

卒業論文

水素化アモルファスシリコンの
表面酸化起因真性応力の分子動力学解析

p.1-p. 完

2016年2月提出

指導教員 泉 聡志 教授

03-140213 田村陽平

第1章 序論.....	3
1.1 緒言.....	3
1.2 本論文の構成.....	3
1.3 研究背景.....	4
1.3.1 半導体製造プロセス.....	4
1.3.2 素子の微細化に伴う問題点.....	4
1.4 先行研究.....	5
1.4.1 薄板理論をもちいた座屈応力の予測.....	5
1.4.2 シリコン酸化膜に関する先行研究.....	5
1.4.3 古典分子動力学法を用いたエッチングシミュレーション.....	6
1.4.4 水素化アモルファスシリコンの構造物性についての研究.....	6
1.5 本研究の目的.....	8
第2章 計算手法.....	9
2.1 緒言.....	9
2.2 原子間ポテンシャル関数.....	9
2.2.1 Tersoff ポテンシャル.....	9
2.2.2 Si-O 系ポテンシャル.....	10
2.2.3 Si-H 系ポテンシャル.....	13
2.2.4 Si-O-H 系ポテンシャル.....	15
2.3 水素化アモルファスシリコンモデル作成手法.....	18
2.3.1 バルクモデル作成方法.....	18
2.3.2 表面を有する水素化アモルファスシリコンモデルの作成方法.....	18
2.3.3 エッチングプロセスシミュレーション手法.....	18
2.3.4 構造評価指標.....	19
第3章 表面を有する水素化アモルファスシリコンモデルの作成.....	21
3.1 緒言.....	21
3.2 シミュレーション条件.....	21
3.3 バルクモデルの作成.....	21
3.3.1 モデルとシミュレーション方法.....	21
3.3.2 構造分析結果 (H 原子を 12.5 原子%含む系について).....	22
3.4 表面を有するモデルの作成.....	25
第4章 エッチングシミュレーション.....	26
4.1 緒言.....	26
4.2 シミュレーション方法.....	26

4.3 構造評価指標.....	27
4.4 シミュレーション結果.....	27
4.4.1 各原子数の時間推移.....	27
4.4.2 原子構成.....	31
4.4.3 酸化膜厚さ.....	33
4.4.4 応力の大きさ.....	34
4.4.5 応力の発生場所.....	36
4.4.6 各層の動径分布関数.....	38
4.4.7 考察.....	42
第5章 結論と今後の課題.....	44
5.1 結論.....	44
5.2 今後の課題.....	44
第6章 付録.....	45
6.1 構造緩和を考慮したシミュレーション.....	45
6.1.1 応力の大きさ.....	45
6.1.2 考察.....	45
6.2 LAMMPS のポテンシャル実装方法.....	47
参考文献.....	48
謝辞.....	52

第1章 序論

1.1 緒言

シリコン半導体は、トランジスタやメモリなど電子デバイスの基本的な材料として使われており、現代社会では必要不可欠な要素となっている。デバイスの表面のパターンはエッチングにより作られているが、近年では微細化に伴い、構造強度の低下によるパターンの座屈問題[1]などが起こっている。

これらの現象を解明するため、古典分子動力学法によるエッチングのシミュレーションが行われてきた[2-9]。分子動力学計算により、酸化膜の応力分布やエッチングのエネルギーと酸化膜物性の関連性などが解明されている[1]。

しかしながら従来の研究ではアモルファスシリコン中に存在する水素の影響が考慮されていない。水素はアモルファスシリコンの密度や、構造欠陥などネットワーク構造に影響を与えており[10]、座屈因子に影響を与えうると考えられる。

そこで本研究では水素に着目し、エッチングプロセスにおける酸化膜形成メカニズムを原子レベルで解明し、水素含有量が酸化膜構造と真性応力に及ぼす影響を考察する。そのために、本研究では Si-H 系ポテンシャルと Si-O-H 系ポテンシャルを組み合わせた簡易な Si-O-H 系ポテンシャルを用意し、水素化アモルファスシリコンモデルの作成およびエッチングシミュレーションを、古典分子動力学法を用いて行った。

1.2 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章では、半導体素子の製造プロセスにおける微細パターンの座屈問題を説明し、問題の解明のためにはアモルファスシリコンの酸化膜形成による真性応力の変化を分析する必要があることを述べる。先行研究の例として古典分子動力学法によるエッチングシミュレーションの例を取り上げ、水素化アモルファスシリコンを扱う際の課題を述べる。

第2章では、本研究で行った計算手法を説明する。シミュレーションに用いる原子間ポテンシャル関数を新たに作成したので、その詳細について述べる。また、水素化アモルファスシリコンの作成シミュレーションと、エッチングプロセスのシミュレーションモデルについて説明する。

第3章では、古典 MD で水素化アモルファスシリコンを作成し、物性評価を行う。また、これを用いて表面を有する水素化アモルファスシリコンモデルを作成する。

第4章では、エッチングプロセスにおける水素化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や酸化膜の構造、酸化膜形成による真性応力の変化などの結果を示し、その考察を行う。

第5章では、本研究の結論と今後の課題について述べる。

1.3 研究背景

1.3.1 半導体製造プロセス

半導体素子は身の回りのあらゆる電子機器に用いられており、現代社会においてなくてはならないデバイスある。

一般的に半導体製造プロセスでは、以下のような手順により微細パターンが作られる (Figure 1.1 Schematic diagrams of semiconductor process).

1. シリコンウェハ上に誘電体層を成膜する
2. その上にマスク層を成膜する
3. フォトリソを用いて、マスク層をエッチングする
4. 誘電体層をエッチングする

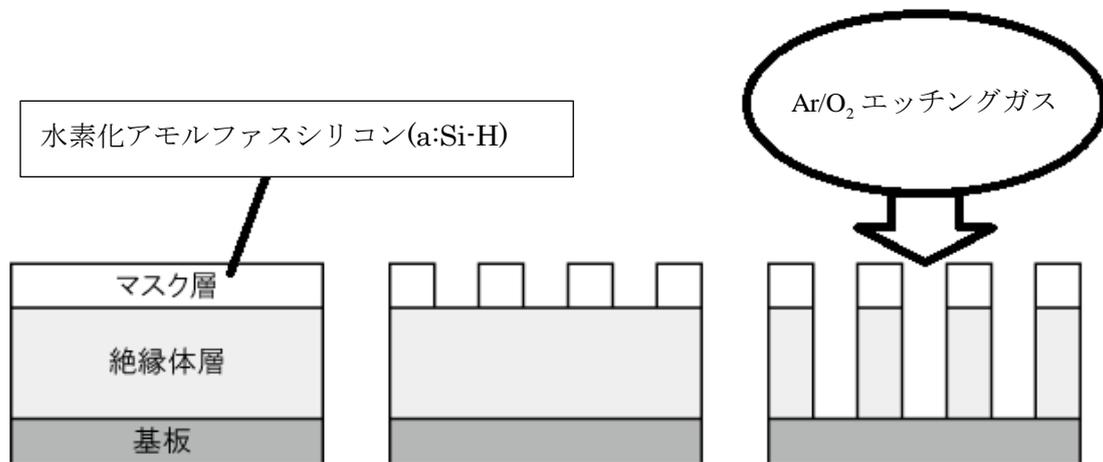


Figure 1.1 Schematic diagrams of semiconductor process

1.3.2 素子の微細化に伴う問題点

スケーリング則[13]によると、素子の寸法を $1/k$ 倍にすることで集積度は k^2 倍に、スピードは k 倍になり、素子の性能を向上させることができる。よって半導体素子の性能向上のためにパターンの微細化が進められている。

しかし、パターンは微細化が進むにつれ、構造強度が著しく低下している。なぜならば、パターンは微細化され横幅が小さくなっても、誘電率を確保するために縦を伸ばす必要があり、この影響でアスペクト比が大きくなるからである。このため、微細パターンの内部に圧縮の真性応力がかかることでパターンが座屈し、うねりが生じる現象が報告されている。微細パターンの座屈現象は半導体素子の歩留まり低下の一因となっており、歩留まりを向上させるためには座屈を引き起こす真性応力のメカニズムを解明する必要がある。

1.4 先行研究

1.4.1 薄板理論をもちいた座屈応力の予測

日高らは Föppl-von Kármán の薄板理論[14]を拡張し、微細パターンの幅、高さ、マスク層と誘電体層の高さの比、ヤング率、ポアソン比、マスク層に生じる真性応力を変数とした、微細パターンの座屈予測法を提案した[15]。しかしこの研究中の実験において、計測したマスク層の真性応力が予測された座屈応力をはるかに下回る場合でも、座屈現象が起こる場合があった。日高は原因として、誘電体層の真性応力を無視していたこと、マスク層の真性応力を膜内で均一であるとしていたこと、そしてエッチングプロセスにおいて形成される酸化膜の影響について考慮していなかったことなどを挙げ、これらの要因が座屈の有無に影響し得るという考察をしており、以下に簡単に説明する。

誘電体層の真性応力について、提案された予測法では無視していたが、数百 MPa の真性応力が作用すれば仮にマスク層の真性応力が 0 であっても座屈が生じうることを FEM 解析によって確かめた。

マスク層の真性応力の不均一性について、例えばマスク層内の底面に圧縮応力が、表面に引っ張り応力が働いていた場合、全体として引っ張り応力が計測されていたとしてもエッチングによって表面が削られた場合、圧縮応力が支配的になり座屈が生じうるとした。

酸化膜の形成について、実験で測定したマスク層の真性応力は成膜時のものであり、基盤のたわみから Stoney の式[16]を用いて計算している。そのため、日高は酸化膜形成後のマスク層の応力について、体積膨張率から概算した。その結果、FEM 解析で求めた座屈応力とオーダーが同程度であり、座屈が生じうるとした。

酸化膜の形成による真性応力の変化について、パターン形成後の応力測定は困難である。よって古典分子動力学法による解明が有効な手法であると考えられる。

1.4.2 シリコン酸化膜に関する先行研究

半導体製造プロセスでは高温の熱酸化により酸化膜が形成される。シリコン酸化膜は絶縁体であり、半導体集積回路の構成には必要不可欠な要素である。この熱酸化について、第一原理計算によって酸化膜成長メカニズムが解明されている[17-19]。これによると熱酸化のプロセスは、酸素分子が酸化膜内を拡散し、酸化膜とシリコンとの界面に到達したのちに酸化反応が起こる。その後、シリコン原子が酸化膜中へ放出されることにより酸化反応が進む。

高本らは古典 MD 法による Si の熱酸化のシミュレーションを行っている[20]。 Tersoff ポテンシャルのボンドオーダーにイオン項を組み込んだ電荷移動型のポテンシャルを用い、60 万以上の物性値を合わせこみに利用することで、Si の酸化プロセスの総合的なシミュレーションのための原子間ポテンシャルを開発した。また、これを実装し熱酸化の古典 MD シミュレーションを行った結果、先に述べた O_2 の侵入から SiO_2 の拡散、界面までの解離を再現している。1 層ごとに酸化が進行し、界面からの Si の移動がみられたことなどがわか

っている。

一方プラズマエッチングプロセスにおいては、酸素が分子でなく原子で入射し、熱酸化に比べ比較的高エネルギー（数十～数百 eV）で入射してくる。また、アモルファスシリコンは常温であるため、酸素原子の拡散は起こりにくいと考えられる[21]。よってエッチングプロセスにおいては熱酸化と異なるメカニズムで酸化が進んでいると考えられる。

酸素が含まれたエッチングガスによる結晶シリコンのエッチングを扱った先行研究[22][23]によると、結晶シリコン表面には均一な SiO_2 が形成されることが報告されている。プラズマエッチングによるアモルファスシリコン表面の酸化膜形成について扱った研究は少ないが、近年、アモルファスシリコンについて古典 MD シミュレーションを行った研究がなされた。以下で詳細を説明する。

1.4.3 古典分子動力学法を用いたエッチングシミュレーション

これまで、古典分子動力学法を用いたエッチング過程のシミュレーションは多数行われてきた。例として、アルゴンイオンや塩素イオン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[3-8]や、アルゴンイオンの入射による真性応力の変化を計算した先行研究[9]などが存在する。これらの例では、アルゴンイオンのように比エッチング物との間で物理的相互作用が起こるイオン種のみでなく、塩素のように科学的相互作用（反応性イオンエッチング）を用いてシミュレーションが行われていることがわかる。

反応性イオンエッチングを用いた他の例として、アモルファスシリコンの作成と、酸素を用いたエッチングプロセスをシミュレーションした研究がある[2]。この研究では、エッチングプロセスにおける酸化膜形成についてシミュレーションを行い、エッチング強度が酸化膜形成と真性応力に与える影響を評価している。結果、酸素原子の入射エネルギーは酸化膜厚さに影響するが、酸化膜付近で発生する圧縮応力の最大値には影響しないことなどがわかった。

また、 SiO_2 層ではなくサブオキサイド層で圧縮応力が最大値をとることがわかった。サブオキサイド層とは、酸化膜のうち O/Si 比が 2 以下の層である。本研究では水素含有量を変えてエッチングシミュレーションを行ったが、水素含有量によらずサブオキサイド層で圧縮応力が最大値をとることがわかり、この結果を支持するものとなった。

これは Si 原子のみで構成されるアモルファスシリコンについて評価したものであるが、実際には水素数%～20%程度の水素原子が含まれている水素化アモルファスシリコンも広く使われている。水素原子はアモルファスシリコンの構造欠陥を減らす働きをする。また、水素原子が含有されることにより原子構造が変化するため[10][24]、酸化膜の応力に対して水素は影響を及ぼすと考えられる。

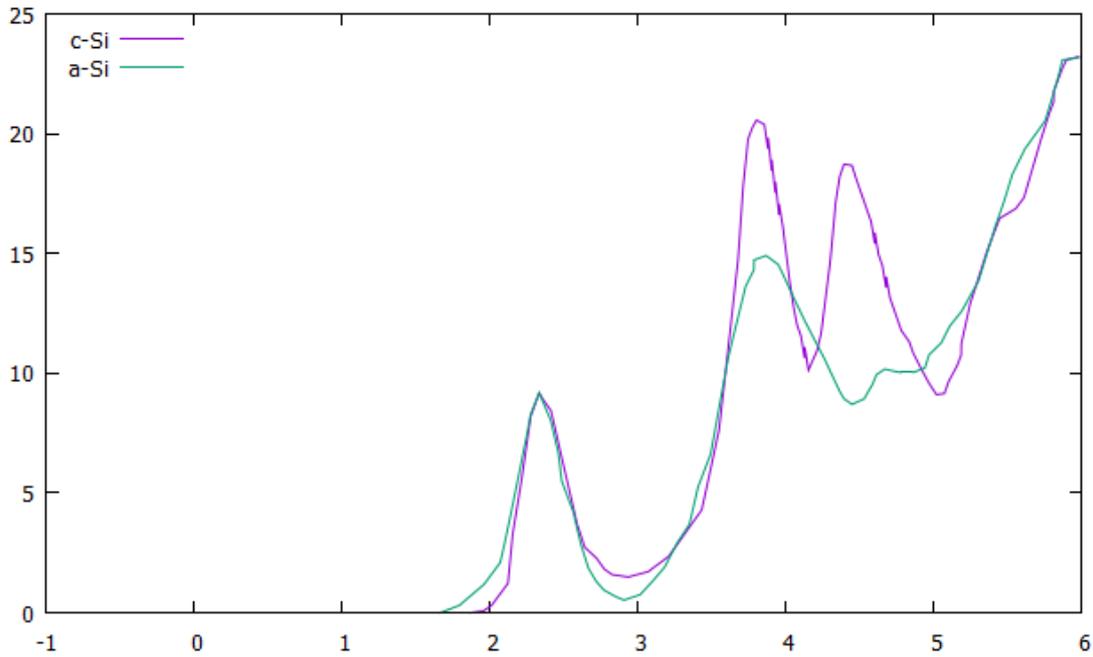
1.4.4 水素化アモルファスシリコンの構造物性についての研究

本節では、水素化アモルファスシリコンの構造物性について基礎的なことを説明する。

アモルファスとは、結晶構造を持たない「無定形固体」を意味する[10]. 熱力学的に言えば、結晶はギブスの自由エネルギーが最小、もしくは極小点に位置する平行安定状態にあるのに対して、アモルファスは極小点に位置する非平衡準安定状態である。また、アモルファスは構造の無秩序性によっても特徴づけられる。結晶が短距離秩序と長距離秩序ともに有する、つまり原子間距離や結合角は常に一定であり、並進対称性を持つのに対し、アモルファスは、短距離秩序は比較的良好に保たれているが、長距離秩序は全く存在しない。この構造無秩序性は動径分布関数を通して直感的に見ることができる。Figure 1.2 は結晶シリコンとアモルファスシリコンの動径分布関数を示したものである。Figure 1.2 から、アモルファスシリコンの第1ピークと結晶シリコンの第1ピークはほぼ一致する。これがアモルファスシリコンにおいて短距離秩序が存在する直接証拠である。次に、アモルファスシリコンの第2ピークは、結晶シリコンの第2ピークに比べ強度が減少し、ピークの幅も広がっており、構造秩序が失われてきていることがわかる。さらに r が大きくなると、結晶シリコンの第3ピークにあたる場所にアモルファスシリコンのピークが存在しないことがわかり、構造秩序が失われていることがわかる。また、水素化アモルファスシリコンの動径分布関数も、アモルファスシリコンの動径分布関数と定性的によく似たものが得られている[24].

水素を含まないアモルファスシリコンは、 10^{20}cm^{-3} 個程度の非常に多くの欠陥(ダングリングボンド: 次章で簡単に説明する)を含むものである[24]. しかし水素化アモルファスシリコンは、作成条件によってはこの構造欠陥が約1万分の1程度まで激減する[24]. この発見当時、H原子はプラズマCVD法による成膜によって意図されず混入されたものであった。このとき、混入したH原子は10数原子% (約 $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$) にも及んでおり、もとのアモルファスシリコンの欠陥密度よりも二桁程度大きい数となっている。つまり、単純にH原子がSi原子のダングリングボンド終端となっているのではなく、H原子の混入によってアモルファスの構造緩和がおきていると考えられており、さまざまな実験によってこの考え方は支持される[26-28].

Phillipsによれば、配位数を m とすると1原子あたりの拘束数は、結合距離の自由度 $\frac{m}{2}$ と結合角の自由度 $\frac{m(m-1)}{2}$ を加えた $\frac{m^2}{2}$ に等しく、これが空間の自由度の3に等しい、つまり $m = \sqrt{6} \approx 2.45$ のときアモルファス形成能が最も高くなるとされている[29]. Si原子の配位数4はこれよりも大きく、拘束数が過剰となってしまい歪みが大きくなる。そのため、結合を切って少数のダングリングボンドを作った方が、系のエネルギーが小さくなるのではないかと考えられている。水素の付加によりSi原子の実質的配位数が小さくなり、系の歪みが緩和されてダングリングボンド密度が減少するというように説明される[30].



**Figure 1.2 Radial distribution function of amorphous Si(a-Si) and crystalline Si(c-Si).
Solid line refers to c-Si, and Dashed line refers to a-Si. [25]**

1.5 本研究の目的

前節で述べたように、アモルファスシリコンのエッチングシミュレーションを含め種々の研究が行われてきた。しかし水素を含むアモルファスシリコンのエッチングシミュレーションは行われていない。そこで本研究では、半導体製造工程のドライエッチングプロセス中において、微細パターンの水素化アモルファスシリコンからなるマスク層表面に形成される酸化膜起因真性応力を評価することを目的として、分子動力学解析を行う。シミュレーションを行うにあたり、**Si-O-H**系ポテンシャルを新たに作成し、バルクモデルの作成、エッチングプロセスのシミュレーションを行い、構造分析、応力の算出を行い、その解析結果から考察を行う。

第2章 計算手法

2.1 緒言

本章では，本研究で行った計算の手法について説明する．シミュレーションを行うにあたり作成した原子間ポテンシャル関数の説明，水素化アモルファスシリコンモデルの作成法，エッチングプロセスのシミュレーション方法について説明する．また物性評価をする際重要となる物理量の説明をする．なお，本研究で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[31]を用いた．また，計算結果の可視化には Atomeye[32]を用いた．

2.2 原子間ポテンシャル関数

本研究で作成した，古典分子動力学法によるシミュレーションを行うに当たり用いる原子間ポテンシャル関数について説明する．本研究では Si, H, O の三原子種を扱う系についてシミュレーションを行うが，適切なポテンシャル関数が存在しなかったため，熊谷らによって提案された Si-O 系ポテンシャル[33]と，大平らによって提案された Si-H 系ポテンシャル[34]を組み合わせるポテンシャル関数を作成した．どちらのポテンシャル関数も，Tersoff ポテンシャル[41][42]をもとにした関数である．

2.2.1 Tersoff ポテンシャル

シリコンのような共有結合系は周囲の環境に応じて sp^2 , sp^3 等結合状態が変化する．よって二体ポテンシャルで物性を再現することは難しく，様々な多体ポテンシャルが提案されている[40]．

そのうちの 하나가 Tersoff ポテンシャル[41][42]である．Tersoff ポテンシャルはボンドオーダーの考え方を取り込み，Si の幅広い構造に対して柔軟なポテンシャルを実現したものである．以下に関数型を示す．

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi^{ij} \\
\phi^{ij} &= f_c(r^{ij}) \left[A_{ij} \exp(-\lambda_{1,ij} r_{ij}) - b_{ij} B_{ij} \exp(-\lambda_{2,ij} r_{ij}) \right] \\
b_{ij} &= (1 + \zeta_{ij}^{n_i})^{-\delta_i} \\
\zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp(\lambda_3 (r_{ij} - r_{ik})^{q_i}) \\
g(\theta) &= 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \theta_0 - \cos \theta)^2} \\
f_c(r_{ij}) &= \begin{cases} 1 & (r \leq R_{ij} - D_{ij}) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r_{ij} - R_{ij}}{D_{ij}}\right) & (R_{ij} - D_{ij} \leq r_{ij} \leq R_{ij} + D_{ij}) \\ 0 & (R_{ij} + D_{ij} \leq r_{ij}) \end{cases} \tag{2.1}
\end{aligned}$$

以下、それぞれの記号について説明する． Φ は系の原子配置に対しての全エネルギー、添え字 i, j, k は各原子を表す． r_{ij} は i 原子と j 原子の原子間距離、 θ_{ijk} は $i-j$ 原子と $i-k$ 原子の結合角を表す． $A, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, b, c, d, \zeta, q, \theta_0, D, R$ はパラメータである．本研究では、この Tersoff ポテンシャルを一部変更したポテンシャルを用いている．

2.2.2 Si-O 系ポテンシャル

熊谷らによって、Tersoff ポテンシャルを一部変更した、式 (2.2) に示す Si-O 系ポテンシャル関数が提案されている．

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} \\
\phi_{ij} &= f_{c, \alpha_i \alpha_j}(r_{ij}) \left[A_{\alpha_i \alpha_j} \exp(-\lambda_{1, \alpha_i \alpha_j} r) - b_{ij} B_{\alpha_i \alpha_j} \exp(-\lambda_{2, \alpha_i \alpha_j} r) \right] \\
b_{ij} &= \left(1 + \zeta_{ij}^{\eta_{\alpha_i \alpha_j}} \right)^{-\delta_{\alpha_i \alpha_j}} \\
\zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_{c, \alpha_i \alpha_j}(r_{ij}) g_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}(\theta_{ijk}) \exp \left(p_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k} \left((r_{ij} - R_{e, \alpha_i \alpha_j}) - (r_{ik} - R_{e, \alpha_i \alpha_k}) \right)^{q_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}} \right) \\
g(\theta) &= \alpha_i \alpha_j \alpha_k \left(1 + \frac{c^2_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}}{d^2_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}} - \frac{c^2_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}}{d^2_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k} + (h_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k} - \cos \theta)^2} \right) \\
f_{c, \alpha_i \alpha_j}(r) &= \begin{cases} 1 & (r \leq R_{\alpha_i \alpha_j} - D_{\alpha_i \alpha_j}) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha_i \alpha_j}}{D_{\alpha_i \alpha_j}} \right) - \\ \frac{1}{16} \sin \left(\frac{3\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha_i \alpha_j}}{D_{\alpha_i \alpha_j}} \right) & (R_{\alpha_i \alpha_j} - D_{\alpha_i \alpha_j} \leq r \leq R_{\alpha_i \alpha_j} + D_{\alpha_i \alpha_j}) \\ 0 & (R_{\alpha_i \alpha_j} + D_{\alpha_i \alpha_j} \leq r) \end{cases} \quad (2.2)
\end{aligned}$$

α_i は原子 i の原子種を表す. ζ_{ij} の関数形がもとの Tersoff ポテンシャルと異なっているほか, カットオフ関数も Murty によって提案された関数[43]に置き換わっている. ポテンシャルパラメーターの値を Table 2.1, Table 2.2 に示す.

これはアモルファス SiO_2 を再現するために作成されたポテンシャルであり, 先行研究で述べたアモルファスシリコンのエッチングシミュレーションの研究[2]でも用いられている.

Table 2.1 2-body parameters for Si-O systems

	Si-Si	O-O	Si-O	O-Si
$A[\text{eV}]$	1830.8	137.18	3993	3993
$B[\text{eV}]$	471.18	73.18	67.025	67.025
$\lambda_1 [1/\text{Angstrom}]$	2.4799	2.6003	4.8806	4.8806
$\lambda_2 [1/\text{Angstrom}]$	1.7322	1.5742	1.2138	1.2138
η	0.78734	1.4923	6.1634	14.04
$\delta \times \eta$	0.5	0.5	0.5	0.5
$R[\text{Angstrom}]$	3.4	2.8	2.65	2.65
$D[\text{Angstrom}]$	0.15	0.15	0.15	0.15
$R_c [\text{Angstrom}]$	3.0809	2.6626	1.62	1.62

Table 2.2 3-body parameters for Si-O systems

	Si-Si-Si	O-O-O	Si-Si-O	Si-O-O	O-Si-Si	O-O-Si
a	1.1E-06	1.3949	0.003829	6.4308	0.70994	0.016785
c	100390	2.4644	83.373	4.5532	54.642	62.856
d	16.217	2.2618	2.0488	6.6031	5.059	10.3267
h	-0.5983	0.8513	-0.4943	-0.3333	-0.9456	0.3637
$p[1/\text{Angstrom}]$	1.7322	1.5742	2.7711	2.4327	2.5024	5.9238
q	1	1	1	1	1	1

2.2.3 Si-H 系ポテンシャル

大平らによって、 Tersoff ポテンシャルを一部変更した Si-H 系ポテンシャル関数が提案されている[34]. 関数型を (2.3) に、パラメータを Table 2.3 に示す.

このポテンシャルは水素化アモルファスシリコンモデルの作成に向けて作られたものであり、本研究で用いるのに適切であると考えられる.

$$\begin{aligned}
 \Phi &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) [a_{ij} V_r(r_{ij}) - b_{ij} V_a(r_{ij})] \\
 V_r(r_{ij}) &= A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \\
 V_a(r_{ij}) &= B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \\
 a_{ij} &= \varepsilon_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \tau_i^{n_i})^{-0.5m_i/n_i} \\
 b_{ij} &= \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \xi_i^{n_i})^{-0.5m_i/n_i} \\
 \tau_{ij} &= \sum_{k \neq i} f_c(r_{ik}) \delta_{ijk} \gamma(\theta_{ijk}) \\
 \xi_{ij} &= \sum_{k \neq i} f_c(r_{ik}) \omega_{ijk} g(\theta_{ijk}) \exp(\sigma_{ijk} (r_{ij} - r_{ik})) \\
 g(\theta_{ijk}) &= 1 + \frac{c_{ijk}^2}{d_{ijk}^2} - \frac{c_{ijk}^2}{d_{ijk}^2 + (h_i - \cos \theta)^2} \\
 f_c(r_{ij}) &= \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R_{ij}) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}}\right) & (R_{ij} \leq r_{ij} \leq S_{ij}) \\ 0 & (r_{ij} > S_{ij}) \end{cases}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Table 2.3 parameters for Si-H systems

i	Si	H		
β	1.100×10^{-6}	1		
n	7.8734×10^{-1}	1		
h	-5.9825×10^{-1}	-1.0		
m	1	1.6094		
i-j	Si-Si	H-H	Si-H	H-Si
A[eV]	1.8308×10^3	8.0070×10	4.8733×10^2	4.8733×10^2
B[eV]	4.7118×10^2	3.1380×10	1.8470×10^2	1.8470×10^2
λ [1/Angstrom]	2.4799	4.2075	2.9117	2.9117
μ [1/Angstrom]	1.7322	1.7956	1.9898	1.9898
R[Angstrom]	2.7	1.1	1.85	1.85
S[Angstrom]	3	1.7	2.05	2.05
χ	1	1	1.0485	1.0485
ε	1	1	1.1027	1.1027
i-j-k	Si-Si-Si	H-H-Si	Si-H-Si	H-Si-Si
σ [1/Angstrom]	0	3	0	0
C	1.0039×10^5	0	1.0039×10^5	4.7762×10^5
d	1.6217×10	1	1.6217×10	6.3214×10^2
ω	1	4	0	0.6999
δ	0	0	0	0
i-j-k	Si-Si-H	H-H-H	Si-H-H	H-Si-H
σ [1/Angstrom]	0	3	0	3
c	1.0039×10^5	0	1.0039×10^5	0
d	1.6217×10	1	1.6217×10	1
ω	1.5	4	0.4	4
δ	0	0	0.8512	0

2.2.4 Si-O-H 系ポテンシャル

前節, 前々節で述べた Si-O 系熊谷ポテンシャルと, Si-H 系大平ポテンシャルを組み合わせて Si-O-H 系ポテンシャルを作成した. 関数型を (2.4) に, パラメータを Table 2.4 以下に示す.

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} \\
\phi_{ij} &= f_{c, \alpha_i \alpha_j}(r_{ij}) \left[A_{\alpha_i \alpha_j} \exp(-\lambda_{1, \alpha_i \alpha_j} r) - b_{ij} B_{\alpha_i \alpha_j} \exp(-\lambda_{2, \alpha_i \alpha_j} r) \right] \\
b_{ij} &= \left(1 + \zeta_{ij}^{n_{\alpha_i \alpha_j}} \right)^{-\frac{m_{\alpha_i}}{2n_{\alpha_i \alpha_j}}} \\
\zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_{c, \alpha_i \alpha_j}(r_{ij}) g_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}(\theta_{ijk}) \exp \left(\lambda_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k} \left((r_{ij} - R_{e, \alpha_i \alpha_j}) - (r_{ik} - R_{e, \alpha_i \alpha_k}) \right)^{q_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}} \right) \\
g(\theta) &= a_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k} \left(1 + \frac{c_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}^2}{d_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}^2} - \frac{c_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}^2}{d_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}^2 + (h_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k} - \cos \theta)^2} \right) \\
f_{c, \alpha_i \alpha_j}(r) &= \begin{cases} 1 & (r \leq R_{\alpha_i \alpha_j} - D_{\alpha_i \alpha_j}) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha_i \alpha_j}}{D_{\alpha_i \alpha_j}} \right) & (R_{\alpha_i \alpha_j} - D_{\alpha_i \alpha_j} \leq r \leq R_{\alpha_i \alpha_j} + D_{\alpha_i \alpha_j}) \\ \frac{1}{16} \sin \left(\frac{3\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha_i \alpha_j}}{D_{\alpha_i \alpha_j}} \right) & (R_{\alpha_i \alpha_j} - D_{\alpha_i \alpha_j} \leq r \leq R_{\alpha_i \alpha_j} + D_{\alpha_i \alpha_j}) \\ 0 & (R_{\alpha_i \alpha_j} + D_{\alpha_i \alpha_j} \leq r) \end{cases} \quad (2.4)
\end{aligned}$$

関数型は二つのポテンシャル関数を組み合わせたものを用いている. Si-O 間のパラメータは Si-O 系熊谷ポテンシャルを, Si-H 間は Si-H 系大平ポテンシャルを用いている.

Si, O の二原子種間の相互作用については, もとの Si-O 系熊谷ポテンシャルとまったく同じふるまいをするようになっている.

Si, H の二原子種間の相互作用については, 斥力項とカットオフ関数に異なる点がある. 斥力項については, 2.2.1 節で述べたように係数 $a_{ij} \approx 1$ と近似している. カットオフ関数は Si-O 系ポテンシャルと同じく Murty によって提案されたものにしてある. 変更後の Si-H 系ポテンシャルの物性および妥当性については, 第 3 章で議論する.

O-H 間については, 引力を無視したパラメータ設定としてある. 今回の計算では, 水素原子の存在により Si 構造へ及ぶ影響と, 真性応力に与える影響を考察することが目的であるので, 簡略化した.

Si, O, H の三種を含む三項間パラメータについては, 下表のような対応関係で別の原子種のパラメータを適用している. O, H のみの三項間パラメータも記載してあるが, 引力は働かないので, 意味のある値ではない.

Table 2.4 Parameters for Si-O-H systems

i-j	Si-Si	O-O	Si-O	O-Si			
A	1830	137	3990	3990			
B	471	73.2	67	67			
λ_1	2.48	2.6	4.88	4.88			
λ_2	1.73	1.57	1.21	1.21			
n	0.787	1.49	6.16	14			
m	1	1	1	1			
$R_{[\text{Angstrom}]}$	2.8	2.8	3.55	2.8			
$D_{[\text{Angstrom}]}$	0.15	0.15	0.15	0.15			
$Re_{[\text{Angstrom}]}$	1.46	1.04	-1.46	0			
i-j	Si-H	H-H	H-Si	O-H	H-O		
A	537.38	80.07	537.38	3000	3000		
B	193.66	31.38	193.66	0	0		
λ_1	2.9117	4.2075	2.9117	10	10		
λ_2	1.9898	1.7956	1.9898	1	1		
n	0.78734	1	1	1	1		
m	1	1.609399	1.609399	1	1		
$R_{[\text{Angstrom}]}$	1.95	1.4	1.95	0.95	0.95		
$D_{[\text{Angstrom}]}$	0.1	0.3	0.1	0.3	0.3		
$Re_{[\text{Angstrom}]}$	0	0	0	0	0		
i-j-k	Si-Si-O	Si-O-Si	Si-O-O	O-Si-Si	O-Si-O	O-O-Si	O-O-O
λ_3 [1/Angstrom]	2.77	2.77	2.43	2.5	5.92	5.92	1.57
c	83.4	83.4	4.55	54.6	62.9	62.9	77.9
d	2.05	2.05	6.6	5.06	10.3	10.3	22.6
h	-0.494	-0.494	-0.333	-0.946	0.364	0.364	0.851
a	0.00383	0.00383	6.43	0.71	0.0168	0.0168	1.39
i-j-k	O-O-H	O-H-O	O-H-H	H-O-O	H-H-O	H-O-H	
λ_3 [1/Angstrom]	5.92	1	1	1	3	1	
c	62.9	1	1	1	0	1	
d	10.3	1	1	1	1	1	
h	0.364	1	1	1	-1	1	
a	0.0168	1	1	1	4	1	

Table 2.4(Continued) parameters for Si-O-H systems

i-j-k	Si-Si-Si	H-H-Si	Si-H-Si	H-Si-Si	Si-Si-H	H-H-H	Si-H-H	H-Si-H
λ_3	0	3	0	0	0	3	0	3
c	100390	0	100390	477620	100390	0	100390	0
d	16.217	1	16.217	632.14	16.217	1	16.217	1
h	-0.59825	-1	-0.59825	-1	-0.59825	-1	-0.59825	-1
a	1.1E-06	4	0	0.6999	1.65E-06	4	4.4E-07	4
i-j-k	Si-O-H	Si-H-O	O-Si-H	O-H-Si	H-Si-O	H-O-Si		
λ_3 [1/Angstrom]	2.77	0	2.5	1	3	1		
c	83.4	100390	54.6	1	0	1		
d	2.05	16.217	5.06	1	1	1		
h	-0.494	-0.59825	-0.946	1	-1	1		
a	0.00383	4.4E-07	0.71	1	4	1		

2.3 水素化アモルファスシリコンモデル作成手法

エッチングシミュレーションに用いる，水素化アモルファスシリコンバルクモデルの作成手法について説明する．まず Melt-Quench 法によって水素化アモルファスシリコンバルクモデルを作成し，その後表面を有するモデルの作成を行う．

2.3.1 バルクモデル作成方法

実際の水素化アモルファスシリコンは，モノシランなどの原料ガスのグロー放電分解法を主として作成される．しかし古典分子動力学シミュレーションでは時間スケールがとても小さいため (10^{-9} s 程度)，現実の作成法からシミュレーションに必要な大きさの水素化アモルファスシリコンを作成することは難しい．よって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一つである Melt-Quench 法[35][36]と呼ばれる方法を用いる．

Melt-Quench 法とは，物質を高温にし熔融状態にしたのち，急冷することでアモルファス構造を得る方法である．急冷することで凝固時の再結晶を防ぐのだが，古典分子動力学シミュレーションでは 10^{14} K/s 程度の現実では再現できない冷却速度で急冷を行う．このため，得られたアモルファス固体は構造緩和が不十分な状態となるため，適切な構造緩和をする必要がある．過去の研究によると，構造緩和にはナノ秒 (10^{-9} s) オーダーの時間スケールによる熱アニールを要することが明らかにされている [37][38]．アモルファス構造を作成する際，様々なアニール条件をシミュレーションすることで適切な温度を求める．アニール温度は高すぎると結晶化してしまい，低すぎるとアニールが進まないため，適切な温度を求める必要がある．

2.3.2 表面を有する水素化アモルファスシリコンモデルの作成方法

前節の方法で作成したバルクモデルは周期境界条件を用いて作成したものである．表面を有する水素化アモルファスシリコンを作成するには，このバルクモデルの一方向のみを自由境界条件に変更し，表面を形成することで作成する．また，アモルファスシリコンの表面近傍のモデルのため，片方を表面と考え，もう片方を無限に続くバルクと近似するために空間固定をした．また，境界条件を変更したため表面に多数のダングリングボンドが存在してしまうが，バルクモデル作成の際の熱アニールと同様の手法で構造緩和を行い，欠陥を解消する．

2.3.3 エッチングプロセスシミュレーション手法

前節までで作成した表面を有する水素化アモルファスシリコンモデルを用いて，エッチングプロセスシミュレーションを行う．表面を形成した方向を z 方向とし， z 軸に垂直な面内に x, y 軸を定義する．シミュレーションの流れは下のとおりである．

1. 酸素原子を一つ生成し，入射エネルギーに応じた速度を付加する．生成位置

については、 z 座標は水素化アモルファスシリコン表面から十分離れた位置で固定、 x, y 座標はランダムとする。

2. 一定時間、NVE アンサンブルで計算
3. そののち、NVT アンサンブルで計算
4. 跳ね返った酸素や表面からはがれたとみなした分子は削除する

1~4 を繰り返し行うことで、エッチングプロセスのシミュレーションを行う。

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入射するとすぐに電荷を放出して中性になるので[39]、シミュレーションでは中性の原子として扱う。

実験ではイオンが入射してから次のイオンが入射されるまで、十分に冷却されると考えられるが、古典分子動力学法の時間スケールでこれを再現するのは非現実的である。よってイオンの入射後系を強制的に NVT アンサンブルで冷却する。

酸素原子入射の際、入射エネルギーはすべて z 方向速度に変換されるものとして (2.5) 式で速度を決めることとする。

$$E[\text{eV}] = \frac{1}{2}mv^2 [\text{J}] \times (6.421 \times 10^{18} [\text{eV}]) \quad (2.5)$$

2.3.4 構造評価指標

構造評価の指標として用いる物性のうち、以下のものの説明を行う。このうち、原子数分布、酸化膜厚さ、応力分布は、アモルファスシリコンのエッチングシミュレーションを行った井上の論文[2]を参考にしてある。

- ・ ダングリングボンド数
- ・ (Si の)実効的配位数
- ・ 原子数分布
- ・ 酸化膜
- ・ SiO_2 層
- ・ サブオキサイド層
- ・ 応力分布
- ・ 動径分布関数(radial distribution function), 部分動径分布関数, 積分動径分布関数(integrated radial distribution function)

ダングリングボンドとは原子の未結合手のことである。物体表面などで、結合相手が存在しない不対電子で占められた手のことを言う。ここでは、あるカットオフ距離以内にいる近接原子の数を配位数と定義し、配位数が 4 より少ない場合はその差をダングリングボンド数と呼ぶことにする。Si においては、ダイヤモンド構造の結晶状態においては 4 本の手が伸びており、それぞれ別の Si 原子と共有結合している。しかしアモルファス状態ではその構造の無秩序性から、ダングリングボンドが多数存在する[24]。水素化アモルファスシリコンはアモルファスシリコンに比べダングリングボンドが非常に少ないことが知られて

いる[24]ので、バルクモデルの構造評価の際にダングリングボンド数を用いる。

Siの実効的配位数とは、あるSi原子が配位しているSi原子の数のことである。つまり、Si-HやSi-Oなど、Si原子以外との結合数を考えない配位数といえる。実効的配位数も、先ほどのダングリングボンドと同様に、水素化アモルファスシリコンモデルの評価の際に重要となる指標である。

原子数分布は、酸化膜形成シミュレーション中に評価する物性である。系を z 方向に一定間隔で分割した領域を考え、各領域内で各原子(Si, O, H)の数をカウントしたものとする。系の構造を評価する物性であり、次に述べる酸化膜厚さを求める際に必要となる。

酸化膜は、酸化膜形成シミュレーションにおいて評価する物性である。モデルの z 方向を変数とした酸素原子数分布の半値幅で定義される領域とする(Figure 2.1)。

SiO₂層は、系の表面近傍のうちO/Si比が2以上となる領域とする。

サブオキサイド層は、酸素が含まれる層からSiO₂層を除いた領域とする。

応力分布は、系を z 方向に一定間隔で分割した領域を考え、各領域の応力値の時間平均の分布である。また、応力は正を引っ張り、負を圧縮と定義する。

さらに、本論文では三種の動径分布関数を定義する。積分動径分布関数は、ある原子から距離 r 内にある原子数について数えたものを、すべての原子について平均したものである。動径分布関数は、積分動径分布関数の微分値を表す。部分動径分布関数は、原子種を指定した動径分布関数である。例えばSi-Si間の部分動径分布関数とは、Si原子のみに着目した動径分布関数である。

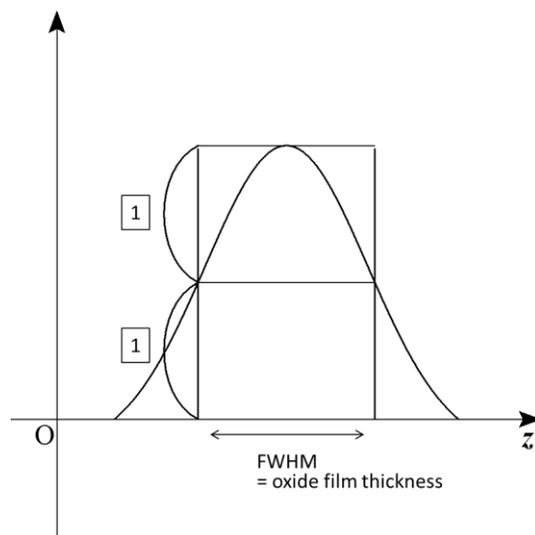


Figure 2.1 Definition of oxide film thickness

第3章 表面を有する水素化アモルファスシリコンモデルの

作成

3.1 緒言

本章では、第 2 章の手法の章で述べた方法で水素化アモルファスシリコンバルクモデルを作成した結果とその妥当性について説明していき、実装したポテンシャルが水素化アモルファスシリコンモデルを作成するのに適切であることの確認を行う。また、これを用いて表面を有するアモルファスシリコンの作成を行い、その結果を述べる。

3.2 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、水素原子の振動周期と比較して十分小さい値である 0.2fs に設定する。ただし、水素を含まない系についてはタイムステップを 3 倍の 0.6fs とした。また、Book-keeping 法における内殻の半径は原子間ポテンシャル関数のカットオフ距離とし、外殻の半径は内殻より 2Å 大きい値となるように設定した。これらの条件は、本研究におけるすべてのシミュレーションにおいて共通である。

3.3 バルクモデルの作成

3.3.1 モデルとシミュレーション方法

前章の手法で述べたように、Melt-Quench 法[35][36]を用いて水素化アモルファスシリコンバルクモデルの作成を行う。

先行研究[2]ではアニール温度を 1200K としているが、これが適切であるかどうかを検証するため、その他のアニール温度と比較し検証する。シリコン結晶の単位格子を 5 個×5 個×5 個並べた小さめの系に、水素原子を Si の個数に対して 12.5% (以下これを 12.5 原子% というように呼ぶ) 挿入したモデルを初期状態とする。シリコン結晶の単位格子 1 個には 8 個の Si 原子が含まれているから、このモデルには 1000 個の Si 原子と 125 個の H 原子、系 1125 個の原子が含まれたモデルとなる。

シミュレーション条件は Table 3.1 のとおりである。

Table 3.1 Calculation condition for creating bulk model

Ensemble	Melting and Quenching : NVT
	Annealing : NPT
Annealing Temperature	600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600K
Melting time	40ps
Quenching time	3.7ps
Annealing time	2ns
Time step	0.2fs
Number of atoms	Si : 1000, H: 125

3.3.2 構造分析結果（H 原子を 12.5 原子%含む系について）

以下の構造指標を基に、各条件で作成したバルクモデルの評価を行う。各物性値は、温度 300K でのものである。

- ・凝集エネルギー : ΔE
- ・結晶シリコンに対する密度比: ρ / ρ_0
- ・H 原子の結合様相

結晶シリコンの密度は 2.33g/cm^3 とする。アニール温度と、凝集エネルギーと結晶シリコンに対する密度比の関係を Figure 3.1 に示す。凝集エネルギー値が低いほど、また、結晶シリコンに対する密度比が高いほど、系の構造が緩和されていることになる。Figure 3.1 より、先行研究[2]と同様に 1200K でのアニールによって、系は十分に緩和されていると判断できる。さらにモデルの妥当性を確かめるため、1200K でアニールをしたバルクモデルに対し、H 原子の結合様相を調べた。Figure 3.2 は作成したバルクモデルのスナップショットである。

H 原子の配位数と結合先について、H 原子のうち大部分（約 98.9%）が 1 つの Si 原子と結合していることがわかり、残りの水素は Si 構造中にわずかに存在する空隙に H_2 の形で存在することがわかった。これらの結果は、赤外吸収法や水素核磁気共鳴法などによる実験事実[10]や、第一原理計算[11]と一致している。

また、膜内の H 原子について、Si-H の形で配位しているものが大部分（約 94.6%）であり、残りは Si-H_2 の形で配位していた。これは neutron-scattering data や第一原理計算[11]や Shirafuji ら[12]の赤外吸収法による実験結果とよく一致する。

また、実効的配位数が 3 以下である Si 原子は系に 125 個含まれるが、水素原子も含む配位数が 4 以下の Si 原子は系に 23 個のみ存在することがわかった。ここから、H 原子は系のダンダリングボンドを減らすことがわかり、[24]に一致する。

以上のことから、H 原子含有量が 12.5 原子%の系についてはアニール温度 1200K による構造緩和が適切であると考えられる。

この条件を用いて、z 方向に 3 倍大きくしたバルクモデルを作成し、今後のシミュレーション

ョンに用いる。また、H 原子含有量を 0~27.5%まで 2.5%刻みで、つまり 12 種類の水素含有量についてバルクモデルを作成する。0%は H 原子を全く含まない系である。

Shirafuji ら[12]の赤外吸収法による実験結果によると、系に含まれる H 原子が 15 原子%以上の量になると SiH 濃度は減少し、SiH₂+SiH₃ 濃度が急上昇するが、本計算で作成した系はこれを再現できていない。しかし、実際に用いられるアモルファスシリコンの水素濃度は~約 10 原子%程度であることと、水素の含有により Si 構造が疎になったことを再現できていることから、高濃度の系でもエッチングシミュレーションを行う。

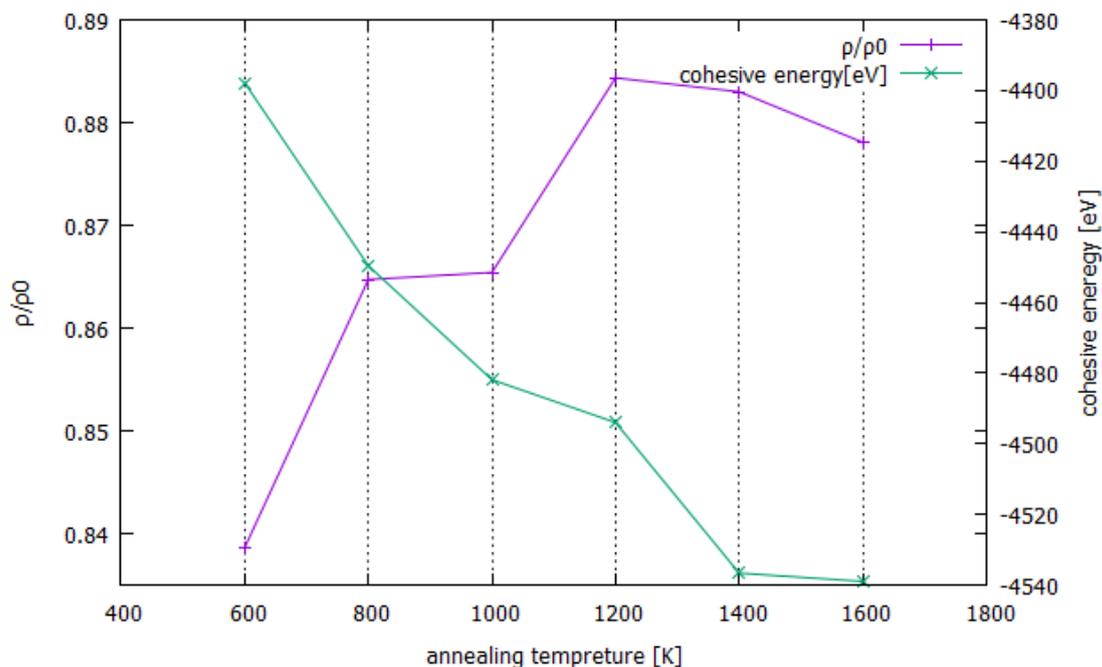


Figure 3.1 Comparison of the anneal temperatures for the bulk models

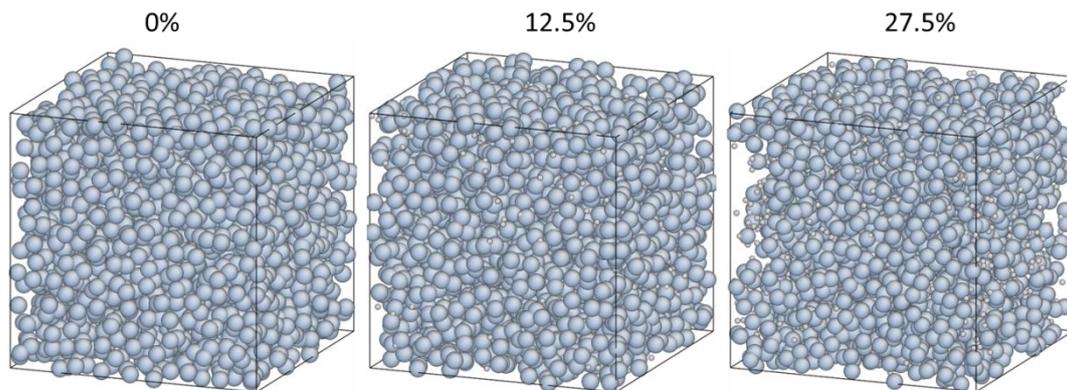


Figure 3.2 Snapshot of bulk model containing 0,12.5, 27.5 atoms% hydrogen atoms after annealed 1200K. (blue big balls refer silicon, white small balls refer hydrogen)

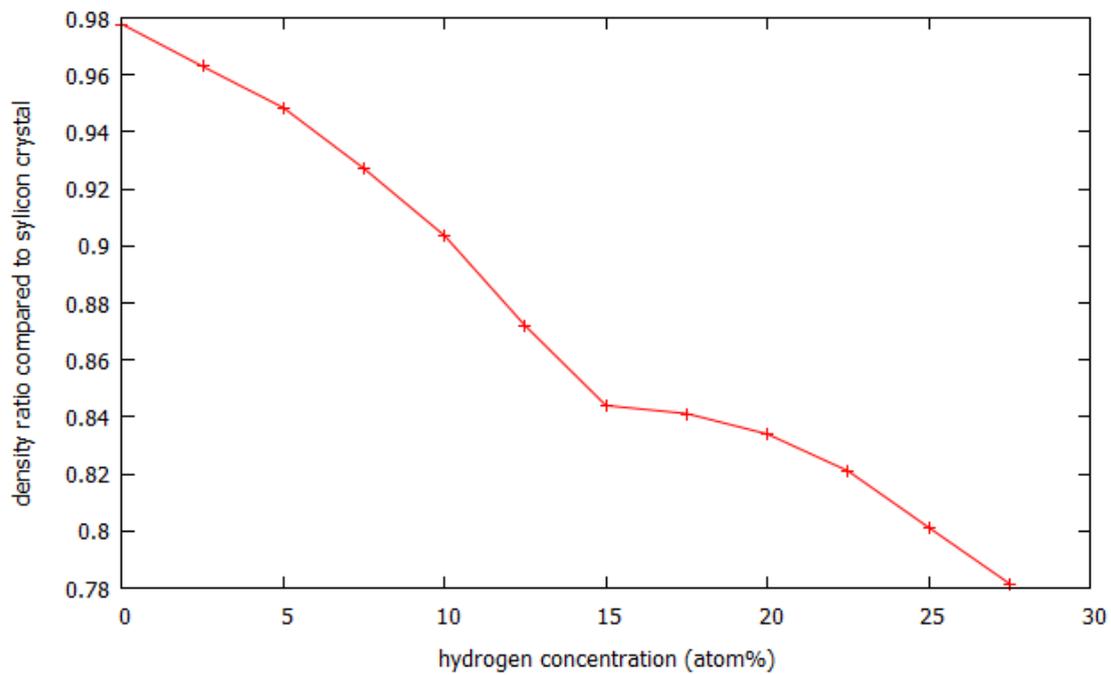


Figure 3.3 Comparison of the density ratio to silicon crystal for the hydrogen concentration.

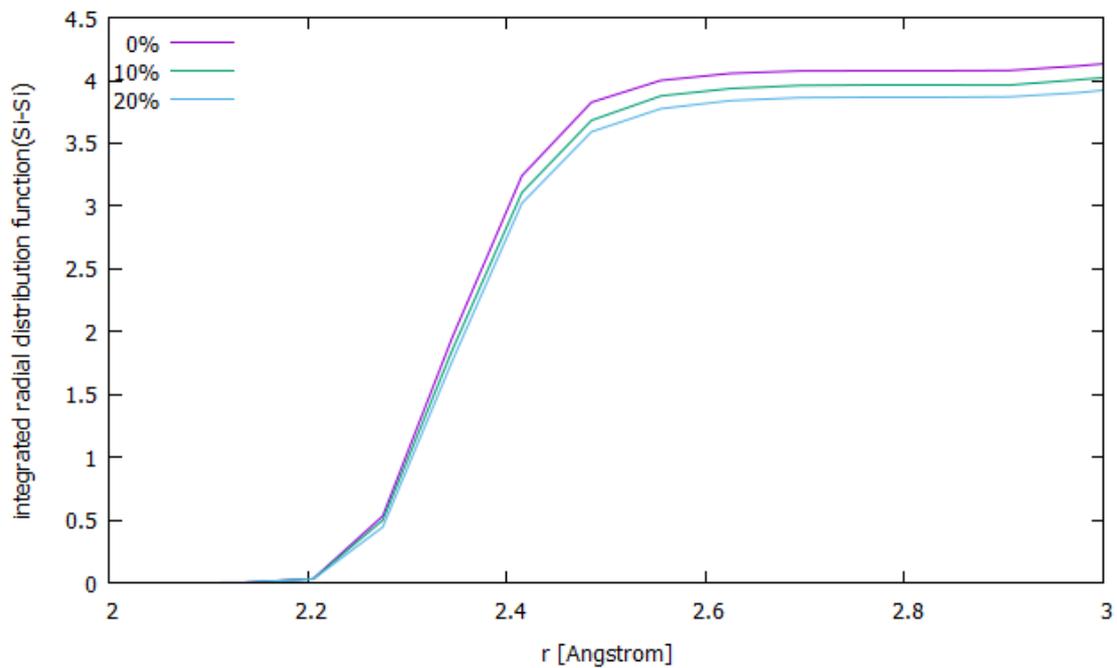


Figure 3.4 Integrated Radial distribution function of Si-Si of the models containing 0, 15, 27.5 atoms% hydrogen atoms

3.4 表面を有するモデルの作成

前節で作成したバルクモデルを用いて，表面を有するモデルを作成する．作成方法は以下のとおりである．

- ・作成したバルクモデルの z 方向の境界条件を，周期境界条件から自由境界条件に変更する
- ・空間を z 方向に 3 倍に拡大し，真空領域を作る
- ・表面の一端の厚さ 2\AA の領域を空間固定する（以下底面とよぶ）
- ・表面構造を緩和するために， 0.2ps の間 `nvt` アンサンブルで 800K で熱アニールを施す

この手順は井上による先行研究[2]と同じ手法である．バルクモデルの一方向を自由境界条件にし，表面をつくる．表面と逆側の面を空間固定することで，底面より下方にバルクが続くような系としている．また，境界条件を変更したことで表面には多数の構造欠陥が生じており，これを緩和するために `nvt` アンサンブルで熱アニールを施した．

全ての水素含有量条件について，同じ手順で表面を有する水素化アモルファスシリコンモデルを作成する．次章からのエッチングシミュレーションでは，ここまでで作成したモデルを用いてエッチングシミュレーションを行う．

第4章 エッチングシミュレーション

4.1 緒言

本章では、第 2 章の手法で述べた手法を用いてエッチングシミュレーションを行い、その結果を述べていく。前章で作成した表面を有する水素化アモルファスシリコンを用いて、エッチングシミュレーションを行う。

4.2 シミュレーション方法

第 2 章の手法の部分で説明したエッチングシミュレーション方法について、より詳しい説明をする。用いるモデルの水素含有量は、0, 2.5, 5, 7.5・・・27.5 原子%の 12 種類である。まず、モデル表面を作成した方向を z 方向とし、空間固定した領域がある面を底面、逆の面を表面と定義する。また、 z 軸に垂直な面内に x,y 軸を定義する。シミュレーションの流れは以下のとおりである。

1. 酸素原子を一つ生成し、50eV に応じた速度を付加する。生成位置については、 z 座標は水素化アモルファスシリコン表面から約 40Å 離れた点で固定、 x,y 座標はランダムとする。
2. 0.7ps の間、NVE アンサンブルで計算
3. 0.3ps の間、NVT アンサンブルで 300K (または 500K) に系を制御する
4. 跳ね返った酸素原子や、表面から脱離したとみなした分子は削除する

1~4 を繰り返し行うことで、エッチングプロセスのシミュレーションを行う。計算資源上系のサイズがあまり大きくないため物性値にばらつきが生じてしまうが、その影響を減らすために各水素含有量条件において 3 回ずつシミュレーションを行い、それらの平均を物性値として結果に示す。

また、手順 3 で示すように酸素原子を打ち込んだ後系を制御する温度について、300K と 500K 二種類の条件で計算を行っている。手順 3 における制御温度について、通常ドライエッチングプロセスは常温下で行われる。しかし本計算における酸素原子入射頻度は、実際のエッチングプロセスに比べ極めて高頻度であり、系の構造緩和が不十分であることが予測される。そのことが、酸化膜形成プロセスや真性応力に影響を与えている可能性がある。しかし、実際の現象のタイムスケールを分子動力学計算で扱うことは難しい。よって手順 3 において、常温下のみでなく 500K での制御条件によるシミュレーションも行うことにより、構造緩和の影響評価を行うことにした。

300K で制御したシミュレーションの結果を 4.4 に、500K で制御したシミュレーションの結果を第 6 章に記載している。結果を区別するため、説明する際に「制御温度 300K」などという言葉を用いる。

4.3 構造評価指標

以下のデータを用いて、系の構造評価を行う。用語や各指標については、第 2 章で説明したとおりである。

- ・各原子数の時間推移
- ・酸化膜の物性（酸化膜厚さ、動径分布関数）
- ・応力分布

各原子数の時間推移とは、系に含まれる Si, H, O 原子の数の時間推移である。O 原子を打ち込む間隔を単位時間としてあり、今回のシミュレーション条件の場合 1ps に等しい。

応力分布と、酸化膜厚さを算出するための原子数分布は、系を z 方向に 2\AA ごとに区切って算出している。

4.4 シミュレーション結果

本節では、酸素原子打ち込み後の制御温度を 300K としたときのシミュレーション結果を述べていく。

4.4.1 各原子数の時間推移

まず水素含有量が 12.5 原子%の系について、酸素原子を 1950 個打ち込むシミュレーションを行った。系の各原子数の時間推移を Figure 4.2 に示す。打ち込んだ原子が約 1500 個程度までは酸素原子数は増加しているが、それ以降は飽和していることがわかる。さらに、Si のみの時間推移を Figure 4.3 に示す。Figure 4.3 より、打ち込んだ酸素原子数が約 1500 個までは Si 原子は緩やかに減少しているが、系の酸素原子数が飽和したのちから、Si 原子の減少速度は大きくなっていることがわかる。以上二つのグラフより、打ち込んだ原子数が約 1500 個までは、緩やかなエッチングとともに酸化膜形成が起こり、約 1500 個打ち込んだ時点で酸化膜の形成が完了し、その後はエッチングが加速することがわかる。この結果は水素を含まないアモルファスシリコンの古典分子動力学によるエッチングシミュレーションの研究[2]と一致する。

水素含有量 5,15,25 原子%について、 1nm^2 あたりの酸素原子数の時間推移を Figure 4.4 にまとめて示す。Figure 4.4 から、打ち込んだ酸素原子数が 1700 個ほどになると、どの条件でも系に含まれる酸素原子数は飽和していることがわかる。また、水素原子含有量によらず、飽和した時点での系に含まれる酸素原子数はほぼ同じであることがわかる。水素含有量を変えた条件においても、飽和した時点での系に含まれる酸素原子数はほぼ同じであることがわかった。

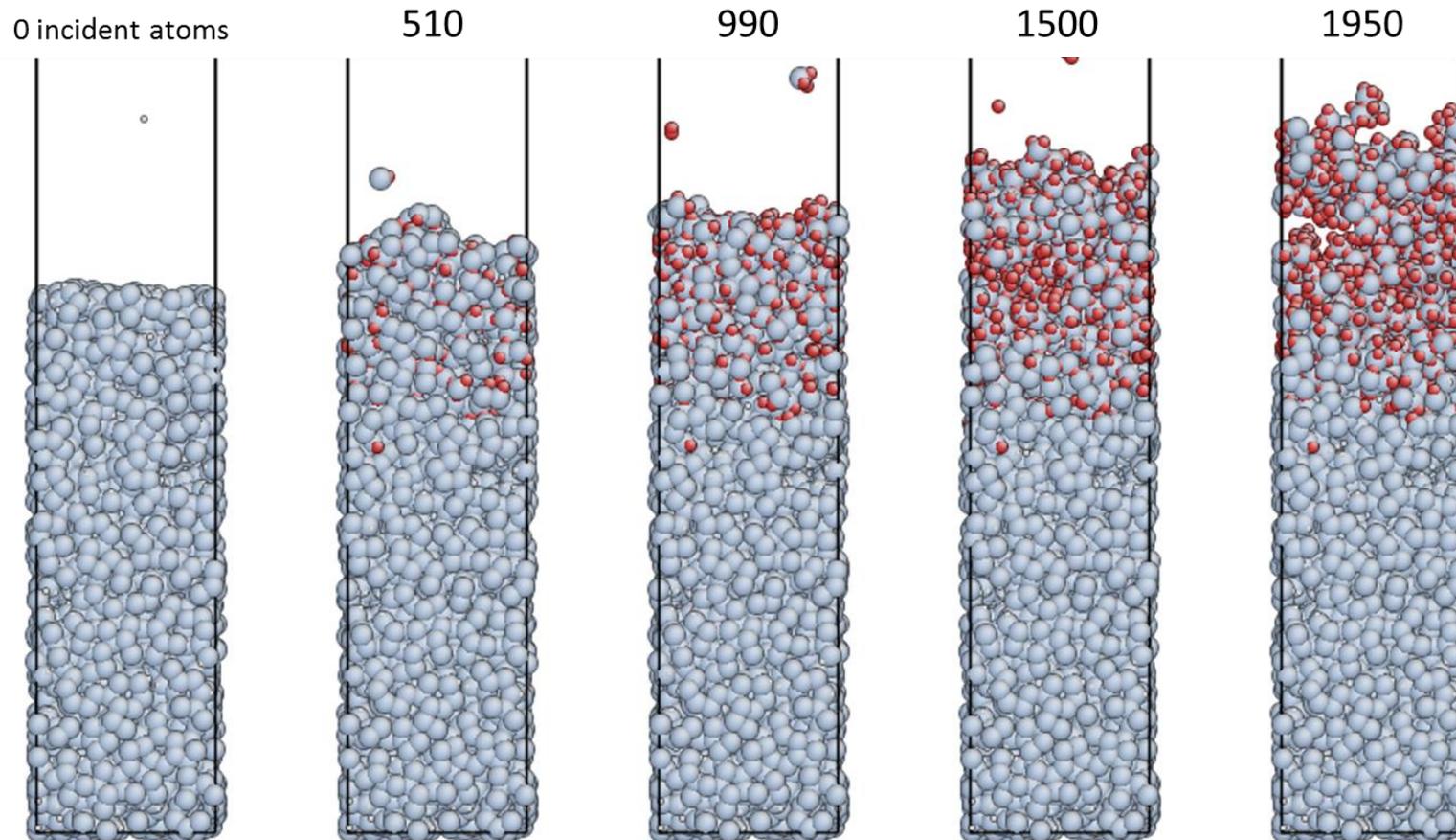


Figure 4.1 Snapshots of the etched hydrogenated amorphous silicon film containing 12.5 atoms% H atoms. Gray atoms refer silicon, White atoms refer hydrogen, and Red atoms refer oxygen

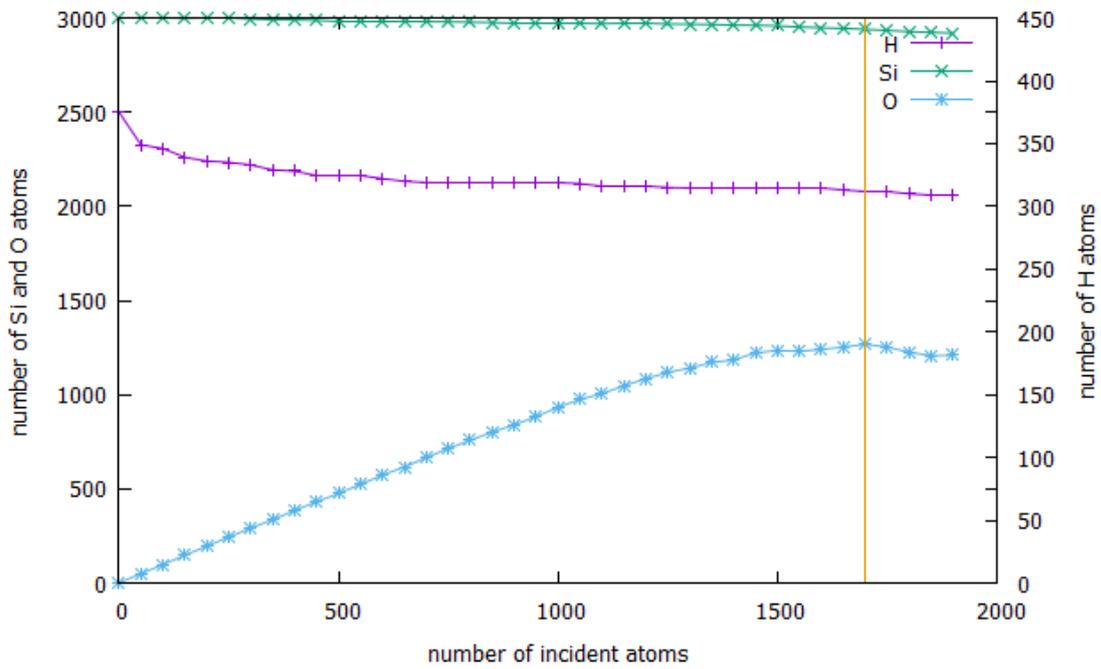


Figure 4.2 Time history of the numbers of silicon and oxygen and hydrogen atoms for the model containing 12.5 atoms% hydrogen atoms

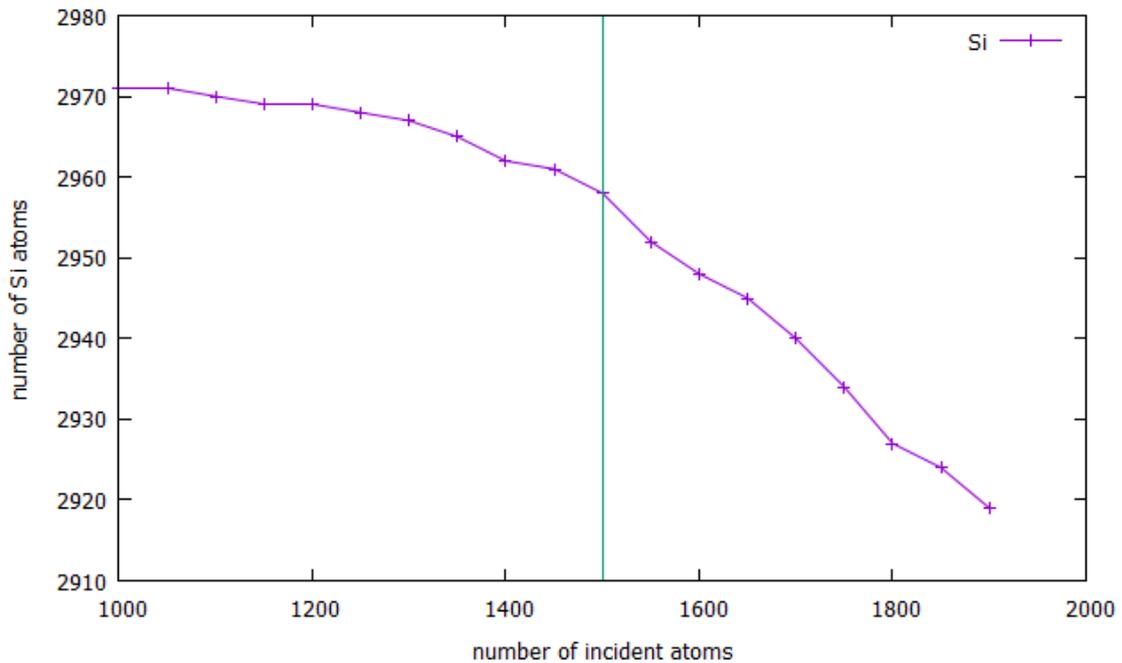


Figure 4.3 Time history of the number of silicon atom for the model containing 12.5 atoms% hydrogen atoms.

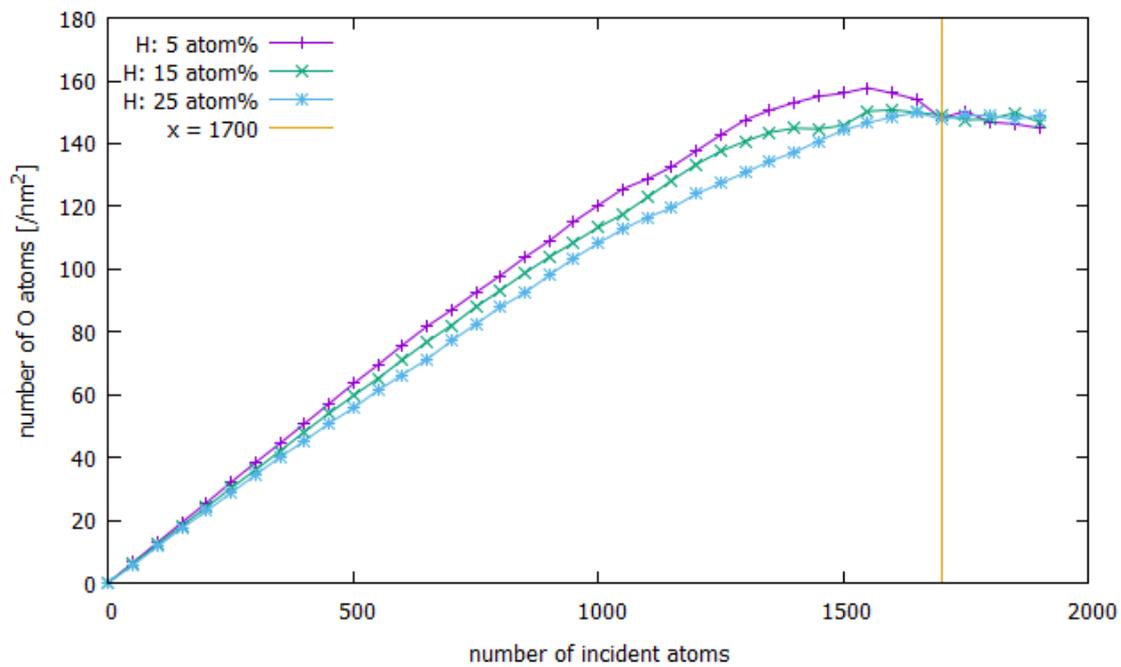


Figure 4.4 the time transition of numbers of silicon atom for the models containing 5, 15, 25 atoms% H atoms.

4.4.2 原子構成

Figure 4.5 は水素原子 12.5%含有の系の、酸素原子を 1680 個打ち込んだ後の原子分布である。y 軸に平行な直線が一つあるが、これは SiO_2 層とサブオキサイド層の境界を示している。Figure 4.5 から、 SiO_2 層には水素原子がほとんど含まれないことがわかる。エッチングプロセスにおける酸化反応により、水素原子とシリコン原子の結合が切れ、表面から脱離したことが原因である。

Figure 4.6 は、 SiO_2 層に含まれる全原子数に対する水素原子数の割合と、水素含有量の間関係を、酸素原子を 1680 個打ち込んだ後のものについて示したグラフである。Figure 4.6 から、 SiO_2 層に含まれる水素原子数の割合は、層内の全原子数に対して高々 2%程となっている。ここから、どの水素含有量条件においても SiO_2 層内には水素原子がほとんど含まれていないことがわかる。

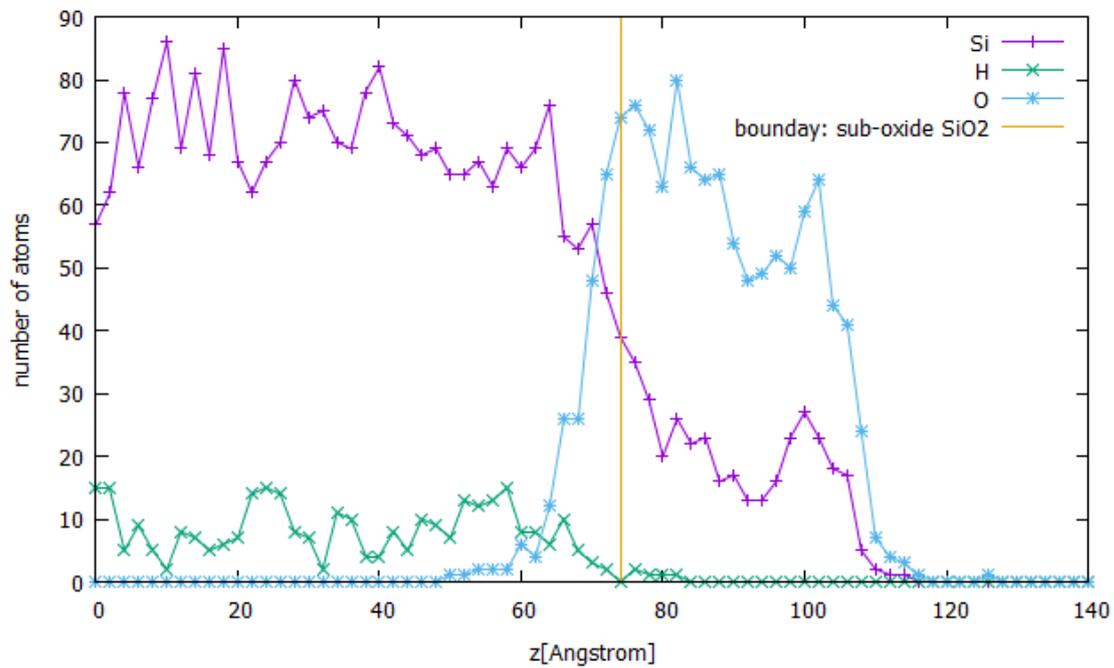


Figure 4.5 Distribution of number of silicon and oxygen and hydrogen atoms for the model containing 12.5 atoms% hydrogen atoms

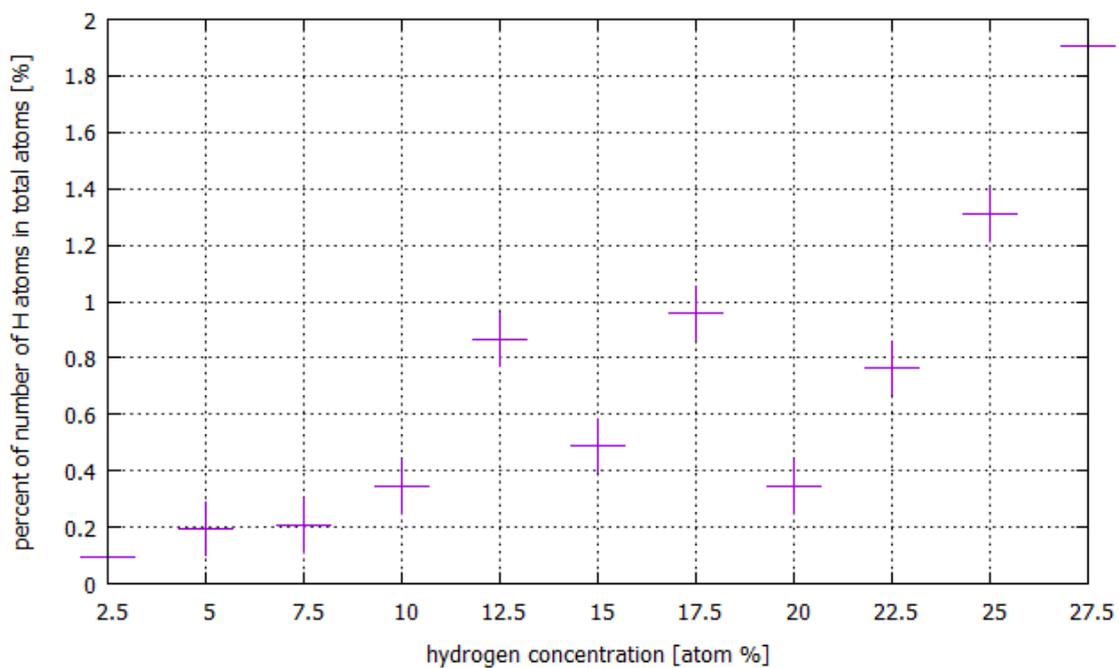


Figure 4.6 Ratio of the hydrogen atoms in the SiO₂ layer for each condition.

4.4.3 酸化膜厚さ

酸化膜厚さと水素原子の含有量の関係について、酸素原子を 1680 個打ち込んだ時点のものを Figure 4.7 に示す。これによると、酸化膜厚さは水素含有量によらず一定であることがわかる。未酸化層の構造は水素含有量によって違うことは第 3 章で述べたとおりであるが、形成される酸化膜の厚さは水素含有量によらず等しい。ここから、形成される SiO_2 層の構造は水素含有量による変化は生じず、 SiO_2 層と未酸化層の間の層であるサブオキシド層の構造は、水素含有量によって特徴的な違いが生じることが予想される。4.4.6 節で動径分布関数を用いて詳しく構造を見ていく。

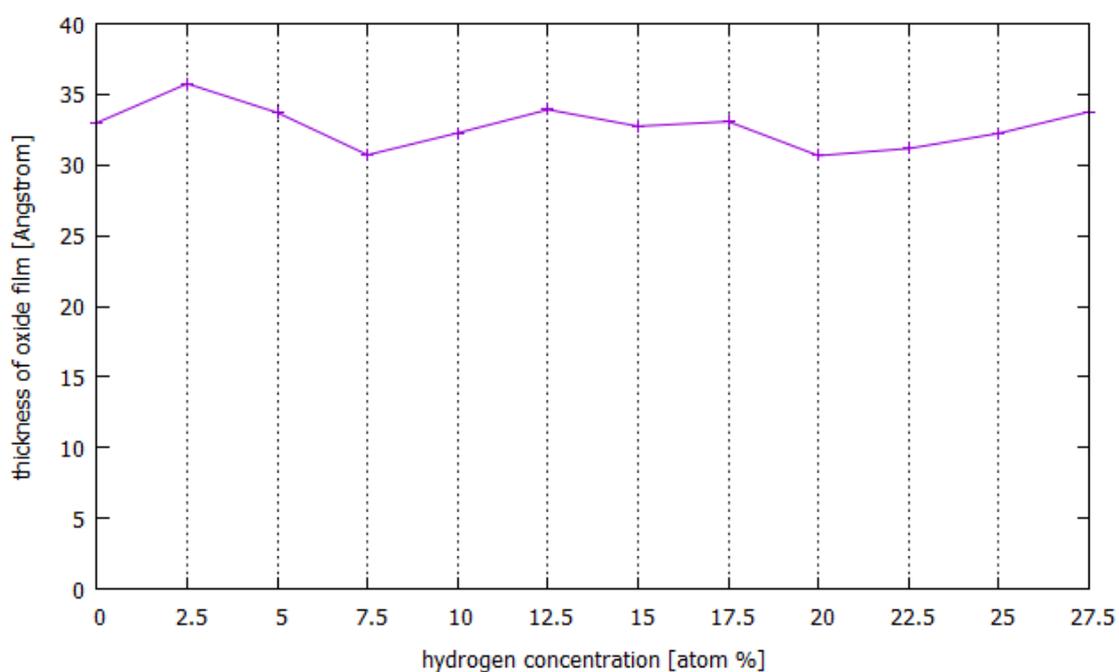


Figure 4.7 Thickness of the oxide film for each condition.

4.4.4 応力の大きさ

水素原子を 12.5%含む系について、酸素原子を 1680 個打ち込んだ後の応力分布を Figure 4.8 に示す。これら分布図はガウシアンフィルタ（標準偏差 $\sigma=1.73$ ）をかけてある。また、底面から厚さ 2\AA の層は原子を空間固定しているため、応力算出を行っていない。Figure 4.8 から、系には圧縮応力がかかっており、その最大値は約 2.5GPa であることがわかる。

シミュレーションの結果、その他の全ての水素含有量条件においても系に圧縮応力が生じることがわかった。Figure 4.9 は、水素原子含有量と圧縮応力最大値の関係を示したものである。系のサイズの関係上応力値はブレが非常に大きくなる。そのため Figure 4.9 は、酸素原子を 1500~1800 個まで、30 個刻みで入射した時点での応力値の平均値をとり、さらに各 3 回のシミュレーションによって得られた結果の平均値を示している。酸素原子を 1500 個入射した時点ではどの条件においても酸素原子数がほぼ飽和していることがわかっており、Figure 4.9 から、水素含有量が増加すると真性応力の最大値が減少する傾向にあることがわかる。

膜が基板に及ぼす力を考察するために、Figure 4.10 に水素原子含有量と圧縮応力の積分値の関係を示した。積分値は、Figure 4.8 の応力分布において、谷と 0GPa の線が囲む領域の面積を示したものである。ここからエッチング後の水素化アモルファスシリコンの膜が基盤に及ぼす力の大きさは、応力の最大値と同じく、水素含有量が増加すると、減少する傾向にあることがわかる。

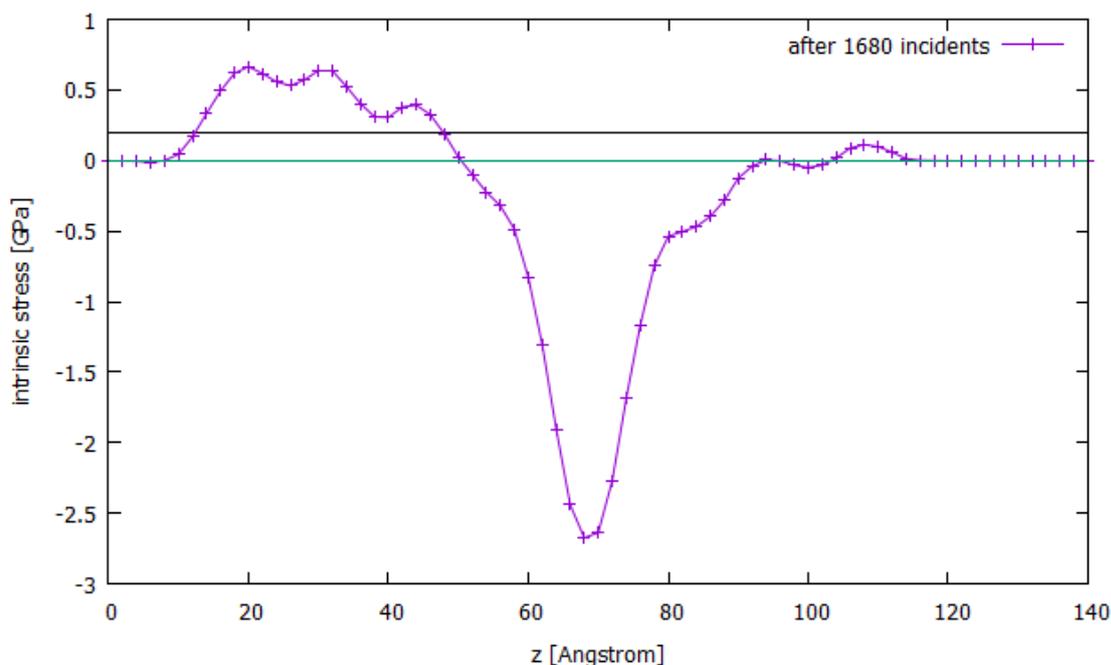


Figure 4.8 Distribution of the intrinsic stress for the model containing 12.5 atoms% hydrogen atoms after 1680 incidents.

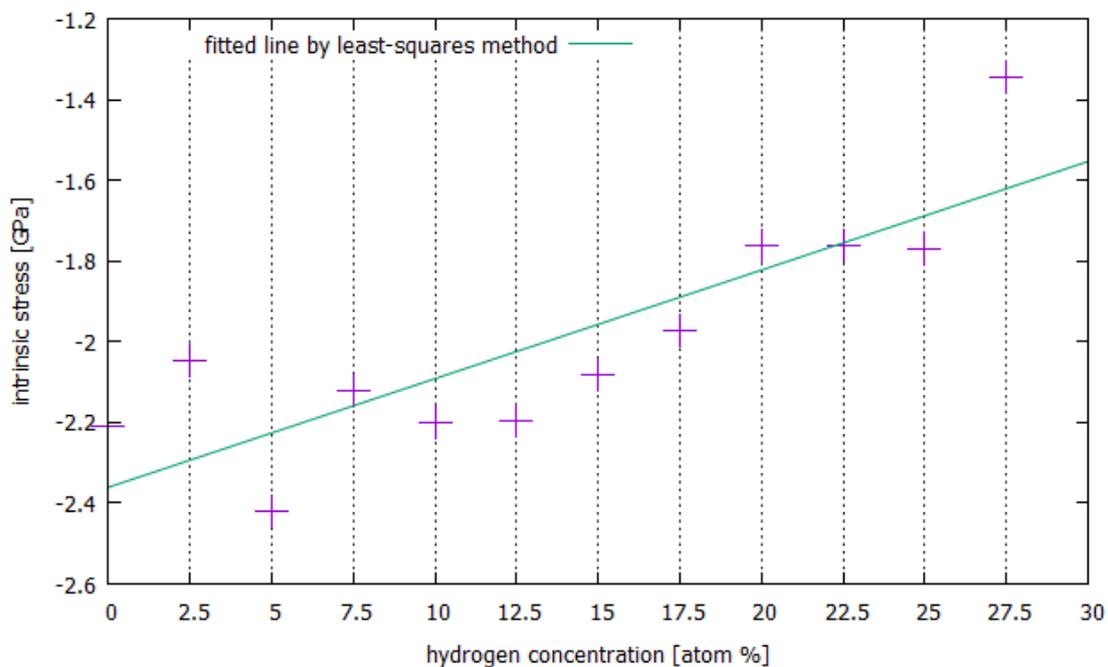


Figure 4.9 Comparison of the maximum value of the compressive stress for the hydrogen concentration

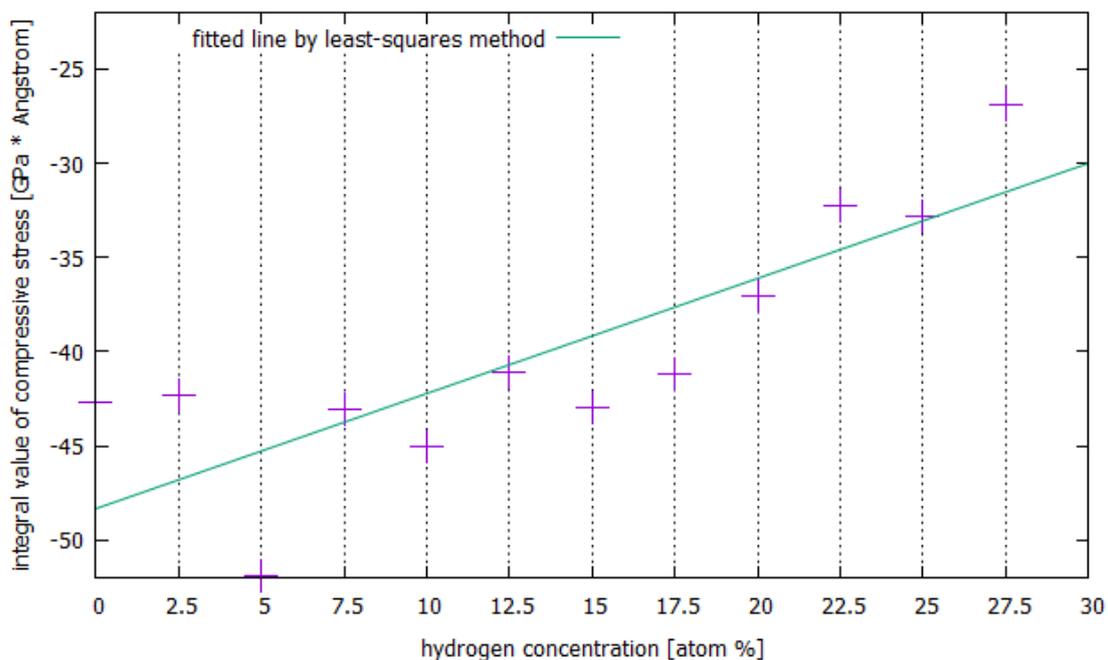


Figure 4.10 Comparison of the integral value of the compressive stress for the hydrogen concentration

4.4.5 応力の発生場所

この圧縮応力が系のどの部分で発生しているのかを調べるため、Figure 4.11 に水素原子含有量が 12.5 原子%の系に、酸素原子を 1680 個打ち込んだ後の原子分布と応力分布を重ね合わせたものを示した。y 軸に平行な直線は、 SiO_2 層とサブオキサイド層の境界を示している。Figure 4.11 から、圧縮応力は SiO_2 層とサブオキサイド層の境界に近いところで最大値をとることがわかる。

ほかの水素含有量条件について圧縮応力の最大値の発生場所を調べるため、Figure 4.12 に酸素原子を 1680 個打ち込んだ時点での、 SiO_2 層とサブオキサイド層の境界を基準とした圧縮応力が最大となる位置と水素含有量の関係を示す。縦軸は正が表面側を、負が底面側を示す。Figure 4.12 から、水素含有量によらず、圧縮応力はサブオキサイド層と SiO_2 層境界から少しサブオキサイド層寄りのあたりで生じていることがわかる。

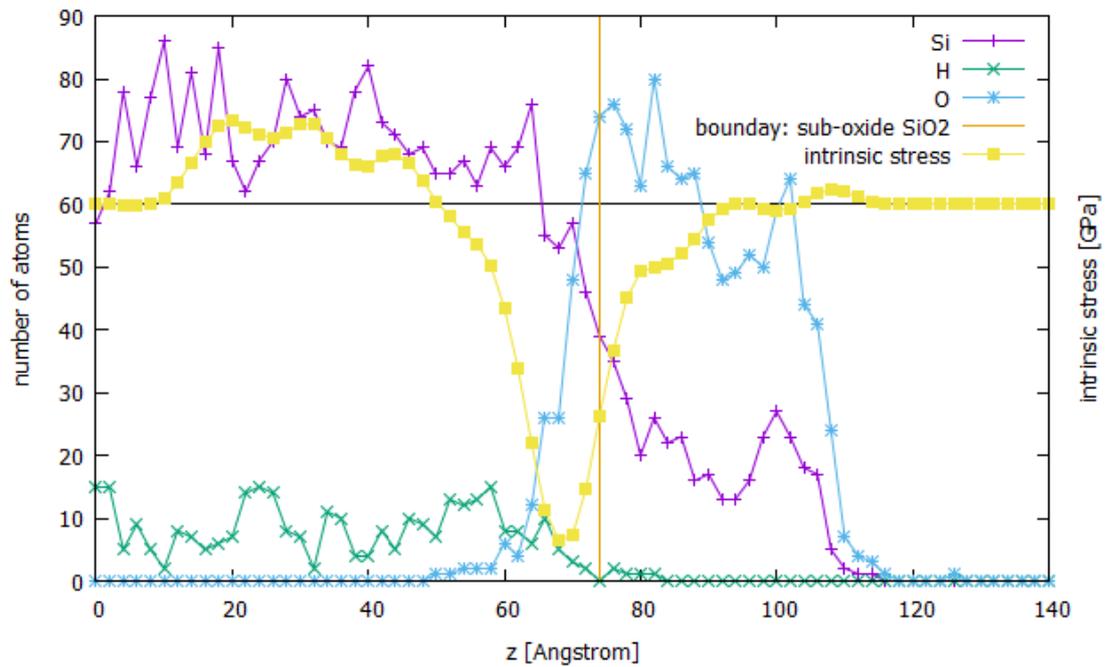


Figure 4.11 Comparison of the distribution of the intrinsic stress and the distribution of the each type of atoms for the model containing 12.5 atoms% hydrogen atoms

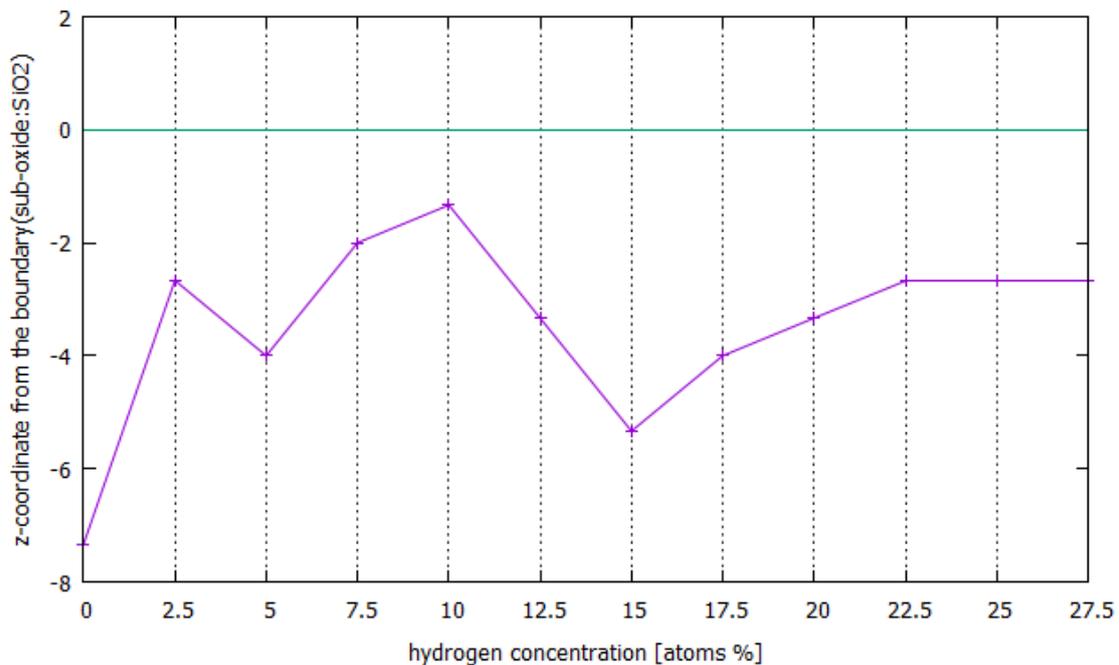


Figure 4.12 Location on the maximum compressive value for each condition

4.4.6 各層の動径分布関数

前節までで、 SiO_2 層の構造に水素は影響を及ぼさないことと、サブオキサイド層で圧縮応力が最大値をとることを述べた。第3章で述べたように未酸化層の構造が水素含有量によって異なるから、酸化層と未酸化層の中間層において構造の差異が生じ、応力に影響を与えていることが予想される。本節では、動径分布関数からこの構造の差異を見ていくことにする。

Figure 4.13 は水素原子含有量 10%の系において、酸素原子を 1680 個打ち込んだ後の SiO_2 層の部分動径分布関数である。 $r=1.6\text{\AA}$ 付近に Si-O のピーク、 $r=2.5\text{\AA}$ 付近に O-O のピーク、 $r=3.2\text{\AA}$ 付近に Si-Si のピークが存在し、アモルファス SiO_2 の動径分布関数を中性子散乱実験によって得たもの[44][45]とピークが一致している。このことから、 SiO_2 層は Si が完全に酸化され、アモルファス SiO_2 を形成していることがわかる。

Figure 4.14 は水素原子含有量 0%, 10%, 20%の系において、酸素原子を 1680 個打ち込んだあとの SiO_2 層の動径分布関数である。Figure 4.14 より、水素含有量による SiO_2 層の構造の差異も見られないことがわかる。その他の水素含有量の系についても、動径分布関数はほぼ同じであることがわかった。

Figure 4.15 は水素原子含有量 10%の系において、酸素原子を 1680 個打ち込んだ後のサブオキサイド層の動径分布関数である。 SiO_2 層と比べ、Si-Si のピークが左にずれていることがわかる。 SiO_2 層の Si-Si のピークは、Si-O-Si のように間に O を挟んだ結合距離であったが、サブオキサイド層の Si-Si のピークは、Si 原子同士が直接結合した距離である。このことから、サブオキサイド層の Si は酸化されきっていないことがわかる。

Figure 4.16 は水素原子含有量 0%, 10%, 20%の系において、酸素原子を 1680 個打ち込んだ後のサブオキサイド層の動径分布関数であり、Figure 4.14 と比べると、 SiO_2 層とサブオキサイド層の構造に明確な違いがあることがわかる。Figure 4.16 よりどの水素原子含有量においても、Figure 4.15 で説明した特徴がサブオキサイド層の構造にみられることがわかる。その他の水素原子含有量の系においても同様の動径分布関数が得られた。

Figure 4.17 は水素原子量 0%, 15%, 27.5%の系について、サブオキサイド層の Si-Si 間の積分動径分布関数を示したものである。Figure 4.17 より、水素原子含有量が増加するごとに Si-Si 間の積分動径分布関数の値が減少することがわかる。ここから、水素原子含有量が増加するごとに、サブオキサイド層の Si 構造はより疎なものになることがわかる。

Figure 4.17 の結果をほかの水素原子含有量について調べたものが Figure 4.18 である。各水素原子含有量の系のサブオキサイド層について、Si-Si 間の積分動径分布関数の $r=7\text{\AA}$ における値をプロットしたものである。値は、3 回行ったシミュレーションの平均を示している。Figure 4.18 より、水素原子含有量が増加すると、積分動径分布関数の値が減少する、つまりサブオキサイド層の Si 構造が疎になる傾向があることがわかる。3.3 節で述べたようにバルクモデルは水素含有量が増加すると密度が減少するから、サブオキサイド層にもこの影響が残っていると考えられる。

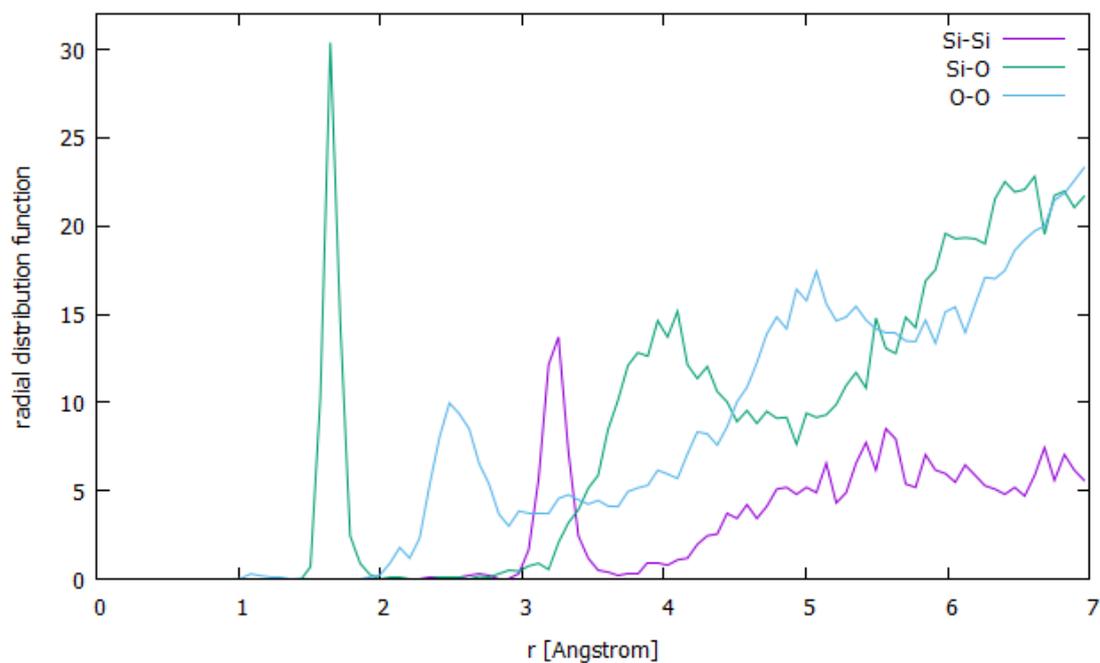


Figure 4.13 Radial distribution function of the SiO₂ layer of the model containing 10 atoms% hydrogen atoms

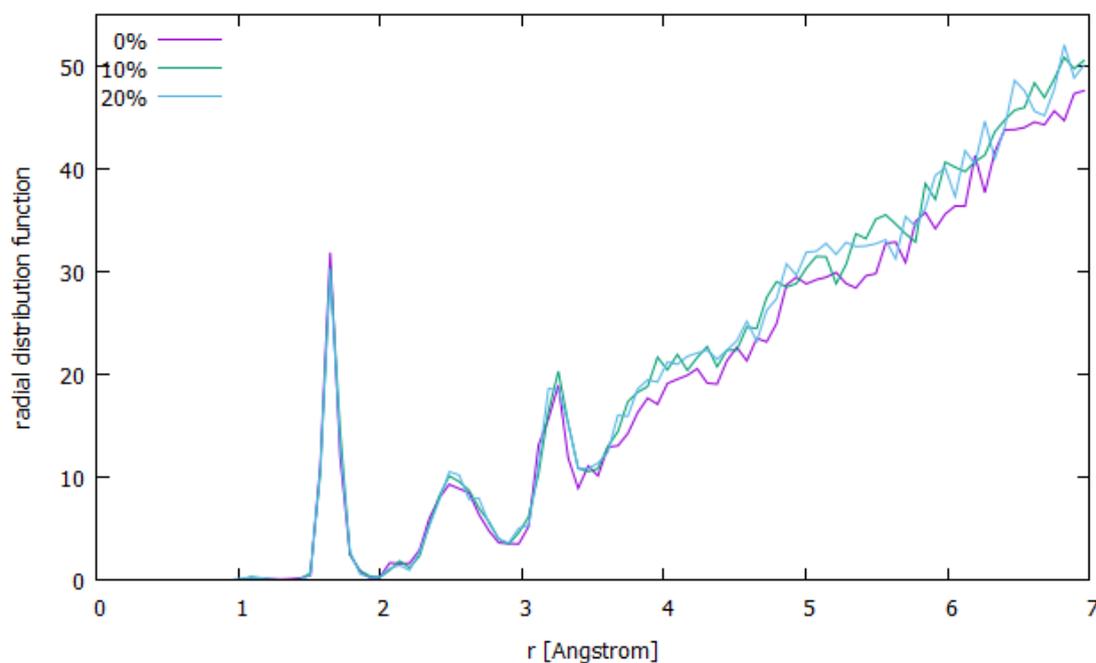


Figure 4.14 Radial distribution function of the SiO₂ layer of the model containing 0, 10, 20 atoms% hydrogen atoms

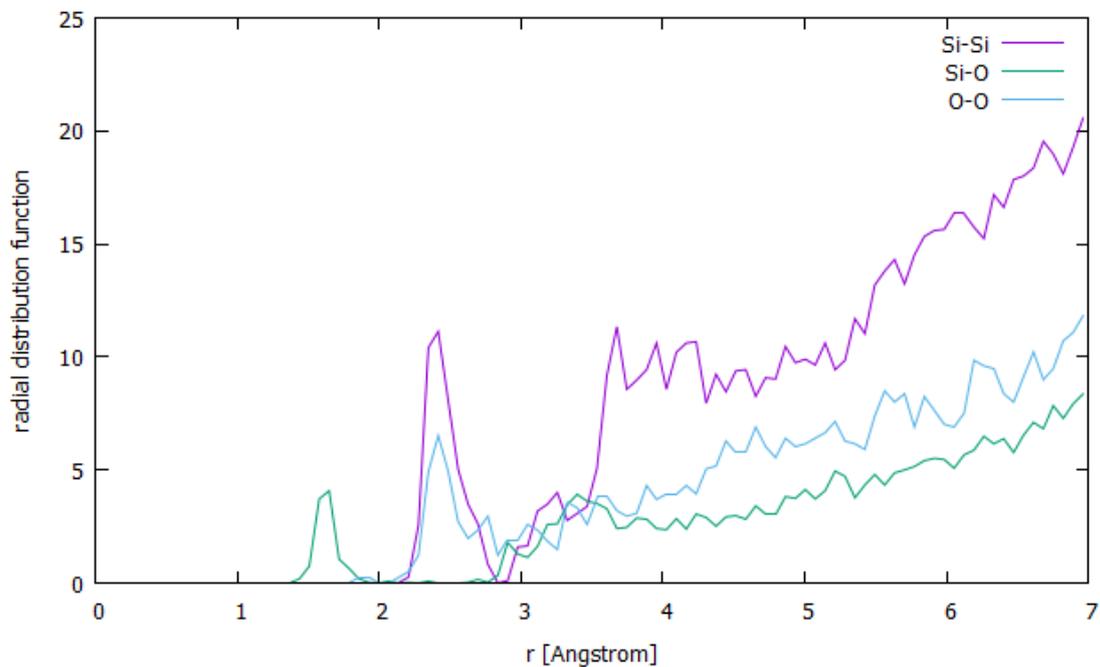


Figure 4.15 Radial distribution function of the sub-oxide layer of the model containing 12.5 atoms% hydrogen atoms

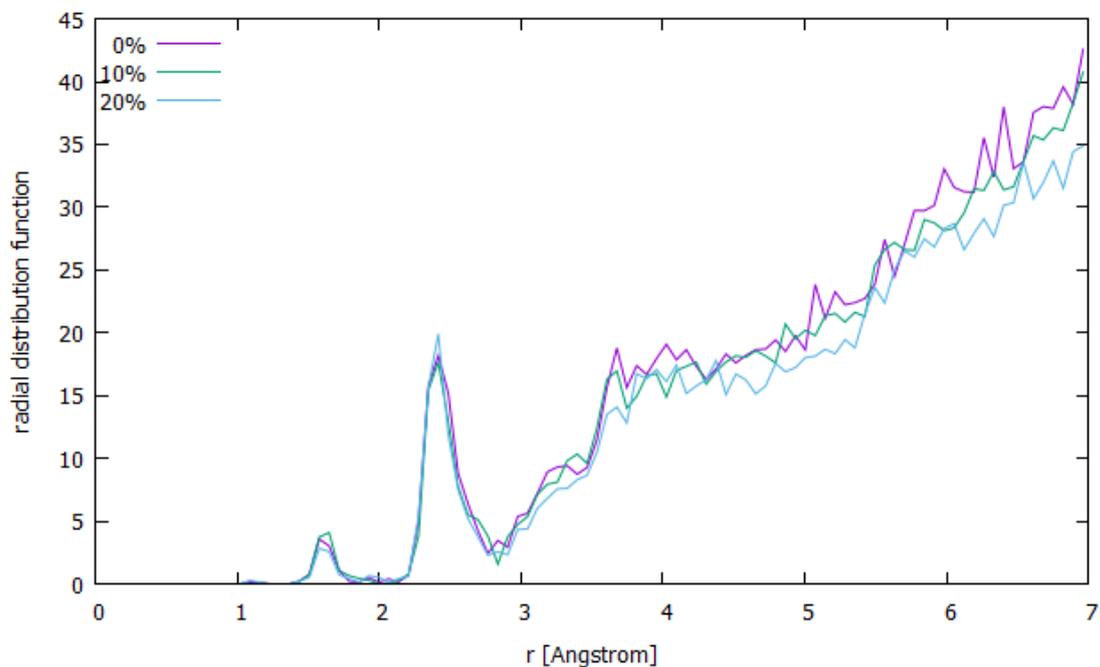


Figure 4.16 Radial distribution function of the sub-oxide layer of the models containing 0, 10, 20 atoms% hydrogen atoms

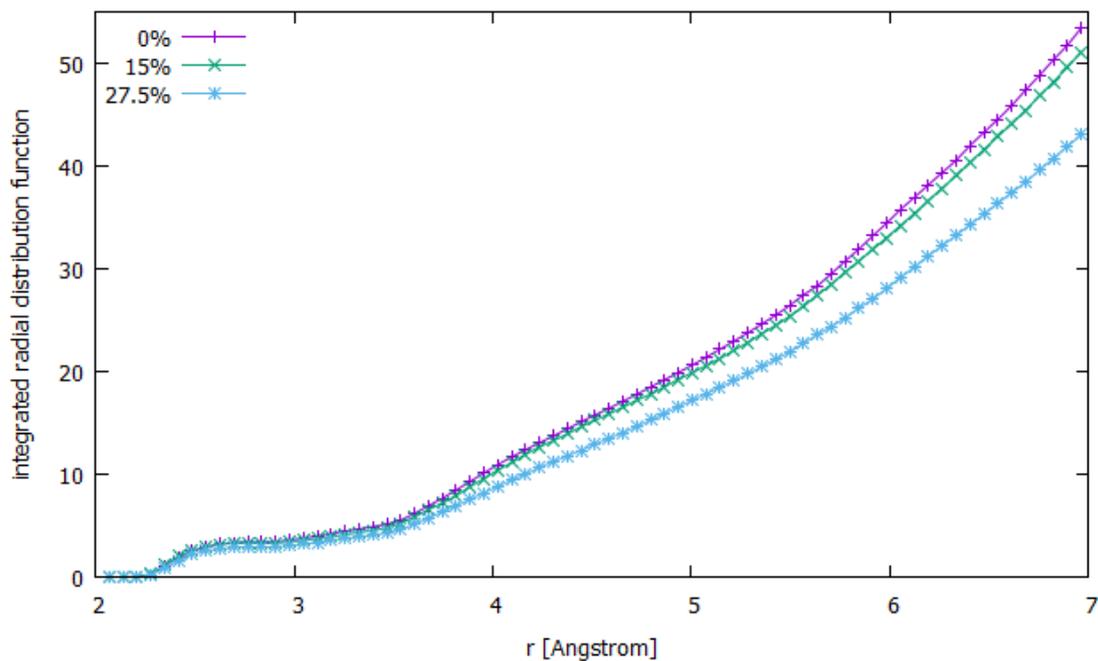


Figure 4.17 Integrated Radial distribution function of Si-Si of the sub-oxide layer of the models containing 0, 15, 27.5 atoms% hydrogen atoms

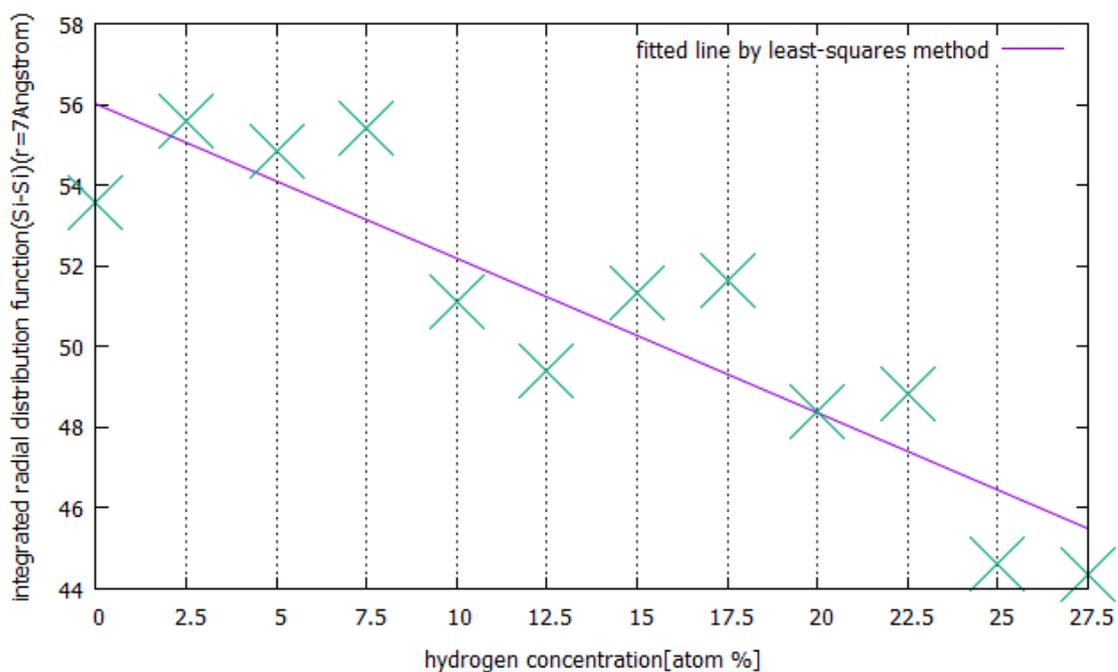


Figure 4.18 Comparison of the value of integrated radial distribution function of Si-Si at 7 angstrom for each hydrogen concentration

4.4.7 考察

以上の結果から、本シミュレーションにおいてエッチングプロセスは以下のように進行したと考えられる。

まず、一定量の酸素原子が入射するまでは酸化膜の形成がおこる。そして表面近傍の Si が酸化され酸化膜の形成が完了したのち、エッチングが加速する。水素を含まないアモルファスシリコンのエッチングプロセスのシミュレーション[2]でも同様の過程が観察されている。

水素原子含有量によらず、単位面積当たりほぼ同量の酸素原子が入射した時点で酸化膜の形成が完了し、またその時点において系には単位面積当たりほぼ同量の酸素原子が含まれることがわかった。また、酸化膜厚さや SiO₂ 層の動径分布関数は水素原子含有量によらず同じであることがわかった。また、表面近傍の水素原子はエッチングプロセスにおいて脱離し、SiO₂ 層には水素原子がほとんど存在しないことがわかった。これらのことから、エッチングプロセスにおいて、水素原子含有量によらず同じ構造の SiO₂ 層が形成されることがわかった。

しかし SiO₂ 層と未酸化層の中間層であるサブオキサイド層は、水素原子含有量によって差異がみられた。動径分布関数による考察の結果、サブオキサイド層の Si 構造は、水素原子含有量が増加するにつれて疎になる傾向があることがわかった。

酸化膜形成後、サブオキサイド層に圧縮応力が生じることがわかり、その大きさは約 1~2GPa であることがわかった。先行研究[15]では、厚さ 1nm の酸化膜に数 GPa 程度の圧縮応力が生じると微細パターンの座屈を引き起こす要因になりうるとしている。このことから、エッチングプロセスの酸化膜形成による圧縮応力の発生は、微細パターンの座屈因子となりうると思われる。

圧縮応力が SiO₂ 層でなくサブオキサイド層に生じた理由は、次のように考えられる。エッチングプロセスでは通常の熱酸化とは異なり、高エネルギーの酸素が入射することになる。そのため表面近傍の Si 構造はもろくなり、酸化したのち十分に膨張することで応力が解放される。実際今回のシミュレーションではモデルは z 方向に 3~4nm ほど膨張している。そのため、SiO₂ 層には応力が生じないと考えられる。

しかしサブオキサイド層においては、入射した酸素原子が Si 原子に無理に配位し、構造に歪みが生じる。そのため、圧縮応力が生じたと考えられる。

また、水素原子含有量が増加すると圧縮応力の最大値、積分値が減少する傾向がみられた。3.3.2 で述べたように、水素原子含有量が増加すると、水素の影響により Si 構造が疎になることで密度が減少する。Si 構造が疎になると、サブオキサイド層の構造の歪みが緩和されるため、圧縮応力の最大値や積分値が減少したと考えられる。

以上のことから、エッチングプロセスの酸化膜形成による圧縮応力は、半導体微細パターンの座屈を引き起こす要因になりうることと、水素原子含有量を増加させることで圧縮

応力を減少させることがわかった。

第5章 結論と今後の課題

5.1 結論

本研究では、半導体製造工程のドライエッチングプロセス中において、微細パターンの水素化アモルファスシリコンからなるマスク層表面に形成される酸化膜起因真性応力を評価することを目的として、分子動力学解析を行った。シミュレーションを行うにあたり、Si-O-H系ポテンシャルを新たに作成し、バルクモデルの作成、エッチングプロセスのシミュレーションを行い、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法で作成した水素化アモルファスシリコンモデルに対して、適切な温度で長時間アニールをすることで、適切に構造緩和された水素化アモルファスシリコンモデルを作成した。

エッチングプロセス中の酸化膜形成により、微細パターンの座屈を引き起こしうる大きさの圧縮応力が生じることがわかった。また、圧縮応力は主にサブオキサイド層で生じることがわかった。そして、水素含有量が増加することでサブオキサイド層の歪みが緩和され、系に生じる圧縮応力が低下することがわかった。

5.2 今後の課題

以下に今後の課題を整理する。

- ・アモルファスシリコン成膜過程において、引っ張りと圧縮の応力を発生させる要因があり[46-51]、エッチング前に真性応力が存在する。今回の計算はこれを考慮していないので、成膜過程をシミュレーションするなどしてモデルをより適切なものにする。
- ・今回のシミュレーションで用いたポテンシャルはO-H間の引力を無視する簡略化を行ったが、この点を改善する。また、1.4で言及した電荷移動を考慮したポテンシャル[20]を用いるなど、Si-O間の相互作用も改善する。
- ・今回の計算よりも多くの酸素原子を入射することにより、酸素原子入射に対して、膜の削れにくさ（エッチングレート）の算出を行う。

第6章 付録

6.1 構造緩和を考慮したシミュレーション

本節では、酸素原子打ち込み後の制御温度を 500K としたときのシミュレーション結果について、300K のものと比較していく。以下の項については、制御温度 300K の場合とほぼ同じ結果が得られたので、本節での説明は省略する。

- ・各原子数の時間推移
- ・応力の発生場所
- ・原子構成
- ・酸化膜厚さ

6.1.1 応力の大きさ

Figure 6.1 は、圧縮応力の最大値と水素原子含有量の関係を示したものである。比較のため制御温度 300K のものを載せている。4.4.4 の結果と同じく、酸素原子数 1500~1800 個まで、30 個刻みの時点における応力の最大値の平均をとり、さらに各条件において 3 回ずつシミュレーションを行い、その平均を示している。Figure 6.1 より、制御温度 500K においても、水素原子含有量が増加するごとに、圧縮応力の最大値は減少することがわかる。さらに、制御温度 300K に比べ最大値が小さくなっていることがわかる。

Figure 6.2 は、圧縮応力の積分値と水素原子含有量の関係を示したものであり、比較のため制御温度 300K のものを載せている。Figure 6.1 と同じく、酸素原子数 1500~1800 個まで、30 個刻みの時点における応力の積分値の平均をとり、さらに各条件において 3 回ずつシミュレーションを行い、その平均を示している。Figure 6.2 より、制御温度 500K においても、水素原子含有量が増加するごとに、圧縮応力の最大値が減少することがわかる。さらに、制御温度 300K に比べて値が小さくなっていることがわかる。

6.1.2 考察

制御温度を 500K に上昇させた結果、酸化膜の形成プロセスに影響は見られなかった。しかし、圧縮応力の最大値や積分値が減少することがわかった。高温にすることで系の構造緩和が加速され、サブオキサイド層の構造の歪みが緩和されたためであると考えられる。

制御温度を上げることは MD 計算を加速することに相当するので、定量的な評価のためには実験における酸素原子の到達頻度との対応が必要となり、更なる検討を要する。

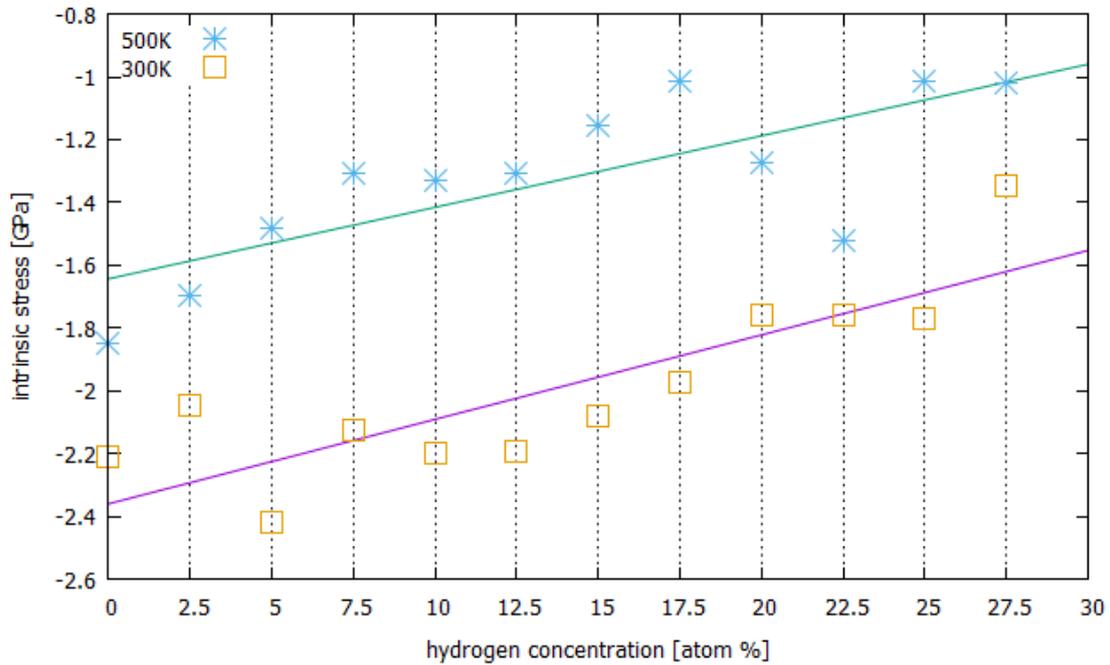


Figure 6.1 Comparison of the maximum value of the compressive stress for each hydrogen concentration with respect to temperature. Lines are fitted line by least-squares method.

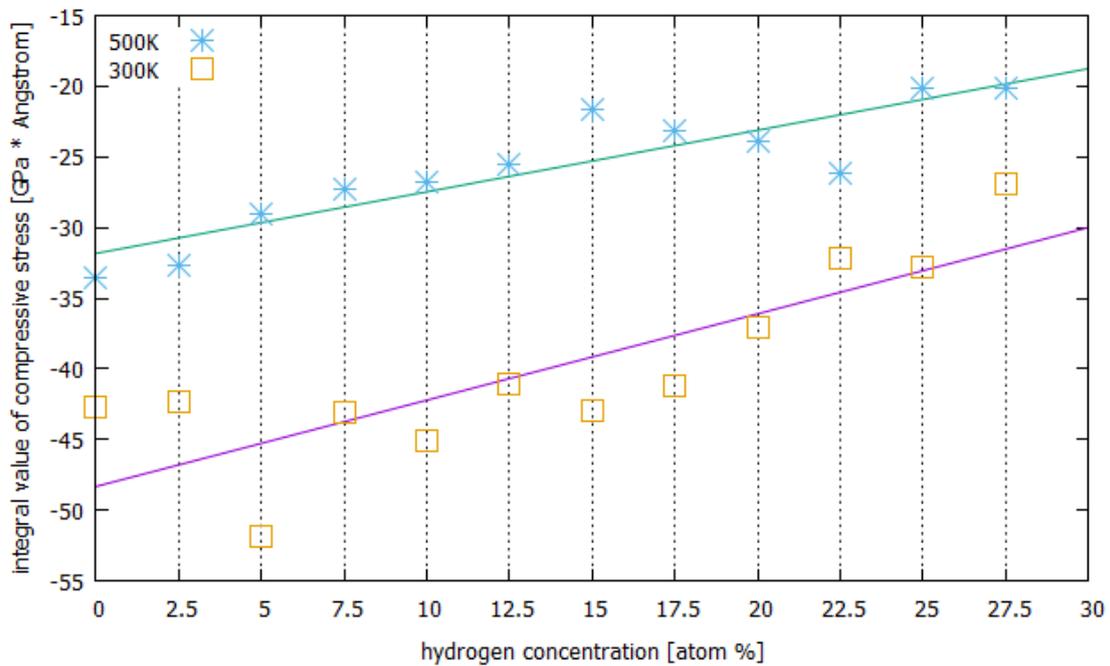


Figure 6.2 Comparison of the integral value of the compressive stress for each hydrogen concentration. Lines are fitted line by least-squares method.

6.2 LAMMPS のポテンシャル実装方法

LAMMPS ではすべてのポテンシャルは Pair クラスを継承したクラスとして定義されている。Pair クラスの種々のメソッドを適切にオーバーロードすることで新しいポテンシャルとして実装することができる。主に実装すべき点は、エネルギー・力・圧力の計算を行う “compute” クラスと、パラメータを外部から取り込む際に呼ばれる “coeff” 関数の 2 点である。具体的に、本論文で使用した Si-O-H ポテンシャル (tersoff_ito2) の実装方法を述べていく。

まずは Pair クラスを継承した新しい PairTersoffIto2 クラスを作成する。この際、実装ファイル “pair_tersoff_ito2.cpp” とヘッダファイル “pair_tersoff_ito2.h” を新たに用意する。そして lammps/src/以下に USER-TERSOFF-ITO2 ディレクトリを作成し、先ほどの実装ファイルとヘッダファイルおよびほかのモジュールと同様の内容の Install.sh を配置することで LAMMPS のモジュールとして作成する。

実装は LAMMPS にある Tersoff ポテンシャルを参考に行った。まずは Tersoff ポテンシャルに対してクラス名を “PairTersoff” から “PairTersoffIto2” に変更し、対応するヘッダファイル・実装ファイルの箇所を変更する。次に、LAMMPS のスクリプトから呼び出すコマンドを “tersoff” から “tersoff/ito2” に変更する。細かい点として、インクルードガードの変数名および実装からのヘッダファイル名を変更する。そして、Install.sh ファイル内の対応するファイル名を変更した。

Lammps に実装されている Tersoff ポテンシャルの式のうち、次の部分を変更した。

変更前	変更後
$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij}^{n_i})^{-\delta_i}$	$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij}^{n_{\alpha_i \alpha_j}})^{-\frac{m_{\alpha_i}}{2n_{\alpha_i \alpha_j}}}$
$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp(\lambda_3 (r_{ij} - r_{ik})^{q_i})$	$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c, \alpha_i \alpha_j (r_{ij}) g_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}(\theta_{ijk}) \exp\left(\lambda_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k} \left((r_{ij} - R_{e, \alpha_i \alpha_j}) - (r_{ik} - R_{e, \alpha_i \alpha_k}) \right)^{q_{\alpha_i \alpha_j \alpha_k}} \right)$
カットオフ関数の $R_{\alpha_i \alpha_j} - D_{\alpha_i \alpha_j} \leq r \leq R_{\alpha_i \alpha_j} + D_{\alpha_i \alpha_j}$ の部分	
$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r_{ij} - R_{ij}}{D_{ij}}\right)$	$\frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha_i \alpha_j}}{D_{\alpha_i \alpha_j}}\right) - \frac{1}{16} \sin\left(\frac{3\pi}{2} \frac{r - R_{\alpha_i \alpha_j}}{D_{\alpha_i \alpha_j}}\right)$

さらに、新しいパラメータを読み込めるように、read_file 関数を修正することで対応した。

以上の作業を終えた後、LAMMPS を再コンパイルすることで実装が完了する。インストールするには “make yes-USER-TERSOFF-ITO2” 後に “make mpi” とすることで実装したポテンシャルが含まれた実装ファイルを作成することができる。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 井上優 「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」 東京大学大学院工学系研究科, 修士論文, 2015.
- [3] S. D. Athavale and D. J. Economou. Molecular dynamics simulation of atomix layer etching of silicon. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 13, No. 3, pp. 966-971, 1995.
- [4] 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.
- [5] N. A. Kubota, D. J. Economou, and S. J. Plimpton, "Molecular dynamics simulations of low-energy (25-200eV) argon ion interactions with silicon surfaces: Sputter yields and product formation pathways", *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 8, pp. 4055-4063, 1998.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 応用物理学会編, 田中一宜, 丸山瑛一, 嶋田壽一, 岡本博明 共著, "アモルファスシリコン", オーム社, 1993.
- [11] F. Buda, Guido L. Chiarotti, R. Car, M. Parrinello, "Structure of hydrogenated amorphous silicon from ab initio molecular dynamics" *Pys. Rev. B*, Vol. 44, No. 11, pp. 5908-5911, 1991.

- [12] J. Shirafuji, M. Kuwagaki, T. Sato, Y. Inuishi, “Effect of substrate temperature on properties of glow-discharged hydrogenated amorphous silicon”, *Japan. J. Appl. Phys.*, 23, No. 10, 1278, 1984.
- [13] Dennard, R. H., Gaensslen, F. H., Yu, N. H., Rideout, V. L., Bassous, E. and Leblang, A. R., “Design of Ion-Implanted MOSFET’s with Very Small Physical Dimensions”, *IEEE Solid-State Circuits*, Vol.9, pp.256-268, 1974.
- [14] 半谷裕彦, “平板の基礎理論”, 彰国社, 1995.
- [15] 日高貴弘 「真性応力に起因する半導体微細パターン構造の弾性安定問題の解明」 東京大学大学院工学系研究科 修士論文 2014.
- [16] Stoney, G. G., “The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis”, *Proceedings of the Royal Society of London*, Vol.9, pp.172-175, (909.
- [17] H. Kageshima and K. Shiraishi. First-Principles Study of Oxide Growth on Si(100) Surfaces and at SiO₂/Si(100) Interfaces. *Physical Review Letters*, Vol. 81, No. 26, pp. 5936–5939, Dec 1998.
- [18] N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta. Molecular dynamics study of Si(100)-oxidation: SiO and Si emissions from Si/SiO₂ interfaces and their incorporation into SiO₂. *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, No. 22, p. 224303, 2014.
- [19] A. Bongiorno and A. Pasquarello. Reaction of the Oxygen Molecule at the Si(100)-SiO₂ Interface During Silicon Oxidation. *Physical Review Letters*, Vol. 93, No. 8, p. 086102, Aug 2004.
- [20] 高本聡, 山崎隆浩, 大野隆央, 金田千穂子, 泉聡志, 酒井 信介, 「電荷移動型分子動力学法による Si/SiO₂ 界面酸化シミュレーション」 第 76 回応用物理学会秋季 13a-4C-1, 2015.
- [21] 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.
- [22] A. Terrasi, C. Coluzza, and G. Margaritondo. Ar⁺ 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.
- [23] 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.
- [24] 清水立生, 応用物理, 第 68 卷, 第 10 号, 1999.
- [25] S. C. Moss and J. F. Graczyk. U. S. Atom. Energy Commission, pp. 658, 1970.
- [26] P. J. Zanzucchi: *Semiconductors and Semimetals 21 Part B*, ed. J. I. Pankove, Chapter 4, p. 113, (Academic Press, NewYork, 1984.

- [27] J. A. Reimer: *J. Phys. (Paris)* 42, C4-715 1981.
- [28] W. Beyer and H. Wagner: *J. Non-Cryst. Solids* 59/60, 161 1983.
- [29] 米沢富美子 “アモルファス半導体の基礎”, 田中一宜編著, オーム社, pp. 22, 1982.
- [30] T. Shimizu: *J. Non-Cryst. Solids* 59/60, pp.117, 1983.
- [31] S. Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, No. 1, pp. 1–19, 1995.
- [32] J. Li. Atomeye: an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 11, No. 2, pp. 173, 2003.
- [33] T. Kumagai, S. Izumi, “固体系における原子間ポテンシャルパラメータ最適化ソフトウェアの開発”, *日本機械学会論文集 A 編*, Vol. 77, No. 783. pp. 2026-2040, 2011.
- [34] T. Ohira, O. Ukai, M. Noda, “Fundamental processes of microcrystalline silicon film growth: a molecular dynamics study”, *Surface Science*, vol. 458, pp. 216-218, 2000.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] M. Ishimaru, *J. Appl. Phys.*, 91, 686 2002.
- [38] S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, *Comput. Mater. Sci.*, 2004.
- [39] 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.
- [40] 日本機械学会, “計算力学ハンドブックⅢ 原子/分子・離散粒子のシミュレーション”, 2009.
- [41] Tersoff, J., *Phys. Rev., B*, Vol. 37, pp. 6991, 1988.
- [42] Tersoff, J., *Phys. Rev., B*, Vol. 37, pp. 9902, 1988.
- [43] 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, 995.
- [44] 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, *Proceedings of the First PAC RIM Meeting on Glass and Optical Materials*, 1994.
- [45] B. E.Warren and J. Bisce. THE STRUCTURE OF SILICA GLASS BY X-RAY DIFFRACTION STUDIES *. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 21, No. 2, pp. 49–54, 1938.

- [46] Jalali-Jafari, B., Savaloni, H. and Gholipour-Shahraki, M., “On the residual stress developed in the nanostructure of computer simulated thin films”, *Physica Status Solidi (B)*, Vol.244, pp.3620-3638, 2007.
- [47] Müller, K. H., “Stress and microstructure of sputter-deposited thin films: Molecular dynamics investigations”, *Journal of Applied Physics*, Vol.62, pp.1796-1799, 1987.
- [48] Davis, C. A., “A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment”, *Thin Solid Films*, Vol.226, pp.30-34, 1993.
- [49] D’heurle, F. M. and Harper, J. M. E., “Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering”, *Thin Solid Films*, Vol.171, pp.81-92, 1989.
- [50] Johlin, E. *et al.*, “Structural origins of intrinsic stress in amorphous silicon thin films”, *Physical Review B*, Vol.85, pp.075202, 2012.
- [51] Wehrspohn, R. B. *et al.*, “Relative importance of the Si-Si bond and Si-H bond for the stability of amorphous silicon thin film transistors”, *Journal of Applied Physics*, Vol.87, pp.144-154, 2000.

謝辞

本研究は，酒井先生，泉先生ご指導のもとに行われました．先生方の適切なご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，その後も研究に関して様々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す．

波田野さんには，研究室での生活を快適なものにしてくださるご配慮をしていただきました．ありがとうございます．

また，東芝生産技術センターの新村様，伊藤様，斉藤様，興石様には，研究に関する情報の提供や，打ち合わせでのアドバイスなど様々な面で助けていただきました．ありがとうございます．

高本さんには，研究に関わるありとあらゆることの相談に乗っていただき，大変お世話になりました．ありがとうございます．

その他研究室の方々も含めて，研究室での生活は楽しくて明るいものとなりました．大変お世話になりました．ありがとうございます．