

修士論文

タングステン薄膜の化学気相蒸着に伴う 応力発生についての原子シミュレーション

2017 年 2 月 2 日提出

指導教員 酒井 信介 教授

37-156182 今泉 俊介

目次

1	序論	9
1.1	研究の背景	10
1.1.1	半導体デバイス材料としてのタングステン [2] [3] [4] [5] [6].....	10
1.1.2	タングステン薄膜の成膜.....	11
1.1.3	タングステン薄膜に生じる応力.....	12
1.2	関連する研究.....	15
1.3	研究の目的および手法.....	17
1.4	本論文の構成.....	18
2	計算手法	19
2.1	第一原理計算 [15].....	20
2.1.1	密度汎関数理論.....	20
2.1.2	第一原理計算の実際.....	21
2.2	古典分子動力学.....	24
2.2.1	古典 MD のアルゴリズム [20] [21].....	24
2.2.2	原子間ポテンシャル.....	28
3	第一原理計算による安定構造の探索.....	30
3.1	緒言	31
3.2	タングステンの結晶構造と取り得る不純物位置.....	32
3.3	第一原理計算による不純物位置の検討.....	33
3.3.1	計算条件.....	33
3.3.2	計算結果.....	34
3.3.3	考察	34
3.4	本章の結論	39
4	W-F 系ポテンシャルの開発	40
4.1	緒言	41
4.2	W ポテンシャルに関する先行研究.....	42
4.3	ポテンシャルフィッティング手法.....	45
4.4	ポテンシャル関数形.....	46
4.5	W 単元系ポテンシャル.....	47
4.5.1	フィッティングに用いた構造.....	47
4.5.2	フィッティング結果.....	48
4.6	W-F 系ポテンシャル	51
4.6.1	フィッティングに用いた構造.....	51
4.6.2	得られた W-F 系ポテンシャルパラメータ.....	53
4.6.3	フィッティング結果.....	54

4.7	本章の結論	56
5	真性応力のフッ素濃度依存性.....	57
5.1	緒言	58
5.2	置換型 F 不純物に伴う応力算出のシミュレーション	59
5.2.1	計算条件.....	59
5.2.2	計算結果.....	60
5.3	シミュレーションによる真性応力のフッ素濃度依存性.....	61
5.3.1	計算条件.....	61
5.3.2	計算結果.....	61
5.3.3	考察	63
5.4	本章の結論	65
6	成膜におけるフッ素のカイネティクスに基づく応力算出モデル	66
6.1	緒言	67
6.2	F 原子拡散の活性化エネルギー	68
6.2.1	W バルク中の F 原子.....	68
6.2.2	W 表面近傍の F 原子.....	70
6.3	応力算出のための欠陥生成拡散モデル.....	73
6.4	本章の結論	76
7	結論と展望	77
7.1	結論	78
7.2	展望	79
	謝辞	80
	参考文献	81

図目次

Fig. 1-1 Tensile stress in thin film.....	10
Fig. 1-2 Stacked semiconductor structure.....	12
Fig. 1-3 Fluorine density dependence of tensile stress.....	13
Fig. 1-4 Substrate temperature dependence of tensile stress.....	13
Fig. 1-5 Fluorine density dependence of lattice constant.....	14
Fig. 2-1 Periodic boundary condition in MD	25
Fig. 3-1 Unit cell of the A15 phases of Nb ₃ Sn.....	32
Fig. 3-2 Illustrations of BCC W systems which have lattice defects	34
Fig. 3-3 Comparison of cohesive energy of systems which have F impurity	36
Fig. 3-4 Defect formation in W crystal containing F impurity	37
Fig. 3-5 Comparison of cohesive energy. W ₅₃ F and isolated F vs. W ₅₃ F ₂	38
Fig. 3-6 Comparison of cohesive energy. Two W ₅₃ F vs. W ₅₃ and W ₅₃ F ₂	38
Fig. 4-1 Snapshots of the structures used for W potential fitting.....	48
Fig. 4-2 Energy comparison between <i>Ab initio</i> calculation and interatomic potential, classified by structures	49
Fig. 4-3 Energy comparison between <i>Ab initio</i> calculation and interatomic potential, this work vs. Juslin's one.....	49
Fig. 4-4 Snapshots of the structures used for W-F potential fitting	52
Fig. 4-5 Energy comparison between <i>Ab initio</i> calculation and interatomic potential for W-F, classified by ratio between W and F.....	55
Fig. 4-6 Force comparison between <i>Ab initio</i> calculation and interatomic potential for W-F.....	55
Fig. 5-1 Simulation model of initial state.....	60
Fig. 5-2 Distribution of stress in W thin film which have one F atom.....	60
Fig. 5-3 Distribution of stress and number of F atoms in W thin film which have 1 at% F atoms	62
Fig. 5-4 Distribution of stress and number of F atoms in W thin film which have 1 at% F atoms (average value of 25 samples).....	62
Fig. 5-5 Distribution of stress in W thin film which have 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0 at% F atoms (average value of 25 samples)	63
Fig. 5-6 Comparison between fluorine density dependence of calculated stress and that of experimental one.....	63
Fig. 6-1 W bulk model containing substitutional F atom.....	68
Fig. 6-2 Snapshots of interchanging path in W bulk.....	69
Fig. 6-3 NEB energy trajectory in interchange W with F	69
Fig. 6-4 W bulk model containing substitutional F atom.....	71

Fig. 6-5 The activation energy of the reaction to release F atom to surface.....	71
Fig. 6-6 Snapshots of the path to release F atom to surface.....	72
Fig. 6-7 NEB energy trajectory in reaction to release F atom to surface	72
Fig. 6-8 Illustration of diffusion of F atoms in W-CVD process.....	73
Fig. 6-9 Mathematical model of WF_6 flow dependence of tensile stress at 400, 425, 450, 475, 500 °C	75

表目次

Table 2-1 Scale comparison of the methods of MD. Calculated by parallel clusters (32-64 CPUs).	24
Table 3-1 Cohesive energies and lattice constants of BCC W system which have a lattice defect calculated by <i>ab initio</i>	34
Table 4-1 Parameter sets for W system by Juslin [38].	43
Table 4-2 Comparison between Juslin's thesis results and our reproduction.....	44
Table 4-3 Comparison of properties of various structures obtained from experiment, DFT calculation, and some interatomic potentials.	50
Table 4-4 2-body parameter sets for W-F system.	53
Table 4-5 3-body parameter sets for W-F system.	53

1 序論

1.1 研究の背景

概要

半導体素子は製造プロセスや構造の複雑さから様々な材料が用いられ、タングステン(W)は電極、配線に用いられる一般的な材料の一つである。半導体素子はウェーハ上に薄膜を積み重ねることで作成され、タングstenは化学気相蒸着(CVD: Chemical Vapor Deposition)法によって成膜される。成膜の際に薄膜内部に大きな引張応力(Fig. 1-1)が生じ、半導体素子に不良が生じることが問題となっている。

1965年にムーアが「半導体集積回路のトランジスタ数は2年ごとに2倍になる」と提唱した「ムーアの法則」から現在に至るまでの半世紀、半導体素子はめざましい微細化、高密度化を遂げてきた。半導体素子のうち、現在最も微細化が進んでいる NAND フラッシュメモリでは、ピッチ幅が 10 nm に迫り、その加工プロセスにおいてはまさに原子スケールの加工技術が求められている。一方で、平面的な微細化による高密度化には限界があるとされ、3次元 NAND フラッシュメモリのようなメモリセルを3次元的に配置する技術も実用化が始まっており、構造の3次元化も近年のトレンドである。このように高度に微細化、複雑化した半導体プロセスにおいては様々な問題が考えられるが、その中の機械的問題として、薄膜に生じる応力がある。

成膜方法に関わらず、一般に基板上に成膜された薄膜には内部応力が生じ、その応力は数 GPa に達することもある [1]。薄膜に生じた応力は基板の反りや薄膜の剥離、微細パターン構造の座屈といった機械的不良のみならず、半導体素子の電気的特性に影響を与えることが知られており、薄膜の応力制御は薄膜技術において重要な課題である。

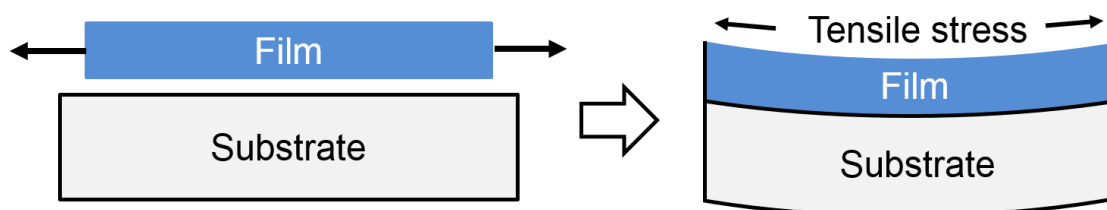


Fig. 1-1 Tensile stress in thin film

1.1.1 半導体デバイス材料としてのタングステン [2] [3] [4] [5] [6]

タングsten薄膜は低抵抗であること、電流による劣化が少ないこと、高温のプロセスに耐えられること、また下地に応じて選択的に成膜出来ることから、半導体素子の電極、配線

材料として広く用いられている。現在までに様々な材料が電極や配線に用いられてきたが、その一部について微細化に伴う問題を交えて以下に紹介する。

ゲート電極の材料には主に多結晶シリコン（ポリシリコン）、シリサイド、金属（メタル）が用いられる。ポリシリコンはシリコン基盤との整合性やプロセスが容易であることから広く用いられてきたが、電極の微細化とともに高抵抗となり、低抵抗化のためにポリシリコンの上に WSi_2 や MoSi_2 などのシリサイドを載せた電極構造がとられるようになった。しかし、さらなる微細化に伴い、シリサイド下のポリシリコンによるゲート絶縁膜との界面に生じる空乏層（電子や正孔のほとんど存在しない領域）やドーピングされた B のチャネル領域への突き抜けが問題となっている。そこで金属材料が低抵抗でありポリシリコンによる問題も生じないことから、注目されている材料となっている。その中でも W は高温に耐えられることや化学気相蒸着(CVD)法による選択的成膜が可能であるといった利点が挙げられる。

配線の材料には Al 、 W および Cu などが用いられている。従来は Al が主に用いられてきたが、微細化による電流密度の増加からエレクトロマイグレーション（電流が流れた際に電子と金属原子の間で運動量の交換が行われることで生じる材料欠損）が問題となり、現在では W や Cu を用いた配線技術が主流である。 W は CVD 法を用いることで開口部に比べ孔が深い高アスペクト比のコンタクト孔への埋め込みが容易であることを特徴としている。

このように半導体デバイスの電極・配線材料として広く用いられる W 薄膜について、その応力を制御し、応力発生のメカニズムを特定することは、半導体デバイスの今後のさらなる微細化・三次元化にとって大変重要な取り組みだと言える。

1.1.2 タングステン薄膜の成膜

W 薄膜は化学気相蒸着(CVD: Chemical Vapor Deposition)法により成膜される。CVD 法は薄膜を形成するための蒸着法の一つで、目的とする薄膜の成分を含む揮発性の高いガスを供給し、基板上で化学反応を起こし成膜する方法である。原料ガスさえ行き渡れば凹凸のある基板に対し、均一に成膜することが可能であり、薄膜を作るだけでなく超微細孔の埋め込みなどにも用いられている。

W 薄膜の CVD 法による成膜の具体的な化学反応は、六フッ化タングステン(WF_6)雰囲気基板表面での H_2 や SiH_4 による還元である（式 1-1）。CVD 法による成膜で出来た W 薄膜は、BCC 結晶を主とした多結晶構造となっている。また、電極として W 膜を成膜する場合、Fig. 1-2 のように W 膜と絶縁層の間には TiN などのバリアメタルを用意することが多い。これは、 W と絶縁層の界面における拡散を防ぐことや膜の密着性を上げ、剥離を防ぐことを目的としている。この W 薄膜には大きな応力が生じることが知られている。

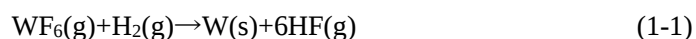




Fig. 1-2 Stacked semiconductor structure

1.1.3 タングステン薄膜に生じる応力

CVD 法によって成膜された薄膜に大きな応力が生じる問題について、共同研究先の東芝によっていくつかの実験結果が得られている。

Fig. 1-3 は、いくつかの異なる成膜条件において薄膜に含まれるフッ素濃度と薄膜に生じた引張応力の関係を示したものである。なお、応力については正規化した値を記載している。この結果から、成膜条件によらずフッ素濃度と応力に正の相関があると考えられる。また、最大の F 濃度である 2×10^{20} atoms/cm³ は W と F の原子数比に換算すると約 0.3 at%程度である。

Fig. 1-4 は、生じる応力の成膜温度依存性についてプロットしたものである。成膜温度が高いほど生じる引張応力は小さくなる結果となった。成膜時の各温度における WF_6 流量と発生する引張応力の関係についての結果も得られている [7]。いずれの流量においても成膜温度が高いほど応力は小さい。また、温度に応じて流量と応力は異なるカーブを描くが、いずれの成膜温度でも流量が大きいほど大きな応力が生じる結果となった。

これらの応力に関する実験結果に加え、タングステン薄膜の物性を確認する実験も行われている。Fig. 1-5 は、無ひずみの W 薄膜について、X 線回折によって得られた格子定数と F 濃度の関係を示した結果である。不純物である F が増えるほど、格子定数が小さくなるという結果になっている。

また、TiN と W 初期膜についての X 線回折による θ - 2θ 測定の結果から、TiN(111)面上に BCC 構造のタングステンが(110)面配向で積層していることが分かっている。

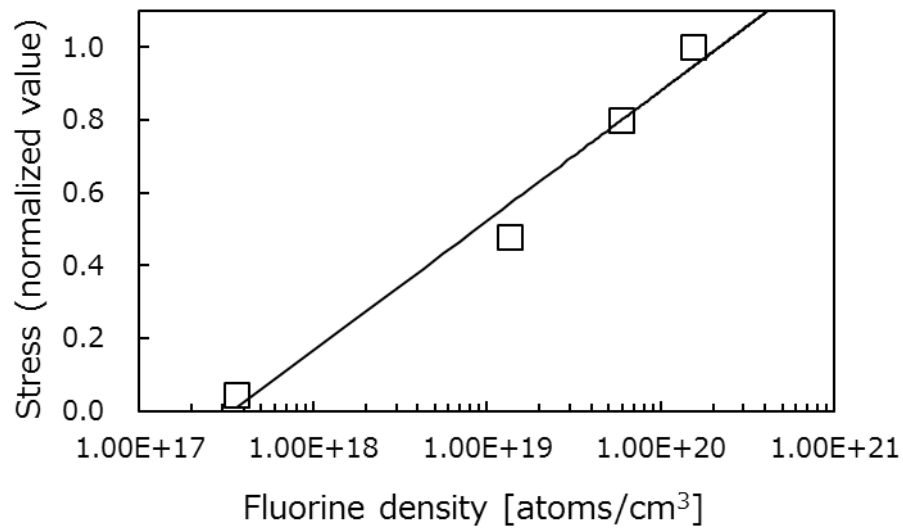


Fig. 1-3 Fluorine density dependence of tensile stress.

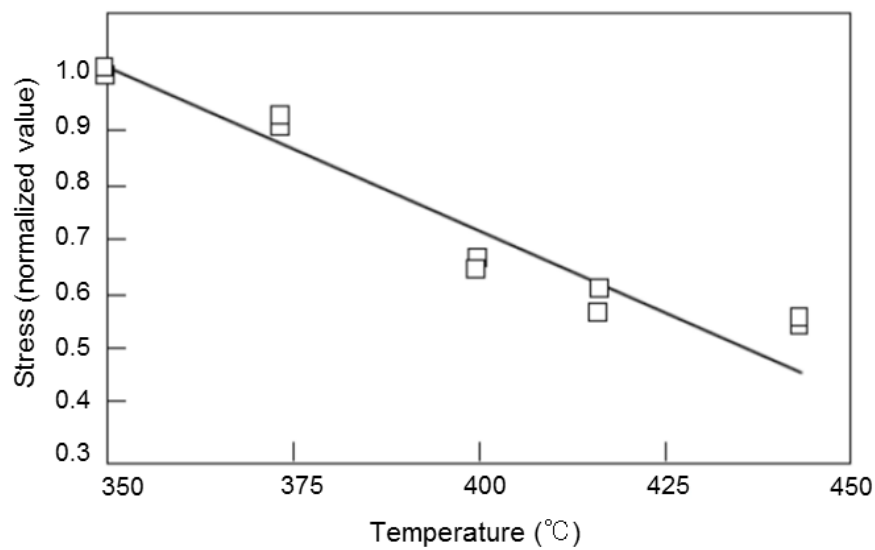


Fig. 1-4 Substrate temperature dependence of tensile stress.

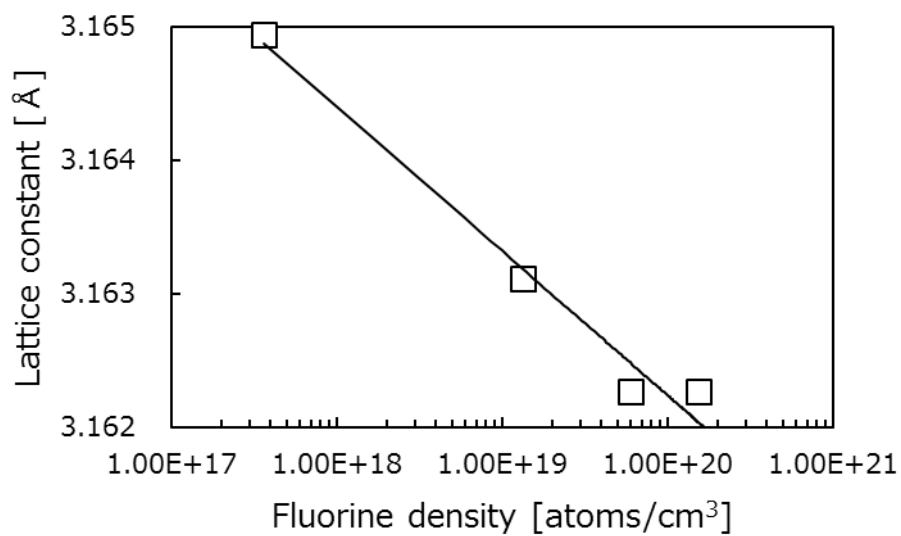


Fig. 1-5 Fluorine density dependence of lattice constant.

1.2 関連する研究

共同研究先による実験結果以外にも、タングステンの CVD 法による成膜プロセスや成膜された薄膜に生じる応力について、多くの研究が行われている。本節では、そうした研究結果のうち、特に本論文に関係するものを紹介する。

Broadbent らは、 WF_6 の水素還元による W 成膜の律速となる反応について、実験から得られた活性化エネルギーをもとに考察をしている [8][9]。 WF_6 分圧、 H_2 分圧および堆積温度をパラメータとした実験を行い、堆積に必要な活性化エネルギー(0.71 eV/atom)を導いた。この結果は、W 表面における H_2 拡散の活性化エネルギー(0.69 eV/atom)と良い一致を示し、 WF_6 が十分に行き渡ったあとの H_2 の表面拡散および解離が律速反応となっていると結論付けている。

Rozenblat らによる TiN 基板上の CVD-W 初期膜を観察した実験では、SEM 像および TEM 像から、W がアイランド状に成長している様子が示されている [10]。低温(300°C)および高温(340°C)の成膜条件の違いから、高温ではよりアイランドのサイズが大きくなっていることが確認された。また、表面上 4 点間の電気抵抗を計測することで、アイランドが十分に成長し、基板を覆いつくすために必要な W 膜の厚さが調べられており、Rozenblat らの実験条件では 26 ± 3 nm となった。

Jeusink らは、Si 基板上の H_2 ガスによって還元された CVD-W 膜について、in situ のウェーハの曲げ測定から応力発生の過程を観察している [11]。Jeusink らの実験結果から、Si 基板上の W に生じる応力は膜厚によって異なり、数十 nm までは最大 4 GPa ほどの高い引張応力となるが、その後圧縮に転じ、200 nm 以上の膜厚では数百 MPa 程度の圧縮応力となった。また、基板の温度と H_2 分圧を変えた実験を行うことで、応力の成膜温度および成膜速度依存性についても調べられており、(i)成膜温度が高いほど引張応力が大きくなること、(ii)成膜速度が遅いほど引張応力が大きくなることを示した。さらに、膜厚によらず成膜の途中でアニールを施すことで引張応力を低減する様子が観察されている。

Sivaram らの論文から、 H_2 および SiH_4 ガスによって還元された CVD-W 膜について、X 線回折による観察結果を見ると、格子定数が大きくなると引張応力が低減することが分かる [12]。また、X 線回折のピークから体積のうち 3%程度が BCC と β -W と異なる構造をとっていることが示唆されている。

Zhang らは TiN 基板上の H_2 および SiH_4 ガスによって還元された CVD-W 膜について、抵抗値と発生する応力を調べている [13]。W 膜には 1.1~4.2 GPa 程度の引張応力が生じ、TiN 基板の成膜条件が低温であるほど、また WF_6 還元時の H_2 ガス分圧が低いほど大きな応力が生じることが明らかにされている。加えて、膜厚によらず W/TiN 界面付近で 1.0~2.5 at% の F 不純物が確認している [14]。大きな引張応力が生じる成膜条件で多くの F 不純物が検出されることから、界面の F 濃度と引張応力の関係が指摘しているが、詳しいメカニズムに

1 序論

1.2 関連する研究

ついては分からないとしている。

以上のように、CVD-W 膜に生じる応力について、実験による研究は多くなされており、応力を低減するための成膜条件や膜質などが調べられている。一方で、応力発生メカニズムの究明に取り組んだ研究は少なく、数値シミュレーションによる研究例はなかった。

1.3 研究の目的および手法

本研究の最終的な目的は、化学気相蒸着で成膜されたタンゲステン薄膜に生じる引張応力について、応力発生のメカニズムを解明することである。応力発生のメカニズムが明らかになれば、より適切な成膜条件の提案や別の材料における同様の現象に対して応力低減の指針を与えることが出来る。本研究では、共同研究者によって提供されたデータやその他の研究で指摘されていることから、特にフッ素不純物が応力に与える影響について、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

先行研究では、主に成膜条件と応力の関係や薄膜の膜質など、実験によるマクロな視点での取り組みがほとんどである。応力発生のメカニズムの解明にはそうした実験結果を踏まえながら、原子スケールでのミクロな視点で不純物である F 原子の位置を明らかにするため、F 原子を含む安定構造について第一原理計算によるエネルギーに基づき検討する。次に、古典分子動力学(古典 MD)を用いて、より大きな系で F 原子を含む W 薄膜に生じる応力を計算する。また、古典 MD により F 原子の拡散について活性化エネルギーを調べ、成膜条件と残留する F 濃度について考察する。最後に、得られた結果をもとに成膜パラメータから発生する応力を見積もるモデルの提案を行う。なお、古典 MD に必要な原子間ポテンシャルについては本研究で作成したものを用了。

1.4 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す.

第1章 序論

本研究の背景, 関連する研究, および研究の目的を述べた.

第2章 計算手法

本研究で用いる計算手法である第一原理計算と古典分子動力学について, 本研究に特に関係する内容を説明する.

第3章 第一原理計算による安定構造の探索

不純物原子でフッ素がタングステン中にどのように含まれているかを第一原理計算によるエネルギーに基づき安定構造を探索することで決定する.

第4章 W-F 系ポテンシャルの開発

古典分子動力学計算に必要な W-F 系の原子間ポテンシャルを開発し, 得られたポテンシャルの特徴について述べる.

第5章 真性応力のフッ素濃度依存性

フッ素濃度と発生する引張応力の関係について分子動力学を用いて算出し, 考察する.

第6章 成膜におけるフッ素のカイネティクスに基づく応力算出モデル

不純物フッ素原子の拡散と成膜速度に着目し, タングステンの化学気相蒸着による成膜時のフッ素のふるまいをモデル化し, 成膜条件から応力を見積もるモデルについて説明する.

第7章 結論と展望

本研究の結論と今後の課題について述べる.

2 計算手法

2.1 第一原理計算 [15]

第一原理計算(*ab initio*)とは、原子レベルにおける物質の物理法則である量子力学(第一原理)に基づいて、実験値や経験的パラメータを用いることなく行う理論計算の総称である。第一原理計算では、密度汎関数法(DFT)を用いて原子からなる系の電子状態を計算する。密度汎関数法は、実際の数値を用いてシュレディンガー(Schrödinger)方程式の解を求める手法の一つであるが、いくつかの物理的な近似と計算上の近似を用いることとなる。そのため、原子番号とその座標を入力するだけで計算が行えるのではなく、入力する情報には様々なパラメータを設定する必要がある。また、第一原理計算によって得られる結果は系の全エネルギー(全原子の原子核と電子を無限遠に離れた場合のエネルギーを基準にしており、通常マイナスの値をとる)と電子のエネルギーバンド構造であり、その他物性値はそれらの二次解析によって求められる。そこで、本節では本研究で扱う第一原理計算の手法について説明する。

なお、第一原理計算は、固体、表面、界面などを主に扱う計算物理と分子を扱う計算化学の分野でそれぞれの発展をしてきたが、本論文では断りのない限り計算物理における第一原理バンド計算を単に第一原理計算と記す。

また、

2.1.1 密度汎関数理論

多数の原子核と電子からなる系のハミルトニアンは、

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^K \left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \right) \nabla_n^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n<m}^K \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (2-1)$$

となる。 N , K は電子、原子核の数である。また、 $\hbar$ はディラック定数、 m は質量、 e は電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率である。添え字 i, j は電子、 n, m 原子核を表し、 $\mathbf{r}$ は電子の位置、 $\mathbf{R}$ は原子核の位置、 Z は原子核中の陽子の数を表す。右辺は順に、電子の運動エネルギー、原子核の運動エネルギー、電子と電子のポテンシャルエネルギー、電子と原子核のポテンシャルエネルギー、原子核と原子核のポテンシャルエネルギーを表す。この式はあまりにも多くの自由度を持つため、このハミルトニアンに対応するシュレディンガー方程式を解くのは不可能である。

そこで、少しでも問題を簡単にするため、電子と原子核の運動を切り離して考える。原子核は電子に比べてはるかに重い(陽子・中性子の質量は電子の約 1835 倍)ため、電子の運

動に比べると原子核は静止していると近似できる．これを **Born-Oppenheimer** 近似と呼ぶ．原子核の静的な配置によって作られる場の中における電子のハミルトニアンは、

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2-2)$$

となる．この形においても第三項の電子間のポテンシャルエネルギーには自由度が多すぎる．そこで、電子の 1 つ 1 つが相互作用をし合っていると考えのではなく、電子全てが何らかの場を形成しており、それぞれの電子はその場からのみ力を受けると考える．全電子による電子密度が $n(\mathbf{r})$ で与えられるとすると、電子一つのシュレディンガー方程式は、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (2-3)$$

となる．左辺の第一項は電子が相互作用していないと仮定したときの運動エネルギー、第二項は電子 1 個と原子核すべてとの間のポテンシャル、第三項は電子 1 つとその他の電子との間のポテンシャル、最後が交換相関ポテンシャル $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ であり、これを **Kohn-Sham** 方程式という．電子密度 $n(\mathbf{r})$ はこの解から、

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2-4)$$

と求められる．しかし、**Kohn-Sham** 方程式も電子密度 $n(\mathbf{r})$ を含んでいる．従って、まず初めに仮の電子密度を用意し、**Kohn-Sham** 方程式を解く．さらに、そこで得られた電子密度を用いて、再度 **Kohn-Sham** 方程式を解く．このように式(2-3)と(2-4)を電子密度が収束するまで交互に解き続ける必要がある．

以上の近似に基づくのが密度汎関数理論(**Density Functional Theory: DFT**)である．つまり、シュレディンガー方程式を解く際に $3N$ 次元もある波動方程式ではなく、高々 3 次元の関数である電子密度 $n(\mathbf{r})$ について注目して解けばよいということになる．

2.1.2 第一原理計算の実際

ここまでは密度汎関数理論について、理論としての説明をしてきた．しかし、実際に計算機で第一原理計算をするためには何らかの離散化をする必要がある上、収束の判定など、設定する必要がある．ここでは、実際に第一原理計算をするために必要な主な設定項目と設定の際の注意点を述べる．

交換相関関数

前項の議論では交換相関ポテンシャル $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ について説明していない．交換相関ポテンシャル $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ は、式(2-3)の前 3 項に含まれない全ての相互作用を含んだ項である．具

体的には、第二項に含まれている電子の自己相互作用に対する補正や量子力学的な効果であるが、実のところ、交換相関ポテンシャルの厳密な形は分かっていない。交換相関ポテンシャルは外部のポテンシャルによらず、電子密度によって一意に決まることが示されている。従って、交換相関ポテンシャルを何らかの良い近似で得られればよいことになる。よく知られている近似として、局所密度近似(Local Density Approximation: LDA)や一般化密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation: GGA)などがある。LDA は交換相関ポテンシャルがその点における電子密度のみに依存するという近似で、GGA はさらにその周辺の電子密度の勾配を考慮した近似である。ただし、GGA が物理的に多くの情報を含むからといって、常に LDA に比べ精度が高いわけではない点に注意すべきである。どの近似が適しているかについては、対象となる系や求める物性によって異なり、先行研究や自らの計算による比較を参考に適切に選ぶ必要がある。また、LDA や GGA の中にも様々な関数が存在するため、計算の際にはそれらも適切に選ぶ必要がある。

擬ポテンシャル

電子密度を計算するとき、内殻電子はほとんど結合に寄与しない。そのため、全電子について電子密度を計算するのではなく、内殻電子は原子核と一緒に固定して扱ってしまい、価電子のみを計算するという擬ポテンシャル法がよく用いられている。擬ポテンシャルについても様々なものが提案されており、適切なものを選ぶ必要がある。

k 点

固体結晶の計算は周期境界条件を用いるため、逆空間上で計算をすると効率が良い。逆空間上で計算する点 (k 点) の数を大きくする (分割を細かくする) ことで、計算の精度は向上 (より安定な収束点になる) する。k 点を増やすことは、現実の空間でセルサイズを大きくし、より長い波長 (小さい波数) の波を計算することに相当する。そのため、計算するセルのサイズが小さいときは k 点を増やすと計算精度が向上するが、もともとの格子が大きな場合には k 点をそこまで大きくする必要はない。この k 点の数も必要な精度に合わせて選ぶことになる。k 点について考察の際に注意すべき点は、異なる k 点の計算結果を比べることは計算精度の違いによる系統誤差を生むということである。

カットオフエネルギー

逆に波長の短い (波数の大きい) 波についてもどこまで計算するか決定する必要がある。波長が短いほどエネルギーは大きくなるが、どの大きさのエネルギーまで計算するかを決めるのがカットオフエネルギーであり、これを大きくとることで計算精度は向上する。

このように第一原理計算とは言うものの使用者が決めるべき設定が様々ある。第一原理計算には、ここで説明したものの他にも多くの近似や計算上でのテクニックを用いて計算

の高精度化, 高効率化がなされている. しかし, その計算量は原子数の 3 乗オーダーになる [16]ため, 計算コストは非常に重く, 原子数が比較的少ない系しか扱えない. また, 計算精度と計算時間はトレードオフの関係にあり, 必要な精度に応じてパラメータを適切に設定する必要がある.

2.2 古典分子動力学

分子動力学法(Molecular Dynamics: MD)とは, 計算機上に原子・分子を仮想的に配置し, 系の運動方程式を解いて時間発展を計算することで, 様々な物性や反応の課程などを算出する手法である.

また, ここでいう古典的とは, 原子・分子の振る舞いを古典力学の式に基づいて計算するという意味である. 本来ならば原子・分子のスケールでは量子力学的な効果を見逃すことができない. 古典 MD では量子的な効果を見逃すための古典的な力場に落としこんだ関数 (原子間ポテンシャル関数) を使うことで原子の振る舞いを計算する. 原子間ポテンシャル関数は, 格子定数や凝集エネルギーなどの実験値を再現する経験的なパラメータによって決定され, 経験的力場や単にポテンシャルとも呼ばれる.

分子動力学計算には, 電子状態を直接求めることで動力学計算を行う手法もあり, 第一原理 MD と呼ばれる. これは前節で説明した第一原理計算に基づく手法である. 一般に第一原理 MD のほうが古典 MD に比べてより現実を再現していると考えられるが, 必要な計算量が極めて大きく, 小さな系かつ短時間の計算しか行えない. 古典 MD では比較的大きな系で長時間の計算が可能であることから, 空間的, 時間的スケールを要する計算を行う際には古典 MD が適している.

第一原理 MD と古典 MD の適用可能なスケールについては, いくつかの検証がなされている [17] [18] [19]. 結果を Table 2-1 にまとめた. なお, 古典 MD における手法の違いは原子間ポテンシャルによるものである. なお, 本論文では特に断りのない限り古典 MD を単に MD と記す.

Table 2-1 Scale comparison of the methods of MD.
Calculated by parallel clusters (32-64 CPUs).

力学	手法名	原子数 N	時間スケール(ps)	計算コスト
量子	第一原理	10^3	10	$O(N) - O(N^3)$
古典	Pair potentials (Lennard-Jones)	10^8	10000	$O(N)$
	Pair functionals (EAM)	10^8	10000	$O(N)$
	Cluster functionals (Tersoff)	10^7	10000	$O(N)$

2.2.1 古典 MD のアルゴリズム [20] [21]

古典 MD の具体的な計算アルゴリズムは以下のとおりである.

1. 原子の初期状態を作成し, 境界条件を設定する.
2. 原子間ポテンシャルに基づき原子間力を求める.

3. 運動方程式に基づき微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を求める.
4. 種々の物性値を算出する.
5. 温度や圧力の制御など, 必要に応じて系の制御を行う.
6. 2に戻り必要な回数, 再計算する.

以上の手順を繰り返すことで, 各原子の時間軌跡が求まる. 以下に手順の詳細を説明する.

1. 原子の初期状態を作成し, 境界条件を設定する

計算したい系に応じて原子を配置し, 必要であれば各原子に初期速度を与える.

現実の空間スケールを原子で再現するためには, アボガドロ定数から分かるとおり 10^{23} オーダーの数の原子が必要となるが, 現在の計算機では到底扱うことができない. そこで, MD では一般的に計算用の単位格子 (MD セル) を用意し, 周期境界条件とすることで擬似的に無限に続く系として近似することが多い. 例えば, バルクの性質を見る際には全方位について周期境界条件とすればよい.

周期境界条件のイメージを Fig. 2-1 に示す. 実際に計算する格子の周囲に仮想的に格子のコピーを配置し, 境界をまたいだ原子を反対側に移す. 計算する格子のサイズが小さい場合には, 周期境界条件により同じ原子から重複して力を受けてしまい, 問題が起きることがある. そのため, 原子の力が及ぶ範囲 (カットオフ距離) と格子のサイズの関係についてはよく注意して設定する必要がある.

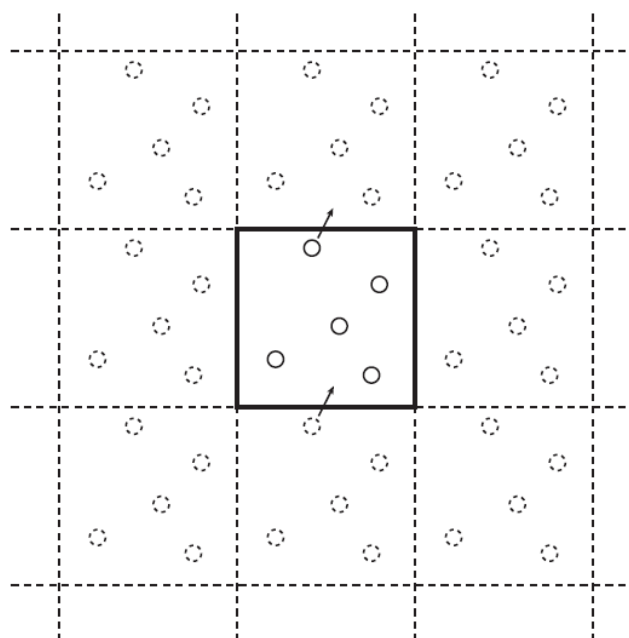


Fig. 2-1 Periodic boundary condition in MD

2. 原子間ポテンシャルに基づき原子間力を求める

原子 α に働く原子間力 f^α は, 原子間ポテンシャル Φ の勾配で与えられる.

$$f^\alpha = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (2-5)$$

ここで, $\mathbf{r}^\alpha$ は原子 α の位置ベクトルを表す. なお, 原子間ポテンシャルの詳細については, 次項で詳しく述べる.

3. 運動方程式に基づき微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を求める

各原子について, ニュートンの運動方程式

$$m^\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} = \mathbf{f}^\alpha(\mathbf{r}^\alpha, t) \quad (2-6)$$

を解くことで原子の運動を求めることができる. ただし, m^α は原子 α の質量, t は時間である. 実際に計算機で解くときは, 式(2-6)を離散化された形で近似して解く. 運動方程式の数値積分手法には様々なものがあるが, 本研究では精度が比較的高く計算負荷が低いことから, 速度 Verlet 法を用いる.

4. 種々の物性値を算出する

得られた原子の座標, 速度を元に種々の物性値を算出する. 以下に温度と圧力の算出方法について記す..

温度

温度 T はマクロな統計物理量であり, MD で温度を算出するには十分な系のサイズと十分な時間平均をとる必要がある. ここでは, 十分な時間平均をとった物理量という意味で $\langle \dots \rangle$ という記号を用いる. 等分配の法則により, 平衡状態では系の各自由度に $\frac{1}{2} k_B \langle T \rangle$ ずつエネルギーが分配される. 系の運動エネルギー K と温度については以下の式が成り立つ.

$$\frac{3}{2} N k_B \langle T \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m^\alpha (\mathbf{v}^\alpha)^2 \right\rangle = K \quad (2-7)$$

応力および圧力

温度と同様に応力も原子間距離に比べて十分大きな領域をとれば, 算出することが可能である. マクロに見た応力は系の全エネルギーを Green-Lagrange ひずみで微分した量であり, 分子動力学では式(2-8)で計算される. ただし, ε_{ij} はひずみの ij 成分であり, $f^{\alpha\beta}$ は原子 α, β 間の相互作用で原子 α 生じる原子間力である.

このように定義される応力をビリアル応力といい, 本研究では引張を正として計算する.

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(K + \Phi)}{\partial \varepsilon_{ij}} = -\frac{1}{V} \left(\sum_{\alpha=1}^N m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\beta} + \sum_{\alpha, \beta > \alpha} (r_i^{\alpha} - r_i^{\beta}) f_j^{\alpha\beta} \right) \quad (2-8)$$

一方で、式(2-8)からも分かるとおり、応力テンソルは二体かそれ以上の原子が関わって定まる量であるため、原子間距離に近い微視的な応力テンソルを定める際には注意が必要である。原子一つが持つ原子応力 σ_{ij}^{α} は、原子 α の占める体積 V^{α} および配位数 N^{α} を用いて、式(2-9)で定義することができる。

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = -\frac{1}{V^{\alpha}} \left(m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{N^{\alpha}} (r_i^{\alpha} f_j^{\alpha\beta} + r_i^{\beta} f_j^{\beta\alpha}) \right) \quad (2-9)$$

ある微視的な領域の応力は、領域内にある原子の原子応力の和をとればよい。しかし、実際には原子の占める体積を正確に定義することは難しい。そこで本研究では、微視的な領域の応力を算出するため、まずボロノイ分割によって得たボロノイ多面体の体積 $\bar{V}^{\alpha}$ を原子一つあたりの仮の体積とし、 $\sigma_{ij}^{\alpha} \bar{V}^{\alpha}$ を求める。さらに領域内の各原子について $\sigma_{ij}^{\alpha} \bar{V}^{\alpha}$ を足し合わせたのち、領域のマクロな体積で割ることで微視的な応力を算出する。

また、圧力 P を算出する方程式としては、ビリアル方程式が知られている

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \mathbf{r}^{\alpha\beta} \mathbf{f}^{\alpha\beta} \right\rangle \quad (2-10)$$

この式の第1項は運動エネルギー由来の項、第2項はポテンシャルエネルギー由来の項である。

凝集エネルギー

凝集エネルギーとは、固体のような凝集状態にある原子を互いに引き離してばらばらにするのに必要なエネルギーのことである。分子動力学では一般に孤立状態にある原子のポテンシャルエネルギーは0であるため、0Kにおける凝集状態のポテンシャルエネルギーがそのまま凝集エネルギーとなる。平衡状態を探す手法はいくつかあるが、本研究では凝集エネルギーを算出するため共役勾配法(CG法)を用いた。なお、結晶構造であれば平衡状態を探すことで凝集エネルギーと同時に格子定数を得ることが出来る。

弾性定数

弾性定数は解析的にポテンシャルをひずみテンソル成分で二階微分することで求められるが、ポテンシャル関数形が複雑な場合、実用的ではない。系を変形させて応力ひずみ関係から求める手法もあり、こちらが一般的な手法である。本研究では、まず系の無ひずみの平衡状態を求め、ひずみを与えたあとについてはセル形状マトリクス一定の条件下での応力値を算出することで弾性定数を求めた。

3次元における一般化されたフック則は

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (2-11)$$

であるが，立方晶系単結晶であれば対象性から，

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (2-12)$$

となり，独立な成分は C_{11}, C_{12}, C_{44} の3つのみになる．また，体積弾性率については，セルを等方的に変形させることで得られる．

5. 温度や圧力の制御など，必要に応じて系の制御を行う

特別な制御をせずに運動方程式の時間発展を解いた場合は，粒子数 N ，エネルギー E ，体積 V が保存されるミクロカノニカルアンサンブル（NVE）となる．MDでは周期境界条件などの現実の系とは異なる境界条件を持ち，孤立した系になっている．そのため，そのまま運動方程式を解くだけでは，現実の系にある外部との熱や圧力のやり取りを扱うことができない．また，MDを行う上では温度や圧力の制御など必要になるが多く，こうしたやり取りを仮想的に行うため，様々な手法が開発されている．温度を制御する場合には，体積 V ，温度 T を一定に制御するNVTアンサンブルを用いる．圧力 P ，温度 T を一定に制御するNPTアンサンブルなどもよく用いられる．本研究では温度制御の方法としてNose-Hoover法 [22] [23]，圧力制御の方法としてParrinello-Rahman [24] [25]法を用いる．

2.2.2 原子間ポテンシャル

MDにおいて原子にはたらく力を求める際に必要になるのが原子間ポテンシャルである．原子の運動は質量と力から決定されるため，原子の運動，および計算の結果はこの原子間ポテンシャルに大きく依存する．

本来の原子に働く力は波動関数で記述される電子状態に依存しているが，古典MDではそれを原子の位置の関数として古典力学によって表現される．そのため，原子間ポテンシャルは様々な関数形が提案されているものの，全ての現象をカバーできる万能なポテンシャルは提案されていない．

様々なポテンシャル関数形があるが，ここでは，Lennard-Jonesポテンシャル，EAMポテンシャルについて記す．また，本研究で用いるポテンシャル関数形であるTersoffポテンシ

ヤルについては、第 4 章で説明する。

Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャル [26]は、2 体間の距離のみに依存する関数であり、ファンデルワールス力を模擬したポテンシャルである。基本的には閉殻な電子構造をもつ希ガスに適しているが、単純な形であるため様々な元素で用いられている。関数の形は、 α, β 原子間の距離を $r^{\alpha\beta}$ として、

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \varphi(r^{\alpha\beta}) \quad (2-13)$$

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2-14)$$

と表される。ここで、 ϵ , σ はそれぞれ材料によって異なるポテンシャルパラメータである。2 原子間の距離が近いときには斥力、遠いときは引力となり、十分離れているときは力を及ぼさなくなる。

Lennard-Jones ポテンシャルのような、2 原子間の距離のみに依存するポテンシャルを総称して 2 体ポテンシャルと呼ぶ。2 体ポテンシャルは、関数の形状による拘束から弾性定数の表現が貧弱になる。また、欠陥や表面エネルギーも正しく表現できないが、これは 2 体ポテンシャルに配位数などの多体効果が含まれていないために起こる問題である。

Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル

Embedded Atom Method (EAM, 埋め込み原子法) ポテンシャル [27]は、金属結合においてよく用いられる多体ポテンシャルの 1 つである。

EAM ポテンシャルでは、2 原子間距離に依存する項に加えて、背景電子密度による金属結合を表現する項がある。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta (\neq \alpha)} V(r^{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha} F(\rho^{\alpha}) \quad (2-15)$$

$$\rho^{\alpha} = \sum_{\beta, \beta \neq \alpha} f(r^{\alpha\beta}) \quad (2-16)$$

ρ^{α} は背景電子密度とよばれ、周囲に存在する原子それぞれの距離から決定される部分電子密度 $f(r^{\alpha\beta})$ の和となる。この項が配位数によるエネルギーの変化などをもたらしている。

EAM ポテンシャルでは V , F , f の 3 種類の関数を定義する必要がある。これらの関数の形状によって、例えば Finnis Sinclair ポテンシャル (FS ポテンシャル) [28] や MEAM ポテンシャル [29] などの様々な EAM 系ポテンシャルが存在する。

3 第一原理計算による安定構造の探索

3.1 緒言

現在，タングステン中のフッ素不純物がどのように含まれているかは明らかにされていない．本章では，第一原理計算を用いてフッ素不純物を含むタングステン結晶の凝集エネルギーと体積を算出し，実験結果と比較することでフッ素不純物の安定位置について検討する．なお，本研究では第一原理計算ソフトウェアとして PHASE/0 [30]を用いた．

3.2 タングステンの結晶構造と取り得る不純物位置

タングステンの安定な結晶構造は体心立方構造(BCC)であり、 α -W と呼ばれる。また、 β -W と呼ばれる A15 型の結晶構造が、600~700°C に加熱した場合や低温で成膜した CVD-W 内に含まれることが知られており、準安定構造とされる。A15 型の結晶構造について Fig. 3-1 に示す。面心立方構造(FCC)も観測されており、スパッタ膜の初期膜にアモルファス構造とともに含まれることが知られているが不安定な構造である [31]。

CVD-W 膜は BCC 構造を主とした多結晶構造であるため、フッ素不純物の位置として、以下の格子欠陥が考えられる。

- A) 点欠陥: 進入型不純物原子(格子間不純物原子), 置換型不純物原子
- B) 線欠陥: 転位
- C) 面欠陥: 表面, 結晶粒界

現在、タングステン中のフッ素不純物の位置についての研究は少なく、どの欠陥位置に多くフッ素が含まれているかは明らかにされていない。そこで、本研究ではまず純粋な BCC 結晶中に含まれるフッ素不純物について不純物位置の検討を行う。つまり、点欠陥についてのみ考える。

点欠陥のうち、進入型フッ素不純物については、第一原理計算による安定位置の検討が行われている。Sluiter はタングステンの BCC 構造 (ユニットセル 2 原子, $3 \times 3 \times 3$ セル, 合計 54 原子) について、進入型の不純物 F 原子を含む系の凝集エネルギーを第一原理計算によって計算している [32]。BCC 結晶の進入型不純物位置は tetrahedral-site と octahedral-site の二通り考えられる。Sluiter の計算によると tetrahedral-site の方が octahedral-site に比べ、系全体で 0.614 eV 程度安定となった。この二つの不純物位置のエネルギー差は小さく BCC 中の進入型不純物 F は自由に移動していると考えられる。Sluiter はこのほかに A15 型結晶の不純物位置についても計算しているが、置換型不純物については検討していない。

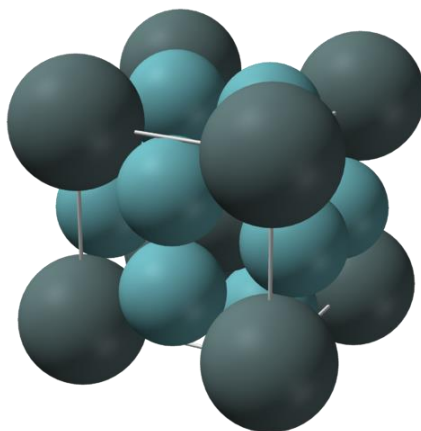


Fig. 3-1 Unit cell of the A15 phases of Nb₃Sn

3.3 第一原理計算による不純物位置の検討

Sluiter の行った第一原理計算による不純物位置の検討を参考に、フッ素不純物による点欠陥のエネルギー的安定性を考える。ここでは、基準となるタングステン結晶および様々な欠陥を含む系について、(i)タングステン結晶のセルサイズにセルサイズを固定した計算と(ii)セルサイズの変更を含む構造安定化の 2 つの計算を行う。(i)セルサイズを固定した計算では凝集エネルギーを算出し、構造間のエネルギー差を用いることで、より安定なフッ素不純物位置を検討する。ここで、セルサイズを固定する理由は、フッ素不純物の濃度は最大でも 1 at%程度であり、フッ素による格子欠陥の近傍以外は不純物を含まないタングステン結晶で拘束されていると考えられるためである。また、(ii)セルサイズの変更を含む構造安定化計算を行うことで、各系の安定構造について計算セルの体積が得られる。計算によって得られた体積と、格子定数と F 濃度の実験結果とを比較することで不純物位置の検討を行う。

3.3.1 計算条件

第一原理計算によって、凝集エネルギーおよび体積を計算する系として、BCC のユニットセル $3 \times 3 \times 3$ の合計 54 原子の系、完全結晶 W54 を用意する。加えて、W54 を基準にタングステン 1 原子を取り除いて空孔を作った W53、タングステン 1 原子を F に置換した W53F、格子間に F 原子を配置した W54F、および W53 の空孔に F を 2 原子配置した W53F2 の 4 構造を用意した。Fig. 3-2 は各構造を模式的に表したものである。これらの系に対して、(i)セルサイズをタングステン完全結晶のサイズに固定した構造安定化計算と(ii)セルサイズの変更を許す構造安定化計算を行った。

第一原理計算による構造安定化の計算条件は以下のとおりである。交換相関関数は GGAPBE、擬ポテンシャルには PHASE/0 に実装されたウルトラソフト擬ポテンシャルを使用し、k 点は $2 \times 2 \times 2$ 、カットオフエネルギーは 25.0 Hartree (約 680 eV)とした。

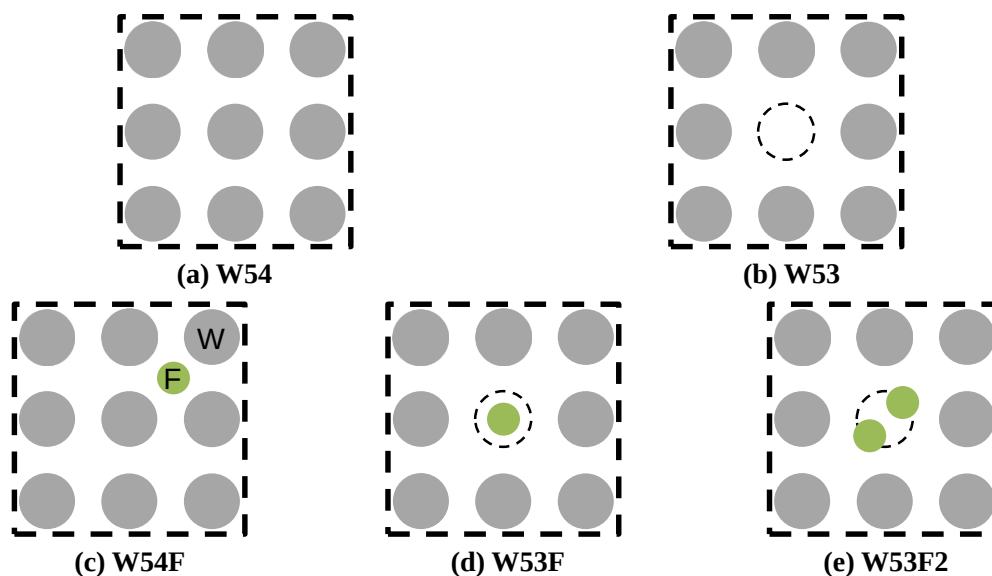


Fig. 3-2 Illustrations of BCC W systems which have lattice defects

3.3.2 計算結果

第一原理計算によって得られた系の凝集エネルギー、系の体積および体積から換算した格子定数を Table 3-1 に示す。なお、第一原理計算ではエネルギーの基準点が系に含まれる全原子を引き離し、さらに各原子から全電子を引き離した状態になっている。そのため、第一原理計算で得られた全エネルギーから凝集エネルギーを求めるためには、W と F の孤立原子の全エネルギーが必要となる。今回の計算条件では、孤立原子の全エネルギーは W が -1259.8401 eV, F が -659.2333 eV となった。

 Table 3-1 Cohesive energies and lattice constants of BCC W system which have a lattice defect calculated by *ab initio*

	W54	W53	W54F	W53F	W53F2
凝集エネルギー[eV]	-456.172	-443.901	-454.297	-446.009	-446.896
体積[Å ³]	865.402	861.720	876.304	863.818	868.438
格子定数[Å]	3.1765	3.1720	3.1898	3.1745	3.1802
W54 との差		-0.0045	+0.0133	-0.0020	+0.0037

3.3.3 考察

第一原理計算によって得られた 5 つの構造の凝集エネルギーと体積から、フッ素不純物の安定位置について考察する。

計算した 5 つの構造は原子の数や種類が異なるため、単純に系の凝集エネルギーを比較することや、原子 1 個あたりの凝集エネルギーを比較することは適当ではない。そのため、構造の比較には、空孔生成エネルギーのような W のみで構成されている系同士の比較や系の原子数を揃えた比較をする必要がある。

空孔生成エネルギー E_V は、完全な結晶構造から原子を一つ取り除き空孔を作るために必要なエネルギーであり、BCC 構造のタングステンの場合、実験によって得られた値は 3.7 ± 0.2 eV である [33]。計算では、原子 N 個で構成される完全結晶のエネルギーを E^N 、空孔を含む系のエネルギーを E_{defect}^{N-1} とすると、式(3-1)で表される。

$$E_V = E_{\text{defect}}^{N-1} - \frac{N-1}{N} E^N \quad (3-1)$$

W54 と W53 の凝集エネルギーから、空孔生成エネルギーは 3.810 eV となり、実験とよい一致がみられた。

また、W53F と W54F は W53 と W54 に孤立原子 F を加えた系と比較することが出来る。比較の模式図を Fig. 3-3 にしめす。孤立原子 F の凝集エネルギーは 0 であるから、W53F を W53 と孤立原子 F と比較する場合、単に W53F と W53 の凝集エネルギーを比較すればよく W53F が 2.108 eV 安定になった。この結果は F が空孔に入ることによって空孔を持つ構造がよりエネルギー的に安定になることを意味する。同様に W54F と W54 を比較するとこちらは F を含まない W54 が 1.875 eV 安定となった。つまり、F が進入型の不純物として存在するのはエネルギー的に損をすることになる。以上から、フッ素の不純物位置としては置換型が安定であることが推測される。ただし、実際には F 原子は孤立した状態で存在することではなく、周囲の原子と結合することで孤立状態に比べエネルギー的に安定した状態にあるのが自然である。たとえば、F 原子がなんらかの結合によって、2.108 eV 以上安定な状態にあれば、W 内で置換構造を取るよりもその結合の方が安定であることに注意する必要がある。本考察は、あくまで空孔を持つタングステンについて、F 原子の進入型と置換型の不純物位置を比べた場合、置換型の方が安定であるという結論である。

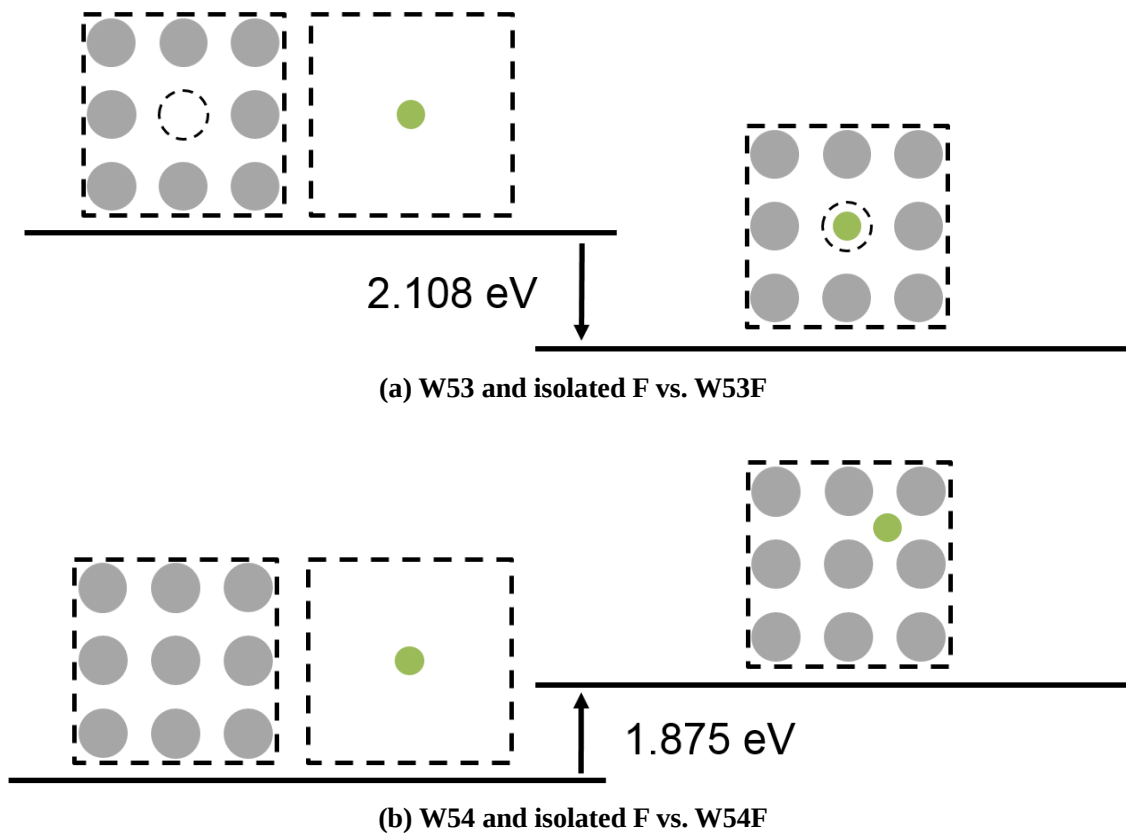


Fig. 3-3 Comparison of cohesive energy of systems which have F impurity

空孔がある場合、F が置換型不純物として存在する可能性が高いことが分かったが、完全な結晶に対して空孔を含む系は 3.81 eV も不安定であり、そもそも空孔自体が生じにくいと考えられる。そこで、Fig. 3-4 のような手順で F を含む系において空孔生成前と後のエネルギー差を考える。空孔生成前の系は W54F と W54 の組み合わせと空孔生成後の最も安定な構造である W54 と W53F の組み合わせについてエネルギー的安定性を比較すればよい。しかし、これらの系は W の数が合わず単純に比較することが出来ない。比較を可能にするための中間構造として、F を含まない系で空孔が生成した W54F と W53 の組み合わせを考える。このような手順で F を含む場合の空孔生成前後のエネルギー差を計算すると空孔生成後の方が 0.171 eV ほど安定となることが分かった。エネルギー的には進入型のフッ素不純物は、空孔を生成してでも空孔に入った方が安定だということになる。つまり、フッ素不純物はタングステンに空孔を作り置換型の安定構造を取ることを好むと考えられる。

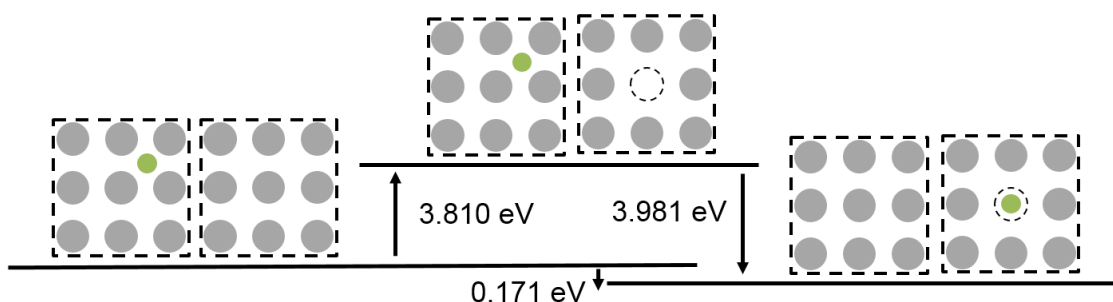
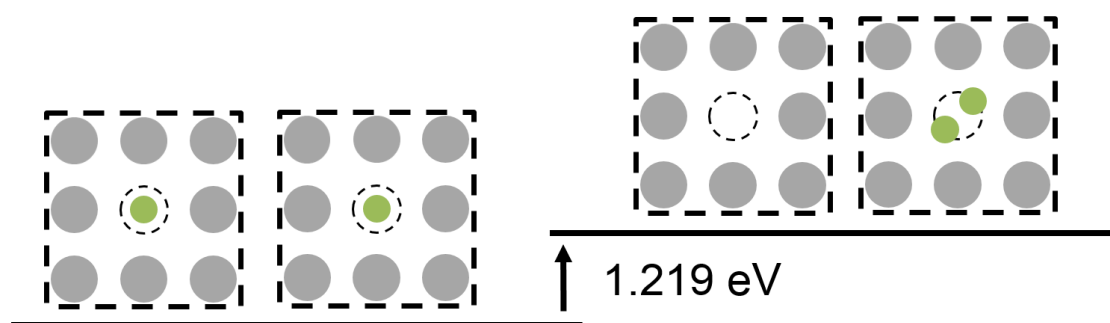


Fig. 3-4 Defect formation in W crystal containing F impurity

次に空孔に複数の F 原子が入る可能性を考える．原子を剛体球だと考えた場合の半径である原子半径は様々な定義があるが，W と F の比はおおよそ 3:1 から 4:1 であり，F の体積は W に対して数十分の一程度である．体積だけを考えれば複数の F が空孔に入ることは十分に考えられる．

Fig. 3-5 のように置換型の不純物 F を含む W53F と孤立原子 F からなる系と空孔に二つの F 原子を含む W53F2 について凝集エネルギーを比べると，空孔に二つの原子が入ったほうが 0.887 eV 安定となる．ただし，先ほどと同様に実際には F 原子は孤立状態以外の安定構造にあると考えられ，たとえば 0.887 eV 以上安定な別の構造を取っていれば空孔に 2 個原子が入る構造よりも安定となる．従って，この結果が直ちに F 原子が空孔に 2 個入っていることを示すわけではないことには注意が必要である．

W53F の置換型 F 原子二つが W53F2 のように一つの空孔に集まる場合については，Fig. 3-6



に示すとおり置換型二つの方が 1.219 eV 安定となる．このことから置換型の F が一つの空孔に集まるようなことはないと考えられる．

以上の結果から、空孔に二つの F 原子が入った構造は安定ではあるが、ほかの安定構造に比べて特に安定であるとは言えず、空孔には F 原子が置換型として 1 または 2 個入った状態が共存しているのではないかと推測できる。

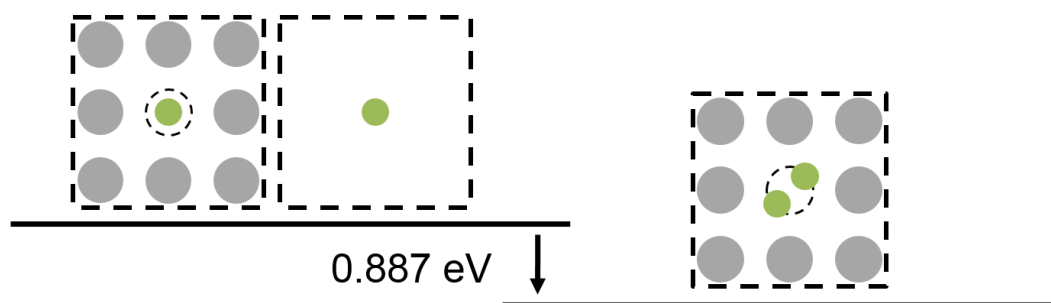


Fig. 3-5 Comparison of cohesive energy. W53F and isolated F vs. W53F2

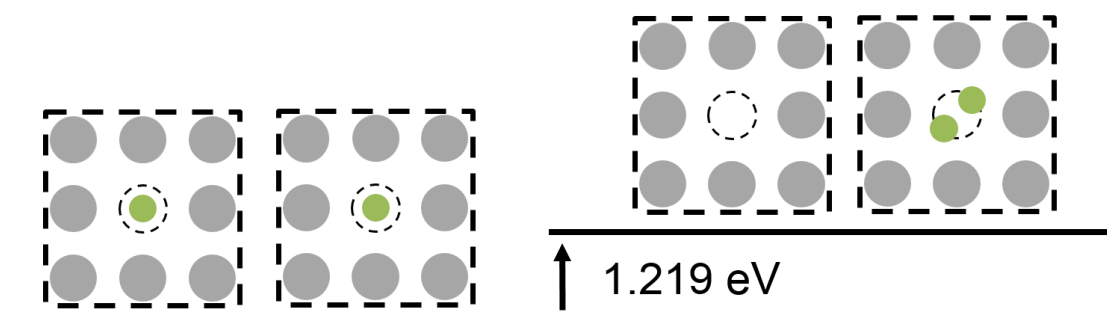


Fig. 3-6 Comparison of cohesive energy. Two W53F vs. W53 and W53F2

最後に、フッ素不純物の濃度と格子定数に関する実験結果から考察を行う。共同研究先によるデータ(Fig. 1-5)では、不純物 F が増えるにも関わらず格子定数が小さくなるという結果が得られている。Table 3-1 の格子定数について着目すると、実験結果に沿うのは W が F に置換される W54 から W53F への変化のみである。このこともフッ素不純物が置換型の不純物として W 結晶中に含まれている推測を支持する考えられる。一方で、実験による格子定数は、フッ素濃度約 0.3 at%で 0.003 Å 縮小しているのに対し、第一原理計算による検討ではフッ素濃度 2 at%程度であるにも関わらず、0.002 Å の縮小に留まっている。そのため、不純物フッ素増加による格子定数の減少はタングステンの置換だけでは説明が難しいと考えられる。

3.4 本章の結論

本章では、第一原理計算を用いてフッ素不純物を含むタングステン結晶の凝集エネルギーと体積を算出し、実験結果と比較することでフッ素不純物の安定位置について検討した。F 原子が点欠陥として存在すると仮定した場合、孤立状態と比較して、進入型の不純物位置はエネルギー的に不安定であるが、置換型では安定であることを明らかにした。また、F が置換型で存在すると考えると、構造安定化後の体積から、F 濃度の増加に伴い格子定数が減少する実験結果を説明することができ、F は置換型不純物として W 内に含まれる可能性が高いことを示した。また、W を F に置換したサイトにはさらに F が入り、空孔に 2 個 F 原子が含まれる可能性があることを示した。

4 W-F 系ポテンシャルの開発

4.1 緒言

古典 MD 計算をするためには対象とする原子の原子間ポテンシャルが必要である。本研究では F を不純物として含む W を対象とするため、W-F 系の原子間ポテンシャルが必要となるが、現在 W-F 系の公開されたポテンシャルは存在しない。そこで本章では、W-F 系の原子間ポテンシャルを作成する。まず、既存の W 単元系ポテンシャルを参考に、新たな W 単元系のポテンシャルを作成する。続いて、W の BCC 構造中の F のふるまいを再現する W-F 系のポテンシャル作成を行う。ポテンシャルの作成には、ある構造について第一原理計算を行い、その結果を再現するようなポテンシャルパラメータを探す手法を用いた。なお、古典 MD 計算には LAMMPS [34]を用いた。

4.2 W ポテンシャルに関する先行研究

タングステンは金属のうち最も融点が高く、耐磨耗性に優れ水素溶解度が低いことから、核融合炉内でのプラズマ対向材料として注目されており、核融合分野での研究が盛んである。同様の目的でタングステンカーバイド (WC) に関する研究も盛んに行われている。そのためタングステンの MD ポテンシャルの開発は、BCC 結晶や WC の格子欠陥、また結晶内の水素およびヘリウムの拡散についての計算を目的にしたもの中心である。現在、いくつかの W 単元系ポテンシャルと W-C-H, W-H, W-He 系のポテンシャルが公開されている [28] [35] [36] [37] [38].

その中で特に様々な構造の凝集エネルギーと各種弾性率を再現する Juslin のポテンシャル [38]について紹介する。Juslin の W 単元系ポテンシャルは Tersoff によって提案されたボンドオーダー型の関数形 [39] [40] [41] [42]を採用している。Tersoff によるボンドオーダー型ポテンシャルは角度依存性を持つ多体ポテンシャルで、FCC のような細密充填構造からダイヤモンド構造のようなより疎な構造といった配位数の異なる構造間のエネルギーが表現可能となっている。Tersoff 型の関数形にはいくつかの派生があるが、以下に Juslin の用いた関数形を示す (注: Juslin の論文に記述された関数と異なる文字の使用や等価な式変形を施している)。

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} f_c(r_{ij}) \{f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\} \\
 f_R(r_{ij}) &= A_{ij} \exp(-\lambda_1 r_{ij}) \\
 f_A(r_{ij}) &= -B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \\
 b_{ij} &= (1 + \zeta_{ij})^{-\frac{1}{2}} \\
 \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g_{ijk}(\theta_{ijk}) \exp\{p(r_{ij} - r_{ik})\} \\
 g_{ijk}(\theta_{ijk}) &= \beta \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \right\} \\
 f_c(r_{ij}) &= \begin{cases} 1 & (r_{ij} \leq R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left\{ \frac{\pi(r_{ij} - R)}{2D} \right\} & (R - D < r_{ij} < R + D) \\ 0 & (R + D \leq r_{ij}) \end{cases}
 \end{aligned} \tag{4-1}$$

全エネルギー E は、カットオフ関数 $f_c(r_{ij})$ 、斥力項 $f_R(r_{ij})$ 、引力項 $f_A(r_{ij})$ からなり、引力項にはボンドオーダー b_{ij} がかけられている。2 体ポテンシャルではボンドごとのエネルギー

4 W-F 系ポテンシャルの開発
4.2 W ポテンシャルに関する先行研究

が一定になるため、配位数の多い構造が安定構造となる。ボンドオーダーは配位数の増加に応じてボンド一つあたりのエネルギーを低下させる働きをする。 $g_{ijk}(\theta_{ijk})$ は角度依存項であり、原子 i,j,k のなす角 θ_{ijk} の効果はここに現れる。

Juslin の W 単元系ポテンシャルのパラメータを

Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Parameter sets for W system by Juslin [38].

A	3401.474424
B	306.4996797
λ_1	2.719583728
λ_2	1.411245889
p	0.45876
β	0.0018827
c	2.14969
d	0.17126
h	-0.2778
R	3.5
D	0.15

Juslin のパラメータを用いて、各種結晶構造について再現解析を行った結果が Table 4-2 である。 ΔE は安定状態(BCC)の凝集エネルギーとの差分を示している。BCC, FCC, 単純立方格子(SC)については、凝集エネルギーおよび格子定数を再現し、安定構造の BCC については各種弾性率についても結果の再現を確認した。一方、Diamond 構造については、凝集エネルギー、格子定数ともに論文の値と大きく異なる値となった。特に、凝集エネルギーは BCC 構造に対して、0.99 eV 安定となり、Diamond 構造が再安定となるポテンシャルになってしまった。また、Juslin の論文では確認されていないが、A15(β -W)の構造についても計算を行ったところ、こちらも BCC 構造より安定となった。

再現できなかった原因は不明だが、BCC 構造についてうまく実験値や第一原理計算の結果を再現しており、ボンドオーダーを取り入れる Tersoff の関数形を利用していることから、様々な構造の表現力に長けていると考え、本研究のポテンシャル作成における初期ポテンシャルとして採用した。

4 W-F 系ポテンシャルの開発
4.2 W ポテンシャルに関する先行研究

Table 4-2 Comparison between Juslin's thesis results and our reproduction

物性値	実験値	第一原理	Juslin 論文 [38]	Juslin 再現
BCC(α-W)				
凝集エネルギー				
E_c [eV/atom]	-8.9 [31]	-8.47	-8.89	-8.91
格子定数 a [Å]	3.165 [31]	3.175	3.165	3.164
体積弾性率 B [GPa]	308-314 [43]	320 [44]	308	309
弾性定数 c_{11} [GPa]	501-521 [43]	552 [44]	542	544
c_{12}	199-207 [43]	204 [44]	191	191
c_{44}	151-160 [43]	149 [44]	162	162
A15(β-W)				
ΔE		0.122		-0.294
a	5.05 [31]	5.07		5.01
FCC(γ-W)				
ΔE		0.49	0.346	0.346
a	4.13 [35]	4.03	4.01	4.01
Simple Cubic				
ΔE		1.42	1.61	1.61
a		2.63	2.67	2.67
Diamond				
ΔE		2.71	3.11	-0.99
a		5.81	5.94	5.48

4.3 ポテンシャルフィッティング手法

原子間ポテンシャルは、関数形とその関数のパラメータを決定することで得られる。ポテンシャルパラメータは、通常バルク物性を再現するように決定することが多い。しかし、F のバルク物性や W と F の化合物についての物性は必ずしも豊富とは言えない。本研究では、W 内や表面の F 原子の振る舞いなどを見る必要があることから、様々な構造においてエネルギーを再現できるロバストなポテンシャルの開発が必要となる。

ポテンシャルパラメータの決定には、高本らの手法 [45]を用いた。このパラメータフィッティングの基本は、考えられる様々な構造に対して、第一原理計算を行い、その凝集エネルギーや力などを教師データにし、教師データとのずれを最小化することである。この手法の特徴は、フィッティングに用いる多様な教師データを用意するために、仮のポテンシャルによる古典 MD を用いて多くの構造を作る点にある。以下にパラメータ決定の具体的な手順を記す。

1. 初期ポテンシャルを作成する。
2. 作成したポテンシャルをもとに MD 計算し、様々な構造を用意する。
3. 用意した構造について第一原理計算を行い、凝集エネルギーや力などの教師データとなる物性値を得る。
4. パラメータを変更しながら、全ての構造について教師データとのずれを計算し、ずれを最小化するパラメータを決定する。
5. 決定したパラメータを用いて再び 2.に戻り、十分な結果が得られるまで繰り返す。

教師データとなる物性値のほとんどは、各構造の凝集エネルギーや原子に働く力だが、結晶構造の格子定数や BCC 構造の各種弾性率などもフィッティングに用いた。

なお、各構造の第一原理計算は、第 3 章と同じ解析条件で行った。

4.4 ポテンシャル関数形

ポテンシャルの関数形には Tersoff の関数形の派生である熊谷らのポテンシャル形 [46] を用いた. ボンドオーダーの項 b_{ij} の形が Juslin の用いた関数形と異なる. 新たなパラメータとして, δ_{ij}, R_e が導入されている. また, カットオフ関数については 2 階微分が連続となるように Murty によって提案された形 [47] に変形が施されている. また, フィットティングの際には, $g_{ijk}(\theta_{ijk})$ を $c_1 = \beta, c_2 = \beta c^2/d^2, d_2 = d^2$ とし, 式(4-3)のように変形した. これは c^2/d^2 のような非線形な応答をする式で, パラメータフィットティングすることを極力避けるためである.

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} f_c(r_{ij}) \{f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\} \\
 f_R(r_{ij}) &= A_{ij} \exp(-\lambda_1 r_{ij}) \\
 f_A(r_{ij}) &= -B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \\
 b_{ij} &= (1 + \zeta_{ij}^{\eta_{ij}})^{-\delta_{ij}} \\
 \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g_{ijk}(\theta_{ijk}) \exp \left[p \left\{ (r_{ij} - R_{eij}) - (r_{ik} - R_{eik}) \right\} \right] \\
 g_{ijk}(\theta_{ijk}) &= \beta \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \right\} \\
 f_c(r_{ij}) &= \begin{cases} 1 & (r_{ij} \leq R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin \left\{ \frac{\pi(r_{ij} - R)}{2D} \right\} - \frac{1}{16} \sin \left\{ \frac{3\pi(r_{ij} - R)}{2D} \right\} & (R - D < r_{ij} < R + D) \\ 0 & (R + D \leq r_{ij}) \end{cases}
 \end{aligned} \tag{4-2}$$

$$g_{ijk}(\theta_{ijk}) = c_1 + \frac{c_2}{d_2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \tag{4-3}$$

4.5 W 単元系ポテンシャル

タングステン単体の様々な構造を再現するポテンシャルを作成する。初期ポテンシャルは Juslin による W 単元系ポテンシャルである。なお、フィッティングに用いた SC や Diamond 構造は、実際には不安定な構造であり、その他のフィッティング用の構造も現実の物理現象に即したものではない。また、第一原理計算で得られる BCC 最安定構造の凝集エネルギーは 8.47 eV と実験値と 0.43 eV 程度の違いが見られたため、W の孤立状態のエネルギーを 0.43 eV 分安定側にシフトさせた。これは、第一原理計算において、必ずしも凝集エネルギーの値に絶対的な定量性があるわけではないためである。たとえば、第一原理計算による様々な固体や金属の凝集エネルギーについて、Philipsen らは平均 0.35 eV [48], Korhonen らは 0.30 eV [49]の誤差があると報告している。本研究では、凝集エネルギーの差分が各構造の安定性を表現する教師データとして重要だと考えエネルギーシフトを行った。

4.5.1 フィッティングに用いた構造

最終的なフィッティングに用いた構造を列挙する。BCC 構造以外については、NVT アンサンブルで熱振動した系のみ用意した。

- ・ BCC 結晶系(Fig. 4-1(a), ユニットセル 2 原子, $2 \times 2 \times 2$ 格子, 合計 16 原子が基本)
 - 完全結晶の格子サイズを等方的に膨張, 圧縮した系
 - NVT アンサンブルのもと, 温度 200~5000 K で熱振動した系
 - 空孔を含む同様の条件で熱振動した系(14 および 15 原子)
 - 自己格子間原子を含む同様の条件で熱振動した系(17 および 18 原子)
 - 等方的な格子の変形のみを許し, NPT アンサンブルのもと熱振動した系
 - 非等方的な格子の変形を許し, NPT アンサンブルのもと熱振動した系
 - (110)面を表面にもつ系(Fig. 4-1(b), 32 原子)
- ・ Diamond 結晶(ユニットセル 8 原子, 1 格子)
- ・ A15 型結晶(ユニットセル 8 原子, 1 格子)
- ・ SC 結晶(ユニットセル 1 原子, $3 \times 3 \times 3$ 格子, 合計 27 原子)
- ・ FCC 結晶(ユニットセル 4 原子, $2 \times 2 \times 2$ 格子, 合計 32 原子)

フィッティングに用いた構造は合計約 1000 個, 物性値は約 55000 個となった。

また、フィッティングの初期には BCC 結晶 16 原子のセルサイズで 8~17 原子を含む構造や極端な高温で液体にした構造(Fig. 4-1(c)), 配位数の少ない構造として Chain 構造などを用意したが、これらは非常に不安定であったため、最終的なフィッティングの教師データからは除外した。

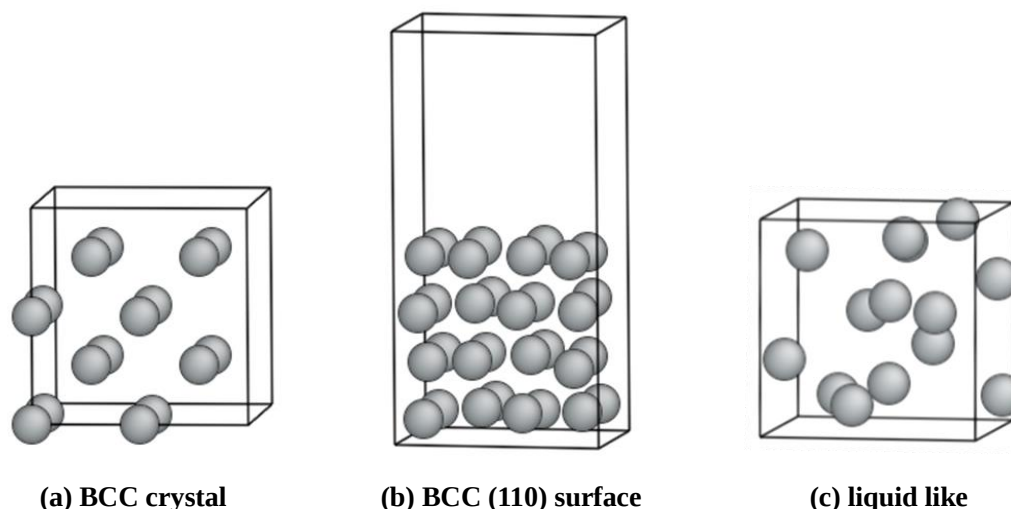


Fig. 4-1 Snapshots of the structures used for W potential fitting

4.5.2 フィッティング結果

フィッティングに用いた約 1000 個の構造について、第一原理計算と作成した W ポテンシャルのエネルギーを比較した結果を Fig. 4-2 に示す。Diamond 構造を除き、全ての構造で第一原理計算と一致する凝集エネルギーとなった。また、Juslin のポテンシャルについても同様のプロットを行い、作成したポテンシャルと比較したものが Fig. 4-3 である。Juslin のポテンシャルでは見られた BCC 構造よりも安定となってしまった構造についても、第一原理計算の結果を再現できた。また、W の各構造の凝集エネルギーや格子定数について、作成したポテンシャルと現在公開されている W ポテンシャルから得られる値を比較した結果を Table 4-3 にまとめた。

Diamond 構造をフィッティング出来なかった理由について考察する。Diamond 構造は、配位数が 4 と小さい。一方、W の安定構造である BCC では配位数 8、準安定にある A15 型では配位数 12 となっている。仮に、結合ごとのエネルギーが一定であるとする、配位数の多い構造ほど安定になってしまう。本研究で採用した Tersoff 形のポテンシャルでは、ボンドオーダー項を採用することで、配位数の多い構造に対してペナルティを与えることで、配位数の小さい構造を再現することが出来る。W では配位数 8 の BCC 構造を最安定にする必要があり、なおかつ A15 型構造とのエネルギー差は非常に小さい。従って、配位数 4 である Diamond 構造を不安定側にフィッティングしようとする、配位数 8 の BCC 構造も A15 型に対して不安定になり、安定構造が逆転してしまう。本研究で作成したポテンシャルでは、安定構造の付近のエネルギーの精度を重視し、Diamond 構造については FCC(γ -W)よりも不安定になればよいとした。

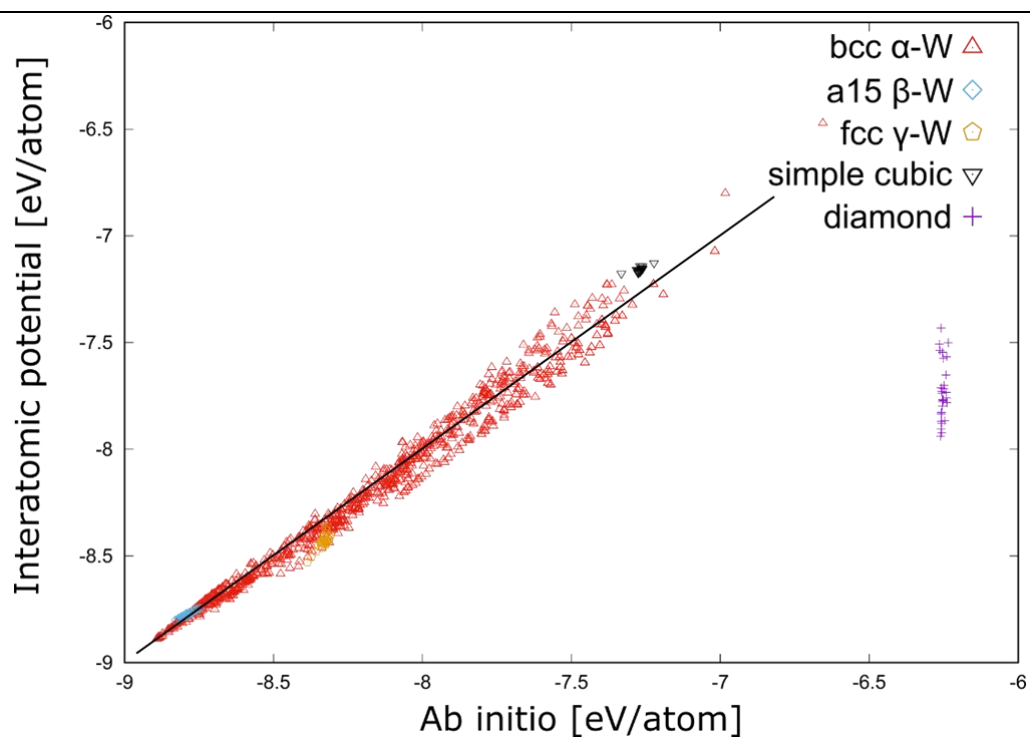


Fig. 4-2 Energy comparison between *Ab initio* calculation and interatomic potential, classified by structures

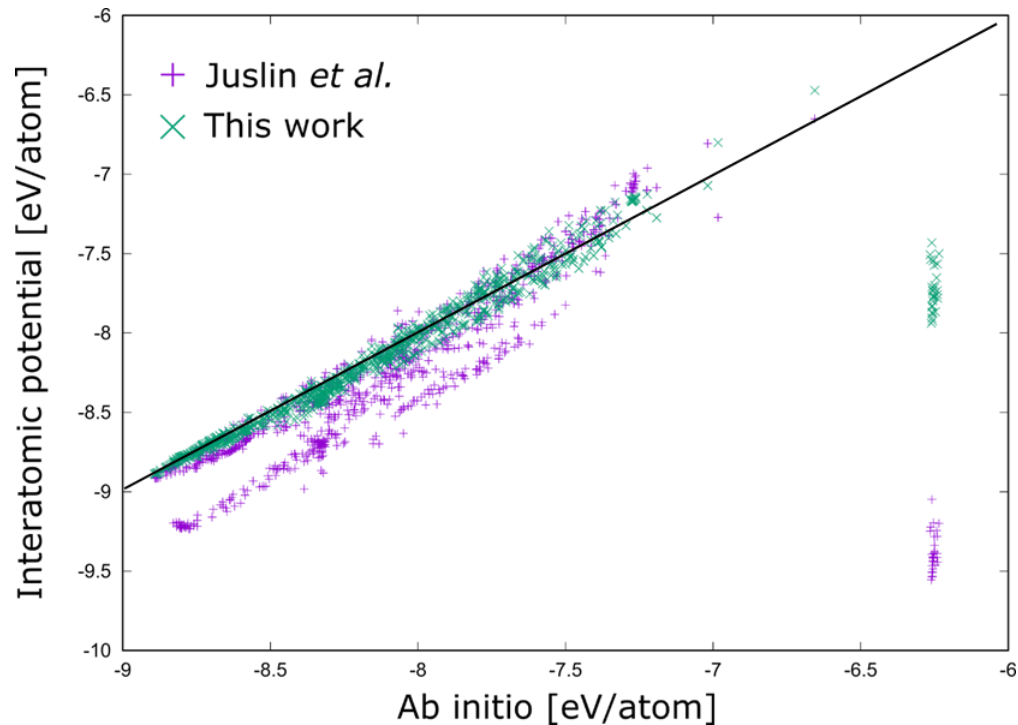


Fig. 4-3 Energy comparison between *Ab initio* calculation and interatomic potential, this work vs. Juslin's one.

Table 4-3 Comparison of properties of various structures obtained from experiment, DFT calculation, and some interatomic potentials.

物性値			Juslin						
	Exp.	DFT	MEAM		Mrovec	Ahlgren	論文	Juslin	This
			FS [28]	[29]	[36]	[37]	[38]	再現	work
BCC(α -W)									
E_c [eV/atom]	-8.9 [31]	-8.47	-8.89	-8.66	-8.99	-8.89	-8.89	-8.91	-8.89
a [Å]	3.165 [31]	3.175	3.165	3.164	3.165	3.171	3.165	3.164	3.173
B [GPa]	308-314 [43]	320 [44]	301	314		215	308	309	307
c_{11} [GPa]	501-521 [43]	552 [44]	512	533		444	542	544	545
c_{12}	199-207 [43]	204 [44]	196	205		128	191	191	188
c_{44}	151-160 [43]	149 [44]	170	163		134	162	162	173
A15(β -W)									
ΔE		0.122	0.22		0.64	0.10		-0.294	0.052
a	5.05 [31]	5.07	5.14		5.07	5.16		5.01	5.04
FCC(γ -W)									
ΔE		0.49	0.15	0.26	0.48	0.24	0.346	0.346	0.316
a	4.13 [35]	4.03	3.93	4.01	4.02	4.05	4.01	4.01	3.97
Simple Cubic									
ΔE		1.42	1.5	2.61	1.23	2.07	1.61	1.61	1.68
a		2.63	2.69	2.63	2.52	2.59	2.67	2.67	2.65
Diamond									
ΔE		2.71	3.11	3.7		4.46	3.11	-0.99	0.846
a		5.81	5.87	5.66		6.01	5.94	5.48	5.80

4.6 W-F 系ポテンシャル

現在, W-F 系の原子間ポテンシャルは公開されておらず, W 内の F の挙動を明らかにするためには, W-F 系ポテンシャルを作る必要がある. W と F の安定な化合物は WF_6 が知られている程度であり, フッ素の単体は大変不安定である. 本研究で対象とする系は, BCC 構造の W 中に多くても数 at% の F 原子が含まれるだけであることから, 対象とする系を再現するようなポテンシャルを作成する. そのため, W に対して F が多く存在する WF_6 のような構造は考慮に入れていない点に注意する必要がある.

初期ポテンシャルとして, 作成した W 単元系ポテンシャルを用いた. W のみに関するパラメータは固定し, F を含むパラメータをフィッティングした.

4.6.1 フィッティングに用いた構造

フィッティングに用いた構造の基本は, W 単元系でフィッティングした構造について, 1~3 原子を F に置換し, NPT もしくは NVT アンサンブルで熱振動させたものである. 特に断りがない場合, NPT アンサンブルとした.

- F 原子を 1 つ含む系
 - BCC 構造 16 原子のうち 1 原子を F 原子に置換し NVT および NPT で熱振動
 - 1 つまたは 2 つの空孔をもつ BCC 構造の 1 原子を置換した系
 - 1 つまたは 2 つの自己格子間原子をもつ BCC 構造の 1 原子を置換した系
 - A15 型構造の 1 原子を置換した系
 - SC 構造の 1 原子を置換した系
 - FCC 構造の 1 原子を置換した系
 - (110)面を表面にもつ BCC の内部の 1 原子を置換した系
 - (110)面を表面にもつ BCC の表面に F 原子を追加した系
- F 原子を 2 つ含む系
 - BCC 構造 16 原子のうち 2 原子を置換
 - 1 つの空孔をもつ BCC 構造の空孔に 2 つの F 原子を入れた系
 - BCC 構造の格子間不純物として F 原子を 2 つ入れた系
- F 原子を 3 つ含む系
 - となり合う 2 つの空孔をもつ BCC 構造の空孔に 3 つの F 原子を入れた系
 - 1 つの空孔をもつ BCC 構造の空孔に 3 つの F 原子を入れた系

フィッティングに用いた構造は, W 単元系と合わせて約 1800 構造, 物性値は約 100000 個となった.

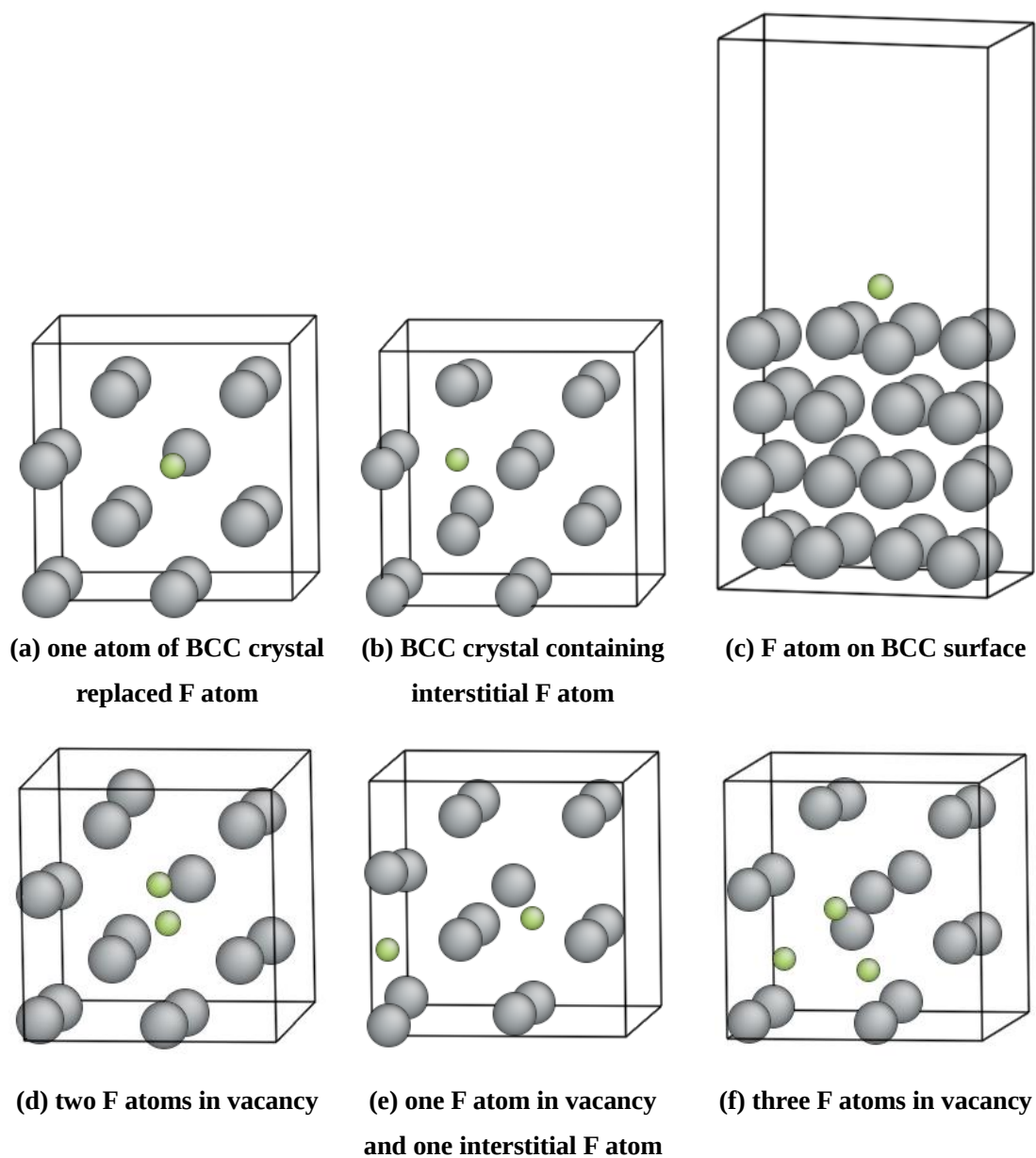


Fig. 4-4 Snapshots of the structures used for W-F potential fitting

4.6.2 得られた W-F 系ポテンシャルパラメータ

フィッティングによって得られたポテンシャル関数の各パラメータの値を Table 4-4, Table 4-5 に示す.

Table 4-4 2-body parameter sets for W-F system.

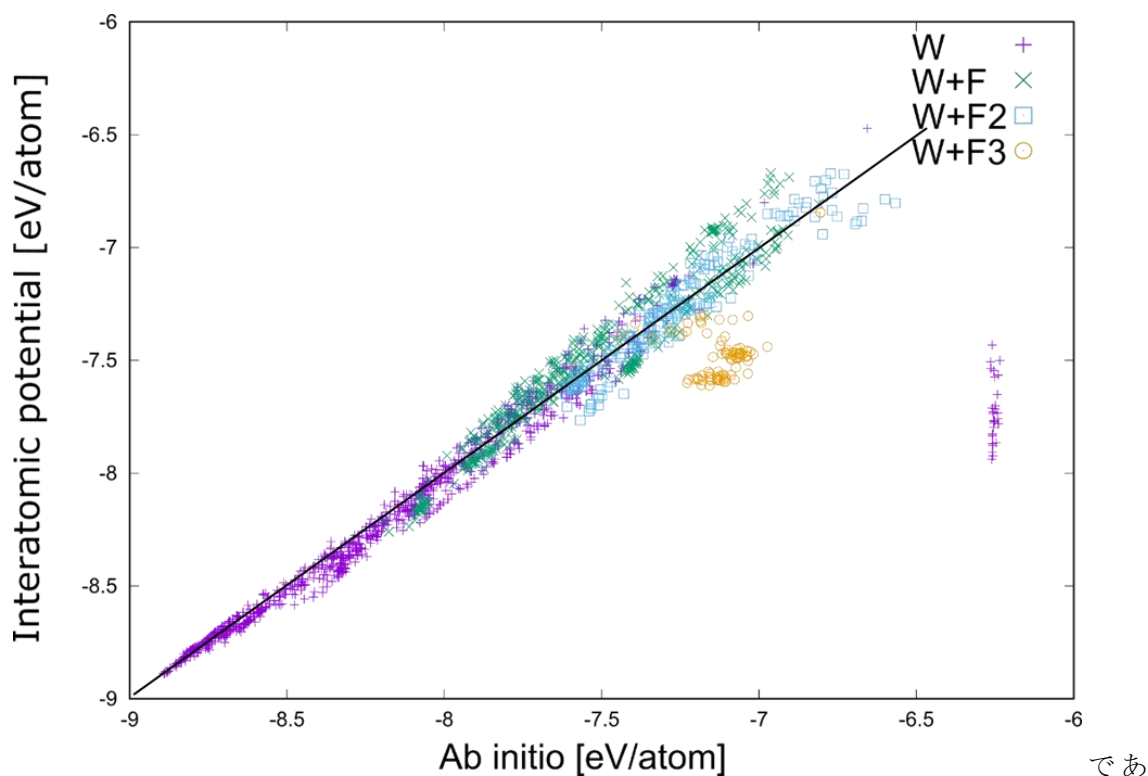
	W-W	W-F	F-W	F-F
A	2538.7976	3444.2044	3444.2044	186.98590
B	990.50161	1637.6721	1637.6721	23.193528
λ_1	2.3033334	3.1902607	3.1902607	2.9279921
λ_2	1.6613194	2.2868617	2.2868617	0.5921222
η	0.3321024	0.5034992	3.5479759	6.7370926
$\delta \times \eta$	0.5	0.5	0.5	0.5
R	4.0104720	4.0104720	4.0104720	4.0104720
D	0.2824670	0.2824670	0.2824670	0.2824670
R_e	3.0809	1.3839026	1.3839026	0.0

Table 4-5 3-body parameter sets for W-F system.

	W-W-W	W-W-F	W-F-W	W-F-F	F-W-W	F-W-F	F-F-W	F-F-F
p	1.6831165	2.4571283	0.4730297	0.3304444	1.1695755	4.0040659	3.5727460	1.7019019
β	1.7830279 $\times 10^{-4}$	3.3878206 $\times 10^{-21}$	6.2041644	5.9886317	1.4301253 $\times 10^{-2}$	4.0507390	9.9305809 $\times 10^{-3}$	2.8029046 $\times 10^{-4}$
c	0.4471866	5.1547470 $\times 10^{10}$	0.4445244	0.4019874	0.4615420	0.6591489	3.8534034	1103.0047
d	0.1974527	1.3945274	0.8053283	0.7243864	0.4395554	1.1028063	0.7952061	1.6826330
h	-0.3579249	-0.6778953	-0.4756700	-0.3094303	-0.3298272	-0.1919212	-0.1726962	-0.5938016

4.6.3 フィッティング結果

各構造について、第一原理計算と作成した W-F 系ポテンシャルのエネルギーを比較した結果が Fig. 4-5



る。F を含む構造についてもエネルギーは良好な一致が確認できた。含まれる F の数で見比べると、含まれる F 原子数が増えるにつれ、構造が安定となっている。F を 2 個や 3 個含む構造が第一原理計算の結果に比べて安定となった理由について考察する。実際の F 原子は W と結合することによって、電荷に偏りが出るため、W に結合した F 同士は互いに反発するはずである。しかしながら、このポテンシャルには電荷の影響を陽に取り入れておらず、W の内に複数の構造がある状態を安定としてしまっていると考えられる。

また、Fig. 4-6 は各原子にはたらく力について同様にプロットしたものである。こちらも Diamond 構造では原子間ポテンシャルで非常に大きなずれが生じた。これは、そもそも Diamond 構造のエネルギーをフィッティングしておらず、その微分である値もうまくフィッティング出来ていないためと考えられる。また、力の分布の中心は、第一原理計算と原子間ポテンシャルの値が一致した場合の直線から、傾きが大きくなる側にずれている。つまり、原子間ポテンシャルの方が大きな力を与えることを意味している。これは、ポテンシャルのカットオフ関数が滑らかなエネルギー曲面に対して、急激にエネルギーを小さくする働きをしているため、エネルギーの微分である力が大きな値をとることが原因だと考えられる。

4 W-F 系ポテンシャルの開発
4.6 W-F 系ポテンシャル

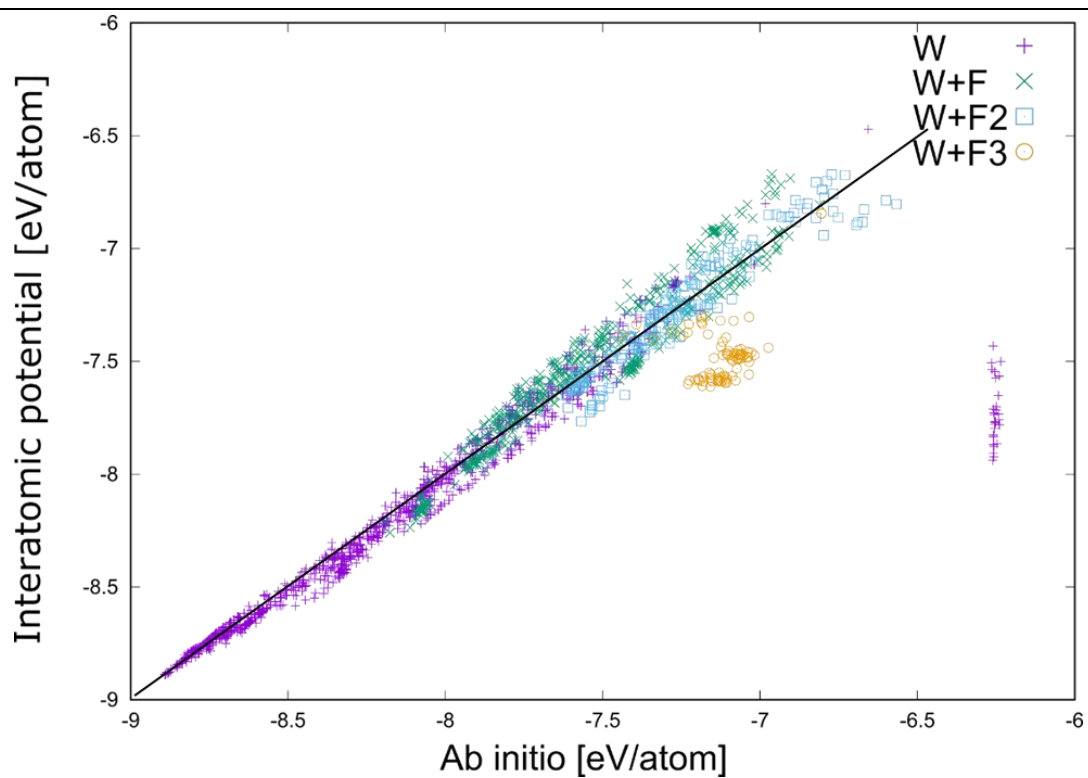


Fig. 4-5 Energy comparison between *Ab initio* calculation and interatomic potential for W-F, classified by ratio between W and F.

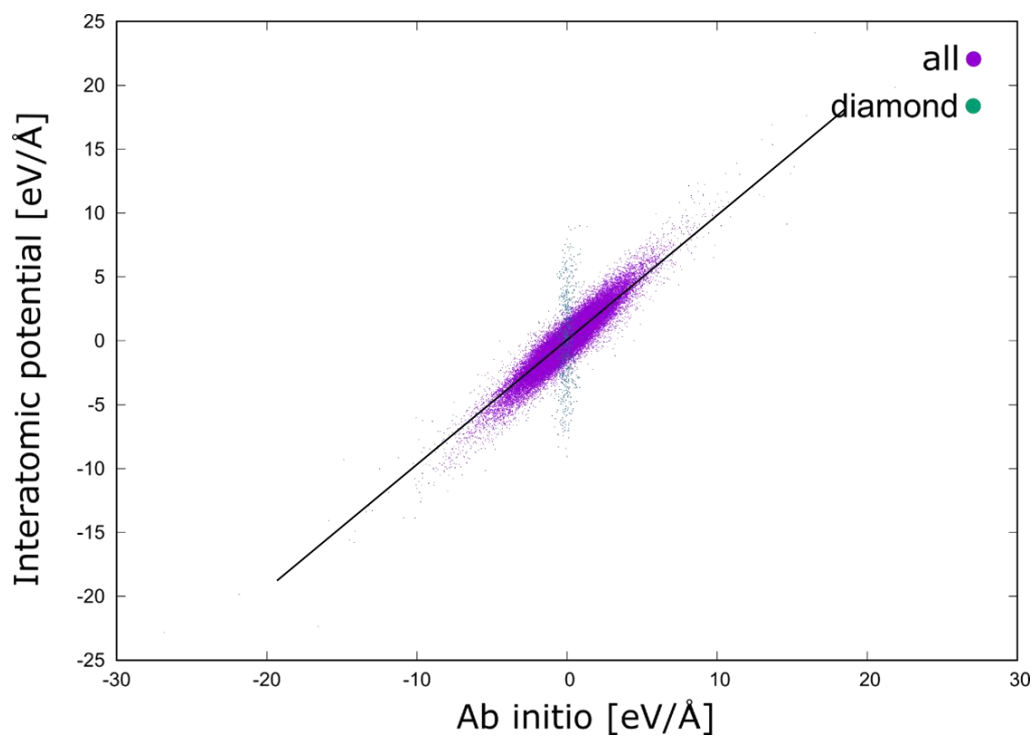


Fig. 4-6 Force comparison between *Ab initio* calculation and interatomic potential for W-F.

4.7 本章の結論

本章では、既存の W 単元系ポテンシャルを参考に、新たな W 単元系のポテンシャルを作成した。作成した W 単元系ポテンシャルをもとに、BCC 構造の W 中の F のふるまいを再現する W-F 系のポテンシャルを作成した。作成したポテンシャルは、最安定である BCC, A15 型構造, FCC, SC などの様々な結晶構造のエネルギーと格子定数を再現した。しかし、原子間ポテンシャルの関数形による制限から、Diamond 構造については、定量的な第一原理計算結果の再現には至らなかった。また、F を含む構造についても、W 中に 3 原子程度の F が含まれる構造については第一原理計算を再現できた。一方、 WF_6 などの F 原子が W の原子数を上回るような構造については、合わせこみをしておらず、ポテンシャルの使用に注意が必要となる。

5 真性応力のフッ素濃度依存性

5.1 緒言

第 4 章で作成した原子間ポテンシャルを用いて MD 計算を行い，フッ素不純物を含むタングステン薄膜に生じる応力の算出を行う．第 3 章の結論から，不純物 F は置換型で含まれるものとした．計算によって得られた発生した応力と F 濃度の関係について，実験結果と比較し考察を行う．

5.2 置換型 F 不純物に伴う応力算出のシミュレーション

5.2.1 計算条件

第 1 章に記したように、実験結果から W 薄膜は TiN(111)面上に BCC の W が(110)面配向の多結晶構造をとることが分かっている。しかし、多結晶構造は古典 MD で適切な構造を用意することが難しい。また、TiN との界面を再現するためには、W-F 系に加えて Ti-N 系のポテンシャルを用意する必要がある。そこで、本研究では基礎的な検討として、W 単結晶に対して置換型 F 原子が不純物として応力発生にどのように寄与するかを考える。

本章の解析では Fig. 5-1 に示すような(110)面を表面として有する W の BCC 結晶を用意した。BCC 単位格子の任意の辺を中心に 45 度回転することで、原子 4 個を含む、(110)面を底面とする $\sqrt{2}:1:\sqrt{2}$ の直方体格子を考えることが出来る。この格子を $8 \times 12 \times 16$ 個複製した 6144 原子からなる系について、z 軸方向のみ自由境界条件として、その他周期境界条件とすることで W 薄膜を再現した。系のサイズは、約 $36 \times 38 \times 70 \text{ \AA}^3$ であり、z 軸方向に 32 層の積層となっている。また、基板は W 薄膜に比べ十分厚く、変形がない。そこで、モデルの下 2 層を固定することで変形のない基板を模擬する。

本節では、まずタングステン 1 原子をフッ素に置換することで生じる応力とその分布を調べる。そこでこの系に対し、以下の手順で計算を行う。

1. 時間刻み 0.5 fs で 80000 step, 計 40 ps の間, 300 K, 圧力 0 の NPT アンサンブルで計算する。
2. 次に下 2 層の原子を固定し、変形のない基板を模擬する。
3. その後、薄膜中のタングステン 1 原子を F 原子に置換する。
4. 10 ps の間, 300K の NVT アンサンブルでアニールし、層ごとの xy 方向の平均応力を算出する。応力の値はばらつきが大きいので、後半 5 ps 間の時間平均をとった。

また、この系は表面や固定層との界面を有するため、表面応力などの影響が考えられる。従って、そうした影響をオフセットするため、手順 3 のフッ素置換を行わないバルクモデルについても応力も算出した。今後、フッ素置換によって生じた応力について議論する場合は、すべてこのバルクモデルの応力を差し引いたものとする。

5 真性応力のフッ素濃度依存性
5.2 置換型 F 不純物に伴う応力算出のシミュレーション

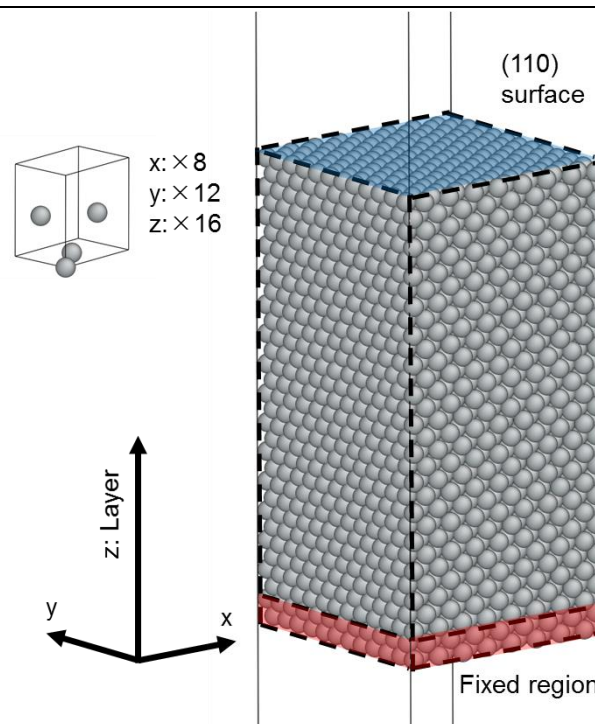


Fig. 5-1 Simulation model of initial state

5.2.2 計算結果

タングステン 1 原子をフッ素に置換することで薄膜に生じた応力の分布を Fig. 5-2 に示す。計 32 層の各層に生じた応力を計算しており、置換したフッ素は 17 層目に含まれている。各層は 192 原子で構成されているため、1 原子置換した層の F 濃度は約 0.5 at% である。置換した F 原子が含まれる 17 層目にのみ、約 0.75 GPa の引張応力が生じ、その他の層にはほとんど応力は生じなかった。このことから置換型 F 原子が応力に与える影響は局所的だと考えられる。

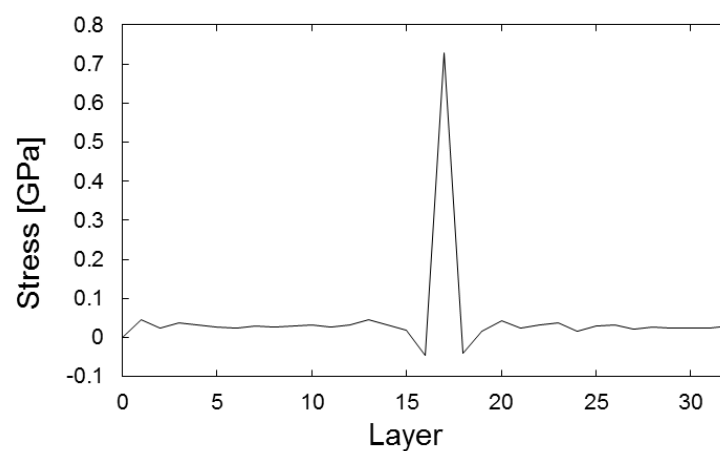


Fig. 5-2 Distribution of stress in W thin film which have one F atom

5.3 シミュレーションによる真性応力のフッ素濃度依存性

5.3.1 計算条件

次に F 濃度と生じる応力の関係を調べるため、F 濃度を 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 at% の 6 段階に設定し、各濃度における応力を計算した。解析の手順は前節と同様であり、手順 3 において、7 層目から表面である 32 層目までの W 原子を各濃度に応じた数、ランダムに F 原子に置換することで F 濃度を決定した。3~6 層目は基板を再現するため、F 置換を行わなかった。つまり、各層の構成は 1~2 層が固定層、3~6 層はタンゲステンのみからなる層、7~32 層が置換された F を含む層である。7~32 層は合計 16 層あり、1 層あたりの原子数は約 5000 となる。たとえば、1 at% のモデルでは 50 個の原子を F に置換した。

また、1 サンプルの計算ではばらつきが大きく、濃度ごとの傾向を正確に評価することは難しい。そこで、濃度ごとの比較をする際には、25 サンプルの結果を平均したものを用いることとした。

5.3.2 計算結果

ある 1 サンプルにおけるフッ素濃度 1 at% における応力および各層に含まれる F 原子数の分布を Fig. 5-3 に示す。F 原子の分布にばらつきがあり、F 原子数と引張応力が 1 層ごとに対応している様子が分かる。

Fig. 5-4 は 1 at% の結果について 25 サンプルの平均をとったグラフである。25 サンプルの平均をとった結果においても、F 原子数と応力の値に相関がみられた。

Fig. 5-5 は濃度ごとに 25 サンプルの平均をとった応力の分布である。また、Fig. 5-6 は Fig. 5-5 の各濃度における 7~32 層目の応力の平均値をプロットした結果である。F 濃度と発生する引張応力には、比例関係が見られ、1 at% あたり約 0.8 GPa の引張応力が生じている。

5 真性応力のフッ素濃度依存性
5.3 シミュレーションによる真性応力のフッ素濃度依存性

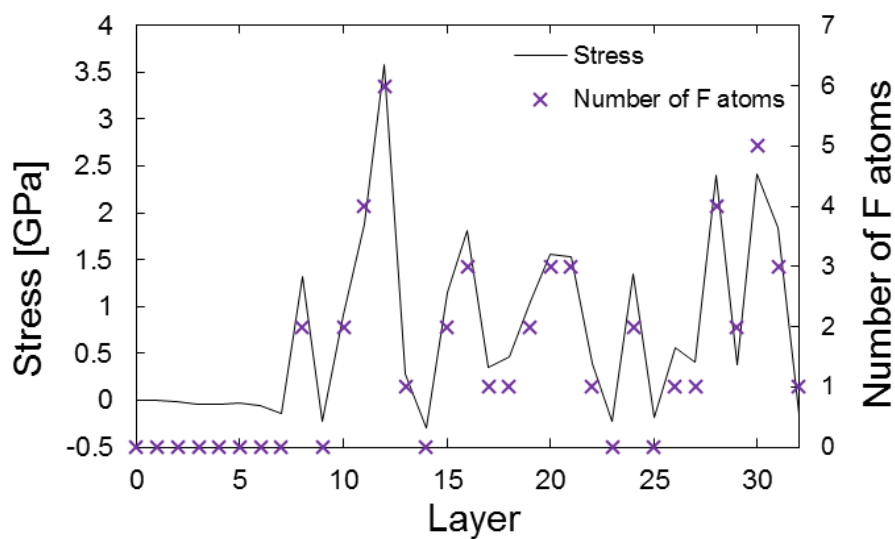


Fig. 5-3 Distribution of stress and number of F atoms in W thin film which have 1 at% F atoms

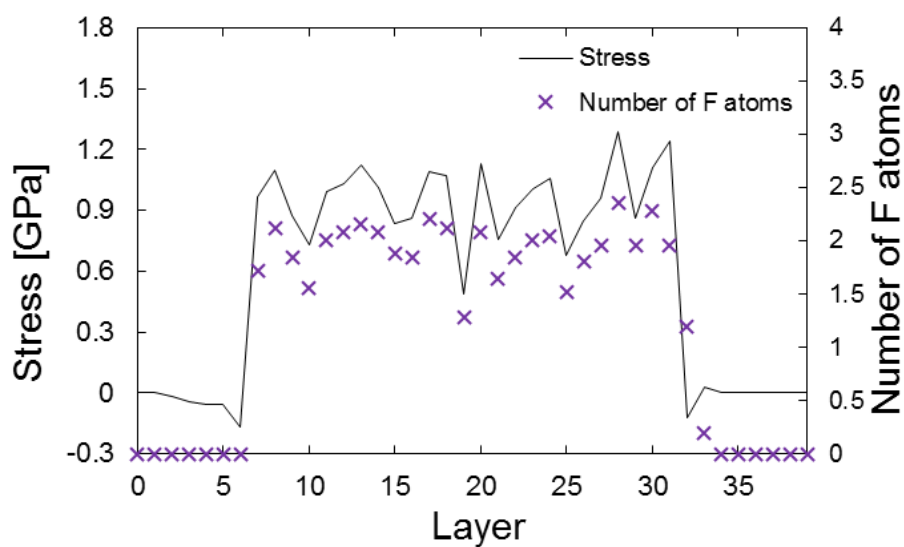


Fig. 5-4 Distribution of stress and number of F atoms in W thin film which have 1 at% F atoms (average value of 25 samples)

5 真性応力のフッ素濃度依存性
5.3 シミュレーションによる真性応力のフッ素濃度依存性

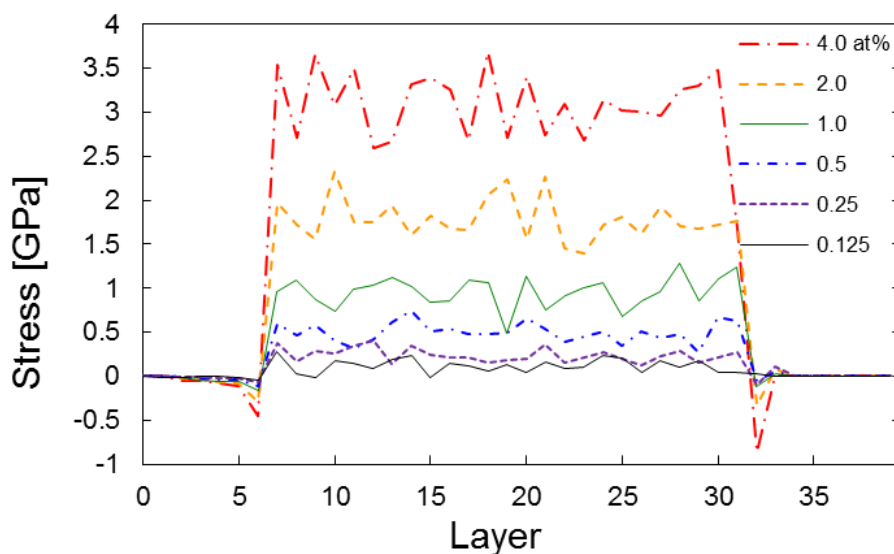


Fig. 5-5 Distribution of stress in W thin film which have 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0 at% F atoms (average value of 25 samples)

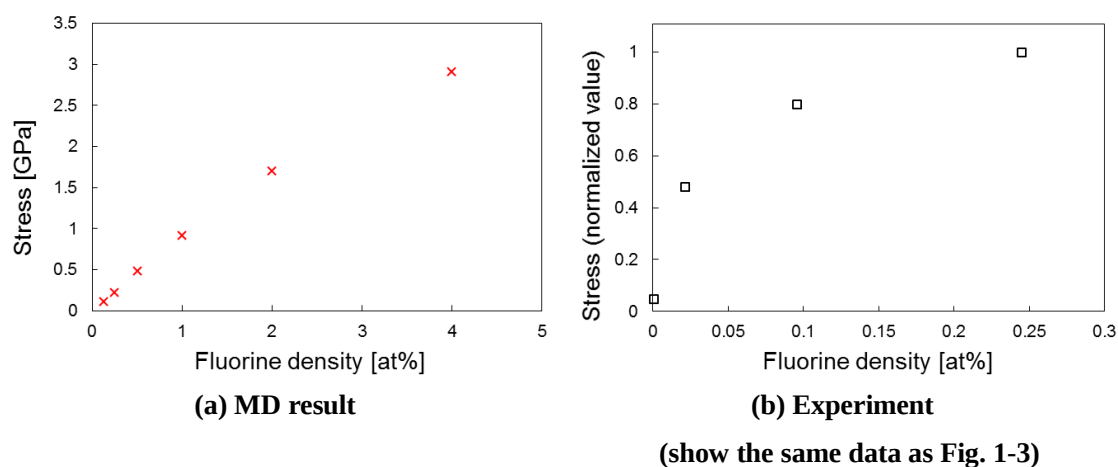


Fig. 5-6 Comparison between fluorine density dependence of calculated stress and that of experimental one.

5.3.3 考察

フッ素不純物が置換型として含まれると仮定して、シミュレーションで応力を算出したところ、F 濃度と引張応力に正の相関がみられた。実験での F 濃度と引張応力のデータ Fig. 1-3 [7]と比較したところ、0~0.3 at%において、解析での応力は実験結果の 1/10 程度であった。定量的な一致が見られなかった点について考察する。F 濃度と引張応力に正の相関がある定性的な傾向は、第 3 章での第一原理計算による検討で置換型不純物 F をもつ場合、体積を小さくした方が安定となる結果に対応しており、変形のない基板によって、不純物を含

5 真性応力のフッ素濃度依存性

5.3 シミュレーションによる真性応力のフッ素濃度依存性

む層が縮んだ安定状態から引き伸ばされていることで引張応力が生じたと考えられる。検証のため、格子定数の減少と応力について実験と解析の結果を比較する。濃度による格子定数の減少についての実験(Fig. 1-5)では、0.25 at%あたり 0.0027 Åの減少となっている。一方、第一原理計算による置換型 F 原子による格子定数の減少は、Table 3-1 から、1.85 at%あたり 0.002 Å、0.25 at%に換算すると 0.00027 Åとなっている。つまり、F 濃度あたりの格子定数減少量は実験と解析で 10:1 となっており、これは引張応力が実験と解析で約 10:1 となった結果に対応している。従って、F による格子定数の減少と応力については定量的に一致しており、F 濃度と応力には定量的な一致が見られなかったのは、解析で F 濃度と格子定数の減少についての関係を再現出来ていないことによるものだと考えられる。

本研究での応力の算出計算では、基板が TiN ではなく不純物を含まない BCC 構造の W としている点や F が置換型の点欠陥として含まれると仮定し、転位や粒界などの影響を考えてない点など、多くの条件が実験と異なる。格子定数の減少については、置換型 F 原子による体積収縮とは別の原因を考える必要がある。

また、Fig. 5-6 をみると実験結果では F 濃度に対して対数的に応力が増加しているが、本研究の MD 計算では F 濃度に対して正比例で増加している点には注意する必要がある。F が置換型の不純物として含まれる場合には応力が F 濃度に対して正比例で増加すると考えられる。実験では対数的に増加していく要因としては、F が置換型点欠陥以外で含まれていること、たとえば空孔や粒界などに F が析出しているなどが考えられる。

5.4 本章の結論

作成した W-F 系の原子間ポテンシャルを用いて、置換型 F 不純物を含む W 層と含まない基板との間に生じる応力を算出した。MD 計算の結果、F 濃度と引張応力が正比例の関係にあることを明らかにし、実験結果と定性的な一致が得られた。また、F 不純物の応力に与える影響は F が含まれる層のみに局所的に現れることを明らかにした。F 原子が局所的に引張の応力を生じさせることは、W 膜が置換型 F 原子をもつ場合、体積を小さくした方が安定となる第一原理計算による検討結果に対応していると考えられる。格子定数の減少と生じる応力の関係について実験と解析で比較したところ、定量的一致が確認できた。従って、F 原子による引張応力は、F を含む層が、変形のない基板によって、縮んだ安定状態から相対的に引き伸ばされていることが原因であるといえる。

6 成膜におけるフッ素のカイネティクスに基づく応力算出モデル

6.1 緒言

F 原子が W 内の置換型不純物として存在する場合, F 原子を含む層に局所的な応力が生じることが分かった. W 内の F 原子の拡散について考察し, W 中の F 原子のふるまいを明らかにすることで, 各層に含まれる F 原子数の分布を求められれば, F 原子の数と応力が対応から, 応力分布を見積もることが出来る. そこで, 古典 MD を用いて NEB 計算やアレニウスプロットによって活性化エネルギーを求めことで, 拡散の頻度を調べる. WF_6 の H_2 還元による成膜時を簡易的なモデルとし, 成膜速度と F 原子の拡散について考察することで, 応力を見積もる数理モデルの構築を行う. さらに, 構築したモデルを成膜温度や WF_6 流量と応力の関係についての実験結果と比較することで, モデルの妥当性を検証する.

6.2 F 原子拡散の活性化エネルギー

6.2.1 W バルク中の F 原子

W バルク中の F 原子の拡散を調べるため、バルク中に F 原子を 1 つ含む系をアニールする MD 計算をおこなった。

用意した系を Fig. 6-1 に示す。W の BCC ユニットセルを $5 \times 5 \times 5$ 倍した 250 原子からなり、そのうち 1 原子のみを F 原子に置換したものである。この系を圧力 0、温度 2000 K の高温で NPT アンサンブル下において、 2×10^7 step、合計 10 ns の長時間アニールしたが、原子配置に変化は見られなかった。

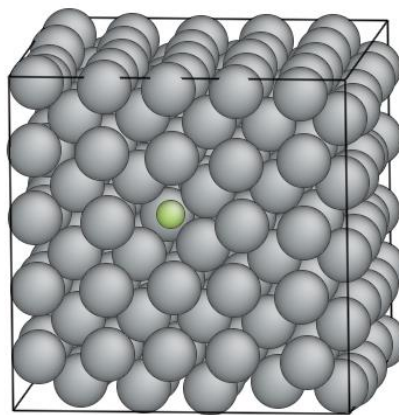


Fig. 6-1 W bulk model containing substitutional F atom

そこで、NEB 法を用いて、F 原子と最近接の W 原子がサイトを入れ替えるために必要な活性化エネルギーを計算した。入れ替わる際の経路を Fig. 6-2 に、その際のエネルギーの軌跡を Fig. 6-3 に示す。W 原子と F 原子の入れ替わりに必要な活性化エネルギーは、4.45 eV となった。統計力学的に平均的な W 原子は、1 自由度方向に $k_B T/2$ のエネルギーを持つ (k_B はボルツマン定数)。具体的には、成膜プロセスの 900 K では 0.078 eV、先ほどの高温 2000 K においても 0.172 eV のエネルギーであり、W 原子と F 原子の入れ替わりのバリア 4.45 eV は非常に高いバリアだといえる。

6 成膜におけるフッ素のカイネティクスに基づく応力算出モデル
6.2 F 原子拡散の活性化エネルギー

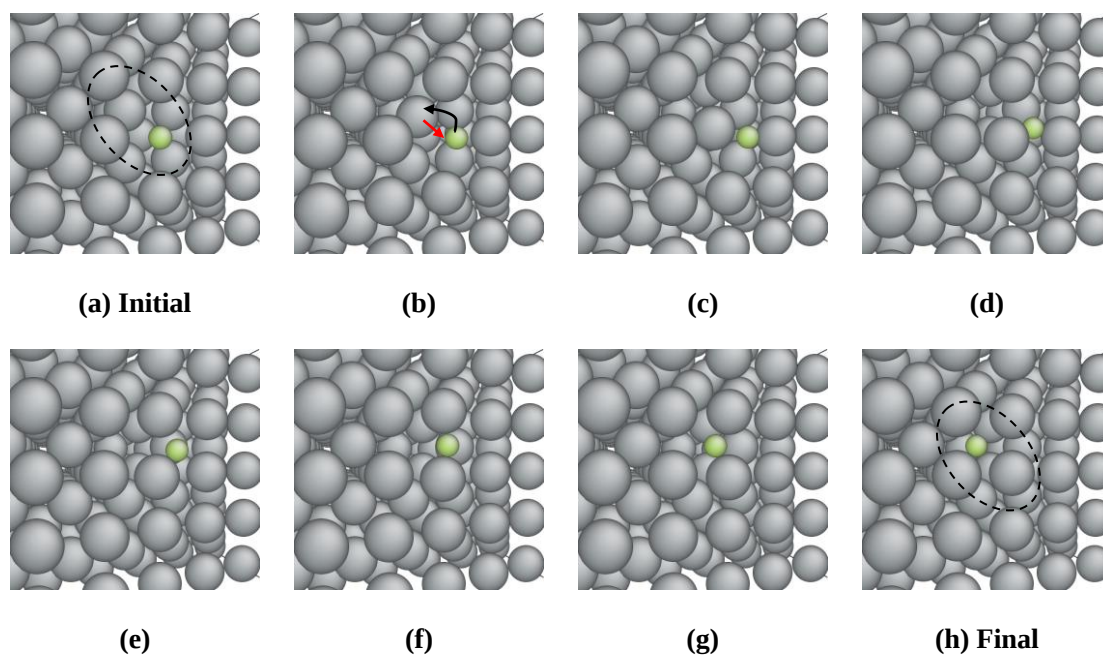


Fig. 6-2 Snapshots of interchanging path in W bulk

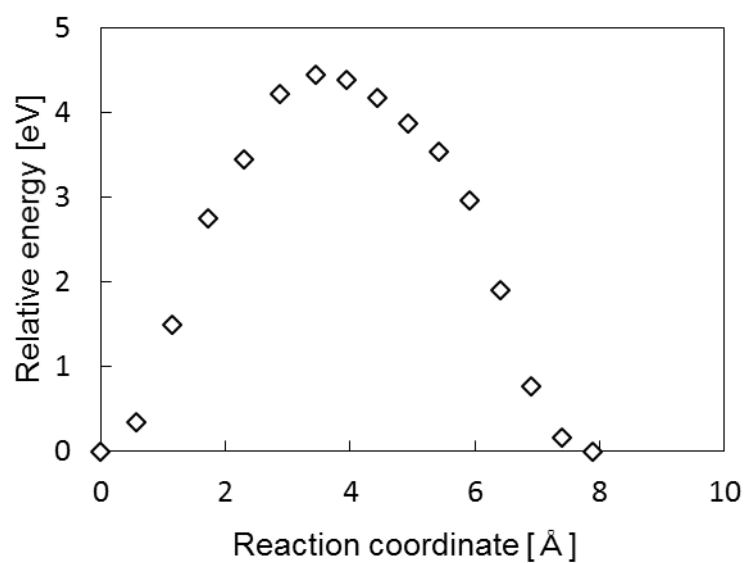


Fig. 6-3 NEB energy trajectory in interchange W with F

6.2.2 W 表面近傍の F 原子

バルク中の F 原子の拡散についての考察と同様の手法で、表面近傍の F 原子のふるまいについて調べる。

Fig. 6-4 のような表面直下、つまり表面から 2 層目に F 原子を含むモデルを用意し、アニールをおこなう。表面を(110)面とする BCC 構造の W 結晶を作成し、表面直下の 1 原子を F に置換した。このモデルを 800, 900, 1000, 1250, 1500, 2000 K でアニールした結果、すべてのケースで F 原子が表面に放出された。また、放出後もアニールを続けると、F 原子が放出されることで出来た空孔に表面の W 原子が入り込む様子が見られた。

F 原子が放出される速度 k を放出までの時間 t の逆数として、アレニウスプロットした結果を Fig. 6-5 に示す。放出までの時間にばらつきが予想されたため、1000, 1250, 1500, 2000 K についてはそれぞれ 3 回計算している。また、最小 2 乗法により近似直線を求めた。アレニウスの式では、反応の速度 k は式(6-1)で表される。 E_a は活性化エネルギーであり、 A は温度に依存しない頻度因子の定数である。式(6-2)のように両辺の対数をとれば、プロットの傾きを得ることで活性化エネルギーを算出できることが分かる。Fig. 6-5 から、F 原子が表面に放出される反応の活性化エネルギーは 0.851 eV であることが分かった。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6-1)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{k_B T} + \ln A \quad (6-2)$$

また、表面の W 原子が空孔を埋めるまでの時間は、F 原子が表面に放出するまでの時間の数%から最大でも 25%程度となった。つまり、F 原子の放出とその空孔を埋める反応では、F 原子の放出の方が頻度の低い反応で、F 原子放出後には空孔が埋まっていると考えてよい。

6 成膜におけるフッ素のカイネティクスに基づく応力算出モデル
6.2 F 原子拡散の活性化エネルギー

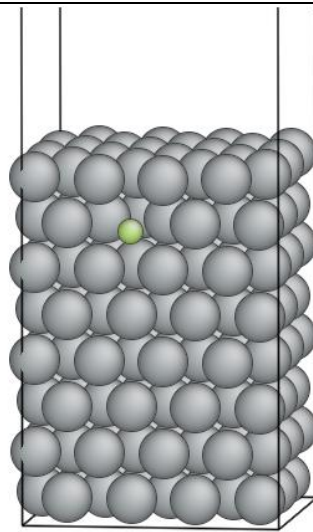


Fig. 6-4 W bulk model containing substitutional F atom

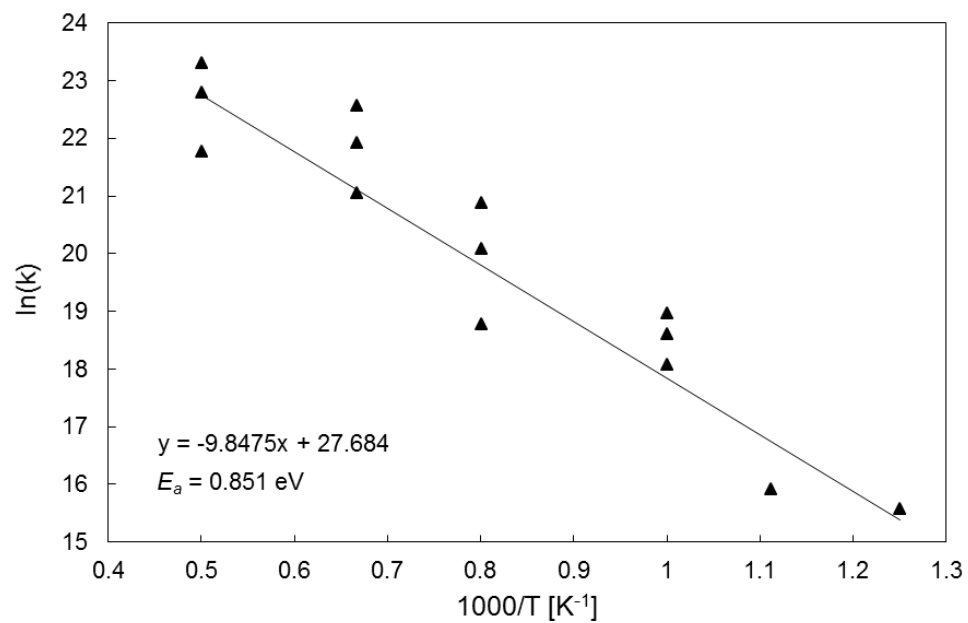


Fig. 6-5 The activation energy of the reaction to release F atom to surface

6 成膜におけるフッ素のカイネティクスに基づく応力算出モデル
6.2 F 原子拡散の活性化エネルギー

加えて、バルク中の F 原子と同様に NEB 計算による活性化エネルギーを計算した。F 原子が表面上に放出される際の反応経路を Fig. 6-6 に、エネルギーの軌跡を Fig. 6-7 に示す。最表面の W 原子間がわずかに広がり、その間から F 原子が表面に放出される様子が分かる。この経路における活性化エネルギーは 0.859 eV となり、アレニウスプロットによる結果とよい一致が得られた。

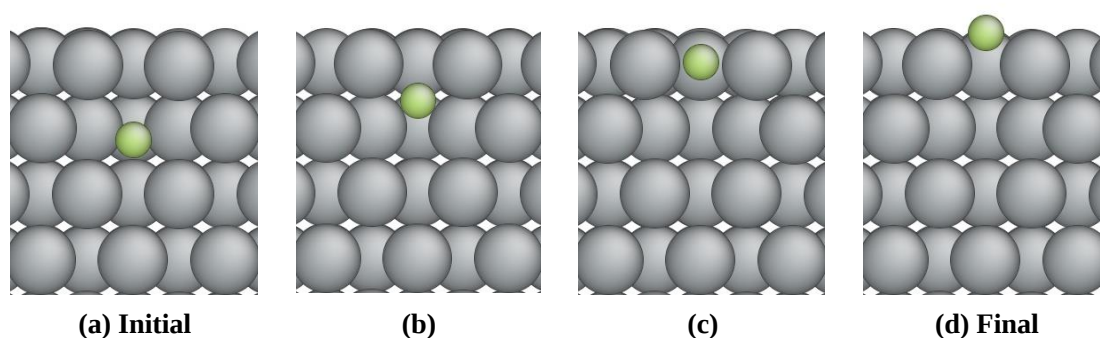


Fig. 6-6 Snapshots of the path to release F atom to surface

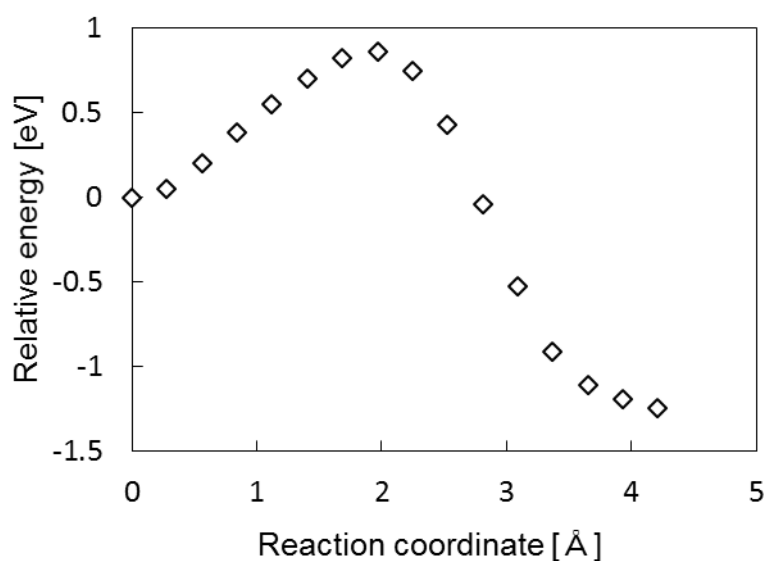


Fig. 6-7 NEB energy trajectory in reaction to release F atom to surface

6.3 応力算出のための欠陥生成拡散モデル

置換型 F 不純物の拡散についての MD 計算から、バルク中の F 原子の拡散は遅く、表面直下の F 原子が表面に放出され、放出によって出来た空孔には表面の W 原子がすぐに入ることが明らかになった。ここで、 WF_6 の H_2 還元による成膜において、F 原子のふるまいを考える。W 薄膜は WF_6 の H_2 還元によって成膜されていく。表面近傍では、完全に還元されていない F 原子が多く存在すると考えられる。表面の F 原子は H_2 により還元され、HF として基板から脱離していく。表面に露出している W 原子に、F 原子がいくつか還元された WF_6 が到達した際に W 原子同士が結合を作り、Layer by layer に積層が進んでいくと考えられる。その際に、置換型の点欠陥としてある濃度の F 原子が含まれた膜が成膜されていく。この F 原子は表面に近ければ、再び表面に放出されるが、さらに上に積層が進むと拡散のバリアは高いため W 膜内に残されてしまう。このような成膜メカニズムだと仮定した場合、成膜速度が速いほど F 原子は W 膜内に残りやすく、また成膜温度が高い場合も表面の放出頻度が低くなり F 原子が残留しやすいと考えられる。

そこで、成膜によって供給される F 原子が表面直下の層からの放出されることで残留 F 原子数を見積もるモデルを構築し、F 濃度の成膜温度や成膜速度依存性について考察する。第 5 章の結果から、各層の残留 F 原子数が得られれば応力も見積もることが出来る。

現象を考えやすくするため、構築するモデルの模式図を Fig. 6-8 に示す。成膜ではあるフッ素濃度 C_0 の層が最表面(Layer 0)に一度に積層されるとする。表面直下(Layer 1)の層では、次の最表面が積層されるまで、ある頻度 F でフッ素原子が表面に放出される。表面から 2 層目(Layer 2)以降の層では、F 原子はバルク中としてふるまい、拡散が起きず F 濃度が変わらないものとする。

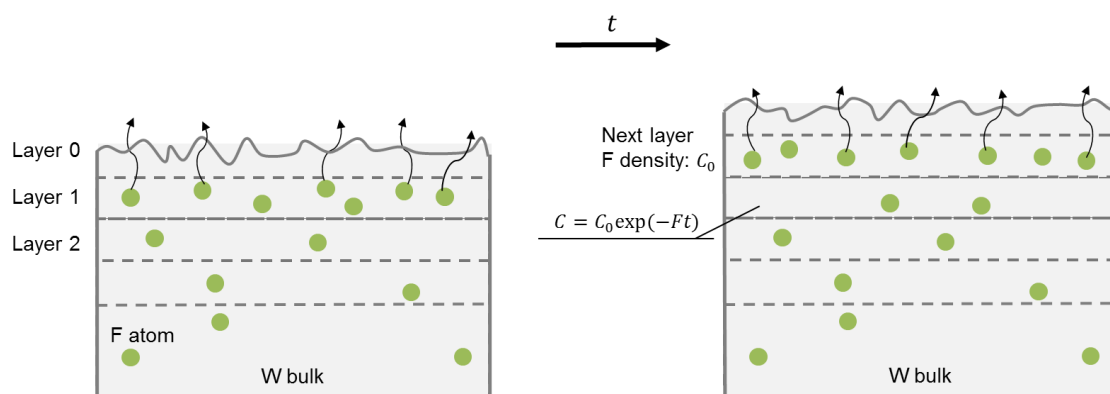


Fig. 6-8 Illustration of diffusion of F atoms in W-CVD process.

6 成膜におけるフッ素のカイネティクスに基づく応力算出モデル
6.3 応力算出のための欠陥生成拡散モデル

1 層目が最表面に覆われてからの時間を t とすると、表面直下の層のフッ素濃度は、式(6-3)で減少するので、時間 t におけるフッ素濃度 $C(t)$ は式(6-4)となる。

$$\frac{dC}{dt} = -FC(t) \quad (6-3)$$

$$C(t) = C_0 \exp(-Ft) \quad (6-4)$$

成膜速度を v とすると、次の 1 層が積層されるまでの時間は $1/v$ であるから、表面直下の層に残るフッ素濃度 C は式(6-5)となる。

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{F}{v}\right) \quad (6-5)$$

フッ素放出の頻度 F について、反応速度のアレニウスの式(6-1)を用いれば、

$$C = C_0 \exp\left\{-\frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}{v}\right\} \quad (6-6)$$

となる。

ここで、成膜時の各温度 T における WF_6 流量 f と発生する引張応力 [7] を用いて、モデルの妥当性を確認するため、成膜速度 v の温度依存性と WF_6 流量依存性を調べる。

成膜温度 T と成膜速度 v の関係については、多くの研究が行われているが、それらの成果をまとめている論文 [50]によると、温度依存性については、

$$v \propto \exp\left(-\frac{k_v}{T}\right) \quad (6-7)$$

であり、定数 k_v は 3300 程度となっている。

また、 WF_6 流量 f と成膜速度 v の関係については、成膜装置装置メーカーによる特許 [51]において、様々な成膜条件と成膜速度に関するデータが公開されている。いずれの条件も流量依存性については、

$$v \propto \sqrt{f} \quad (6-8)$$

の関係にある。

式(6-7)および(6-8)から、成膜速度 v は成膜温度 T と WF_6 流量 f を用いて、

$$v = B \sqrt{f} \exp\left(-\frac{k}{T}\right) \quad (6-9)$$

と表せる。ただし、 B は適当な定数とする。以上より、フッ素濃度 C は成膜温度 T と WF_6 流量 f から、式(6-10)で表すことが出来る。

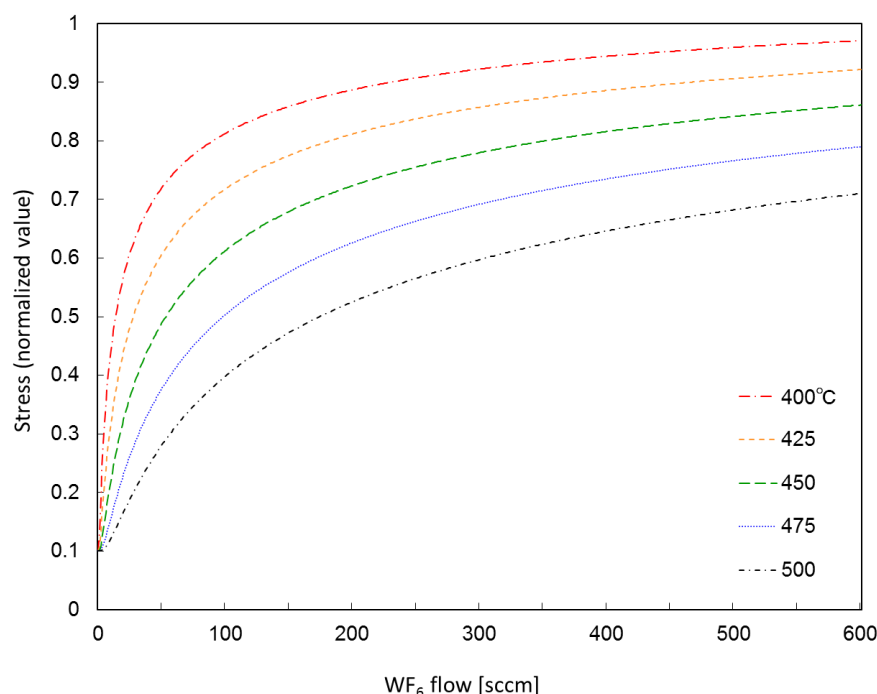
$$C = C_0 \exp\left\{-\frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}{B \sqrt{f} \exp\left(-\frac{k_v}{T}\right)}\right\} \quad (6-10)$$

また、薄膜に生じる応力は、フッ素濃度と比例関係にあることから、成膜条件により発生する引張応力 $S(f, T)$ は式(6-11)となる。ただし、 S_0 は応力の絶対値を決める定数、 S_{base} はフッ

素濃度に依存しない応力項である．また，定数 A/B を α にまとめた．

$$S(f, T) = S_0 \exp \left[-\alpha \frac{\exp \left\{ -\left(\frac{E_a}{k_B} - k_v \right) \frac{1}{T} \right\}}{\sqrt{f}} \right] + S_{base} \quad (6-11)$$

提案したモデル式(6-11)について，400, 425, 450, 475, 500 °Cにおける流量と応力の関係を実験データ [7]にフィッティングした結果が Fig. 6-9 である．なお，グラフの正規化のため $S_0 = 1.0$, $S_{base} = 0.1$ としている．また， $(E_a/k_B - k_v)$ については，活性化エネルギー E_a を NEB 計算の結果から 0.859 eV，温度依存性の係数 k_v を実験から 3300 とした．フィッティングパラメータ α は 66000 とした．実験データと比較すると，温度依存性や流量に対する応力の増加などの大まかな傾向を捉えることが出来た．



**Fig. 6-9 Mathematical model of WF_6 flow dependence of tensile stress
at 400, 425, 450, 475, 500 °C**

6.4 本章の結論

古典 MD 計算によるアレニウスプロットや NEB 計算を用いて、F 原子の拡散の活性化エネルギーを調べた。バルク中の F 原子が W 原子と入れ替わるバリアは 4.45 eV と高かったが、表面直下の層から表面に放出されるバリアはアレニウスプロット、NEB 計算ともに 0.85 eV 程度と低い結果となり、バルク中の F 原子は拡散しづらく、表面直下の F 原子は表面に放出されていることを明らかにした。そこで、積層では表面に 1 層ずつある濃度の F 原子を含む層が積層され、その直下の層から F 原子が放出し、F 原子数が減少していくというモデルを考え、応力の見積もりを行うモデルを構築した。構築したモデルに対して、未知のパラメータ 1 つをフィッティングすることで、発生する応力の成膜温度と WF_6 流量依存性について、実験とおおよその傾向が一致する結果が得られた。

7 結論と展望

7.1 結論

本研究では、化学気相蒸着で成膜されたタングステン薄膜に生じる引張応力に対して、フッ素不純物が与える影響について、原子シミュレーションによるメカニズムの解明を試みた。原子シミュレーションによる計算結果およびその考察によって得られた知見を以下に記す。

第3章では、タングステン中のフッ素不純物がどのように含まれているかを考察するため、第一原理計算による安定構造の探索を行った。第一原理計算によって得られた構造のエネルギーから、フッ素が点欠陥としてタングステン中に含まれている場合、フッ素は置換型不純物として存在することを明らかにした。また、計算によって得られた安定構造の体積とフッ素濃度の関係から、フッ素原子が置換型として含まれている場合、フッ素不純物が増えるにも関わらず、構造の格子定数が減少する実験結果を説明できることを示した。

第4章では、タングステンとフッ素を含む古典 MD 計算を行うための W-F 系の原子間ポテンシャルを開発した。既存の W 単元系ポテンシャルを参考に、様々な系の第一原理計算結果を再現するパラメータを探索する手法を用いることで、多くの構造のエネルギーや力を再現する W 単元系ポテンシャルを作成した。さらに、タングステンの BCC 構造にフッ素原子を含む構造を再現する W-F 系の原子間ポテンシャルを開発した。

第5章では、古典 MD 計算によって、置換型フッ素不純物を含む層と含まない層の間に生じる応力を算出した。計算の結果、置換型フッ素原子による応力は原子が含まれる各層にのみ生じる局所的なものであり、フッ素濃度と膜に生じる引張応力が正比例の関係にあることを明らかにした。これは、置換型フッ素原子をもつ場合、体積を小さくした方が安定となる第一原理計算による検討結果に対応しており、変形のない基板によって、不純物を含む層が縮んだ安定状態から相対的に引き伸ばされていることで引張応力が生じたと考えられる。

第6章では、古典 MD によるアレニウスプロットや NEB 計算を行うことでフッ素原子の拡散についての活性化エネルギーを算出し、バルク中の F 原子は拡散の障壁が高いが、表面直下のフッ素原子は表面に放出されていることを明らかにした。その結果に基づく考察から、積層が進みながら、表面直下の層からフッ素原子が減少していくことで、残留フッ素濃度を見積もり、発生する応力を算出するモデルを提案した。発生する応力の成膜温度および反応ガス流量依存性についての実験結果と数理モデルを比較したところ、構築した欠陥生成拡散モデルは応力の成膜温度ごとの流量依存性についての傾向を再現できた。

7.2 展望

本研究では W 薄膜内のフッ素不純物の位置として、点欠陥を仮定している。実際には、W 薄膜は多結晶構造であり、密度も結晶に対して低いことから、転位や結晶粒界などの様々な欠陥を含んでおり、そうした欠陥に F 原子が析出している可能性も十分考えられる。古典 MD 計算の負荷ならば、大規模な並列計算機を用いることで、こうしたより大きな構造による検討が可能と思われる。

開発した原子間ポテンシャルについては、W 単元系でダイヤモンド構造の凝集エネルギーが再現できていない。本研究では、Tersoff の関数形に対してパラメータフィッティングをただけであり、ダイヤモンドのような低配位数の構造においても、FCC や A15 型のような高配位数においても凝集エネルギーを正しく表現できるようなポテンシャル開発も展望として考えられる。そのためには、配位数に対してより自由度高くフィッティング可能な関数形を用いるか、もしくは自ら関数形を作る必要がある。また、W-F 系の原子間ポテンシャルについては、BCC 構造の W と空孔内の F 原子に特化したフィッティングをしており、WF₆ のような F が過剰となる系のエネルギーや力が第一原理計算の結果を再現できるかについては検討していない。本研究では成膜を単純なモデルとして考えて考察したが、今後、成膜プロセスについて古典 MD 計算をする際には、こうした F 原子を過剰に含む系についても表現可能な原子間ポテンシャルを開発する必要がある。

また、本研究では W 薄膜の下に積層されるバリアメタルである TiN について考慮していない。そのため、実験との絶対値での比較が困難になっている。W-F に加えて、Ti-N の様々な構造を再現する原子間ポテンシャルを作るのは、原子の組み合わせも多く大変難しい。TiN 結晶バルクや W との界面といった、特定の構造に合わせた原子間ポテンシャルを作成することで、界面の影響を取り入れた MD 計算が可能となり、応力の絶対値についても検討が可能になると考えられる。

応力算出のための欠陥生成拡散モデルについては、完全に実験結果を再現できているわけではない。たとえば、還元に使う H₂ ガスの流量などの他の成膜パラメータの導入やさらに下層からの F 拡散などをモデルに取り入れることで、より詳細なモデル化が可能である。ただし、モデルを詳細にし自由度を高めることは、実験データの再現率を高める一方で、モデルを煩雑にし、かえって現象の把握やメカニズムの解明の妨げになる可能性があるので注意する必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方のご指導、ご協力を賜りました。感謝申し上げます。
酒井信介教授には、学部頃から指導教員として、ご指導頂き大変お世話になりました。研究会や授業におきまして、多くの知見をご教授頂いただけでなく、学部時代の成果をまとめた論文の執筆や国内会議参加の際にはご助力賜りました。ここに感謝申し上げます。

泉聡志教授には、研究テーマの相談から、研究内容についてのアドバイスなど、修士課程における研究全般でご指導賜りました。学会や講習会参加の機会を提供して頂き、大変有意義な研究生活となりました。また、研究に留まらず、日頃よりざっくばらんなお話を伺うことができ、大変勉強になりました。

波田野明日可助教には、研究内容のみならず、研究生活において、数多くの相談にアドバイス頂きました。日頃の研究室生活においても常に細かにお気遣い頂き、備品の管理をはじめ、研究室の円滑な運営のおかげで研究に取り組むことが出来ました。ありがとうございます。

本論文第 1 章の実験データに関しては、株式会社東芝 生産技術センター 薄膜プロセス技術研究部より提供頂きました。データのご提供のみならず、同センターの新村忠様、伊藤祥代様、齋藤玲子様、興石健二様には、多くの打ち合わせを通じて、研究についての多くのご指摘を頂きました。感謝いたします。

日頃の研究生活では、研究室の多くの先輩、同期、後輩にお世話になりました。学生同士、互いに励ましあうことで、楽しく充実した研究生活を過ごすことが出来ました。

特に博士課程の高本氏には、研究に対する取り組み方をはじめ、具体的な研究手法について親身にアドバイス頂きました。高本氏の献身的な協力なしには、こうして本研究をまとめることは出来ませんでした。高本氏の指導の下、研究できたことを大変嬉しく思います。また、研究のみならず普段から気にかけて下さり、大変楽しく研究室生活を送ることが出来ました。

修士課程において、私が充実した日々を過ごすことが出来たのは、数え切れないほど多くの人の助けや励ましがあったからです。ありがとうございます。

最後に、修士課程における私の生活や研究活動を支えてくださった家族に感謝いたします。

2017 年 2 月 2 日

今泉 俊介

参考文献

- [1] 生地文也(編), 薄膜の力学的特性評価技術 -トライボロジー・内部応力・密着性-, リアライズアドバンスドテクノロジー, 1992.
- [2] 伊藤隆司, ULSI デバイス・プロセス技術, コロナ社, 1997.
- [3] 伊藤隆司, 石川元, 中村宏昭, 電子材料シリーズ VLSI の薄膜技術, 丸善, 1986.
- [4] 日本学術振興会薄膜第 131 委員会, 薄膜ハンドブック (第 2 版), オーム社, 2008.
- [5] 牧野博之, 益子洋治, 山本秀和, 未来へつなぐデジタルシリーズ 7 半導体 LSI 技術, 共立出版, 2012.
- [6] 麻蒔立男, 薄膜作成の基礎 第 4 版, 日刊工業新聞社, 2005.
- [7] 東芝提供データ.
- [8] E. K. Broadbent and C. L. Ramiller, "Selective low pressure chemical vapor deposition of tungsten," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, no. 6, pp. 1427-1433, 1984.
- [9] Y. Pauleau, "Chemical vapour deposition of tungsten films for metallization of integrated circuits," *Thin Solid Films*, vol. 122, pp. 243-258, 1984.
- [10] A. Rozenblat, S. Haimson, Y. Shacham-Diamond and D. Horvitz, "The relationship between structural evolution and electrical percolation of the initial stages of tungsten chemical vapor deposition on polycrystalline TiN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, 031907, 2012.
- [11] G. J. Leusink, T. G. M. Oosterlaken, G. C. A. M. Janssen and S. Radelaar, "The evolution of growth stresses in chemical vapor deposited tungsten films studied by in situ wafer curvature measurement," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 6, pp. 3389-3910, 1993.
- [12] S. Sivaram, M. L. A. Dass, C. S. Wei, B. Tracy and R. Shukla, "Comparison of mechanical and microstructural properties of hydrogen and silane reduced low pressure chemical vapor deposited tungsten films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 11, no. 1, 1993.
- [13] S.-L. Zhang, R. Palmans, J. Keinonen, C. S. Petersson and K. Maex, "Influence of hydrogen on chemical vapor deposition of tungsten on sputter-deposited TiN layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 20, pp. 2998-3000, 1995.
- [14] A. Mouroux, S. -L. Zhang, C. S. Petersson, R. Palmans, K. Maex, T. Ahlgren and J. Keinonen, "An experimental study of chemical vapour deposition of tungsten on Ti/TiN adhesion layers: mechanical properties," *Surface and Coating Technology*, vol. 99, pp. 274-280, 1998.
- [15] D. S. Sholl, J. A. Steckel, 密度汎関数理論入門 理論とその応用 (佐々木泰造, 末原茂共訳), 吉岡書店, 2014.

-
- [16] D. Marx and J. Hutter, "Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry," *John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series*, vol. 1, pp. 301-449, 2000.
- [17] E. B. Tadmor, *Modeling Materials*, Cambridge University Press, 2012.
- [18] E. Wimmer, "Computational materials design and processing: perspectives for atomistic approaches," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 37, no. 1, pp. 72-82, 1996.
- [19] A. Nakano, R. K. Kalia, K. Nomura, A. Sharma, P. Vashishta, F. Shimojo, A. C. v. Duin, W. A. Goddard, R. Biswas and S. D., "A divide-and-conquer/cellular-decomposition framework for million-to-billion atom simulations of chemical reactions," *Computational Materials Science*, vol. 38, no. 4, pp. 642-652, 2007.
- [20] 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, 2013.
- [21] 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, 丸善, 2009.
- [22] S. Nose, "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, 1985.
- [24] M. Parrinello and A. Rahman, "Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 14, pp. 1196-1199, 1980.
- [25] M. Parrinello and A. Rahman, "Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method," *Physical Review*, vol. 52, no. 12, pp. 7182-7190, 1981.
- [26] J. E. Jones, "On the determination of molecular fields," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 106, no. 738, pp. 463-477, 1924.
- [27] M. S. Daw and M. I. Baskes, "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals," *Physical Review B*, vol. 29, no. 12, p. 6443, 1984.
- [28] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A simple empirical n-body potential for transition metals," *Philosophical Magazine A*, vol. 50, no. 1, pp. 45-55, 1984.
- [29] M. I. Baskes, "Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities," *Physical Review B*, vol. 46, no. 5, p. 2727, 1992.
- [30] [Online]. Available: <https://azuma.nims.go.jp/>.
- [31] E. Lassner and W.-D. Schubert, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, Springer Science+Business, 1999.
- [32] M. H. F. Sluiter, "Interstitials in tetrahedrally close-packed phases: C, N, O, and F in β -tungsten from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 80, 220102, 2009.
-

-
- [33] K.-D. Rasch, R. W. Siegel and H. Schultz, "Quenching and recovery investigations of vacancies in tungsten," *Philosophical magazine A*, vol. 41, no. 91, 1980.
 - [34] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *J. Comp. Phys.*, vol. 117, pp. 1-19, 1995.
 - [35] B. -J. Lee, M. I. Baskes, H. Kim and Y. K. Cho, "Second nears-neighboer modified embedded atom methom potents for bcc transition," *Phys. Rev. B.*, vol. 62, 198102.
 - [36] M. Mrovec, R. Gröger, A. G. Bailey, D. Nguyen-Manh, C. Elsässer and V. Vitek, "Bond-order potential for simulations of extended defects in tungsten," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 104119, 2007.
 - [37] T. Ahlgren, K. Heinola, N. Juslin and A. Kuronen, "Bond-order potential for point and extended defect simulations in tungsten," *J. Appl. Phys*, vol. 107, 033516, 2010.
 - [38] N. Juslin, P. Erhart, P. Träskelin, J. Nord, K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, E. Salonen and K. Albe, "Analytical interatomic potential for modeling nonewuilbrium processes in the W-C-H system," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, 123520, 2005.
 - [39] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 9902-9905, 1988.
 - [40] J. Terssof, "Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 2879-2882, 1988.
 - [41] J. Terssof, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 6991-7000, 1988.
 - [42] J. Tersoff, "Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems," *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 5566-5568, 1989.
 - [43] D. I. Bolef and J. d. Klerk, "Elastic constants of single-crystal Mo and W between 77 and 500 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 7, pp. 2311-2314, 1962.
 - [44] K. Einarsdotter, B. Sadigh, G. Grimvall and V. Ozolins, "Phonon instabilities in fcc and bcc tungsten," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 11, pp. 2073-2076, 1997.
 - [45] S. Takamoto, T. Kumagai, T. Yamasaki, T. Ohno, C. Kaneta and S. Izumi, "Change-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-osidation growth process of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, 165109, 2016.
 - [46] 熊谷知久, 泉聡志, "Development of a software to optimize parameters of inter atomic potentials for solid systems," *日本機械学会論文集 A 編*, vol. 77, no. 783, pp. 2026-2040, 2011.
 - [47] M. V. R. Murty and H. A. Atwater, "Empirical interatomic potential for Si-H interactions," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 8, pp. 4889-4893, 1995.
-

-
- [48] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends, "Relativistic calculations to assess the ability of the generalized gradient approximation to reproduce trends in cohesive properties of solids," *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 1773, 2000.
- [49] T. Korhonen, M. J. Puska and R. M. Nieminen, "Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals," *Phys. Rev. B*, vol. 51, 9526, 1995.
- [50] W. A. Bryant, "Kinetics of tungsten deposition by the reaction of WF₆," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 9, pp. 1534-1543, 1978.
- [51] APPLIED MATERIAL, INCORPORATED, 導電部の形成方法, 特開 2002-151435

以上

修士論文

半導体プロセス表面の構造変化に伴う
応力発生についての原子シミュレーション

2017 年 2 月 2 日提出

指導教員 酒井 信介 教授

37-156182 今泉 俊介