことで Si-O-Si 結合が形成され、体積が膨張しようとする。しかし、 $x, y$  方向は領域長さが固定されているため膨張できず、圧縮応力が生じる。

さらに酸素原子の入射が続くと、酸化膜内で酸素原子数が過剰になり、5 配位のシリコン原子と 1 配位の酸素原子が増え、酸化膜が疎な構造へと変化する。1 配位の酸素原子は変位を拘束されないため、1 配位原子が多い領域では圧縮応力が低下する。

酸化膜が疎な構造になったことでエッチングされやすくなり、表面からエッチングが進行する。すると、酸素原子はさらに深くまで潜り込むことができるようになり、酸化膜がより深い領域まで成長する。

このような過程を繰り返して、酸化膜の形成とエッチングが同時に進行していくと考えられる。

次に、入射エネルギーと入射角度が酸化膜形成に及ぼす影響を考察する。表 4.2 に、各入射条件における酸化膜厚さ  $d_{\text{oxide}}$  と、酸化膜層近傍で最大となる圧縮応力  $\sigma_{\text{max}}$  を示す。

#### (i) 入射エネルギーによる影響

表 4.2 より、入射エネルギーが変化すると酸化膜厚さが変化している。シミュレーション開始から酸化膜形成が進行し、Si : O = 1 : 2 が成り立っている時点での酸化膜厚さを入射エネルギーで整理すると、入射エネルギーが 20 eV で 14 Å, 50 eV で 24 Å, 100 eV で 40 Å となった。入射エネルギーと酸化膜厚さがほぼ線形の関係となっており、酸化膜厚さは入射エネルギーと相関があるといえる。ただし、モデルのサイズを考慮すると、入

表 4.2 A comparison of incident conditions in terms of the oxide film thickness and the maximum intrinsic compressive stress.

	20 eV, 90 deg		50 eV, 90 deg		100 eV, 90 deg		50 eV, 45 deg	
incident atoms	1500	3000	2500	4000	4000	8000	2500	4000
$d_{\text{oxide}}$ [Å]	14	16	24	32	40	48	20	24
$\sigma_{\text{max}}$ [GPa]	-1.5	-1.2	-1.5	-1.4	-1.3	-1.2	-1.2	-1.0

射エネルギーの増加に伴って酸化膜厚さは飽和する。例えば、100 eV の場合は本モデルの半分程度が酸化膜となっている（図 4.17 および図 4.18 を参照）。入射エネルギーと酸化膜厚さの詳細な関係を調べるためには、より大きいサイズのモデルを作成する必要がある。

応力値については、入射エネルギーによる圧縮応力の最大値への顕著な影響はみられなかった。ここでの応力値は、酸化膜内のある一定幅の層を定義して計算されている。そのため、得られた圧縮応力の最大値は、層内で最も密な  $\text{SiO}_2$  の状態を意味しており、入射エネルギーの量には依存しない。ただし、入射エネルギーが大きい方が酸化膜厚さが大きく、圧縮応力が分布している領域が広い。そのため、構造全体に働く圧縮力の大きさは、入射エネルギーと相関のある酸化膜厚さに強く依存する。

#### (ii) 入射角度による影響

入射エネルギー 50 eV で入射角度が 45 度の場合、酸化膜厚さは 20 Å であった。酸化膜厚さが入射速度の  $z$  成分と相関を持つと仮定すると、入射角度 45 度においては酸化膜形成に寄与するエネルギーが 1/2 になり、このときの酸化膜厚さは  $24/2 \approx 17$  Å となるはずだが、それよりも大きい値となった。入射角度が 90 度でない場合には、単純に線形関係は成り立たないと考えられる。

また入射角度が 45 度の場合、酸化膜形成の初期からエッチングの頻度が高い傾向がみられた。その理由として、入射速度に水平成分を持つことが挙げられる。入射速度の垂直成分が酸化膜厚さに影響すると考えると、残りの水平成分がエッチングの駆動力になっていると推測される。シミュレーションは入射原子数 5000 個までしか行っていないため、引き続きエッチングを続けると、入射角度が 90 度の場合と比べてどの程度エッチングの度合いに差が出るかは不明である。

## 4.4 構造緩和を考慮した酸化膜形成シミュレーション

第 4.3 節で述べたシミュレーションは、実際の現象と比較して極めて高頻度に原子入射が起きている。そのため、酸化膜内の構造が緩和不足であることが推測される。そのことが、酸化膜形成プロセスや真性応力変化に影響を与えている可能性がある。

しかしながら、実際の現象のタイムスケールをそのまま分子動力学計算で扱うことは難しい。そこで、本研究では系の温度が高い条件でシミュレーションすることで、構造緩和による影響評価を行った。

### 4.4.1 シミュレーションモデル

第 4.3 節でのシミュレーションは系を 300 K に制御して行ったが、ここでは系を 500 K に制御する。各種物性値を算出する際は 300 K まで冷却した。温度制御はすべて NVT アンサンブルで行う。温度制御以外の条件はすべて第 4.3 節でのシミュレーションと同様である。入射エネルギーは 50 eV、入射角度は 90 度の場合についてのみシミュレーションした。

### 4.4.2 シミュレーション結果

原子入射数 5000 個までの計算を行った。アモルファスシリコン表面の様子を、原子入射数 1000 個ごとに図 4.24 に示す。

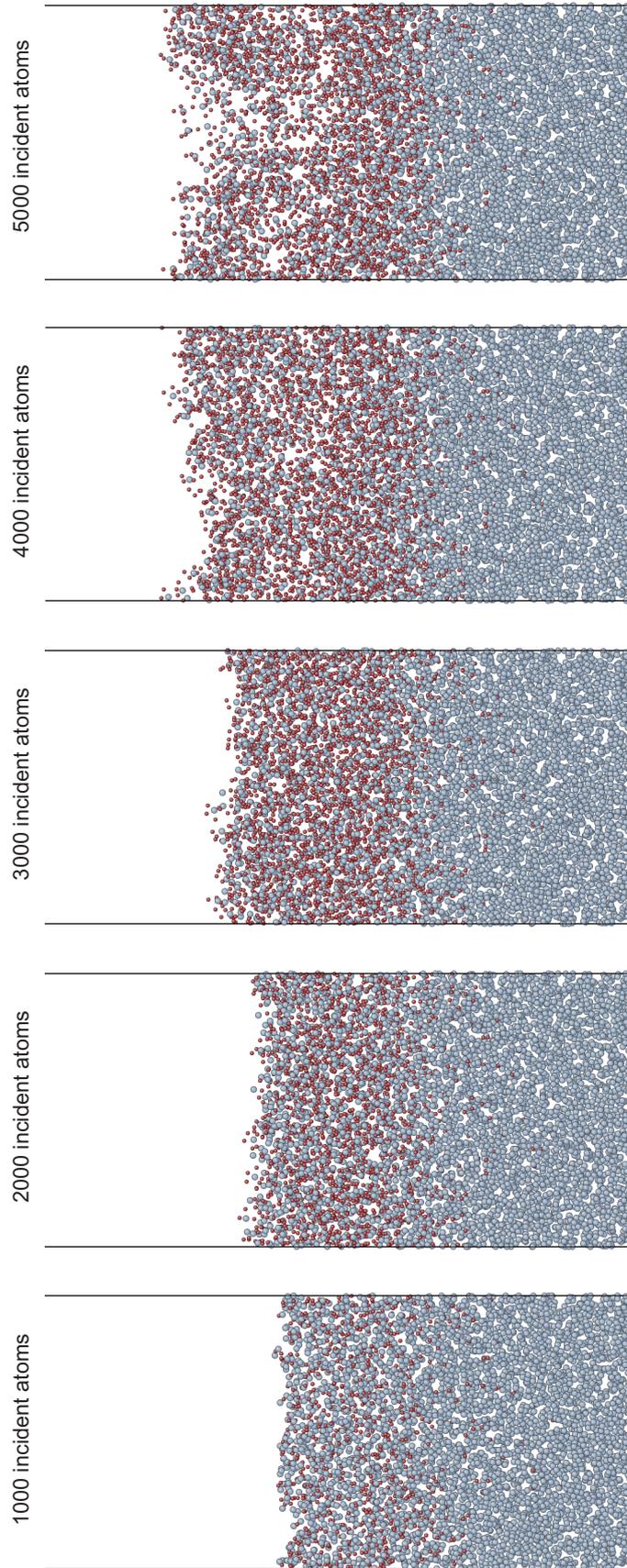


図 4.24 Snapshots of the etched oxide film annealing at 500 K.

表 4.3 A comparison of the system temperatures.

incident atoms	300 K		500 K	
	2500	4000	2500	4000
E [eV]	-61068	-63383	-61399	-64053
$\theta_{\sigma}^{\text{Si}}$ [deg]	19.08	19.97	17.78	18.92
$\theta_{\sigma}^{\text{O}}$ [deg]	26.22	33.98	25.66	28.97
$d_{\text{oxide}}$ [Å]	24	32	26	34
$\sigma_{\text{max}}$ [GPa]	-1.5	-1.4	-0.58	-0.81

入射原子数 2500 個時点と 4000 個時点での応力分布，原子数分布，平均配位数分布を図 4.25，4.26 に示す．酸化膜付近に圧縮応力が生じる傾向は 300 K の場合と同様であるが，300 K の場合と比べて圧縮応力の最大値が小さく，入射原子数 2500 個の時点で 0.6 GPa 程度，4000 個の時点で 0.8 GPa 程度になっている．入射原子数が増えたときの表面近くでの原子数の減少と配位数欠陥の増加については，300 K の場合と同じように発生している．酸化膜厚さは，入射原子数 2500 個の時点で 26 Å，4000 個の時点で 34 Å であった．300 K の場合はそれぞれ 24 Å，32 Å であることから，酸化膜厚さが 300 K の場合よりも大きくなっていることがわかる．

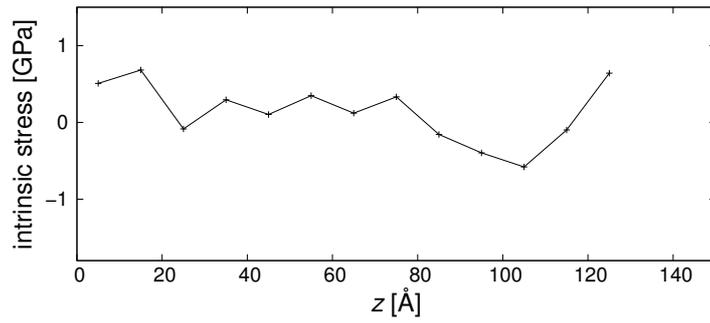
また，系全体のポテンシャルエネルギー，結合角偏差，酸化膜厚さ，最大となる圧縮応力の比較を表 4.3 に示す．系全体のポテンシャルエネルギーを E [eV]，O-Si-O 結合角の偏差を  $\theta_{\sigma}^{\text{Si}}$  [deg]，Si-O-Si 結合角の偏差を  $\theta_{\sigma}^{\text{O}}$  [deg] とする．500 K の場合，300 K の場合よりもポテンシャルエネルギーが小さくなっており，構造がより安定になっていることがわかる．

また結合角偏差をみると，500 K の場合の方がすべて小さい値になっており，構造のばらつきが小さいと考えられる．

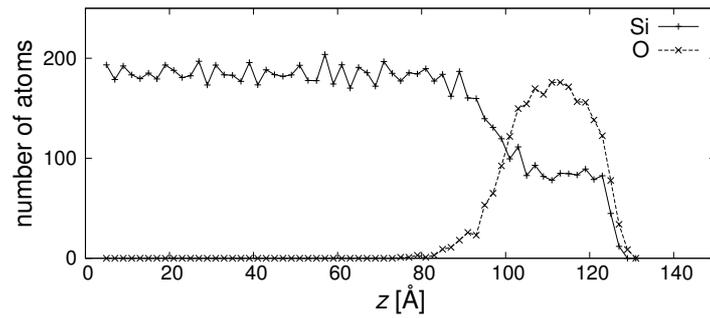
#### 4.4.3 考察

500 K に制御したシミュレーションでは，300 K の場合と比べてポテンシャルエネルギーが小さくなり，また結合角偏差も小さくなったことから，構造緩和が加速されたといえる．酸化膜での圧縮応力が小さくなったのは，構造緩和がより進んだ結果酸化膜が  $z$  方向に体積膨張し，応力が緩和されたためと考えられる．

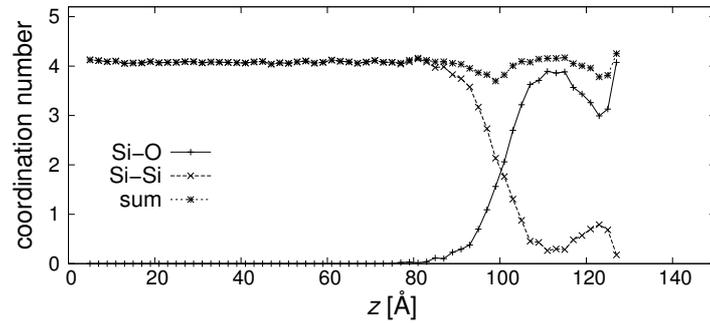
以上のように，系の温度を 500 K に上げてシミュレーションを行うと，酸化膜形成メカニズムには変化はみられなかったが，構造緩和が加速され，応力分布に変化が現れた．シミュレーションの妥当性を確保する上で，構造緩和の度合いは非常に重要であり，さらな



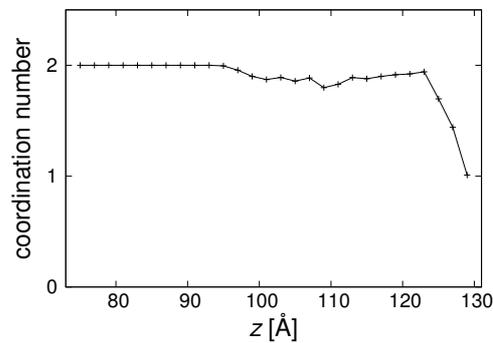
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.

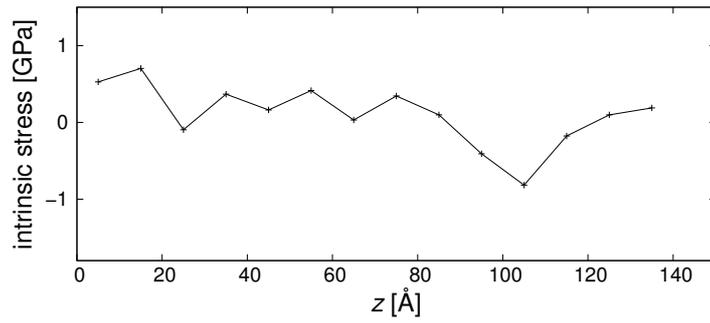


(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.

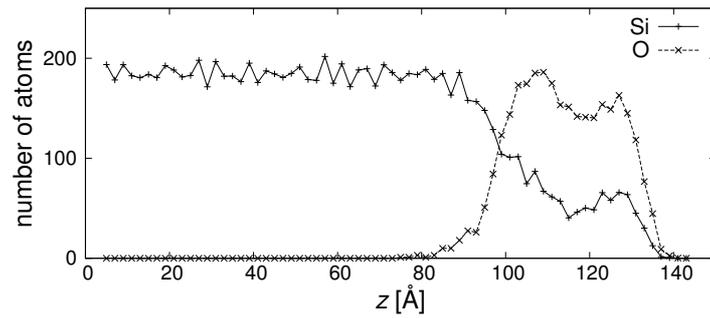


(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

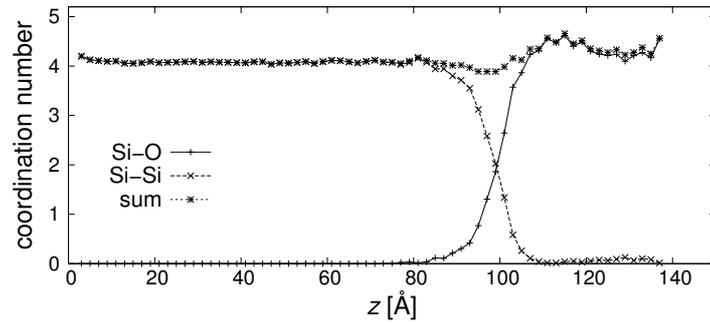
図 4.25 Results after 2500 incidences at 500 K.



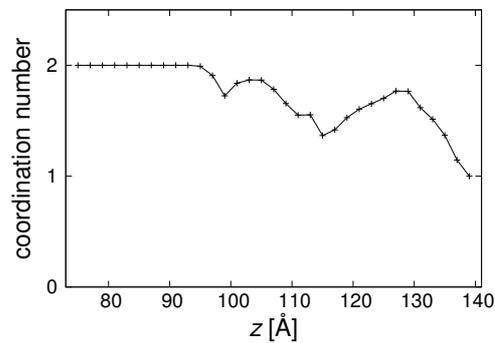
(a) The distribution of the intrinsic stress.



(b) The distribution of number of silicon and oxygen atoms.



(c) The distribution of averaged coordination number of silicon atoms.



(d) The distribution of averaged coordination number of oxygen atoms.

図 4.26 Results after 4000 incidences at 500 K.

る検討を要する。

## 4.5 結言

酸化膜形成シミュレーションの手法と結果を説明し、エッチング条件下での酸化膜形成メカニズムを考察した。また、入射エネルギーと入射角度の変化は酸化膜厚さには影響するが、圧縮応力の最大値には影響を及ぼさないことがわかった。さらに、構造緩和を加速したシミュレーションを行い、真性応力変化への影響を評価した。

## 第5章

# 結論

本研究では、エッチングプロセス中において半導体パターン材のマスク層に形成される酸化膜層によって誘起される真性応力を古典分子動力学法を用いて評価することを目的として、酸素原子入射によるアモルファスシリコンの酸化膜形成モデルを構築し、その解析結果から考察を行った。本研究で得られた知見を以下に整理する。

- Melt-Quench 法で作成したアモルファスシリコンモデルに対して、適切な温度での長時間アニールを行うことで、構造欠陥の少ないアモルファスシリコンモデルを作成した。
- エッチング条件下でのアモルファスシリコン酸化膜の形成において、入射エネルギーは酸化膜厚さに影響するが、酸化膜近傍で発生する圧縮応力の最大値には影響しないことがわかった。また、入射角度は酸化膜厚さに影響するほか、エッチングの進行度合いに影響を及ぼすことがわかった。
- 高温でエッチングを行うと、構造緩和が加速され構造が安定化するとともに、酸化膜近傍での圧縮応力の最大値が低下することを確認した。

## 付録 A

# アルゴンの影響

### A.1 アルゴンの影響を考慮した酸化膜形成シミュレーション

第 1 章で述べたように、実際のエッチングガスはアルゴンを含んでおり、アルゴンと酸素の物質質量比は 10 : 1 程度となっている。したがって、酸化膜の形成にアルゴン原子が何らかの作用を及ぼしている可能性が高いと考えられる。そこで、アルゴンの影響を加えたシミュレーションを検討する。

アルゴン原子の衝突は系に運動量とエネルギーを与えるだけであり、化学反応プロセスに影響することはないので、アルゴンとアルゴン、アルゴンとシリコン、アルゴンと酸素の相互作用については斥力のみを考慮すればよい [67]。

#### A.1.1 斥力のみ考慮した原子間ポテンシャル関数

斥力のみ考慮するポテンシャルの例として Molière ポテンシャル [68] や ZBL ポテンシャル [69] が挙げられるが、LAMMPS には ZBL ポテンシャルがあらかじめ実装されている。ZBL ポテンシャルの関数型は以下のとおりである。

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\alpha_i} Z_{\alpha_j} e^2}{r_{ij}} \phi\left(\frac{r_{ij}}{a}\right) \quad (\text{A.1})$$

$$a = \frac{0.46850}{Z_{\alpha_i}^{0.23} + Z_{\alpha_j}^{0.23}} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \phi(x) = & 0.18175 \exp(-3.19980x) + 0.50986 \exp(-0.94229x) \\ & + 0.28022 \exp(-0.40290x) + 0.02817 \exp(-0.20162x) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

ここで、 $Z_{\alpha_i}$  は原子種  $\alpha_i$  の原子番号であり、 $e$  は電子素量、 $\epsilon_0$  は真空での誘電率である。

### A.1.2 シミュレーションモデル

第 4 章のシミュレーションモデルにおいて、入射原子を酸素原子とアルゴン原子の 2 種類に増やす。例えば物質質量比から、アルゴン原子を 10 個入射するごとに酸素原子を 1 個入射する。

そのようにシミュレーションを行うと、アモルファスシリコン中に潜り込むアルゴン原子が多数発生する。実際の現象では、潜り込んだアルゴン原子は拡散により時間をかけてアモルファスシリコンから抜けていくと推測されるが、シミュレーションではアルゴン原子が過剰に堆積する。この問題に対処するために、原子入射ごとに系に残ったアルゴン原子を削除してシミュレーションを試行したところ、アモルファスシリコン内部に空洞が発生し不自然なシミュレーション結果となった。したがって、アルゴン原子の取り扱いについてはさらなる検討が必要である。

## 参考文献

- [1] 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, Apr 1989.
- [2] 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, Nov 1999.
- [3] J. Fortner and J. S. Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. *Physical Review B*, Vol. 39, No. 8, pp. 5527–5530, Mar 1989.
- [4] 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.
- [5] M. Darnon, T. Chevolleau, O. Joubert, S. Maitrejean, J. C. Barbe, and J. Torres. Undulation of sub-100 nm porous dielectric structures: A mechanical analysis. *Applied Physics Letters*, Vol. 91, No. 19, p. 194103, 2007.
- [6] 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, p. 091009, 2014.
- [7] H. Kageshima and K. Shiraishi. First-Principles Study of Oxide Growth on Si(100) Surfaces and at SiO<sub>2</sub>/Si(100) Interfaces. *Physical Review Letters*, Vol. 81, No. 26, pp. 5936–5939, Dec 1998.
- [8] N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta. Molecular dynamics study of Si(100)-oxidation: SiO and Si emissions from Si/SiO<sub>2</sub> interfaces and their incorporation into SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, No. 22, p. 224303, 2014.
- [9] A. Bongiorno and A. Pasquarello. Reaction of the Oxygen Molecule at the Si(100)-SiO<sub>2</sub> Interface During Silicon Oxidation. *Physical Review Letters*, Vol. 93, No. 8, p. 086102, Aug 2004.

- [10] S. I. Raider, R. Flitsch, and M. J. Palmer. Oxide Growth on Etched Silicon in Air at Room Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 122, No. 3, pp. 413–418, 1975.
- [11] A. Terrasi, C. Coluzza, and G. Margaritondo. Ar<sup>+</sup> bombardment of Si(100) in oxygen atmosphere: Room temperature oxide formation studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, Vol. 78, No. 6, pp. 3820–3823, 1995.
- [12] J. Ohara, Y. Takeuchi, and K. Sato. Improvement of high aspect ratio Si etching by optimized oxygen plasma irradiation inserted DRIE. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 19, No. 9, p. 095022, 2009.
- [13] S. D. Athavale and D. J. Economou. Molecular dynamics simulation of atomic layer etching of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 13, No. 3, pp. 966–971, 1995.
- [14] M. Z. Hossain, J. B. Freund, and H. T. Johnson. Improved calculation of Si sputter yield via first principles derived interatomic potential. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 267, No. 7, pp. 1061–1066, 2009.
- [15] N. A. Kubota, D. J. Economou, and S. J. Plimpton. Molecular dynamics simulations of low-energy (25–200 eV) argon ion interactions with silicon surfaces: Sputter yields and product formation pathways. *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 8, pp. 4055–4063, 1998.
- [16] 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, p. 056201, 2014.
- [17] S. Satake, N. Inoue, J. Taniguchi, and M. Shibahara. Molecular dynamics simulation for focused ion beam processing: a comparison between computational domain and potential energy. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 106, No. 1, p. 012013, 2008.
- [18] H. Ohta and S. Hamaguchi. Molecular dynamics simulation of silicon and silicon dioxide etching by energetic halogen beams. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 19, No. 5, pp. 2373–2381, 2001.
- [19] N. Kalyanasundaram, M. C. Moore, J. B. Freund, and H. T. Johnson. Stress evolution due to medium-energy ion bombardment of silicon. *Acta Materialia*, Vol. 54, No. 2, pp. 483–491, 2006.
- [20] S. Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics.

- Journal of Computational Physics*, Vol. 117, No. 1, pp. 1–19, 1995.
- [21] J. Li. Atomeye: an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 11, No. 2, p. 173, 2003.
- [22] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, Vol. 52, No. 2, pp. 255–268, 1984.
- [23] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, Vol. 31, No. 3, pp. 1695–1697, Mar 1985.
- [24] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Physical Review Letters*, Vol. 45, No. 14, pp. 1196–1199, Oct 1980.
- [25] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, Vol. 52, No. 12, pp. 7182–7190, 1981.
- [26] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, Vol. 159, No. 1, pp. 98–103, Jul 1967.
- [27] J. R. Morris, C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. T. Chan. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases. *Physical Review B*, Vol. 49, No. 5, pp. 3109–3115, Feb 1994.
- [28] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High Resolution Radial Distribution Function of Pure Amorphous Silicon. *Physical Review Letters*, Vol. 82, No. 17, pp. 3460–3463, Apr 1999.
- [29] F. Kakinuma, S. Hosokawa, H. Ikemoto, S. Kohara, and Y. Tsuchiya. A structural study of liquid Te-rich Si-Te alloys. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 502, No. 1, p. 012029, 2014.
- [30] 杉山和正, 齋藤正敏. X線異常散乱法およびRMC法を応用したランダム系物質の構造解析. *日本結晶学会誌*, Vol. 48, No. 1, pp. 81–85, 2006.
- [31] M. R. Chowdhury, J. C. Dore, and J. T. Wenzel. The structural characteristics of amorphous D<sub>2</sub>O ice by neutron diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 53, No. 3, pp. 247–265, 1982.
- [32] S. Matsumura, M. Watanabe, A. Mizuno, and S. Kohara. Supercooled Barium Boric Oxide Melts: X-Ray Diffraction Measurements and Glass Formation. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 3, pp. 742–745, 2007.
- [33] S. J. Hibble, S. P. Cooper, A. C. Hannon, I. D. Fawcett, and M. Greenblatt. Local distortions in the colossal magnetoresistive manganates La<sub>0.70</sub>Ca<sub>0.30</sub>MnO<sub>3</sub>,

- $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  revealed by total neutron diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 11, No. 47, p. 9221, 1999.
- [34] 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, No. 0, pp. 84–115, 1994. Proceedings of the First PAC RIM Meeting on Glass and Optical Materials.
- [35] S. Kugler, G. Molnár, G. Petö, E. Zsoldos, L. Rosta, A. Menelle, and R. Bellissent. Neutron-diffraction study of the structure of evaporated pure amorphous silicon. *Physical Review B*, Vol. 40, No. 11, pp. 8030–8032, Oct 1989.
- [36] 水木純一郎, 小西啓之, 西畑保雄, 高橋正光, 鈴谷賢太郎, 松本徳真, 米田安宏. 原研ビームライン (BL-14B1) における構造物性研究. *日本結晶学会誌*, Vol. 42, No. 1, pp. 68–75, 2000.
- [37] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, Vol. 37, No. 12, pp. 6991–7000, Apr 1988.
- [38] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Physical Review B*, Vol. 38, No. 14, pp. 9902–9905, Nov 1988.
- [39] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, Vol. 39, No. 8, pp. 5566–5568, Mar 1989.
- [40] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, Vol. 31, No. 8, pp. 5262–5271, Apr 1985.
- [41] R. Biswas and D. R. Hamann. Interatomic Potentials for Silicon Structural Energies. *Physical Review Letters*, Vol. 55, No. 19, pp. 2001–2004, Nov 1985.
- [42] H. Balamane, T. Halicioglu, and W. A. Tiller. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. *Physical Review B*, Vol. 46, No. 4, pp. 2250–2279, Jul 1992.
- [43] 熊谷知久, 泉聡志. Development of a software to optimize parameters of interatomic potentials for solid systems. *日本機械学会論文集A編*, Vol. 77, No. 783, pp. 2026–2040, 2011.
- [44] M. V. Ramana Murty and H. A. Atwater. Empirical interatomic potential for Si-H interactions. *Physical Review B*, Vol. 51, No. 8, pp. 4889–4893, Feb 1995.
- [45] B. Farid and R. W. Godby. Cohesive energies of crystals. *Physical Review B*, Vol. 43, No. 17, pp. 14248–14250, Jun 1991.
- [46] J. J. Hall. Electronic Effects in the Elastic Constants of *n*-Type Silicon. *Physical Review*, Vol. 161, No. 3, pp. 756–761, Sep 1967.
- [47] T.-R. Shan, B. D. Devine, J. M. Hawkins, A. Asthagiri, S. R. Phillpot, and S. B.

- Sinnott. Second-generation charge-optimized many-body potential for Si/SiO<sub>2</sub> and amorphous silica. *Physical Review B*, Vol. 82, No. 23, p. 235302, Dec 2010.
- [48] P. Heyliger, H. Ledbetter, and S. Kim. Elastic constants of natural quartz. *The Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 114, No. 2, pp. 644–650, 2003.
- [49] 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.
- [50] 泉聡志, 増田裕寿. 実践 分子動力学シミュレーション. 森北出版株式会社, 2013.
- [51] J. A. Zimmerman, E. B. WebbIII, J. J. Hoyt, R. E. Jones, P. A. Klein, and D. J. Bammann. Calculation of stress in atomistic simulation. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 12, No. 4, p. S319, 2004.
- [52] K. S. Cheung and S. Yip. Atomic-level stress in an inhomogeneous system. *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, No. 10, pp. 5688–5690, Nov 1991.
- [53] A. K. Subramaniyan and C. T. Sun. Continuum interpretation of virial stress in molecular simulations. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 45, No. 14–15, pp. 4340–4346, 2008.
- [54] 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, pp. 253–260, 2004.
- [55] M. D. Kluge, J. R. Ray, and A. Rahman. Amorphous-silicon formation by rapid quenching: A molecular-dynamics study. *Physical Review B*, Vol. 36, No. 8, pp. 4234–4237, Sep 1987.
- [56] M. Ishimaru, S. Munetoh, and T. Motooka. Generation of amorphous silicon structures by rapid quenching: A molecular-dynamics study. *Physical Review B*, Vol. 56, No. 23, pp. 15133–15138, Dec 1997.
- [57] S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta, P. Chieux, and R. Bellissent. Structure of evaporated pure amorphous silicon: Neutron-diffraction and reverse Monte Carlo investigations. *Physical Review B*, Vol. 48, No. 10, pp. 7685–7688, Sep 1993.
- [58] 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, Nov 1996.
- [59] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler, and J. Bevk. Si→SiO<sub>2</sub> transformation: Interfacial structure and mechanism. *Physical Review Letters*, Vol. 59, No. 2, pp. 213–216, Jul 1987.

- [60] B. E. Warren and J. Biscece. THE STRUCTURE OF SILICA GLASS BY X-RAY DIFFRACTION STUDIES \*. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 21, No. 2, pp. 49–54, 1938.
- [61] 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.
- [62] A. G. Revesz and H. L. Hughes. The structural aspects of non-crystalline SiO<sub>2</sub> films on silicon: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 328, No. 1–3, pp. 48–63, 2003.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 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, Apr 1961.
- [67] A. Delcorte and B. J. Garrison. High Yield Events of Molecular Emission Induced by Kiloelectronvolt Particle Bombardment. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, No. 29, pp. 6785–6800, 2000.
- [68] G. Molière. Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, Vol. 2, pp. 133–145, 1947.
- [69] J. F. Ziegler and J. P. Biersack. *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Springer US, 1985.

## 謝辞

本研究は、酒井先生、泉先生のご指導のもとに行われました。先生方の適切なお指導のおかげで本論文を完成させることができました。特に泉先生には、研究テーマを設定していただき、その後も分子動力学全般にわたってさまざまなことを教えていただきました。本当にありがとうございました。

労働安全衛生総合研究所の山際さんには、計算機を貸していただきお世話になりました。労安研のサーバが使えていなかったら解析が終わっていませんでした。ありがとうございました。

鹿園研究室の原先生には、アモルファスシリコンに関して多くのことを教えていただきました。また、原先生の研究成果がなければ本研究は遂行できませんでした。ありがとうございました。

電力中央研究所の熊谷さんには、研究に関していくつもアドバイスをいただきました。ポテンシャル関数や結晶構造生成のプログラムもご提供いただき、大変お世話になりました。ありがとうございました。

田中さんには、日頃から研究に関するアドバイスをいただきました。また研究以外でも気にかけていただき、修士から研究室を移った身としては大変うれしかったです。ありがとうございました。

波田野さんには、研究に関するアドバイスだけでなく、研究室生活においてさまざまなご配慮をいただきました。ありがとうございました。

高本さんには、分子動力学にまつわることから計算機環境などにいたるまで多くのことを教えていただきました。ありがとうございました。

また、研究室の学生の皆さんのおかげで、文字通り明るく楽しい研究室生活を送ることができました。ありがとうございました。これからもよろしく願います。

最後に、大学院生活を支えてくれた家族、友人はじめ私に関係するすべての方々へ感謝の意を表し、本論文の結びといたします。

以上

修士論文

平成 27 年 2 月 提出

指導教員 泉 聡志 教授

37-136176 井上 優