

卒業論文

半導体バリアメタル用の TiN の
表面構造の分子動力学解析

平成 31 年 2 月 1 日提出

指導教員 泉 聡志 教授

170170 青木 凌介

半導体バリアメタル用の TiN の表面構造の分子動力学解析

03170170 青木 凌介 指導教員：泉 聡志 教授

Keywords: Barrier metal, Molecular dynamics, Surface structure, Titanium-nitride, Interatomic potential

1 緒言

近年、半導体メモリは大容量化に伴い構造の三次元化が進んでいる。しかし、半導体素子としてタンゲステン(W)膜を成膜する際に膜内に応力が発生することが課題となっている。W薄膜の下部にはバリアメタルとして窒化チタン(TiN)が積層されており、応力の発生機構を解明する上ではTiNバリアメタルについても考慮する必要がある。TiNはNaCl型の結晶構造であり、TiNの(111)面の上にBCC構造のWが(110)面配向で積層していることが実験結果から判明している[1]。しかしTiNの(111)面はエネルギー的に不安定であり[2]、バリアメタルTiNがどのような表面構造を示しているのかは明らかになっていない。そのため、本研究ではTiNバリアメタルの表面構造を解明することを目的とする。

2 研究手法

研究手法としてはMEAMポテンシャルを用いたMD法による解析を行った。まず、(111)面を露出させた構造および(111)面上に(100)面構造を露出している凹凸をつけた構造の2種類を2000Kで1ns間アニールした。(111)面はTi、Nの一方の原子のみが露出する構造であり、(111Ti)、(111N)の2種類が存在する。そのため、この2種類の両方について解析を行った。凹凸をつけた構造の俯瞰図をFig.1、高さで色分けしたコンター図をFig.2に示す。

その後、(111Ti)、(111N)の2種類の面を露出させた系にTi、N原子を交互に堆積させていく解析を行った。これは模擬的にTiNの成膜プロセスである原子層堆積法(ALD)を再現することを目的とした。

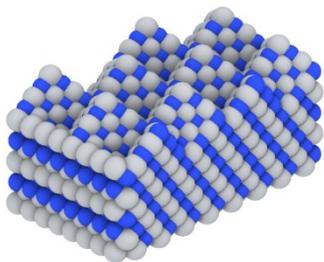


Fig.1 Bird's-eye view of pyramidal surface (gray:Ti,blue:N)

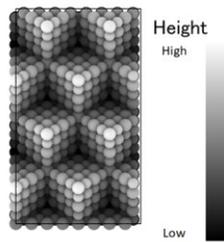


Fig.2 Contour figure of pyramidal surface

3 解析結果と考察

3.1 表面のアニール解析

(111)面については表面がNの層だった場合窒素分子として構造から抜け、Tiの層は一部が(100)面になり(111Ti)と(100)が混じった構造となった。

凹凸をつけた構造は特に変化は見られなかった。

3.2 模擬積層解析

(111N)面の上に原子層を堆積させた結果、(111)面の原子層を形成しながら成長し、表面に小さい凹凸が存在する構造となった。

一方で(111Ti)面上に堆積させた場合は一部に(100)面が堆積しているなど最終的に(111)面構造を保っていなかった。

3.3 考察

TiNの安定な表面構造として(100)と(111Ti)の混じった平面構造、(100)面構造を露出している凹凸のついた構造の2種類の構造を発見した。(111)面配向しているという実験結果と照合すると、最終的には(111)面上に凹凸のついた構造を示すと考えられる。

4 F-TiN系ポテンシャルの作成

W薄膜成膜時にはガスが用いられるが、ガスの成分であったフッ素(F)原子が不純物としてW薄膜内などに残存してしまうことが知られている[1]。本研究では、フッ素(F)原子を導入した系での解析を行えるようF-TiN系ポテンシャルの作成にも取り組んだ。

作成には今泉[3]の用いたTerstoff型のポテンシャル関数系を用いた。TiNの表面上にF原子を1~3個配置した教師データ約200個を用いてフィッティングを行った。作成したポテンシャルについて系の凝集エネルギーを第一原理計算における計算結果と比較したものをFig.3に示す。

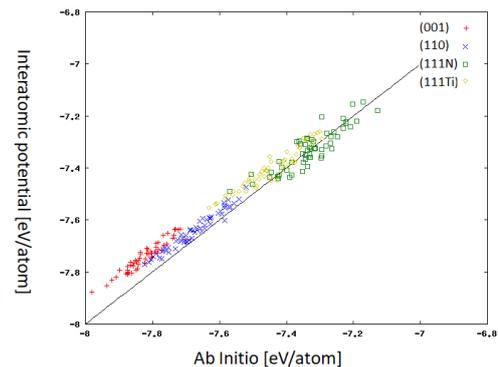


Fig.3 Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potential, classified by surface of TiN

概ね第一原理計算の結果を再現でき、TiNの表面上のFについては物性を再現できるポテンシャルが作成できた。

5 結言

TiN結晶の表面についてMD解析を行い、バリアメタルの表面構造について一定の知見を得た。今後はTiNの成膜プロセスをより正確に再現した系での解析を行い、表面構造を決定する必要がある。

また、TiNの表面上に存在するFについて第一原理計算の結果を再現するポテンシャルを作成した。

参考文献

- [1] 東芝株式会社, “W薄膜の内部応力に対する 残留F濃度の影響評価,” pp. 1-14, 2017.
- [2] M. Marlo and V. Milman, “Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, pp. 2899-2907, 2000.
- [3] 今泉俊介, 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, 修士論文, 2017.

目次

第 1 章 序論	6
1.1 研究背景	7
1.2 関連する研究	8
1.3 現在の課題	9
1.3.1 TiN バリアメタルの表面構造	9
1.3.2 MD 解析に用いるポテンシャル	12
1.4 本研究の目的	12
1.4.1 TiN バリアメタルの安定表面構造の探索	12
1.4.2 W-F-TiN ポテンシャルのフィッティング	12
1.5 本論文の構成	12
第 2 章 研究手法	13
2.1 古典分子動力学法	14
2.1.1 MEAM ポテンシャル	14
2.1.2 Tersoff ポテンシャル	14
2.1.3 分子動力学法における TiN 物性値の算出およびポテンシャルの比較	16
2.2 第一原理計算[16]	17
第 3 章 MEAMポテンシャルによる TiN の表面構造解析	19
3.1 緒言	20
3.2 各表面のアニール処理計算	20
3.2.1 解析条件	20
3.2.2 (111N) 面	22
3.2.3 (111Ti) 面	26
3.2.4 凹凸付き表面	28
3.2.5 考察	36
3.3 ALD プロセスの模擬解析	39
3.3.1 解析条件	41
3.3.2 結果	43
3.3.3 考察	47
3.4 本章の結論	47
第 4 章 Tersoff 型関数形を用いた F-TiN 系ポテンシャルの作成	48
4.1 緒言	49
4.2 本研究において行った箇所	49
4.3 手法	49
4.4 ポテンシャル関数形	50
4.5 F-TiN 系ポテンシャルの作成	51
4.5.1 用いた教師データ	51
4.5.2 得られたパラメータ	53
4.5.3 フィッティング結果	54

4.6 本章の結論	56
第 5 章 結論と展望	58
5.1 結論	59
5.2 今後の展望	59
謝辞	60
参考文献	61

図目次

図 1-1 薄膜内の応力と基板の反り	7
図 1-2 導電膜上の積層構造	8
図 1-3 TiN (100) 表面の俯瞰図, 正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	10
図 1-4 TiN (110) 表面の俯瞰図, 正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	10
図 1-5 TiN (111N) 表面の俯瞰図, 正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	11
図 1-6 TiN (111Ti) 表面の俯瞰図, 正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	11
図 2-1 式(2-1)中 <i>i, j, k</i> 番原子の位置対応	15
図 2-2 表面エネルギー計算に用いた系の模式図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	16
図 3-1 凹凸あり(111)面配向表面構造 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	20
図 3-2 凹凸付き構造の高さコンター図	21
図 3-3 (111)配向の最小構造 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	22
図 3-4 (111N)面初期構造およびモデル寸法 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	22
図 3-5 (111N)面の初期構造と結果の比較 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	23
図 3-6 (111N)面の初期構造と結果の比較 (拡大図) (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	24
図 3-7 表面上の窒素原子数の推移	25
図 3-8 (111Ti)面の初期構造と結果の比較 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	26
図 3-9 (111Ti)面の初期構造と結果の比較 (拡大図) (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	27
図 3-10 凹凸 (小) あり表面俯瞰図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	28
図 3-11 凹凸 (小) あり表面正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	29
図 3-12 凹凸 (小) あり表面のモデル寸法 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	29
図 3-13 凹凸 (小) あり表面正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	30
図 3-14 凹凸 (小) あり表面俯瞰図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	31
図 3-15 凹凸 (大) あり表面俯瞰図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	32
図 3-16 凹凸 (大) あり表面正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	32
図 3-17 凹凸 (大) あり表面のモデル寸法 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	33
図 3-18 凹凸 (大) あり表面正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	34
図 3-19 凹凸 (大) あり表面正面図 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	35
図 3-20 表面から 1Å 以内の箇所原子マップ (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	37
図 3-21 表面から 1~2Å の箇所の Ti 原子マップ	37
図 3-22 Ti 原子層の引張が見られた箇所の拡大図	38
図 3-23 (111Ti)面構造と(100)面構造の境界部の原子配置	38
図 3-24 (111Ti)面構造と(100)面構造の境界部の様子 (灰色原子:Ti, 青色原子:N)	39
図 3-25 テトラキス (ジメチルアミノ) チタンの構造式	40
図 3-26 (111N)面の初期構造	41
図 3-27 (111Ti)面の初期構造	41
図 3-28 (111N)面の解析結果	44
図 3-29 (111Ti)の解析結果	46
図 3-30 凹凸のついた表面構造の膜成長の様子	47

図 4-1 初期教師データとして用いた構造	52
図 4-2 第一原理計算とポテンシャルによる凝集エネルギー計算の F 原子個数別比較 ...	55
図 4-3 第一原理計算とポテンシャルによる凝集エネルギー計算の TiN 表面別比較.....	55
図 4-4 第一原理計算とポテンシャルによる力の比較	56

表目次

表 2-1 MD 計算における TiN の弾性定数の比較	17
表 2-2 MD 計算における TiN の表面エネルギーの比較	17
表 3-1 解析条件	21
表 3-2 各構造のポテンシャルエネルギー比較	36
表 3-3 各構造のポテンシャルエネルギー比較(原子 1 個あたり)	36
表 4-1 F-TiN 系ポテンシャルの二体項パラメータ	53
表 4-2 F-TiN 系ポテンシャルの三体項パラメータ	54

第1章 序論

1.1 研究背景

半導体メモリは近年、様々な機器に用いられるようになり、それに伴い研究・開発が進められ、その性能も目覚ましいほど向上している。半導体の素子は構造が複雑であるために用途により様々な材料が用いられており、そのうちの一つにタングステン（W）が挙げられる。タングステンが素子に用いられる理由は大きく二点が挙げられる。一点目は、半導体素子の構造上の理由である。半導体素子はウェーハ上に薄膜を成膜することで形成され、タングステン薄膜の場合は成膜する際に一般に化学気相蒸着（CVD:Chemical Vapor Deposition）法が用いられる。CVD法ではガスの化学反応を用いて成膜を行うため、複雑な構造、例としては微細な孔にも成膜することが可能である。二点目は、タングステンはエレクトロマイグレーション（電流が流れた際に生じる材料欠損）を起こしにくいという理由である。

半導体メモリは近年容量の向上を目的とした構造の三次元化およびそれに伴う構造の巨大化が進んできている。そのような状況の中で、半導体プロセスにおいて薄膜に応力が生じるという問題が顕在化してきている。一般に基板上に成膜された薄膜には成膜方法に依らず内部応力が生じるが、その応力は数十 GPa に達することがある[1]。薄膜に生じた応力は薄膜の剥離や基板の反りなどの機械的不良および通電不良や素子の断線などの電氣的不良を起こすため、半導体素子の性能にも大きな影響を与えることがある。そのため、薄膜の成膜時の応力制御は半導体プロセスにおいて重要性を増してきている。

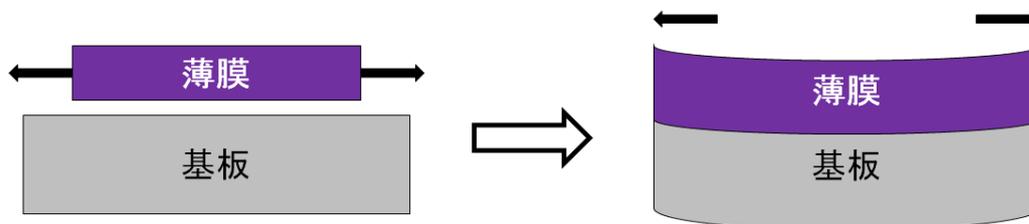


図 1-1 薄膜内の応力と基板の反り

通常、タングステン膜の成膜前に電極薄膜の剥離や原子の拡散を防ぐ目的で電極薄膜と絶縁膜間にバリアメタルと呼ばれる金属薄膜を成膜する。タングステンの下地のバリアメタルに用いられる材料の一つに窒化チタン（TiN）が挙げられる。TiN は金色のセラミクス材料であり、NaCl 型の結晶構造を示すことが知られている。産業の分野においては切削道具や医療用インプラントなどに用いられる物質であり、マイクロエレクトロニクスの分野においてもタングステンのバリアメタルのみならず広く用いられている。通常 TiN バリアメタルは原子層堆積法（ALD:Atomic Layer Deposition）を用いて積層する。ALD とは結晶が層状構造になっている物質に対して原子層を 1 層ずつ成膜していく方法のことで

ある。TiN バリアメタルを含んだ導電膜上の構造を図 1-2 に示す。

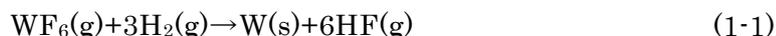


図 1-2 導電膜上の積層構造

1.2 関連する研究

本項ではタングステン成膜に関する先行研究および先行実験について本研究と関連のあるものを紹介する。

まず、本研究の共同研究先である東芝メモリ [1] によりいくつかの実験結果が得られており、その結果について記載する。タングステンは以下式に示すような六フッ化タングステンの還元反応によって成膜される。



このとき、水素と結びついてフッ化水素とならなかったフッ素が不純物としてタングステン中に存在する。このフッ素の濃度と発生する応力について、フッ素濃度が上がると応力も大きくなっていくという結果が得られている。加えてフッ素濃度の上昇に応じてタングステン結晶の格子定数が小さくなり、結晶格子の収縮がみられるという結果も報告されている。また、成膜時の温度と発生する応力の関係について、温度が高いほど応力が小さくなることが示されている。

Rozenblat [2] らは TiN 基板上におけるタングステン成膜の初期段階を SEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡) 像および TEM (Transmission Electron Microscope: 透過型電子顕微鏡) 像より観察する実験を行った。この結果、タングステン膜は成膜時に Island と呼ばれる島状の様相を呈しながら成長し、これが下部の基板を覆いつくすことで成膜されるということが明らかになった。また、4 種の成膜温度で観察を行ったことでこの Island は成膜温度が高温の場合より成長が速くなることが判明した。

Zhang [3] らは TiN 基板上に様々な条件下で成膜されたタングステン膜の抵抗値と応力を計測した。その結果、応力と抵抗値には正の相関があり、成膜時の温度が低いほど応力が大きくなることが判明した。また、膜厚に依らず W/TiN 界面付近にフッ素が多く存在することが明らかにされた。

今泉 [4] は古典分子動力学 (以下 MD: Molecular Dynamics と呼称) 法を用いて素子やバリアメタル中に含まれる不純物が応力に及ぼす影響を探った。このフッ素が置換型としてタングステン構造中に存在している場合結晶の格子定数が減少するという東芝メモリによ

る実験結果を第一原理計算および古典 MD の結果より再現し、基板は固定されており変形できないながらもタングステン構造の安定な格子定数が小さくなるために膜に引張応力が生じる、というプロセスを示唆した。

霜村[5]は古典 MD を用いてエネルギー計算を行いタングステン構造の粒界にフッ素が存在しやすいことを明らかにした。このことからタングステン膜中の粒界の面積と含まれるフッ素濃度の間には正の相関関係があることを示唆した。加えてタングステンが成膜時に Island の状態で成長していくことについても着目し、Island 同士の衝突により発生する応力をタングステンの粒径を変数としたモデル式により表現した。なお、Island の形状を半球と仮定している。今泉による MD 計算を用いた発生応力の計算では実験値の 1/10 程度の値で算出されていたのに対し、このモデル式にフィッティングを行いモデル式中のパラメータを決定することで実験値をオーダー単位では再現できることを示した。霜村は応力発生の要因としてはフッ素は大きい影響を持っておらず、タングステン成膜時の Island 衝突が主に挙げられるとしている。

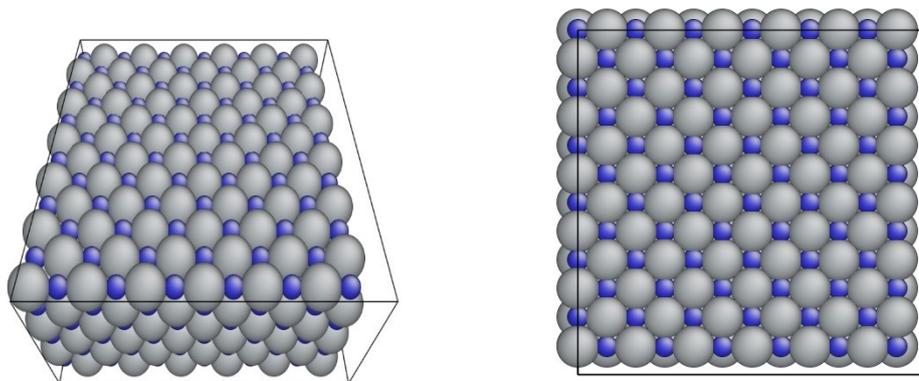
1.3 現在の課題

大局的な課題としては 1.1 節において述べたとおり、タングステンの成膜時に発生する応力について、発生メカニズムを解明することである。本項では応力発生メカニズムの解明に向けて本研究で取り組むべき課題について述べる。

1.3.1 TiN バリアメタルの表面構造

上述の通りタングステン膜中の応力の発生要因としてはタングステン膜成長の途上における Island 同士の衝突などが挙げられる。しかし、個々の要因がどれほど発生する応力に影響するのかは詳らかにされていない。加えて、W/TiN 界面に残存する F の濃度と発生する応力の関係性も詳細には明らかにされていない。この二点の影響を調査する上ではいずれも Island および W/TiN 界面の形成が観察されるタングステン膜の成長初期が重要になってくると考えられる。成長初期の様子を MD 法を用いて解析する上で下地となる TiN のモデリングは不可欠である。

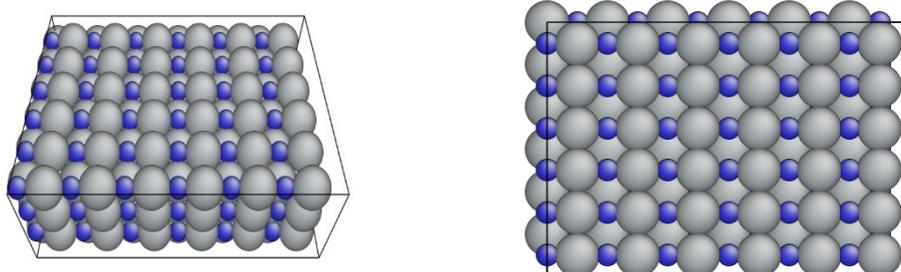
TiN は結晶として存在するとき NaCl 型の結晶構造を示すので、表面としては (100)、(110)、(111) 面方位が典型的なものとして挙げられる。(100) 面は Ti, N が 1:1 で現れる面で、TiN の格子定数はこの(100)面の最小構造の一辺の長さを表す。(110) 面は Ti と N が交互に 1 列に並んでいる。(111) 配向は Ti のみの原子層、N のみの原子層が交互に積層しているため、Ti もしくは N のどちらかの元素のみが露出する表面になっており、このことから (111N)、(111Ti) の 2 種類の面が存在する。(111N)、(111Ti) 面のどちらにおいても原子は正三角形に並んでおり、本研究ではこの原子により形成される正三角形の構造をサイトと呼称する。以下図 3-1~3-4 に上述の 4 種類の表面の(a)俯瞰図と(b)正面図を掲載する。なお、以下すべての図において灰色原子を Ti、青色原子を N とする。



(a) 俯瞰図

(b) 正面図

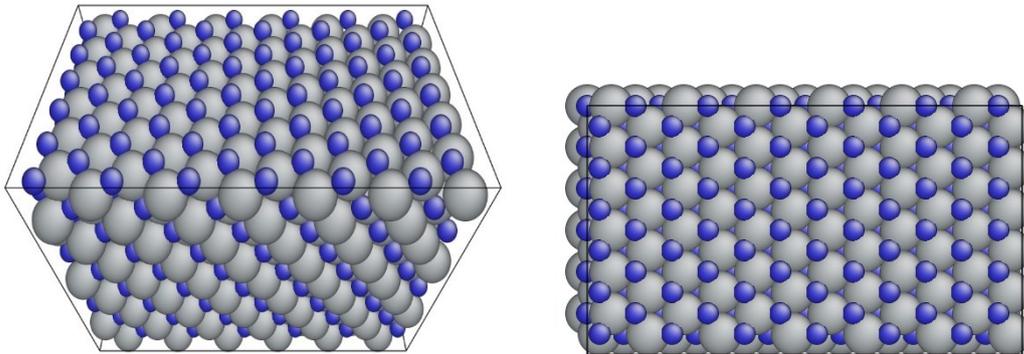
図 1-3 TiN (100) 表面の俯瞰図, 正面図 (灰色原子:Ti,青色原子:N)



(a) 俯瞰図

(b) 正面図

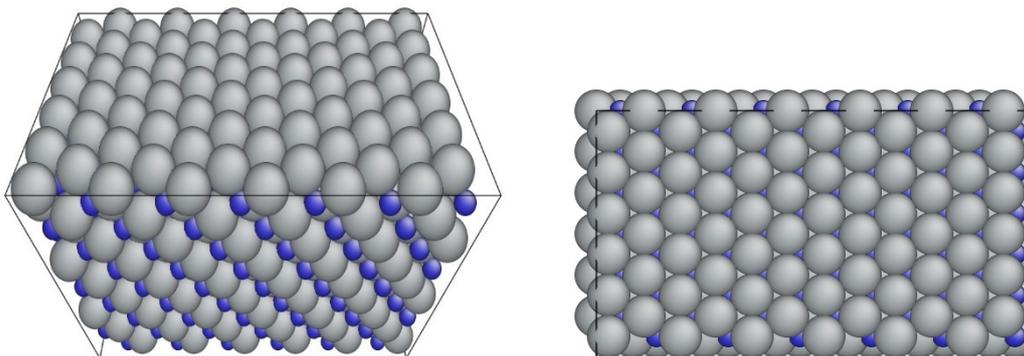
図 1-4 TiN (110) 表面の俯瞰図, 正面図 (灰色原子:Ti,青色原子:N)



(a) 俯瞰図

(b) 正面図

図 1-5 TiN (111N) 表面の俯瞰図, 正面図 (灰色原子:Ti,青色原子:N)



(a) 俯瞰図

(b) 正面図

図 1-6 TiN (111Ti) 表面の俯瞰図, 正面図 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

XRD による実験結果[1][6]より TiN バリアメタルは (111) 配向となっており, その上に BCC 構造を持つタンゲステンが (110) 配向で堆積することが明らかになっている. しかし, TiN の (111) 面はエネルギー的に不安定であることが知られており[7], (111) 面配向であると言っても実際には (111) 面を露出しているのではなく他のより安定な面を露出した構造を形成している可能性が考えられる. TiN バリアメタルの表面構造がどの様になっているかは明らかになっておらず, 現在タンゲステン薄膜の成膜初期プロセスを解析, 調査する上で無視できない問題となっている.

1.3.2 MD解析に用いるポテンシャル

タングステンの成膜プロセスは原子レベルのスケールであるため、実際にモデリングおよび解析を行う際には原子や分子の状態から構造を再現することのできる MD 法を用いる。MD 法による解析には対象とする系の元素に対応した原子間ポテンシャルが必要となる。原子間ポテンシャルは原子種やその状態によって原子および分子間で働く引力や斥力を決定する関数系である。

上述のとおりタングステン薄膜の応力発生機構を MD 法を用いて解明するためには TiN バリアメタルを含んだ系のモデリングを行う必要がある。そのためには、バリアメタルとしての TiN、積層する W、不純物としてタングステン薄膜中に存在する F の 4 元素を含むポテンシャルが必要となる。しかし本研究において使用できる W-F-TiN 系のポテンシャルは現在公開されていないため、ポテンシャルを作成する必要がある。

1.4 本研究の目的

1.4.1 TiN バリアメタルの安定表面構造の探索

上述のとおり、W 薄膜の応力発生機構の解明のためにはバリアメタルである TiN の表面構造を解明する必要がある。そのため本研究はタングステン膜の成膜初期の様子を探ることを主眼におき、古典 MD を用いて TiN バリアメタルの安定な表面構造の探索を行う。

1.4.2 W-F-TiN ポテンシャルのフィッティング

霜村は先行研究として W-TiN 系ポテンシャルを作成した[5]。実際にタングステンの応力発生機構を探るためには W/TiN 界面の F 原子の振る舞いを再現することが必要となる。そのため、本研究においては W-F-TiN 系ポテンシャルのフィッティングを行った。

1.5 本論文の構成

第 1 章において本研究の背景および関連する研究について述べ、本研究における目的を提示した。

第 2 章では本研究において用いた分子動力学法、第一原理計算について述べる。

第 3 章ではバリアメタル TiN の表面構造について解明することを目的として分子動力学法を用いた解析を行った。

第 4 章では今後バリアメタル TiN を含む系のタングステン成膜プロセスの解析を目的とした W-F-TiN 系ポテンシャルの作成へ向けてポテンシャルフィッティングを行った。

最後に、第 5 章において本研究において得られた結果について考察を行い、明らかになった課題および今後の展望について述べる。

第2章 研究手法

2.1 古典分子動力学法

この項では、本研究において構造解析に用いる古典 MD 法について簡潔な説明を行う。古典 MD 法は計算を行う系に存在する分子や原子について個々の座標の時刻歴を運動方程式に基づいて計算し系の物性や反応を追う方法である。古典 MD においては分子や原子の動きは運動方程式に基づき決定されるが、運動方程式中の要素は他の粒子との斥力あるいは引力によるものであり、この斥力や引力は各々の計算状況において原子間ポテンシャルを設定することで決定される。

本来原子および分子間の相互作用は量子的効果であり、量子的な計算法としては後述の第一原理計算がある。第一原理計算は古典 MD より計算精度は高いものの、計算コストが高く、また複雑・巨大な系の計算には適用困難であるため、そのような系には一般に古典 MD が用いられる。本研究においても扱う系が大きいため、実際の系の計算手法としては古典 MD を用いる。本研究においては計算ソフトとして LAMMPS を用いる。

2.1.1 MEAM ポテンシャル

本研究において TiN の物性に関する MD 解析には MEAM (Modified Embedded-Atom Method) ポテンシャルを用いた。MEAM ポテンシャルは Daw, Baskes により提唱された EAM ポテンシャル [8] の派生形の 1 つであり、金属結合を含む系などに広く用いられる。MEAM ポテンシャルは系の全エネルギーを背景電子密度からなる埋め込み関数と二体間ポテンシャル関数によって表現する。現在では Lee, Baskes により提唱された 2NN (Second nearest-neighbor) MEAM ポテンシャル [9] を一般的に用いる。元来の EAM ポテンシャルが二体間ポテンシャルの計算対象として最近接の原子のみを含むのに対し、2NN MEAM ポテンシャルは第二近接の原子も計算対象に含んでいる。実際に用いられている式を (2-2) に記載する。

$$E = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \varphi_{ij}(R_{ij}) \right] \quad (2-2)$$

i, j は系内に存在する任意の原子のインデックスを表す。 $\bar{\rho}_i$ は背景電子密度であり、 F_i は背景電子密度を変数とする埋め込み関数である。 R_{ij} は i 番原子と j 番原子の距離であり、 φ_{ij} は二体間ポテンシャル関数である。 F_i および φ_{ij} の詳細な関数形については参考文献 [8] および [9] を参照されたい。

本研究においては Kim [10] の発表したものに対し Sangiovanni [11] が改良を加え確立した TiN 系 MEAM ポテンシャルを用いた。

2.1.2 Tersoff ポテンシャル

今回、W-F-TiN 系ポテンシャルの作成において用いている関数形である。本研究においては Juslin [12] の作成した W 単元系ポテンシャルを拡張し、電極として用いる W、バリアメタルとして用いる TiN、不純物として含まれる F の 4 元素を含む W-F-TiN 系ポテンシャルの作成に向けた研究を行う。Juslin のポテンシャルでは Tersoff [13] によって提案さ

れたボンドオーダー型の関数形が用いられている. Tersoff の提案した関数形は角度依存の三体項を含んでおり, 配位数などが異なる様々な構造を再現することが可能となる. 本研究では Tersoff の提案した関数形の派生形である熊谷らのポテンシャル形 [14] を Murty [15] および今泉 [4] が変形したものを用いた. 以下式(2-1)に実際に本研究において用いた関数形について記載する.

$$\Phi^{Ter} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}^{Ter}(r_{ij})$$

$$\Phi_{ij}^{Ter}(r_{ij}) = f_{c,\alpha_i\alpha_j}(r_{ij}) [A_{\alpha_i\alpha_j} \exp(-\lambda_{1,\alpha_i\alpha_j} r_{ij}) - b_{ij} B_{\alpha_i\alpha_j} \exp(-\lambda_{2,\alpha_i\alpha_j} r_{ij})]$$

$$b_{ij} = [1 + \zeta_{ij}^{\eta_{\alpha_i\alpha_j}}]^{-\delta_{\alpha_i\alpha_j}}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_{c,\alpha_i\alpha_j}(r_{ik}) g_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}(\theta_{ijk}) \exp(p_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k} \{(r_{ij} - R_{e_{ij}}) - (r_{ik} - R_{e_{ik}})\}) \quad (2-1)$$

$$g_{\alpha\beta\gamma}(\theta_{ijk}) = c_{1,\alpha\beta\gamma} \left[1 + \frac{c_{2,\alpha\beta\gamma}}{d_{2,\alpha\beta\gamma} + (h_{\alpha\beta\gamma} - \cos\theta)^2} \right]$$

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

ここで, i, j, k は系内に存在する任意の原子のインデックス (以下, インデックス i に対応する原子を i 番原子と呼称する) であり, α_i は i 番原子の原子種を表す. 以下の図 2-1 に示すように, r_{ij} は i 番原子と j 番原子間の距離, θ_{ijk} は i, j 番原子間結合と i, k 番原子間結合のなす角である. $A_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}, \lambda_{1,\alpha\beta}, \lambda_{2,\alpha\beta}, \eta_{\alpha\beta}, \delta_{\alpha\beta}$ は二体項, $p_{\alpha\beta\gamma}, c_{1,\alpha\beta\gamma}, c_{2,\alpha\beta\gamma}, d_{2,\alpha\beta\gamma}, h_{\alpha\beta\gamma}$ は三体項を表している.

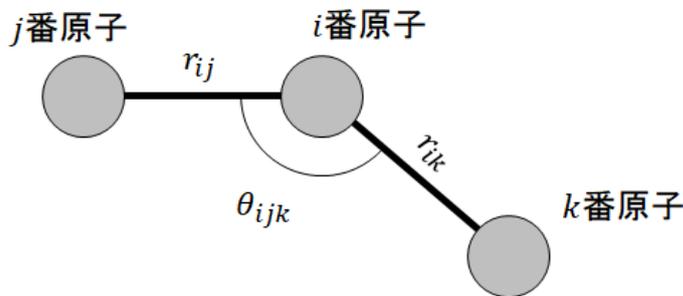


図 2-1 式(2-1)中 i, j, k 番原子の位置対応

2.1.3 分子動力学法における TiN 物性値の算出およびポテンシャルの比較

本項では、上記の 2 種類のポテンシャルについて物性値の再現性を確認した。再現性を確認する物性値として弾性定数及び表面エネルギーを採用し、これらの MD 計算結果を第一原理計算のデータと比較することにより検証した。本研究においては、第 3 章では MEAM ポテンシャル、第 4 章において Tersoff ポテンシャルを使用するため、この 2 種類のポテンシャルについて TiN の物性値計算を行い、物性再現性の検証を行った。計算は弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} および結晶の表面エネルギー S_{100} , S_{110} , S_{111} の計 6 種類について行った。(111)面には(111Ti), (111N)面の 2 種類が存在していることは上述の通りであるが、それぞれの表面エネルギーを個別に計算することは困難であるため、両面を 1 面ずつ露出させた場合の 2 面の平均値を(111)面の表面エネルギーとして採用した。

(a) 弾性定数の MD 計算法

C_{11} , C_{12} の二値に関しては TiN 結晶の最小構造に z 方向 1.0×10^{-6} の歪みを与えてからエネルギー最小化計算による構造最適化を行った。また、 C_{44} に関しては yz 方向 1.0×10^{-6} の剪断歪みを与えてから同様に構造最適化を行った。

(b) 表面エネルギーの MD 計算法

表面エネルギーに関しては最初に図 3-6(a)に示すような構造のバルクエネルギーを算出し、その後図 3-6(b)のように真空部を設け全エネルギーを計算した。ここでの全エネルギーとはバルクエネルギーと構造の上下二面分の表面エネルギーの和であるため、この全エネルギーの値から初めに算出したバルクエネルギーを引き、露出している表面積で除することにより算出される。

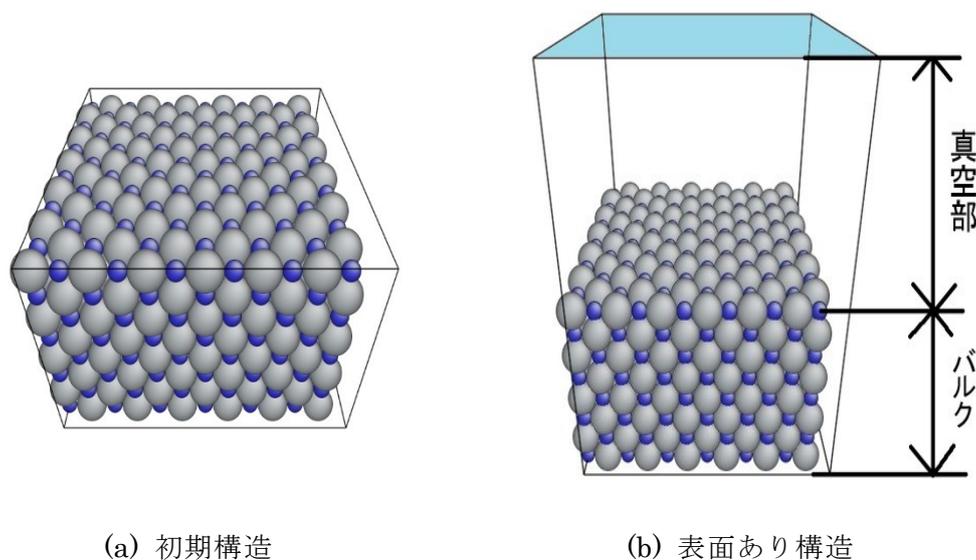


図 2-2 表面エネルギー計算に用いた系の模式図 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

(c) 計算結果

以下表 3-1 および 3-2 に結果を第一原理計算における文献値[6]と共に記載する。

表 2-1 MD 計算における TiN の弾性定数の比較

	弾性定数[GPa]		
	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
MD(Tersoff)	667	180	122
MD(MEAM)	607	138	147
Ab initio[6]	598	118	159

表 2-2 MD 計算における TiN の表面エネルギーの比較

	表面エネルギー[J/m ²]		
	S ₁₀₀	S ₁₁₀	S ₁₁₁
MD(Tersoff)	2.00	2.97	4.21
MD(MEAM)	1.71	2.88	3.76
Ab initio[6]	1.06-1.30	2.59-2.86	4.59-4.95

弾性定数に関しては MEAM ポテンシャルについては第一原理計算との数値差が 10%前後と良い一致を得られた。Tersoff ポテンシャルに関しては C₁₂ および C₄₄ の差が大きくなっており、また弾性定数の大小が逆転していた。表面エネルギーに関しては Tersoff ポテンシャルに関しては(100)面が、MEAM ポテンシャルにおいては(111)面が第一原理計算との差が大きくなっていった。本研究においては TiN の構造を表面エネルギーの観点から議論しているが、どちらのポテンシャルにおいても異なる表面間でのエネルギーの大小に第一原理計算の結果との逆転は生じておらず、(100)面、(110)面、(111)面の順に安定であるとの計算結果を得られた。このことから、表面構造の探索という面においては、Tersoff、MEAM どちらのポテンシャルにおいても現実に発生する事象から大きく逸脱することはないと考えられる。

本項における計算結果を踏まえ、第 3 章においては弾性定数、表面エネルギー共に第一原理計算における文献値の再現性が良かった MEAM ポテンシャルを採用した。第 4 章においては MEAM ポテンシャルの W および F のパラメータを合わせる事が困難であったため、Tersoff ポテンシャルの関数形を採用した。

2.2 第一原理計算[16]

上述の MD 法が原子間ポテンシャルを必要とするのに対し、原子レベルにおける物理法則を表す量子力学に則って物質の状態を計算する手法を第一原理計算という。ここでの第一原理計算とは Schrödinger 方程式に則って系の電子状態を計算する第一原理バンド計算のことを指す。第一原理計算には様々な計算法が存在しているが本研究では密度汎関数法（以下 DFT: Density Functional Theory）を用いる。第一原理計算においては系の電子

が基底状態と呼ばれる最も安定な状態，すなわち系の持つエネルギーを最低にするような状態を探索することを目的としている．**Schrödinger** 方程式は電子数に応じて次数が増大していくため，実際には **Schrödinger** 方程式の厳密解を求めることは現実的でない．汎関数とは一つの関数に対し一つの値が定義されるような関数のことであるが，その系の持つエネルギーを系の電子密度分布関数の汎関数として表現して計算を行うことを **DFT** と呼称している．本研究においては計算ソフトとして **PHASE/0** を用いる．

第3章 MEAMポテンシャルによる TiN の表面構造 解析

3.1 緒言

2.1 節でも紹介したとおり，TiN は(100)面がエネルギー的に最安定であり，(111) 面が最も不安定である．一方，先述のとおり東芝メモリにより TiN バリアメタルは(111)配向であるという実験結果が得られている[17]．そのため，バリアメタルは(111)配向でありながら実際には(111)面とは異なる表面構造を示していることが考えられ，タングステンの積層に関する解析，調査を行う上で課題となっている．本章では TiN の安定な表面構造を解明することを目的として MEAM ポテンシャルを用いて MD 解析を行なった．

3.2 各表面のアニール処理計算

この項では，(111)配向している表面構造を持つ TiN 結晶をアニール処理して安定な表面構造の探索を行った．

3.2.1 解析条件

表面構造として 2 種類の形状の初期状態を作成し，アニール処理を行った．一方が(111)面がフラットに露出している形状である．もう一方は(111)面配向で表面に凹凸のついた形状で，こちらは最安定である(100)面が斜めに露出している．以下図 3-1 にその初期状態の俯瞰図を掲載する．

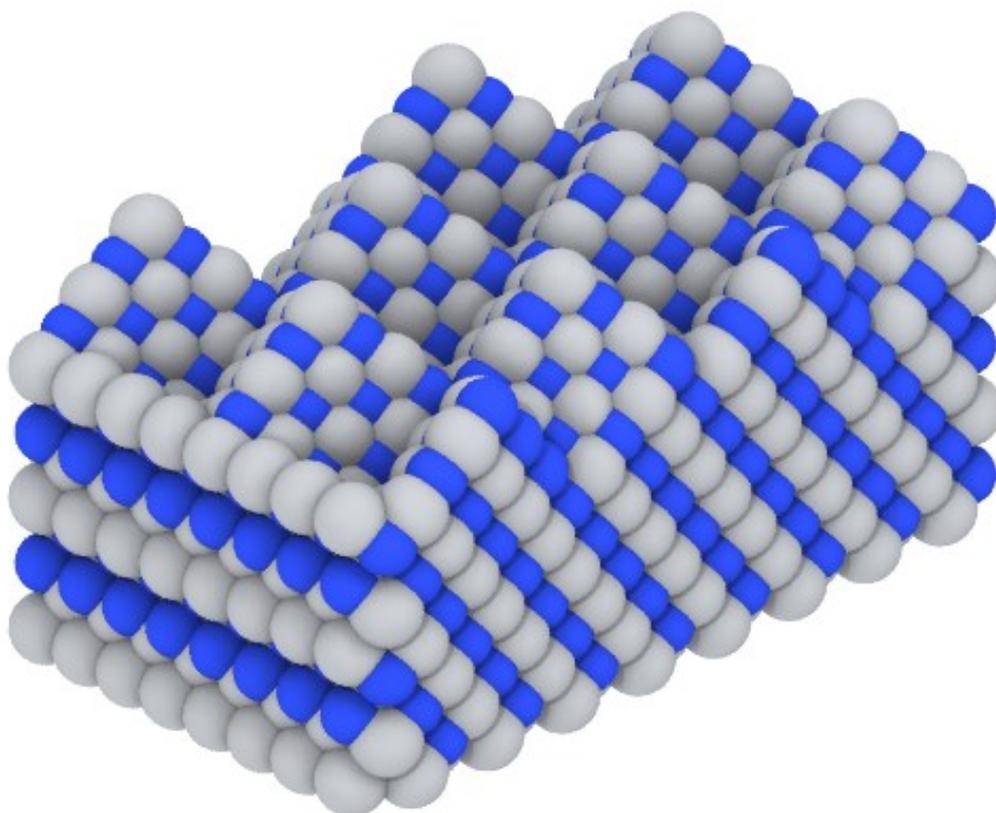


図 3-1 凹凸あり(111)面配向表面構造 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

また，この構造を上から見たときの高さによって色分けしたコンター図を図 3-2 に掲載する．図中の濃い色が凹部であり，明るい色が凸部である．

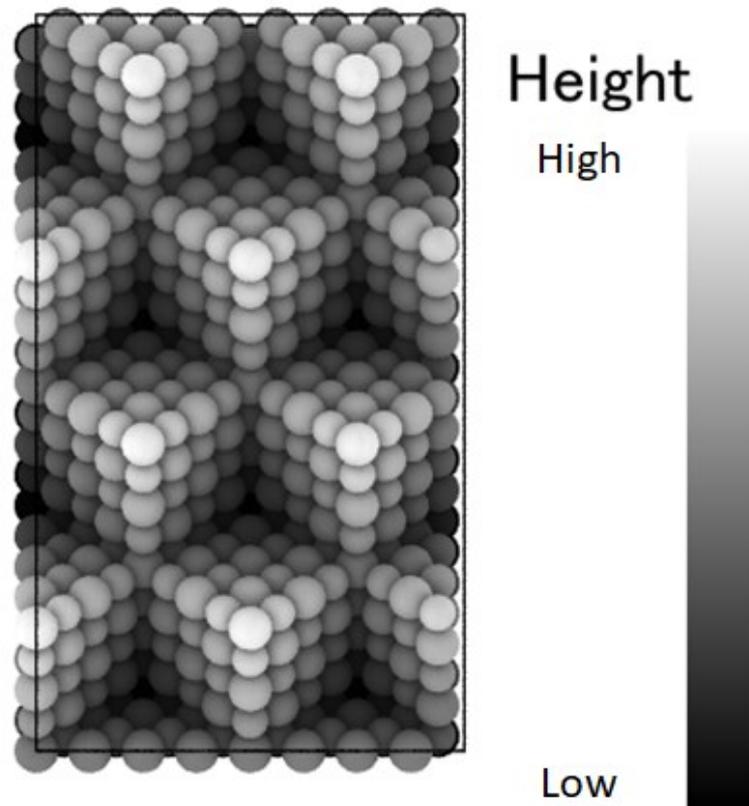


図 3-2 凹凸付き構造の高さコンター図

本研究では上記の 2 種類の表面構造を持つ系を 2000K でアニール処理した．2000K としたのは TiN の融点である 3203K[18]より低く融解することはないと考えられるためである．また，いずれの構造においても底面に近い Ti 層および N 層を 1 層ずつ固定してある．これは TiN の下部は下方の変形のない基板によって拘束されていると模擬しているためである．また，いずれのパターンにおいてもアニールは時間刻み 1.0fs で 1,000,000step，計 1ns 間行った．その後 100K まで冷却し 10,000step 計算を行い，最後にエネルギー最小化計算を行い構造を最適化した．以下の表 3-1 に解析条件を掲載する．

表 3-1 解析条件

アニール処理温度[K]	2000, 100
時間刻み[fs]	1
Step 数	1,000,000+10,000
合計アニール処理時間[ps]	1100

3.2.2 (111N) 面

初めに, (111N)面を露出した表面の計算結果について記す. 計算した構造は以下図 3-3 に示す最小構造を(x,y,z)方向に(2,30,30)倍したものであり, それぞれの寸法は(14.3Å,87.5 Å,151.5 Å)である. なお, x 軸が(111)配向でありバリアメタルの膜厚に対応しており, y 軸, z 軸はそれぞれ(-110), (-1-12)配向である. また, 原子数は 21,600 個である. 実際の半導体メモリに用いられる TiN バリアメタルの厚さは約 4nm[13]程度であり, 図 3-3 の構造を x 方向に 6 層重ねることで概ね等しい膜厚となる. 本研究では簡単のため表面構造を分析することに注力し, 実際の ALD により成膜される TiN バリアメタルの 1/3 ほどの膜厚で計算を行った.

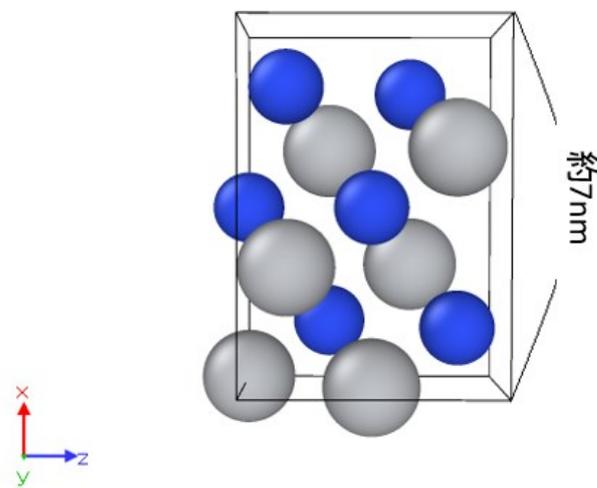


図 3-3 (111)配向の最小構造 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

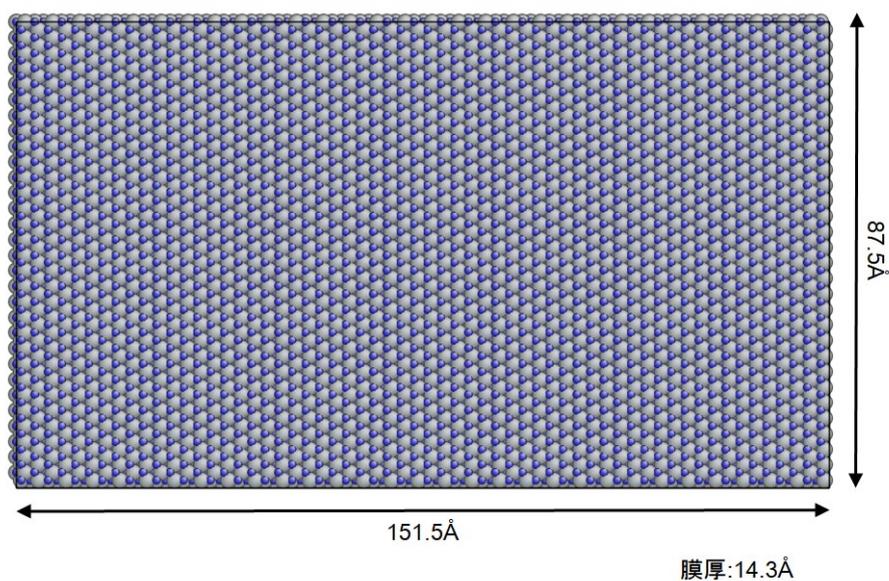
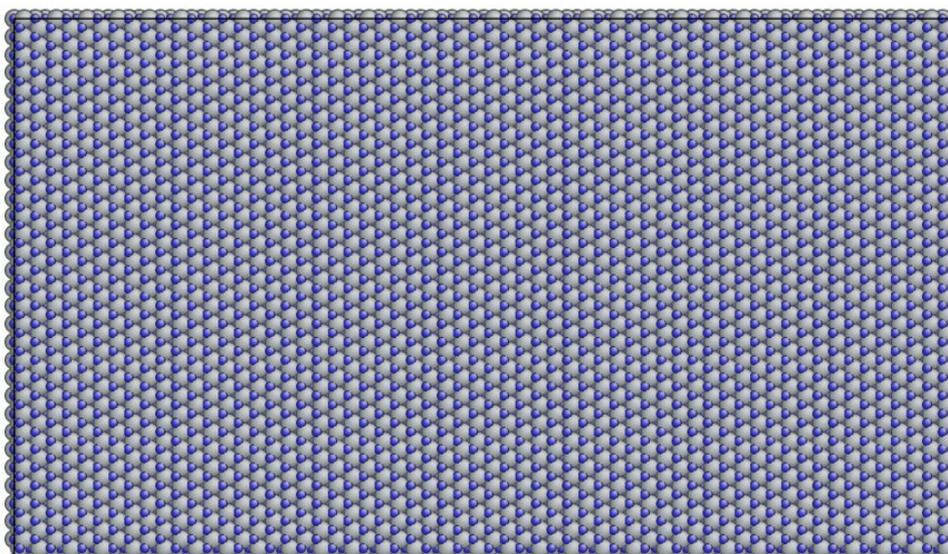
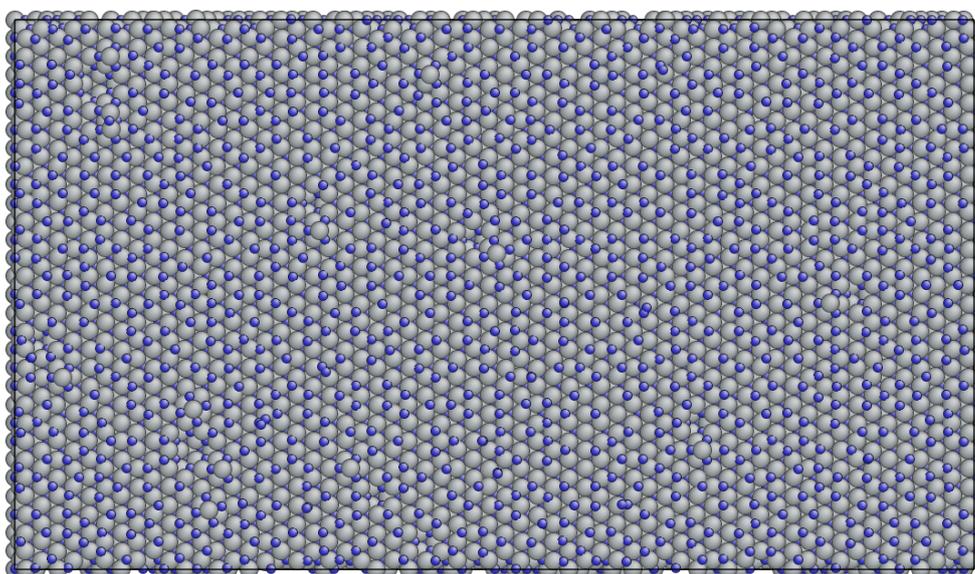


図 3-4 (111N)面初期構造およびモデル寸法 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

以下図 3-5 に解析結果を掲載する．上から初期構造，最終的な構造最適化後の表面構造である．



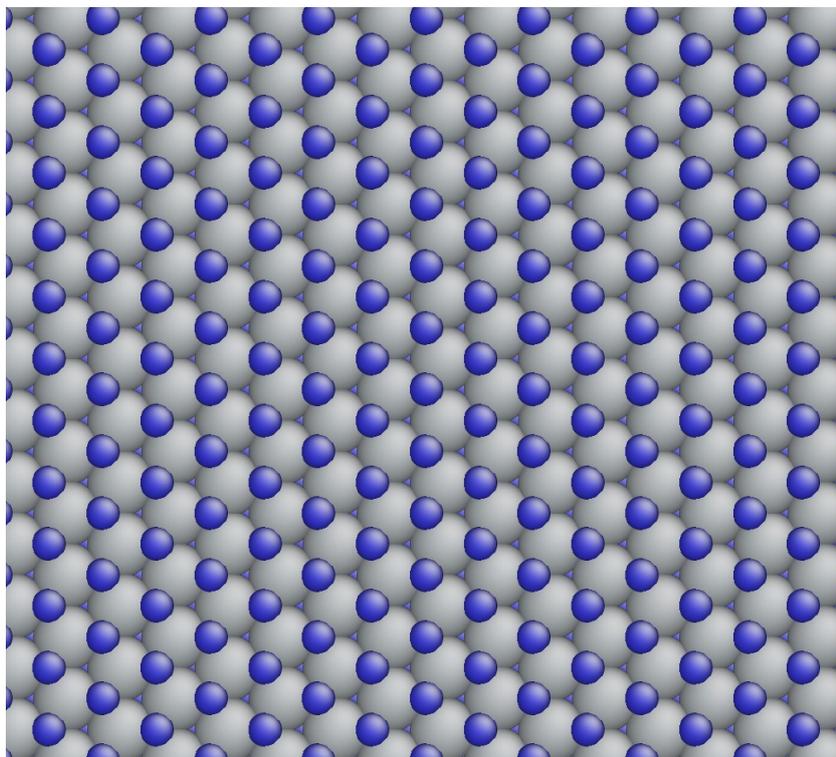
(a) 初期構造



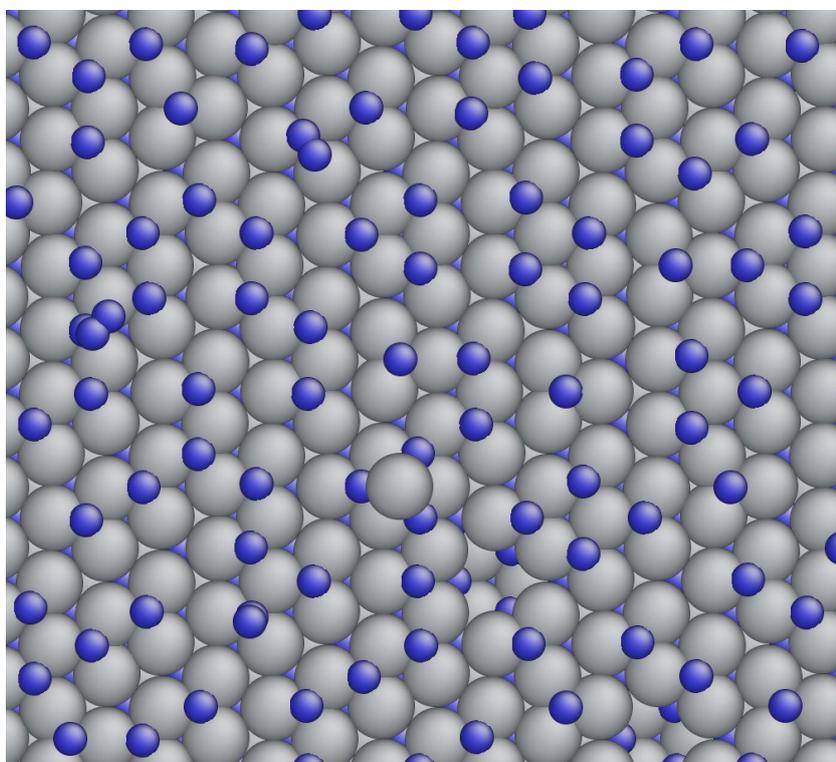
(b) 解析結果

図 3-5 (111N)面の初期構造と結果の比較 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

以下図 3-6 に図 3-5 の一部分を拡大した図を掲載する.



(a) 初期構造



(b) 解析結果

図 3-6 (111)N面の初期構造と結果の比較 (拡大図) (灰色原子:Ti,青色原子:N)

表面についていた窒素原子が窒素分子となって構造から抜けていく様子が観察され，窒素原子の消失したサイトが散見された．初期構造では 1800 個の窒素原子が表面に存在していたが，最終的にそのうち約半数が構造から抜けた．表面の窒素原子層下部のチタン層以下の原子層は(111)表面構造をよく保っていた．また，チタン原子層の一部が近傍の窒素原子により形成されたサイトに移動し，微小な凹凸ができている箇所が見受けられた．窒素原子が抜けていく箇所には規則性は見られなかった．また，アニール処理を初めてすぐに窒素が多く抜け，時間経過とともに抜けるペースが落ちる傾向が見られた．以下図 3-7 にその推移をグラフにしたものを示す．

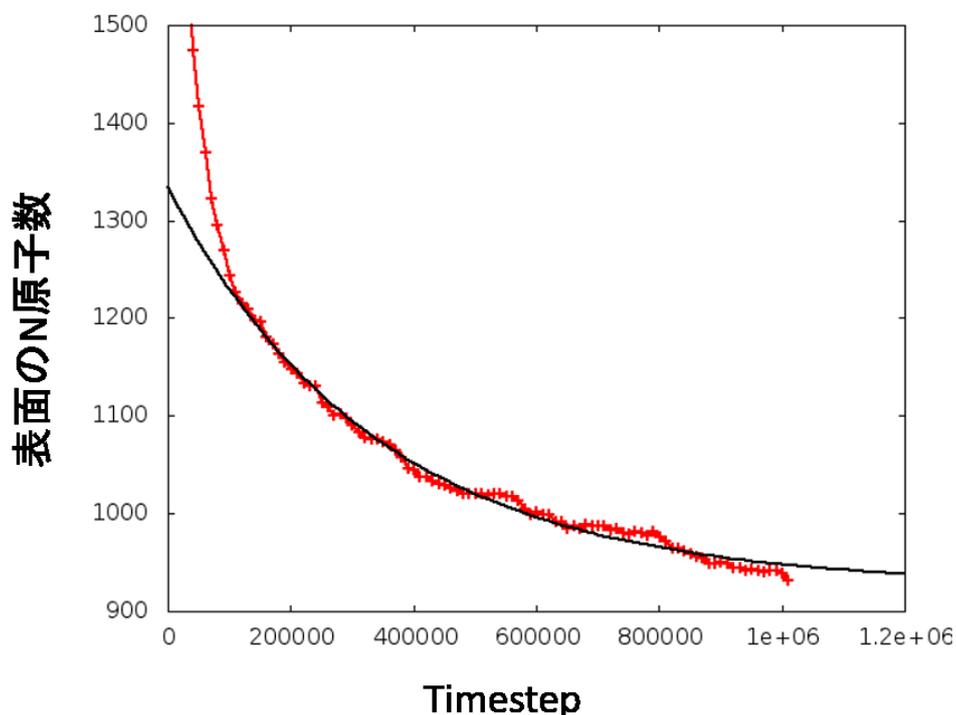


図 3-7 表面上の窒素原子数の推移

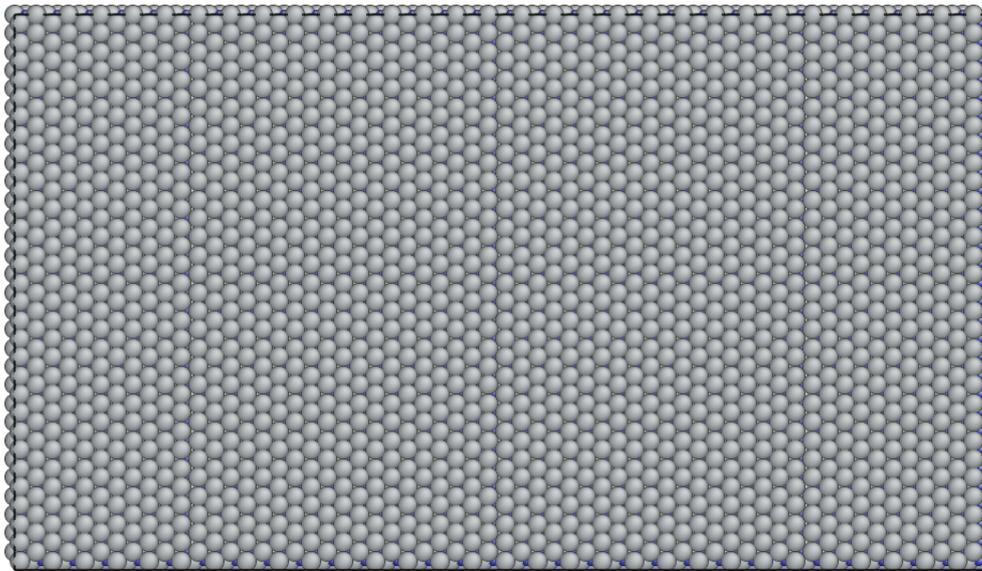
図中の黒線は開始直後の約 10ps, 100,000step を除いた箇所の漸近線である．この漸近線は以下式(3-1)に示すような指数関数になっている．これは原子が抜けていく速度が現在の原子密度と安定な原子密度との差に比例していると仮定したためである．すなわち，原子が抜けていく速度は $f(t)$ で表されるが，これが $f(t)$ に比例すると仮定した，ということである．

$$f(t) = a \times \exp(b \times t) + c \quad (3-1)$$

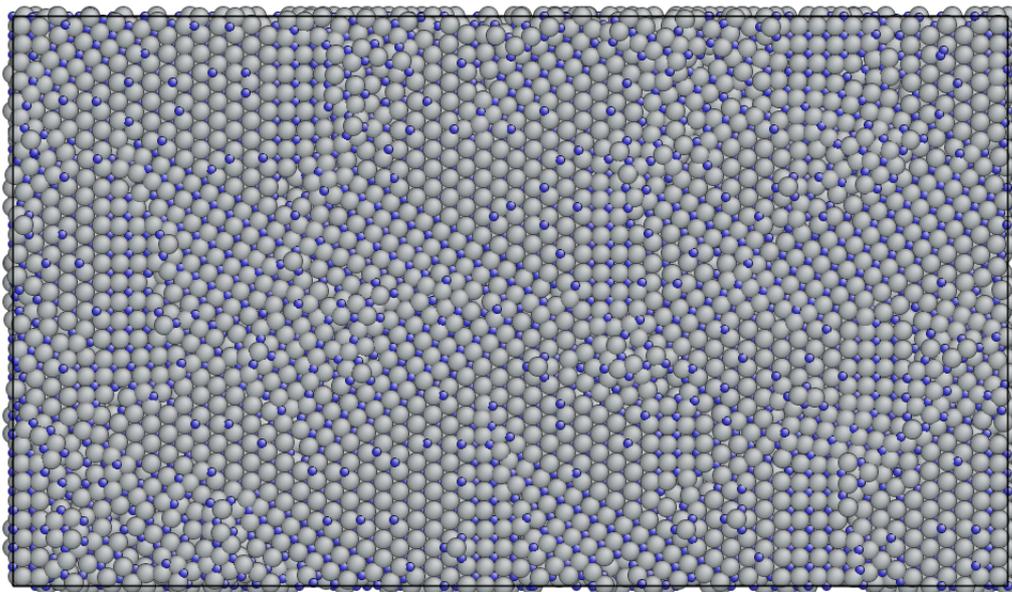
この結果， $a:407.4$ $b:-2.94 \times 10^{-6}$ $c:927$ という値が得られた． b が負値であるため， $f(t)$ は最終的には c に収束する．よって，今回の仮定の下では最終的に表面の窒素原子は初期構造の約半数である約 900 個に収束するという結果を得た．

3.2.3 (111Ti) 面

(111Ti)面に関しては図 3-3における最小構造の窒素原子とチタン原子を入れ替えた構造を(111N)面同様に(x,y,z)方向に(2,30,30)倍した構造について解析を行った. 以下図 3-8 に(111Ti)面の解析結果も掲載する. 図の掲載順は(111N)面と同様に上から初期構造, 最終的な構造最適化後の表面構造である.



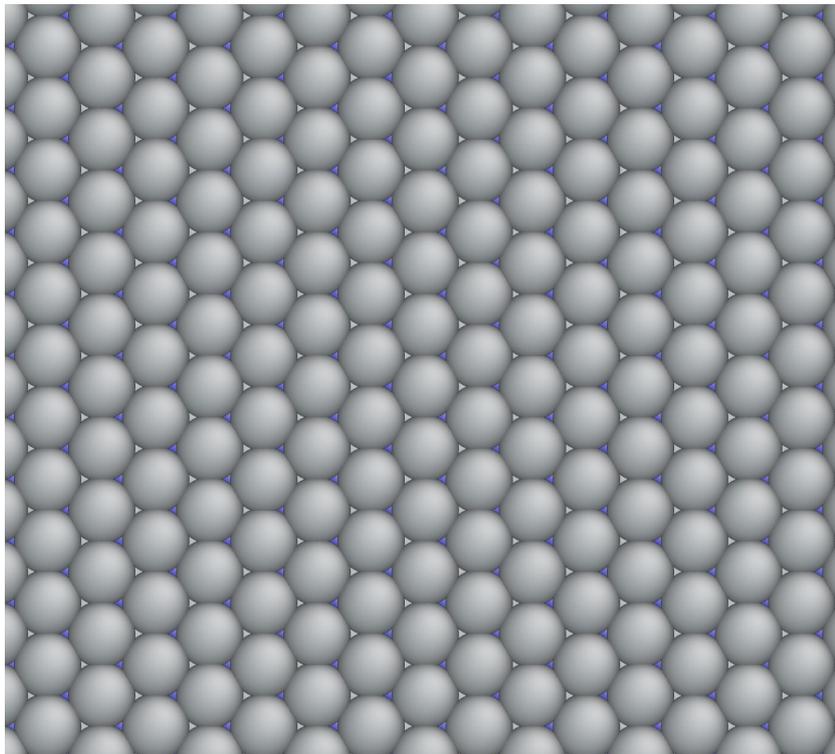
(a) 初期構造



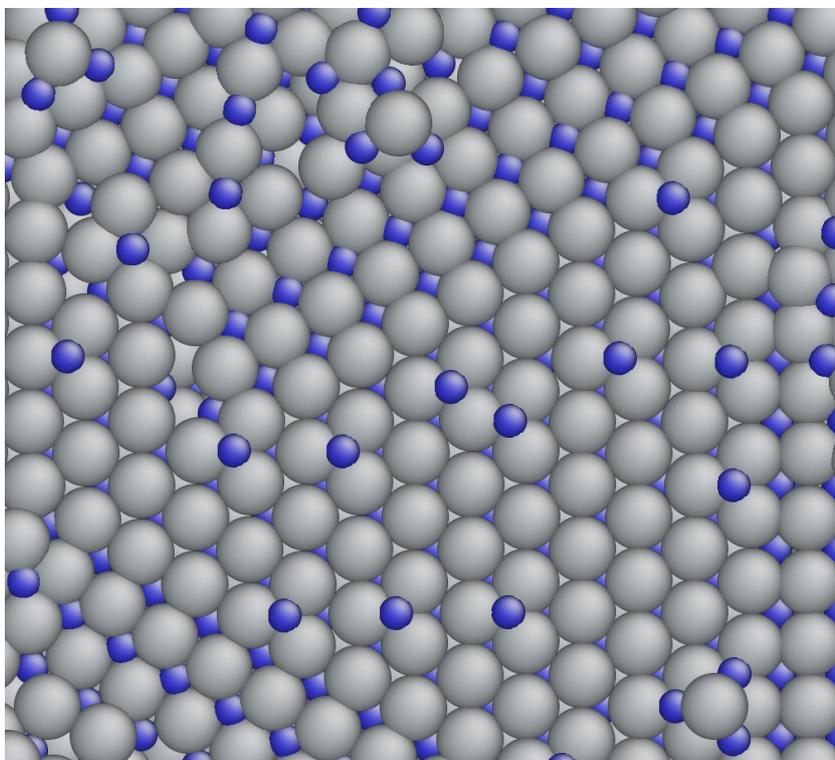
(b) 解析結果

図 3-8 (111Ti)面の初期構造と結果の比較 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

先ほどと同様に以下図 3-9 に図 3-8 の一部分を拡大した図を掲載する.



(a) 初期構造



(b) 解析結果

図 3-9 (111Ti)面の初期構造と結果の比較 (拡大図) (灰色原子:Ti,青色原子:N)

(111Ti)面は(111N)面とは異なり, (111)面の表面構造と(100)面の表面構造が確認された. 途中経過においては, 窒素原子が表面に現出して(111)構造のチタン原子層のサイト上を移動し, その後サイト内に潜り込んでいくという動きや徐々に表面のチタン層下部の窒素原子が移動し, その窒素原子に上部のチタンが引っ張られて (100) 構造へと変遷するという動きが観察された. 表面構造の(100)への変化はアニール開始後 200ps ぐらいまで起こっており, 以後は(100)面が拡大することはなかった.

3.2.4 凹凸付き表面

図 3-10 のような表面に凹凸を持つ構造についても(111N), (111Ti)面同様にアニール処理を行った. 初期構造として凹凸部に関しては斜めに(100)面が露出しているが, 凸部の1面あたりの面積を広げることで凹凸の粗さを表現することができる. 本研究では, 2種類の大きさの凹凸を持つ初期構造を用意し, 解析を行った. 以下, 凹凸の小さい表面を凹凸(小)あり表面, 凹凸の大きい表面を凹凸(大)あり表面と表記する. 以下図 3-10, 図 3-11 および図 3-12 に凹凸(小)あり表面の俯瞰図, 正面図および側面図を示す. 但し, 図 3-11 中の赤枠内は表面の凸部, 青枠内は凹部を表している.

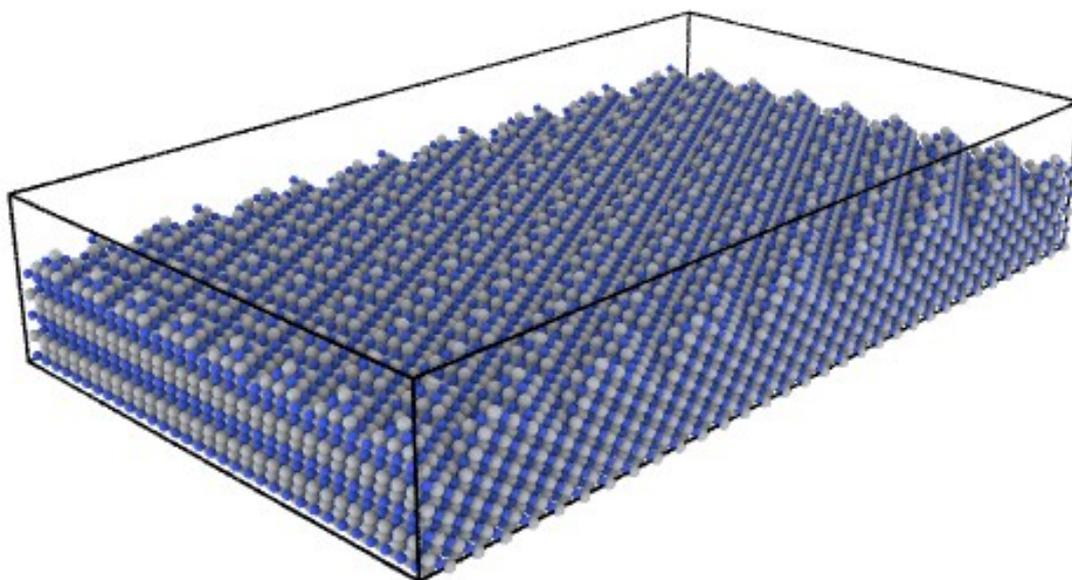


図 3-10 凹凸(小)あり表面俯瞰図 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

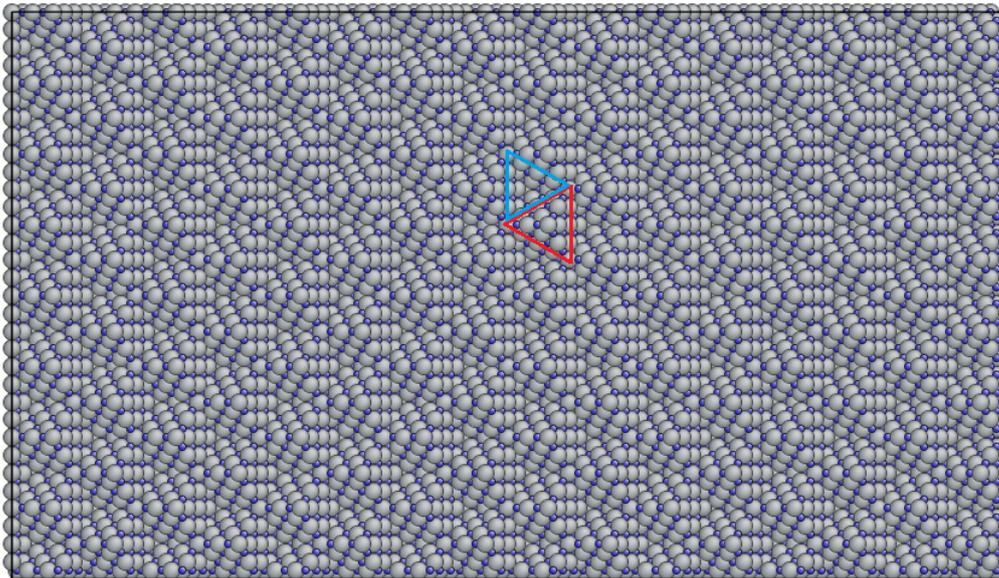


図 3-11 凹凸（小）あり表面正面図（灰色原子:Ti,青色原子:N）

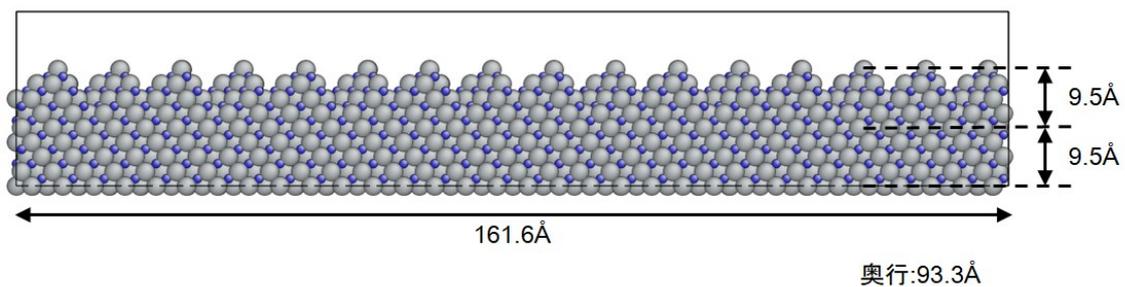
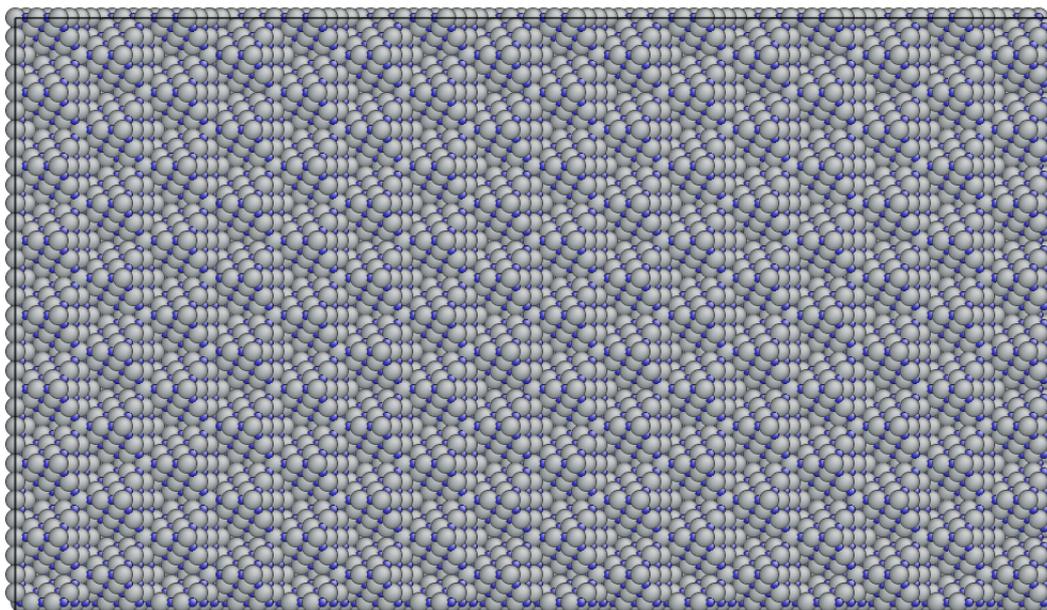
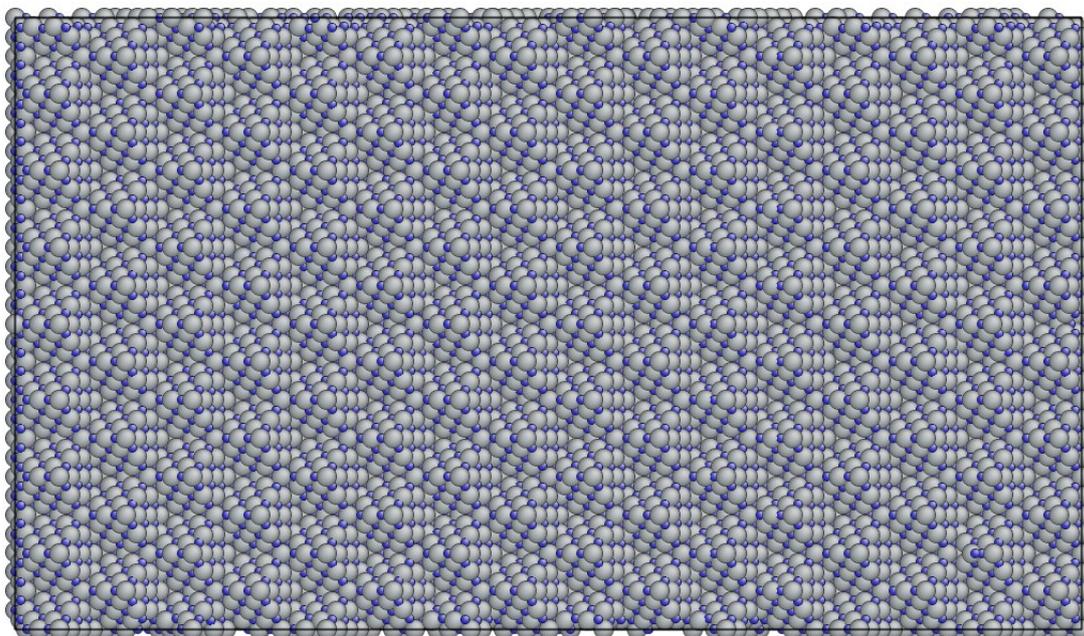


図 3-12 凹凸（小）あり表面のモデル寸法（灰色原子:Ti,青色原子:N）

なお、膜厚については表面の凸部頂点における厚さが 19.0\AA であり、凹部底点における厚さが 9.5\AA である。以下に凹凸（小）あり表面についての解析結果を以下図 3-13 および図 3-14 に掲載する。掲載する図は表面図，俯瞰図の 2 種である。上から初期構造，最終的な構造最適化後の表面構造である。

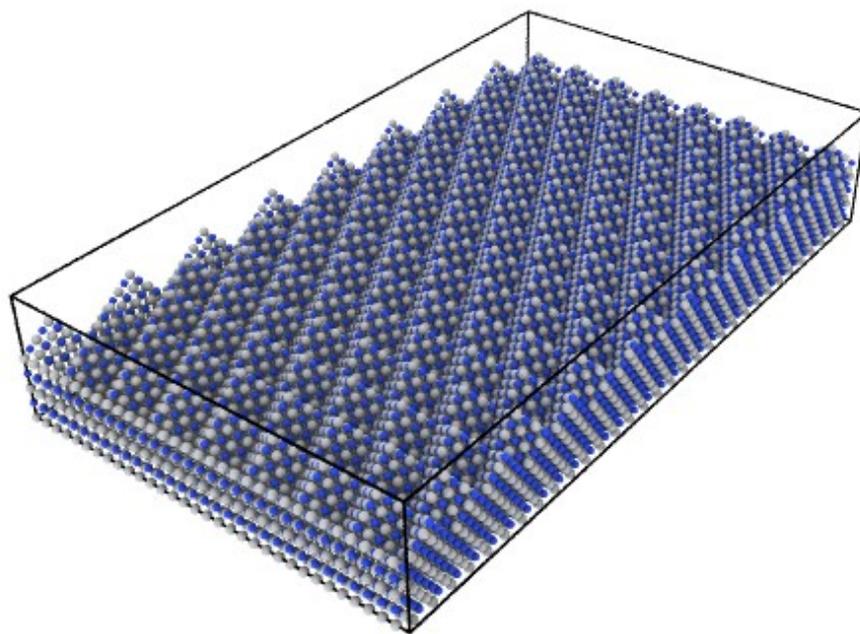


(a) 初期構造

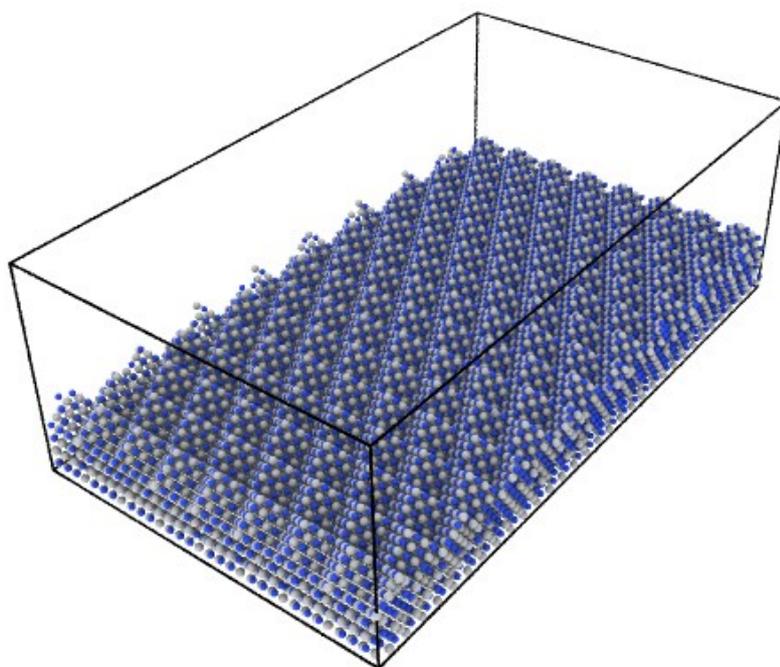


(b) 解析結果

図 3-13 凹凸（小）あり表面正面図（灰色原子:Ti,青色原子:N）



(a) 初期構造



(b) 解析結果

図 3-14 凹凸（小）あり表面俯瞰図（灰色原子:Ti,青色原子:N）

表面の形状には何ら変化は見られなかった。

続いて大きい凹凸を持った構造について述べる。以下図 3-15, 図 3-16 および図 3-17 に凹凸（大）あり表面の俯瞰図, 正面図および側面図を示す。

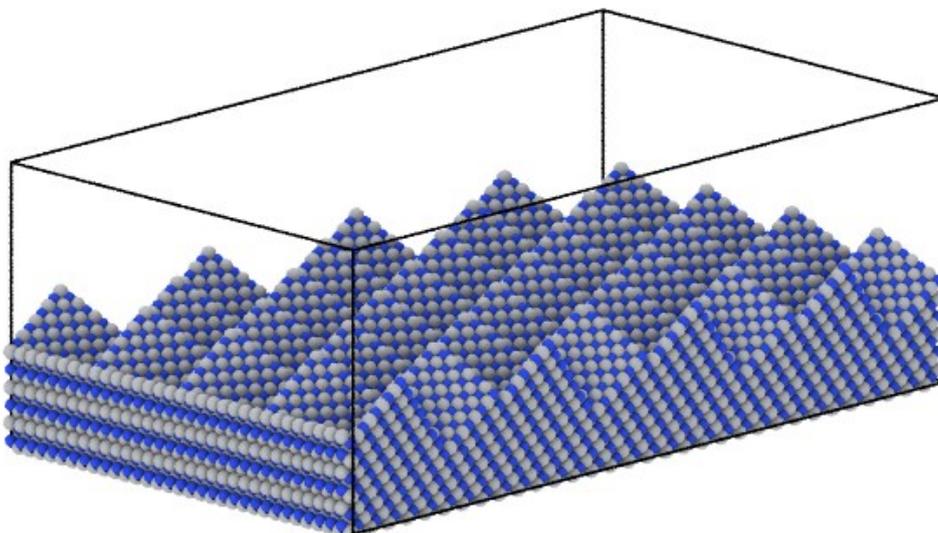


図 3-15 凹凸（大）あり表面俯瞰図（灰色原子:Ti,青色原子:N）

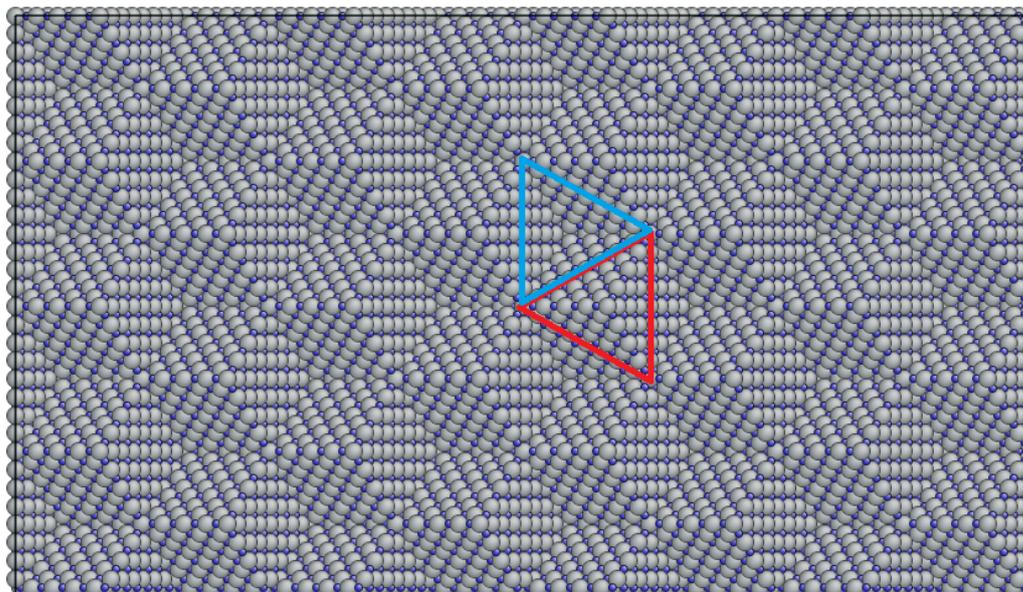


図 3-16 凹凸（大）あり表面正面図（灰色原子:Ti,青色原子:N）

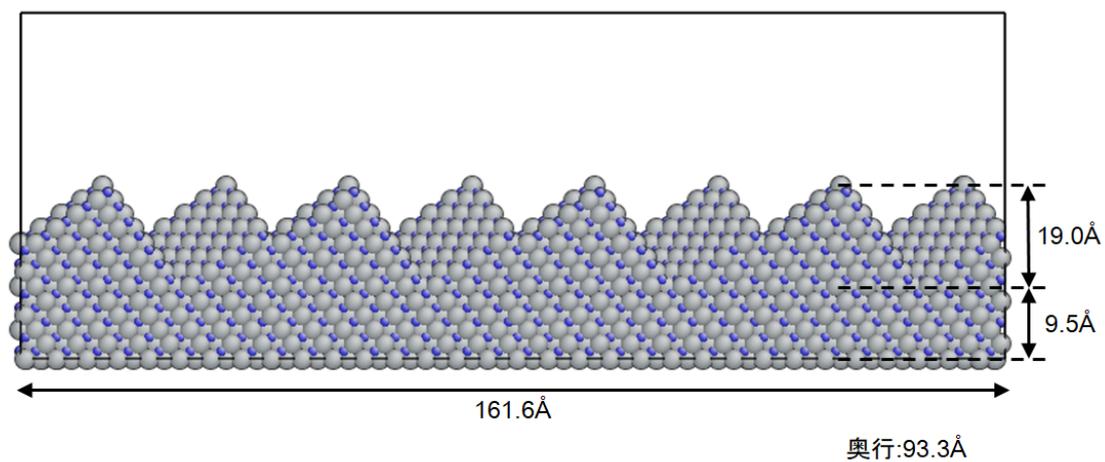
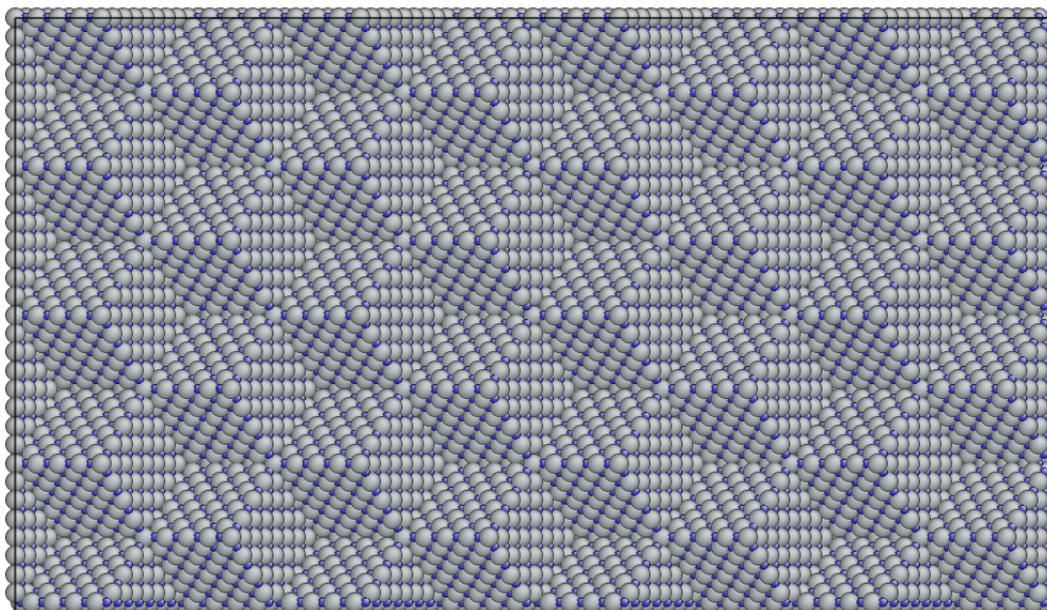
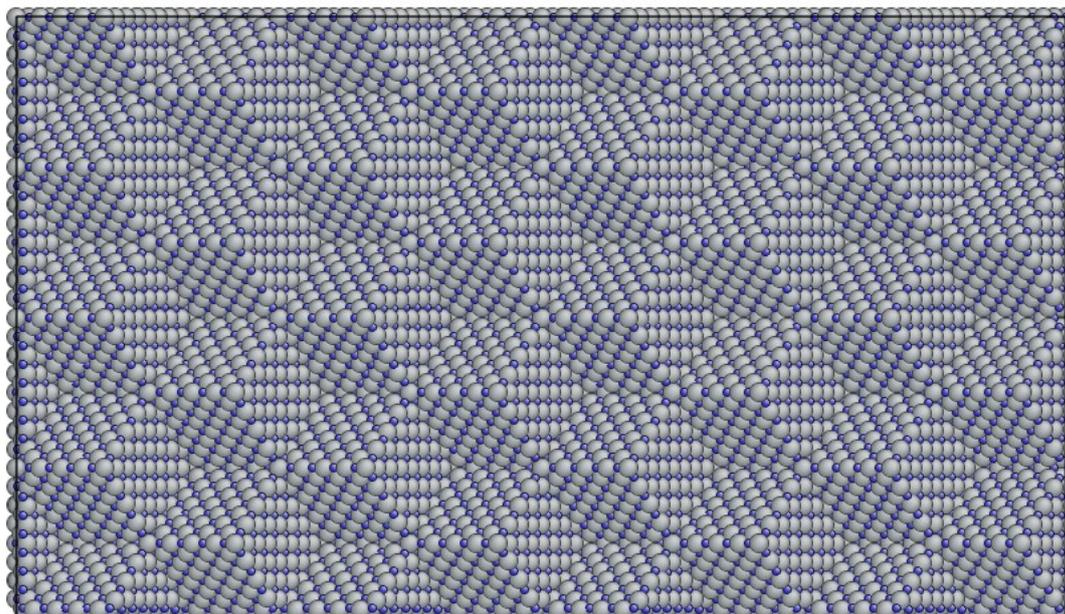


図 3-17 凹凸（大）あり表面のモデル寸法（灰色原子:Ti,青色原子:N）

膜厚については表面の凸部頂点における厚さが 28.5\AA であり，凹部底点における厚さが 9.5\AA である．以下図 3-18 および図 3-19 に大きい凹凸をもった構造についての解析結果を掲載する．掲載する図は先ほど同様に表面図，俯瞰図の 2 種である．上から初期構造，最終的な構造最適化後の表面構造である．

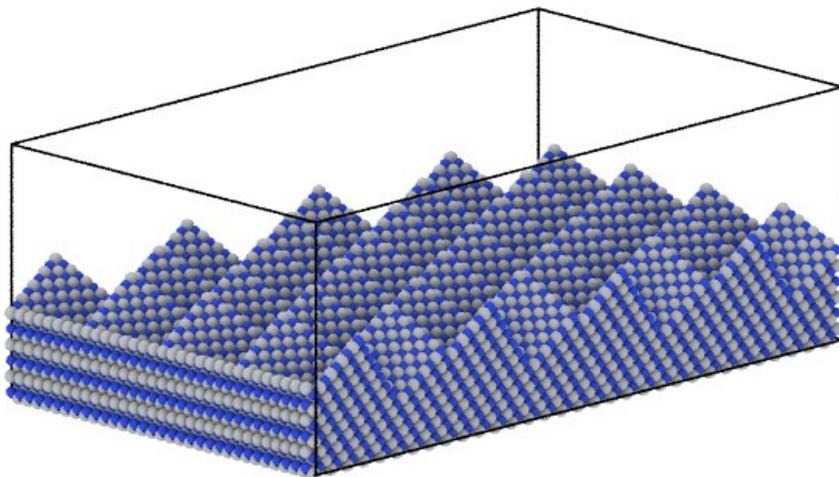


(a) 初期構造

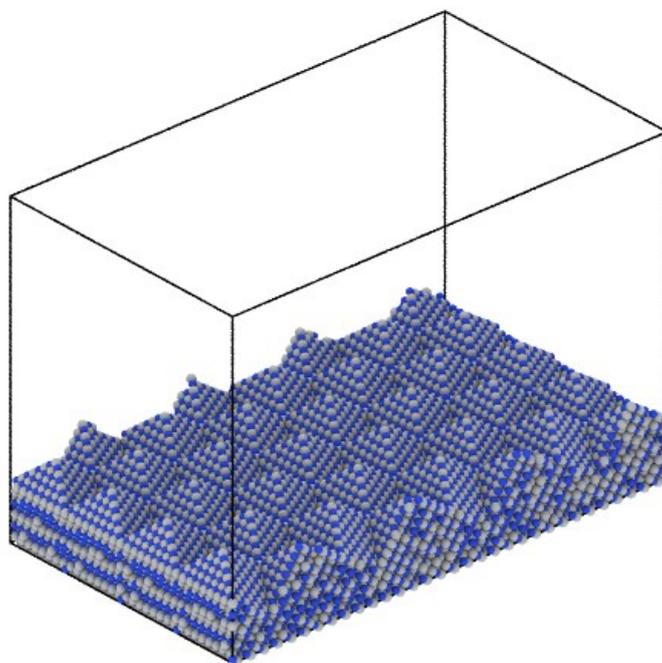


(b) 解析結果

図 3-18 凹凸（大）あり表面正面図（灰色原子:Ti,青色原子:N）



(a) 初期構造



(b) 解析結果

図 3-19 凹凸（大）あり表面正面図（灰色原子:Ti,青色原子:N）

こちらも小さい凹凸を持った面同様に形状の変化は見られなかった。

3.2.5 考察

4種の表面構造をアニール処理して得られた結果より(111)面配向のTiNバリアメタルの安定構造について考察を行う。

表面構造の差異は系の持つポテンシャルエネルギーにより決定される。そのため、アニール処理中に呈している状態のポテンシャルエネルギーの変化について考察を行う。以下表3-2および表3-3に初期構造と最終結果を構造最適化したあとのポテンシャルエネルギーを記す。表3-3に記載した値は表3-2に記載した値を原子数で除算したものである。

表 3-2 各構造のポテンシャルエネルギー比較

	初期構造[eV]	最終結果[eV]	原子数[]
(111N)	-1.361×10^5	(-1.366×10^5)	21,600
(111Ti)	-1.361×10^5	-1.362×10^5	21,600
凹凸あり(小)	-1.847×10^5	-1.847×10^5	28,672
凹凸あり(大)	-2.390×10^5	-2.390×10^5	36,864

表 3-3 各構造のポテンシャルエネルギー比較(原子1個あたり)

	初期構造[eV]	最終結果[eV]
(111N)	-6.299	(-6.323)
(111Ti)	-6.299	-6.305
凹凸あり(小)	-6.441	-6.441
凹凸あり(大)	-6.483	-6.483

(111N)面に関しては窒素原子が消失しており初期構造と最終結果における窒素原子の個数が異なっているため、消失した窒素原子が全て窒素分子として構造中から抜けたものと仮定してエネルギーを補正した値を掲載している。なお、窒素原子のもつポテンシャルエネルギーとして今回の解析条件と同様の条件のもとで算出した値である -9.757 [eV]を用いた。(111N)面の場合は窒素原子が抜けることで大きくエネルギーが下がり、(111Ti)面は一部がより安定な(100)面構造となることでエネルギーの低下が見られた。一方、凹凸ありの面に関しては凹凸の大きい表面、小さい表面ともに形状が変化しなかった。ポテンシャルエネルギーについても初期構造と最終結果とで差異はほとんど見られなかった。また、(111N),(111Ti)の2面より凹凸を持った表面2種のほうが原子1個あたりのポテンシャルエネルギーは安定していることが確認された。

次に、表面構造が大きく変化した(111Ti)面についての考察も行う。(111)面は窒素およびチタン原子が正三角形を形成しながら並んでいる。本項における解析の結果、表面のチタン層下部を移動しているN原子に上部のTiが引っ張られて(100)構造へと変遷する動きが見られた。この際にTi原子層が列状に並んだ箇所が大きく引っ張られていた。以下図3-16、図3-17および図3-18に表面から 1\AA 以内の箇所に存在していたTi,N原子と表面から $1\sim 2\text{\AA}$ の間の箇所に存在していたTi原子のみを抽出した図、およびTi原子の引っ張られていた箇所の拡大図を掲載する。ただし、図3-16および図3-17の赤枠は同じ場所を示

しており，図 3-22 は図 3-21 中の赤枠内を拡大したものである．

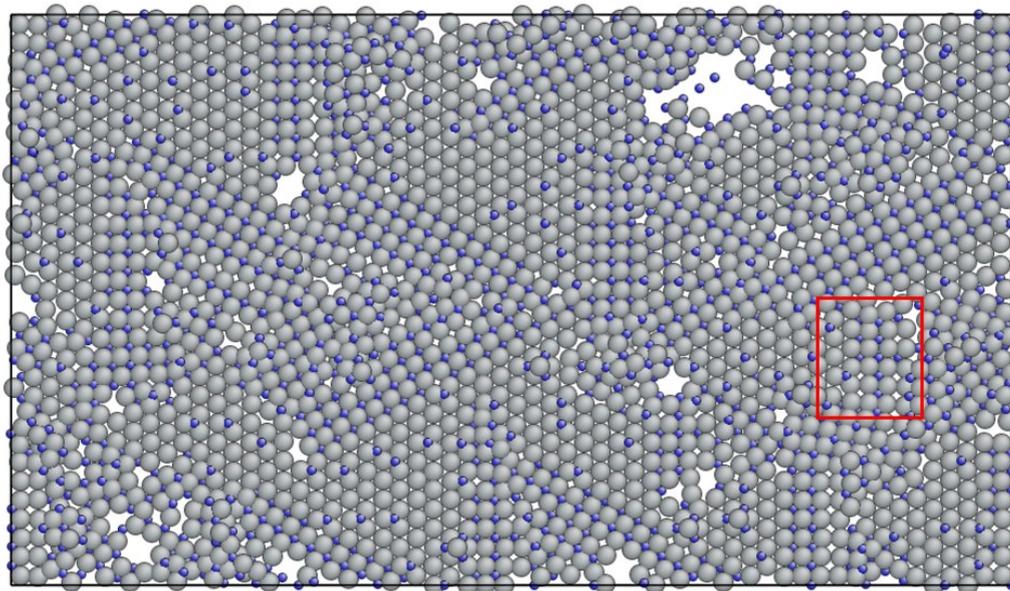


図 3-20 表面から 1Å 以内の箇所原子マップ (灰色原子:Ti,青色原子:N)

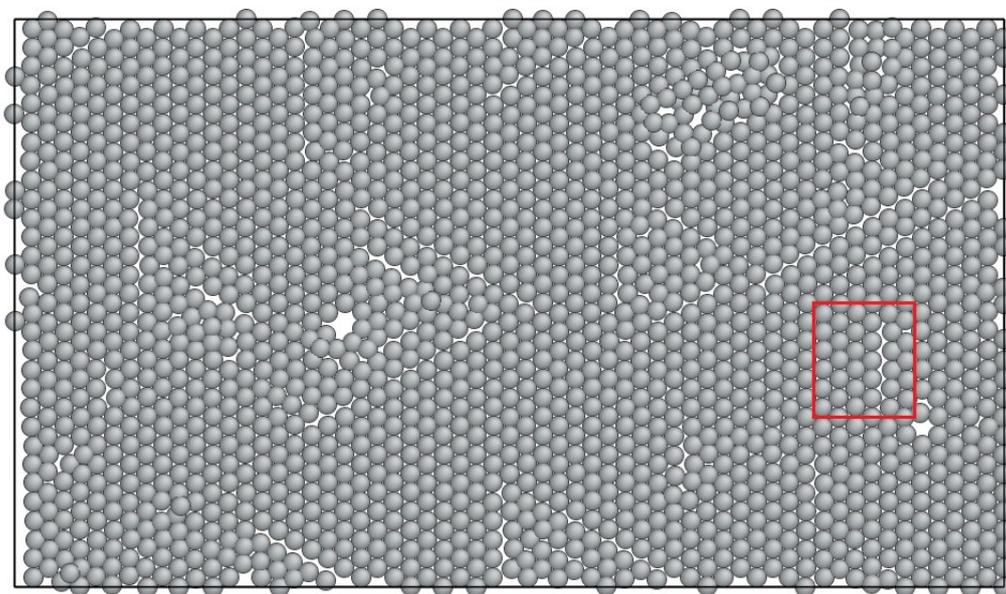


図 3-21 表面から 1~2Å の箇所の Ti 原子マップ

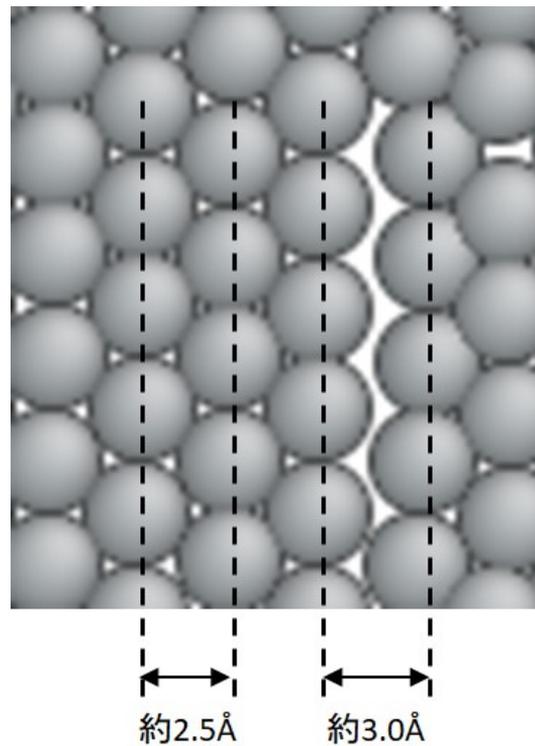


図 3-22 Ti 原子層の引張が見られた箇所の拡大図

引き伸ばされた正三角形サイトの高さは約 3.0\AA となっていた。(111Ti)の正三角形サイトの高さはおよそ $2.5\sim 2.6\text{\AA}$ であり、およそ $0.5\sim 0.6\text{\AA}$ ほど引き伸ばされていた。また、(100)面構造 Ti によって形成された正三角形構造の辺を起点として形成されている。具体的な様子を以下図 3-23 および図 3-24 に示す。図 3-23 中左側が(100)面構造, 右側が(111Ti)面構造となっている。

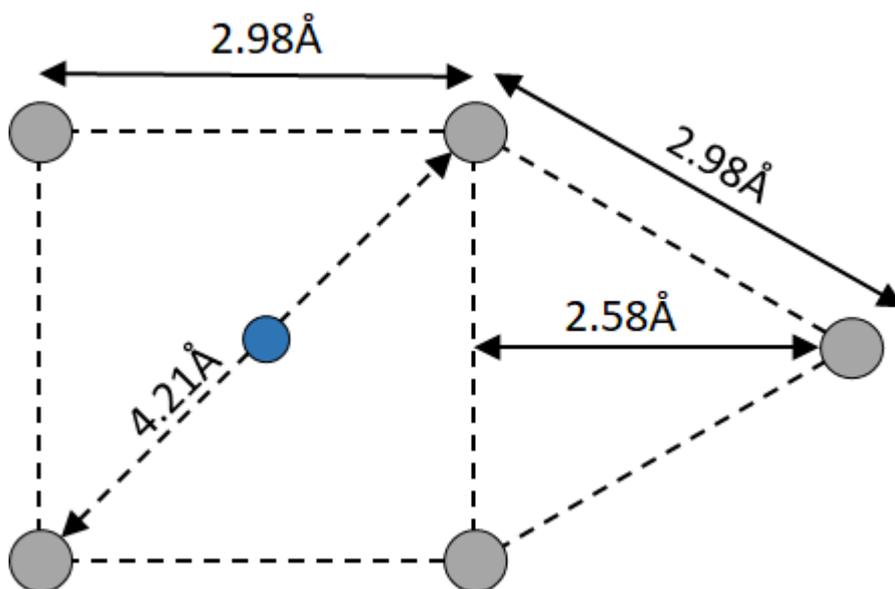


図 3-23 (111Ti)面構造と(100)面構造の境界部の原子配置

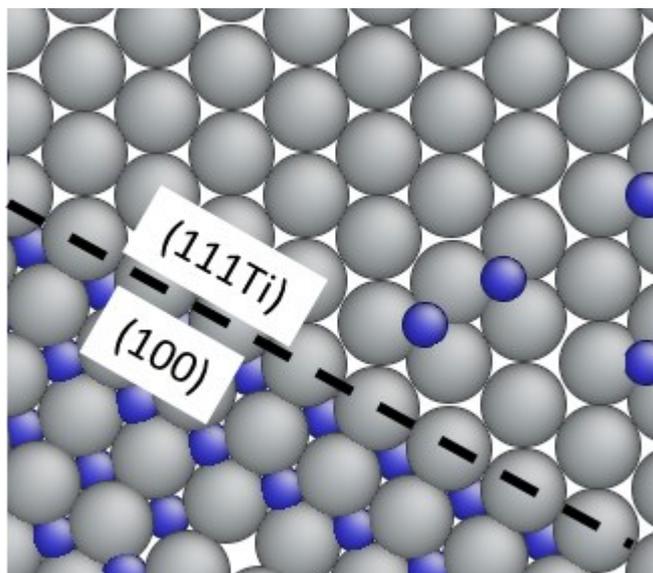


図 3-24 (111Ti)面構造と(100)面構造の境界部の様子 (灰色原子:Ti,青色原子:N)

この正三角形構造のどの方位の面に沿うかにより(100)面は表面上に3種類の角度で並びうる。このとき、異なる角度で整列していた(100)面構造同士の界面付近では層状構造が崩れているところや構造が歪んでいる箇所が見受けられた。

(111N)面を露出させた場合最終的に表面の窒素原子の多く抜けていき、(111Ti)面の構造になると考えられる。また、(111Ti)面は表面の構造の一部が(100)面になっていくという結果を得た。ただし、(100)面は下層とのミスフィットが大きいなどの理由により表面すべての構造が(100)面で覆い尽くされることは考えにくく、最終的には(111Ti)面と(100)面の混じった構造で安定になると考えられる。このことから、(111N)面、(111Ti)面に関してはいずれも(111Ti)面構造と(100)面構造の混じった構造になると考えられる。また、凹凸のある構造については安定な構造であるといえる。但し、本研究においては(111)フラット面の解析と凹凸あり表面の解析に用いたモデル間で原子数が異なるためどちらがより安定であるか単純比較はできないことに注意する必要がある。

3.3 ALD プロセスの模擬解析

3.2節において、フラットな(111)面を露出していた場合は(111Ti)面と(100)面が露出する構造が安定であり、一方で(100)面を露出させた凹凸ありの構造の場合はそのままの構造で安定である、という結果が得られた。この2つの構造には最安定構造である(100)面構造を露出しているという共通項があるが、計算に用いた系の原子数の差異などの理由から実際のALD成膜の条件下でどちらの構造を呈するかは結論付けることはできない。

本項では前項同様に安定な(111)面配向の表面構造の探索を行うことを目的とし、実際のTiN成膜プロセスであるALDを模擬したMD解析を行った。実際のALD成膜においては以下図3-25に示すようなテトラキス(ジメチルアミノ)チタン($C_8H_{24}N_4Ti$)とアンモニアを用いる方法[19]や四塩化チタンとアンモニアを用いる方法[20]などが用いられる。

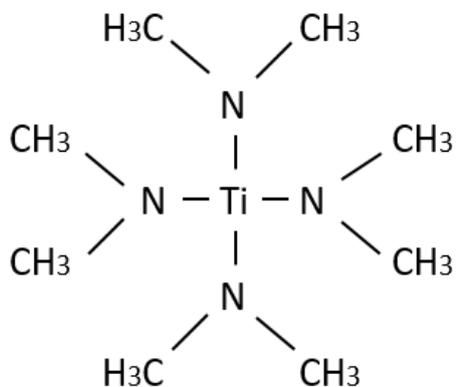


図 3-25 テトラキス（ジメチルアミノ）チタンの構造式

本研究において用いているポテンシャルにおいて炭素や塩素を含む物質を用いた成膜プロセスを実際に再現することは難しいため、簡単のため解析においては Ti, N の 2 元素のみからなる系として考え、それぞれの原子を単独で堆積させた。

3.3.1 解析条件

(111Ti), (111N)の2種類の表面構造について, 前者はN, Tiの順に1個ずつ, 後者は逆順で同様に初速度を与えバルクに向けて堆積させるMD解析を行った. 図3-3に示した最小構造を(111)方向, (-110)方向, (-1-12)方向にそれぞれ $2 \times 16 \times 16$ 倍した総計6144個の系を初期構造として用いた. 以下図3-26及び図3-27に実際に解析で用いたモデルの寸法を示す.

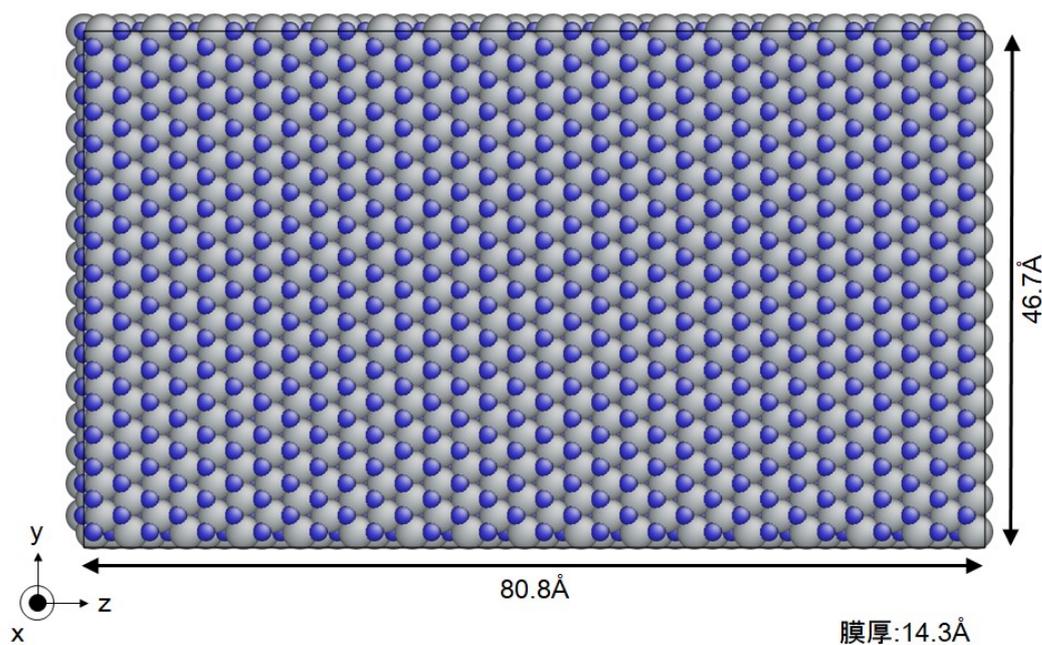


図 3-26 (111N)面の初期構造

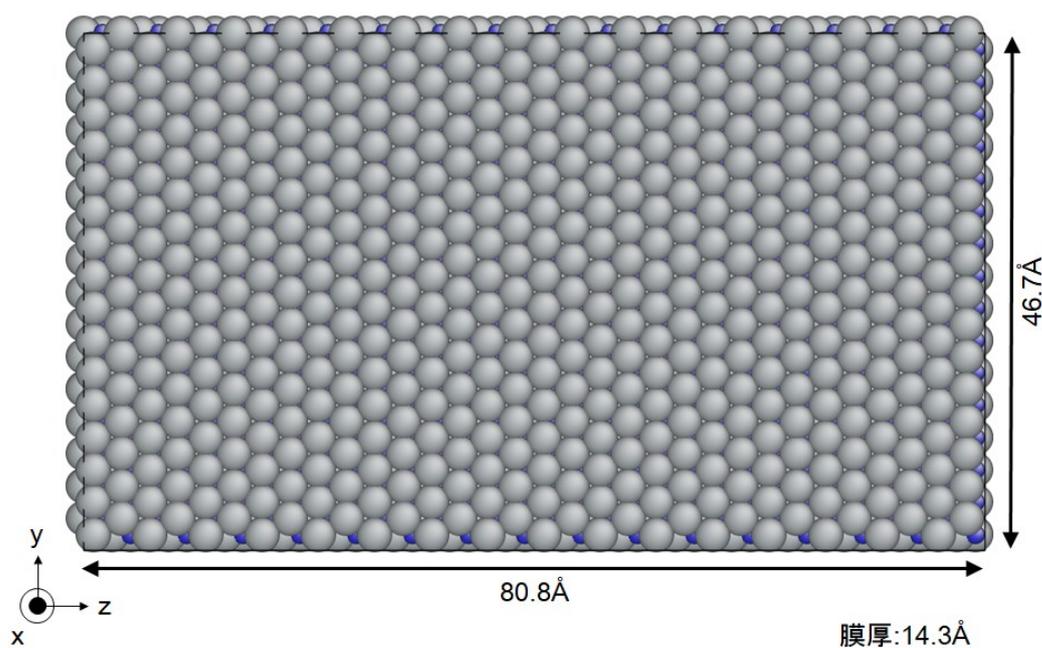


図 3-27 (111Ti)面の初期構造

これらの初期構造に対し，以下の手順で Ti, N の積層解析を行った．時間刻みは 1fs で行った．

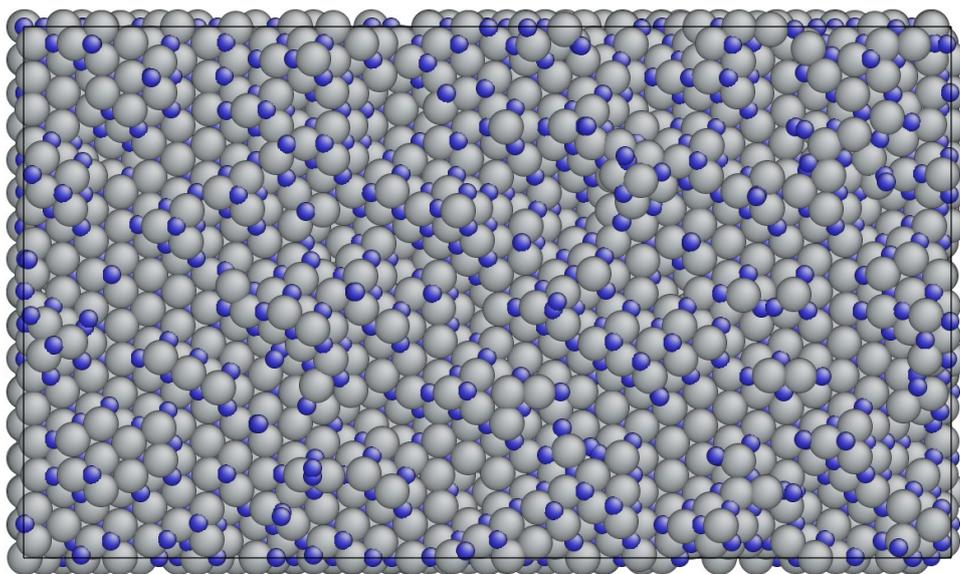
1. エネルギー最小化計算を行い，構造を最適化する
2. 変形のない基板を想定し，TiN バルクの下部 2 層を固定する
3. (111N)表面の場合は Ti, (111Ti)表面の場合は N に対し 1[eV]の運動エネルギーを与え，TiN バルク表面に到着すると予想される時刻まで NVE アンサンブルで計算を行う．
4. その後 0.5ps の間 700K の NVT アンサンブルで計算を行う．
5. 3. で堆積させた原子の他方の原子について 3. および 4. と同様の操作を行う．
6. 3. ~5. の動作を 1152 回行う．
7. 2000K まで昇温し NVT アンサンブルで 200ps 計算を行う．
8. 300K まで冷却し 10ps 計算を行う．

なお，3. における TiN バルクに到着すると予想される時刻とは，原子層が(111)の表面構造を保ちながら積層された場合に原子が表面に到着する時刻である．また，6. において，降らせる原子の個数をこの構造において Ti, N が 3 層ずつ積層された場合の堆積個数である 1152 個ずつとした．

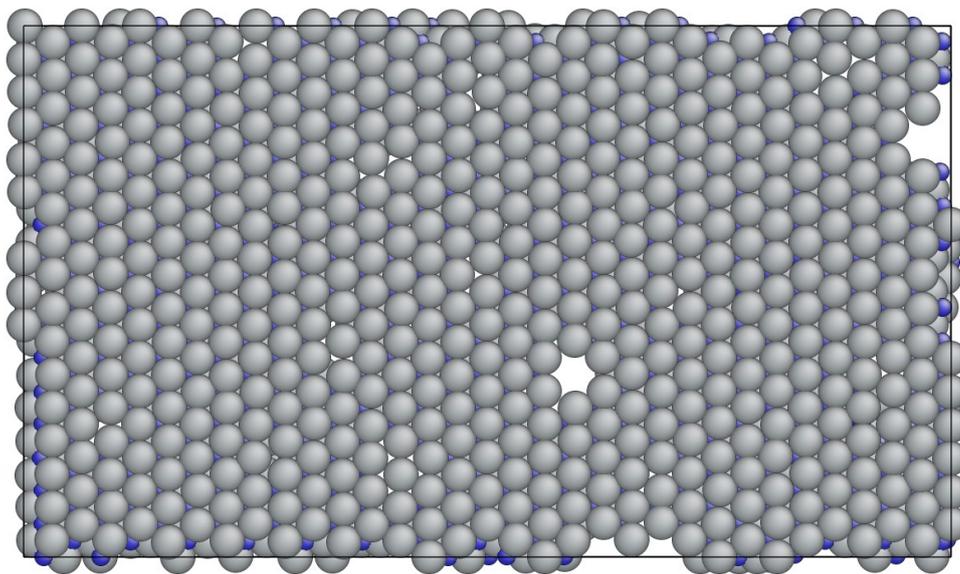
3.3.2 結果

(a) (111N)面

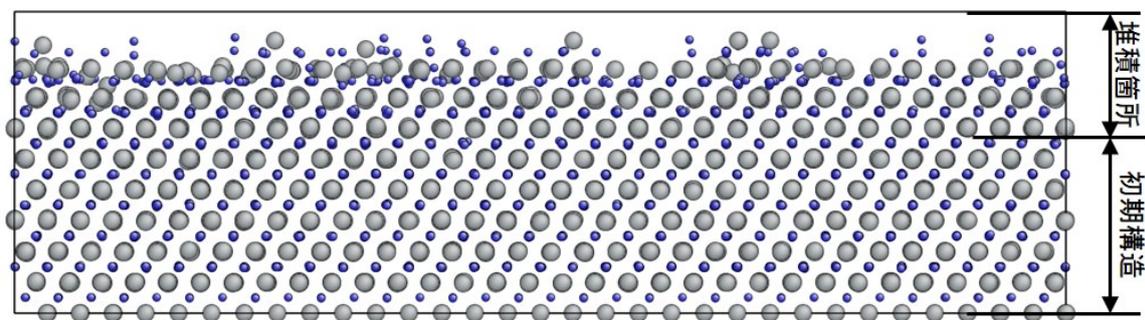
以下図 3-28 に最終的な(a)表面構造および(b)計算中に積層された部分のみを抽出し背面から見た様子, (c)構造を図 3-26 中の y 軸方向から見た様子, (d)構造を図 3-26 中の x 軸方向の高さで色分けしたコンター図を掲載する.



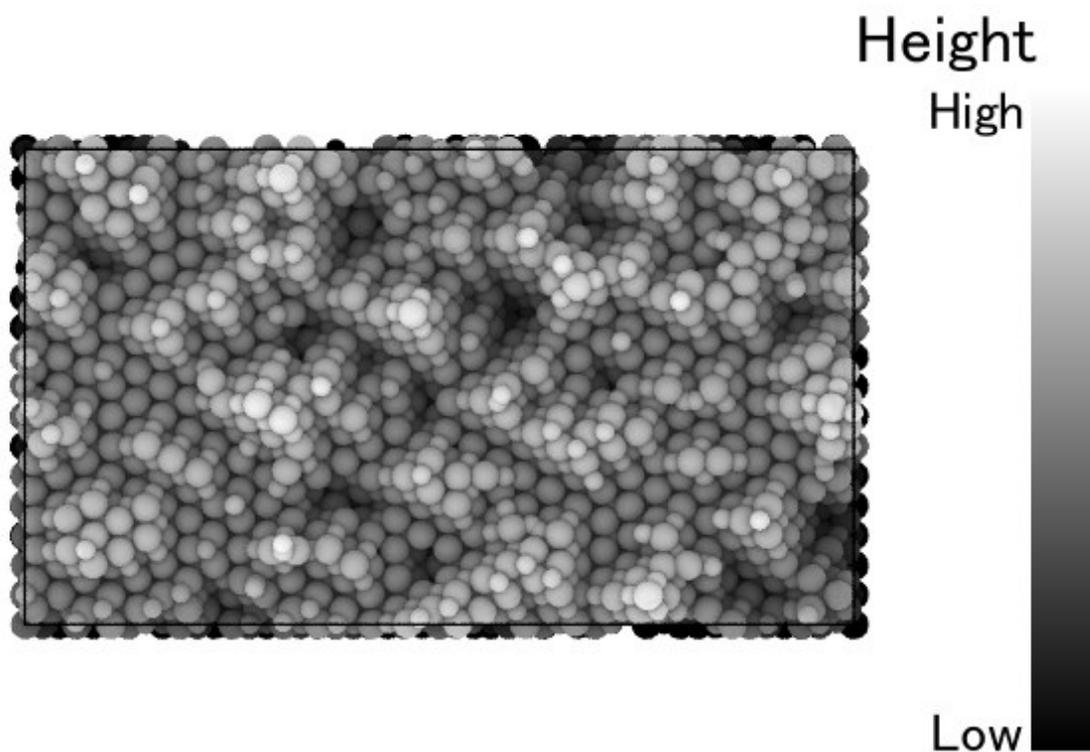
(a) 表面図



(b) 解析中に積層した原子層の底面図



(c) y 軸方向から見た様子



(d) 高さコンター図

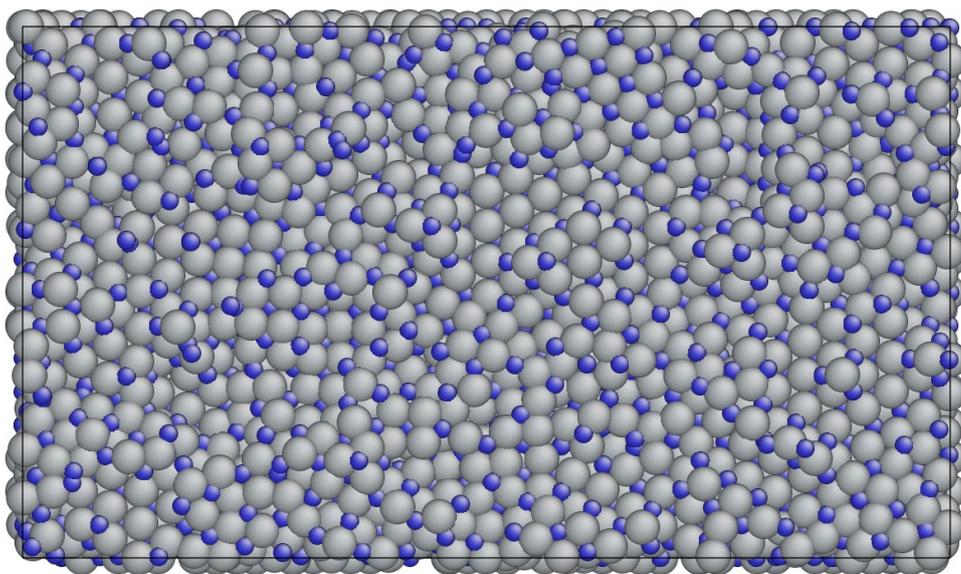
図 3-28 (111)面の解析結果

表面は微細な凹凸を持つ構造となっており，凹凸の下層は概ね(b)および(c)に示すような(111)面での積層が確認された．この凹凸は微小ではあるものの 3.2 節においてモデリングを行った凹凸構造と同様の形状である．途中，チタン原子は表面を移動しながら窒素

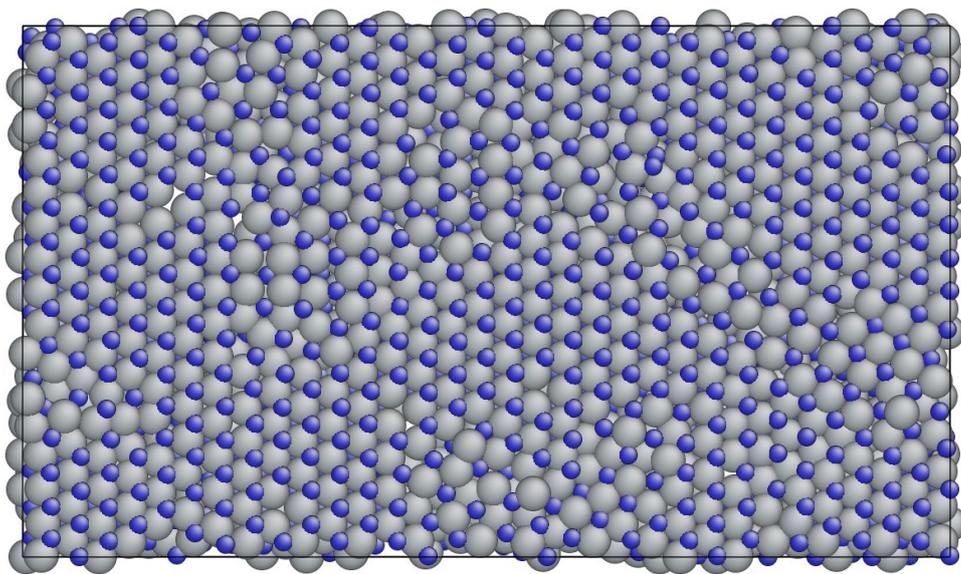
サイト上に停留するのに対し、窒素原子は窒素の露出した場所に近接すると表面ではじき返されて抜けていく様子が確認された。

(b) (111Ti)面

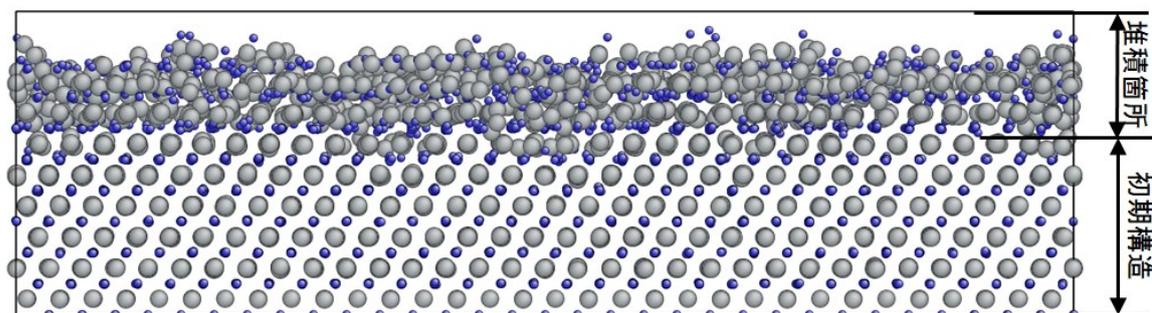
続いて、(111Ti)面についても(111N)面と同様に結果を掲載する。



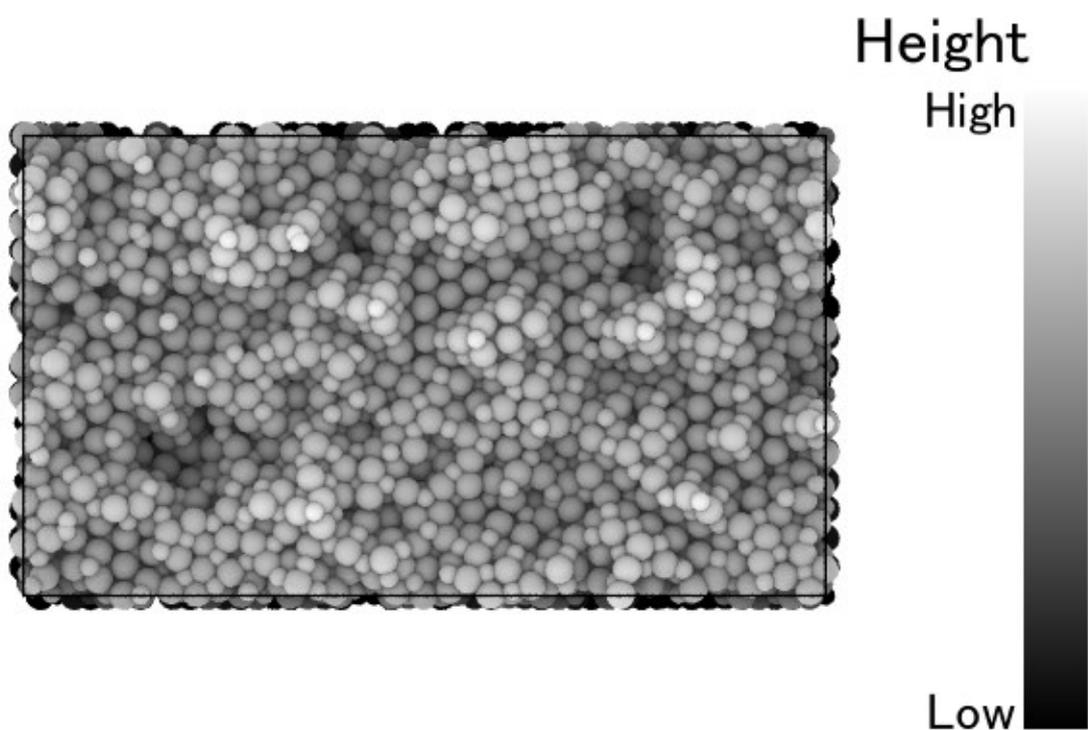
(a) 表面図



(b) 解析中に積層した原子層の底面図



(c) y 軸方向から見た様子



(d) 高さコンター図

図 3-29 (111Ti)の解析結果

(111N)面より表面の構造は不規則である。また、(b)において示した堆積初期層も(111)状の構造は確認できるものの、(111N)面のときのものほど整っておらず、最初に堆積した窒素層においても(100)構造になっている箇所や窒素原子が抜けている箇所が見受けられる。

3.3.3 考察

本項における MD 解析結果より、ALD における TiN バリアメタル成膜を行った際の表面構造について考察する。(111N)面は(111)面を保ったまま成長していたが、(111Ti)面は(111)面が崩れていた。本項での解析条件は同一であるものの初期の表面構造の違いから異なる 2 種類の成長プロセスが確認された。前者の(111N)面を初期構造として解析を行った場合には凹凸ついた表面を形成してそれを維持しながら成長していくことが確認された。前節の結果から凹凸のついた構造は安定な構造であることが確認されており、したがってこの結果とは整合性を持っている。一方、(111Ti)面を初期構造として解析を行った場合には積層した最初の層から(111)面と(100)面が混合した構造となり、上層までこの構造の影響が伝播していた。この構造は前節において(111Ti)面をアニール処理した際の安定な構造として確認されており、こちらの結果も整合性を持っているといえる。これら 2 種類の解析の結果はいずれも成長プロセスとして考えるものであるが、実験的に TiN は(111)配向であることが判明しており、最終的に実際に安定な表面構造により近いのは(111N)面での結果であると考えられる。但し、本解析は実際の ALD による TiN 成膜プロセスを正確に再現できているとは限らないため、(111N)面での結果が実際にバリアメタルの構造であると結論付けることはできない。

3.4 本章の結論

本章では、TiN バリアメタルの表面構造の解明を目的とした MD 解析を行った。その結果、(111N)面は表面の窒素原子が徐々に抜けていき(111Ti)面に近づくということが明らかになった。その後、(111Ti)面は表面のチタン原子の構造が変化し部分的に(100)面となり、最終的に(111Ti)と(100)の 2 種類の構造が混じった状態で安定となると考えられる。また、凹凸付き構造も安定な構造であるということが明らかになった。これらのことから、(111)面配向している TiN 結晶の安定な構造として 2 種類の構造を得た。

ALD プロセスの模擬解析においては(111)面配向の TiN の積層プロセスを模擬的に再現し安定な表面構造を探索した。初期条件の違いにより異なる 2 種類の成長プロセスを観測した。このうち実験結果と整合性を持つものとして(111)面を保ちつつ表面に凹凸を持つ構造を維持しながら成長するプロセスが確認された。以下図 3-30 にこのプロセスによる膜成長を模擬した図を掲載する。

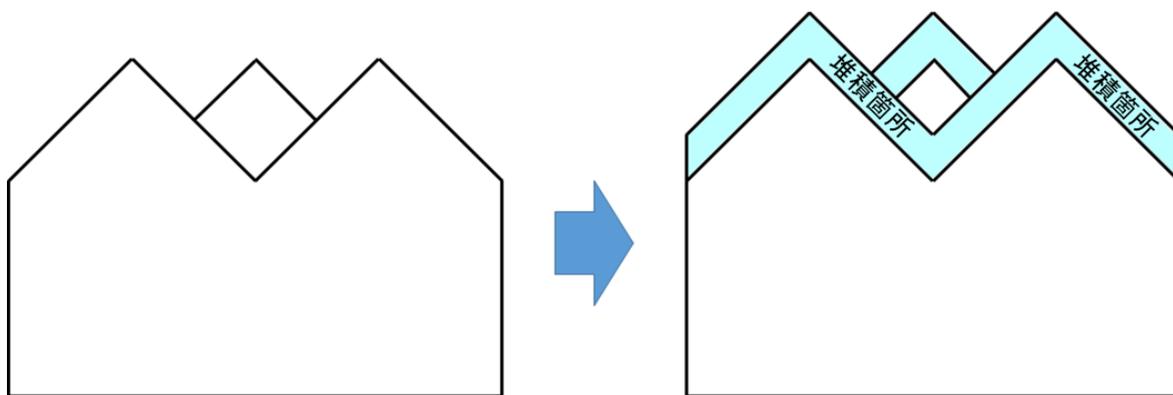


図 3-30 凹凸のついた表面構造の膜成長の様子

第4章 Tersoff 型関数形を用いた F-TiN 系ポテンシャルの作成

4.1 緒言

古典 MD 計算を行う上では、対象となる系に含まれる原子間の原子間ポテンシャルが必要となる。タングステン薄膜成膜時における応力発生機構を MD 解析を用いて解明するためには W の他に不純物として含まれる F，そして下地である TiN が必要である。しかしこれら 4 元素を含むポテンシャルについては現在公開されていないため、本研究においては W-F-TiN 系ポテンシャル完成へ向けた取り組みを行う。

4.2 本研究において行った箇所

今泉はタングステン結晶中に置換型フッ素が含まれることによる点欠陥の再現を目的として前述の Juslin[7]の W 単元系ポテンシャルを改良した。具体的には新たな W 単元系ポテンシャルを作成し、その後 W 構造中および表面に位置する F 原子の振る舞いを表現するために W-F 系ポテンシャルの開発を行った。W 構造中や表面に F 原子が 1～3 個存在する状況については今泉のポテンシャルにおいて DFT における結果を再現した。また霜村はフッ素がタングステン結晶中の粒界付近で凝集し線欠陥や面欠陥が発生することを再現することを目的として今泉の作成した W-F 系ポテンシャルを改良し、F が W より多く含まれる系についても構造を再現できるようにした。また、TiN バリアメタルと W 膜の振る舞いの再現を目的として W-TiN 系ポテンシャルの作成を行った。その結果、TiN 結晶の表面に W 原子が 1～3 個存在する系や表面の原子が W に置換された系において DFT における結果を再現した。

本研究では F が W/TiN 界面において多く存在することから F と TiN 間の相互作用についても再現することを目的として F-TiN 系ポテンシャルの作成を行う。なお、具体的なパラメータに関しては第 4 章において記す。F 単元系および TiN 系については今泉、霜村によって既に作成されているため、F-F の二体項および F-F-F の三体項、Ti と N のみの二体項および三体項については既存のものパラメータを継承し、F-Ti, F-N の二体項および F および Ti, F および N, あるいは F, Ti, N すべての元素を含む三体項に限りフィッティングを行った。

4.3 手法

原子間ポテンシャルは関数形および関数内にて用いられるパラメータより決定される。タングステン成膜の過程において不純物となるフッ素は W/TiN 界面に多く存在するため、本研究においては TiN 表面に存在する F 原子の振る舞いを再現することに注力し、そのような構造の挙動について正しく表現可能なポテンシャルの開発を目的とした。

実際に F-TiN 系ポテンシャルを開発するにあたり、高本らの手法[21]を用いた。これは教師データとして合わせたい構造について第一原理計算を行い、その結果として得られる力などのデータを再現できるポテンシャル中のパラメータセットを探索する、という手法である。

通常，具体的には下記のような手順にしたがってフィッティングを行っていく．

1. 初期ポテンシャルを作成する．
2. 1. で作成したポテンシャルを用いて教師データとして学習させたい構造について MD 計算を行う．
3. 2. で得られた構造をもとに第一原理計算を行い最適構造を求め，得られた構造について凝集エネルギーや原子に働く力などの物性値を算出する．
4. 2. で用いたポテンシャル中のパラメータについて 3. で得られた物性値等の教師データを再現できるよう探索を行う．
5. ポテンシャルを 4. において探索されたパラメータに更新し，2. 以降を繰り返す．

本研究では主に原子に働く力および凝集エネルギーを教師データの物性値として学習させ，凝集エネルギーに基づく TiN 表面上の F の安定存在状況の再現を目標とした．また，2. における MD 計算は本研究においては 20 種類前後の温度で NVT および NPT アンサンブルで熱振動させた．

4.4 ポテンシャル関数形

2.1 節において述べたとおり，今回作成する F-TiN 系ポテンシャルには Tersoff の提案したボンドオーダー型ポテンシャルに変更を加えた派生形を用いた．

本研究では今泉，霜村が作成したものと統合して W-F-TiN 系ポテンシャルを作成できるよう，同様の関数形を用いた．下式(4-1)に関数形を再掲する．

$$\Phi^{Ter} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}^{Ter}(r_{ij})$$

$$\Phi_{ij}^{Ter}(r_{ij}) = f_{c,\alpha_i\alpha_j}(r_{ij}) [A_{\alpha_i\alpha_j} \exp(-\lambda_{1,\alpha_i\alpha_j} r_{ij}) - b_{ij} B_{\alpha_i\alpha_j} \exp(-\lambda_{2,\alpha_i\alpha_j} r_{ij})]$$

$$b_{ij} = [1 + \zeta_{ij}^{\eta_{\alpha_i\alpha_j}}]^{-\delta_{\alpha_i\alpha_j}}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_{c,\alpha_i\alpha_j}(r_{ik}) g_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k}(\theta_{ijk}) \exp(p_{\alpha_i\alpha_j\alpha_k} \{ (r_{ij} - R_{e_{ij}}) - (r_{ik} - R_{e_{ik}}) \}) \quad (4-1)$$

$$g_{\alpha\beta\gamma}(\theta_{ijk}) = c_{1,\alpha\beta\gamma} [1 + \frac{c_{2,\alpha\beta\gamma}}{d_{2,\alpha\beta\gamma} + (h_{\alpha\beta\gamma} - \cos\theta)^2}]$$

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

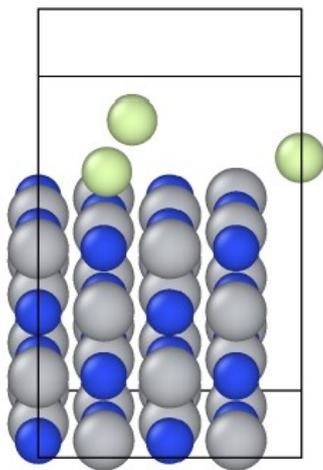
4.5 F-TiN 系ポテンシャルの作成

本項では本研究で行った F-TiN 系ポテンシャルの作成過程について記していく。前述のとおり、F 単元系および TiN 系のポテンシャルについては先行研究により既に合わせ込みが行われているため、本研究においてはそれらのパラメータについてはフィッティングを行わず、既存のものを継承している。

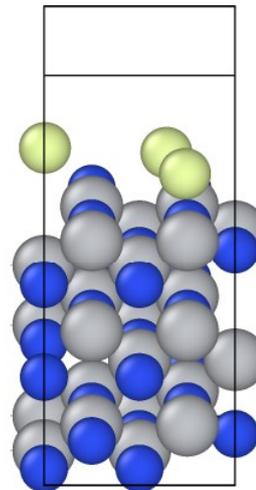
4.5.1 用いた教師データ

教師データとしては先述の通り、W/TiN 界面付近に F 原子が存在しやすいことから TiN 結晶表面に F 原子が存在するような構造を用いた。具体的には、(100), (110), (111Ti), (111N)の4種類の表面について、表面の原子層から 2~3Å の位置にランダムで 1~3 個の F 原子を配置した系を用いた。

本研究では、F-TiN 系ポテンシャルの値として相応しいものが存在していなかったため、前節に示した手順 1. の初期ポテンシャル作成を行わず、最初は TiN 結晶の表面にランダムで F を 3 個置き構造最適化を行った系について第一原理計算を行い、その結果より得られたパラメータを初期ポテンシャルとした。この構造を図 4-1 に示す。なお、F 原子は図中の淡緑色の原子である。



(a) (100)面



(b) (110)面

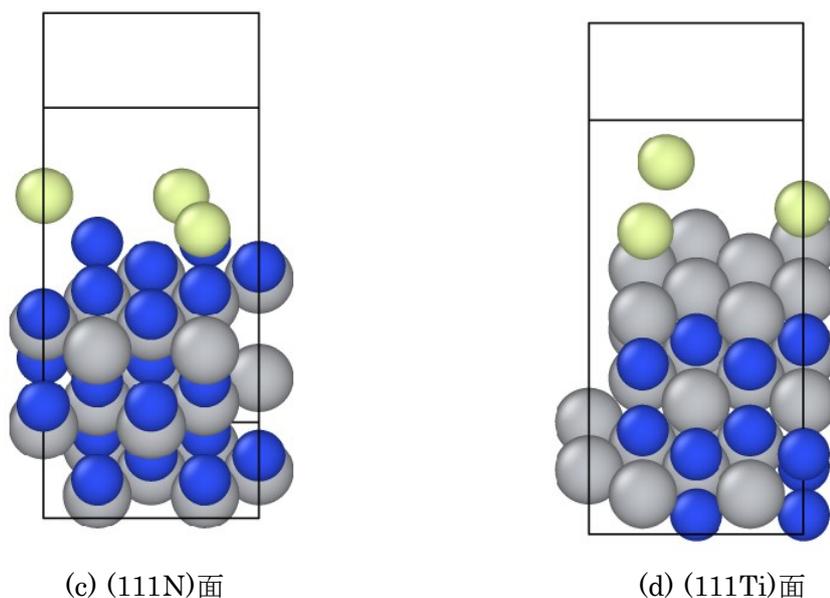


図 4-1 初期教師データとして用いた構造

その後、初めに配置する F 原子の個数を 1 個あるいは 2 個にした構造についても教師データに追加しフィッティングを行った。最終的には約 200 個の構造を教師データとして用いた。

4.5.2 得られたパラメータ

フィッティングにより得られたパラメータについて以下表 4-1, 表 4-2 に掲載する. 表 4-1 は二体項について, 表 4-2 は三体項についてのパラメータである. なお, 式(4-)中に用いられている δ は η と乗算して 0.5 となるよう計算される.

表 4-1 F-TiN 系ポテンシャルの二体項パラメータ

	F-Ti	Ti-F	F-N	N-F
A	3.9928954×10^3	3.9928954×10^3	1.3717892×10^2	1.3717892×10^2
B	57.189042	57.189042	73.183272	73.183272
λ_1	4.4259596	4.4259596	2.8236626	2.8236626
λ_2	0.8773883	0.8773883	1.5523561	1.5523561
η	1.5968081	0.2450431	1.4923	1.4923
R	3.4469276	3.4469276	2.8684552	2.8684552
D	0.2824671	0.2824671	0.2824671	0.2824671
Re	1.62	1.62	2.6626	2.6626

表 4-2 F-TiN 系ポテンシャルの三体項パラメータ

(a)

	F-F-Ti	F-Ti-F	F-Ti-Ti	Ti-F-F	Ti-F-Ti	Ti-Ti-F
p	1.5682969	1.8702522	1.7429275	2.7298795	0.2077037	17.571253
c_1	3.0490009	1.0605546	2.6351604	0.2674094	1.4631470 $\times 10^{-3}$	2.8000496 $\times 10^{-4}$
c_2	69.085570	6.1319337	10.400794	5.8129326	7.8343836	3.3322054 $\times 10^2$
d_2	80.969360	1.6140952	17.935595	2.9316334	19.047027	87.511766
h	1.3561300	-2.1391283	-0.2424496	0.3486881	-0.2467573	-0.3064003

(b)

	F-F-N	F-N-F	F-N-N	N-F-F	N-F-N	N-N-F
p	13.127566	2.4695704	3.1949672	2.7455668	2.6899944	4.2239616
c_1	0.1381034	1.3803397	2.4830054	0.5948083	0.9188819	1.8192684
c_2	2.1062300 $\times 10^{-2}$	0.6916647	0.4354069	0.6298160	0.6381313	0.7560429
d_2	3.2373521	3.0254808	3.0700367	3.0380624	3.0356398	3.0160528
h	-2.7559007 $\times 10^{-2}$	-0.3610372	0.2713687	-0.2181543	-7.7944005 $\times 10^{-2}$	0.1230455

(c)

	F-Ti-N	F-N-Ti	Ti-F-N	Ti-N-F	N-F-Ti	N-Ti-F
p	1.5145034	1.1449507	3.9595049	2.6376626	6.7777945 $\times 10^{-3}$	3.6028801
c_1	7.9458607 $\times 10^{-2}$	4.0514823	0.9009207	95952749 $\times 10^{-3}$	4.8299197	6.4906811 $\times 10^{-2}$
c_2	4.2746478	69.044537	5.6576032	5.8400522	69.103835	3.3892356
d_2	4.0633972	80.996229	3.1900258	2.8851626	80.948388	5.2825368
h	0.5528020	0.8482628	0.1340649	-0.6028212	0.9469787	-0.2000601

4.5.3 フィッティング結果

以下図 4-2 および図 4-3 に教師データに用いた第一原理計算とフィッティング後のパラメータにおけるエネルギーを比較した結果を掲載する。表 4-2 は表面上に配置した F 原子の数, 表 4-3 は F 原子を配置した TiN の表面を分けてプロットしたものである。図中の横軸が第一原理計算, 縦軸が得られたポテンシャルを用いて MD 計算を行った結果であり, 図中の黒線は $y = x$ の直線である。プロットされた点がこの直線に近ければ近いほど第一原理計算と得られたポテンシャルでの計算結果がよく一致しているということになる。

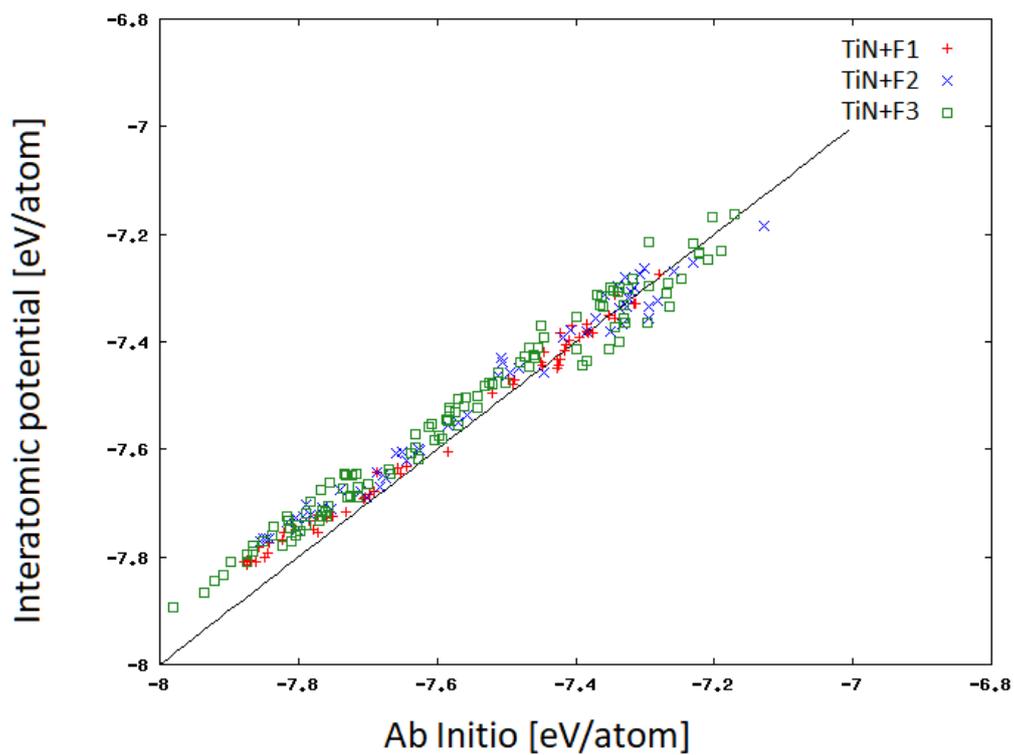


図 4-2 第一原理計算とポテンシャルによる凝集エネルギー計算の F 原子個数別比較

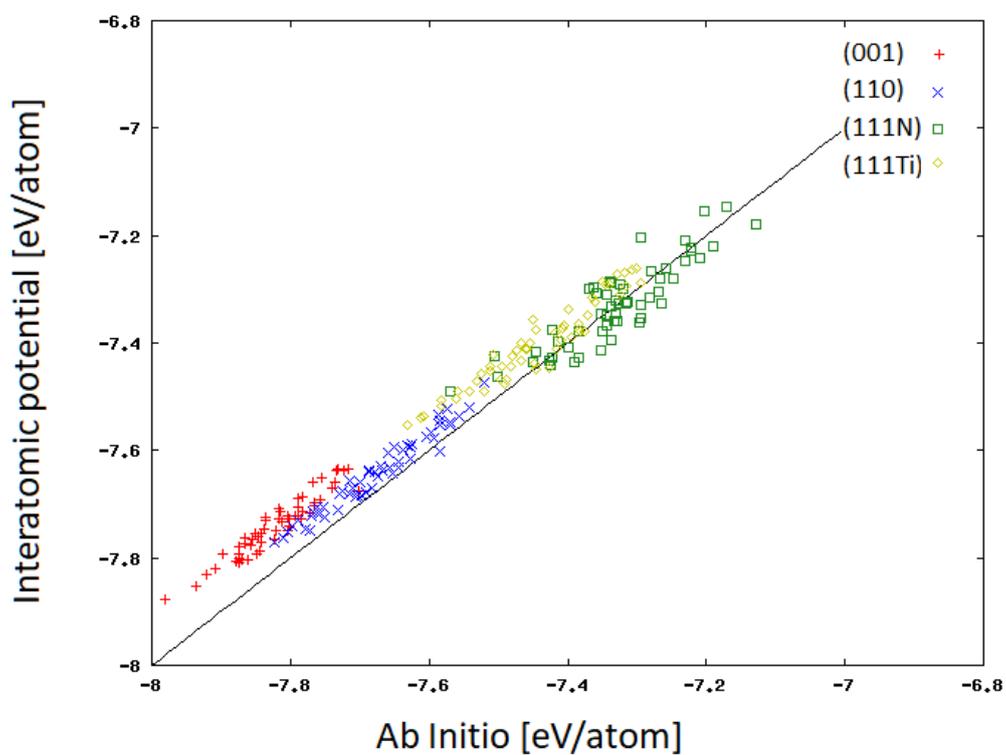


図 4-3 第一原理計算とポテンシャルによる凝集エネルギー計算の TiN 表面別比較

プロットされた各点は図中の黒線によく載っており，得られたポテンシャルが第一原理計算における計算結果をよく再現できていることが確認できた．表面に配置する F 原子の個数に関してはこれによらず第一原理計算との一致は同等であり，F 原子を配置する TiN 表面に関しては(110)，(111Ti)の両面については良い一致が見られた．一方，(100)面に関しては得られたポテンシャルにおいては第一原理計算における計算結果よりおよそ 0.1[eV/atom]ほど高く見積もってしまっている．

次に，力についてのプロットも図 4-4 に掲載する．こちらは各構造中の各々の原子について働いている力をプロットしたものであり，エネルギープロットと同様に横軸が第一原理計算，縦軸が得られたポテンシャルを用いて MD 計算を行った結果である．

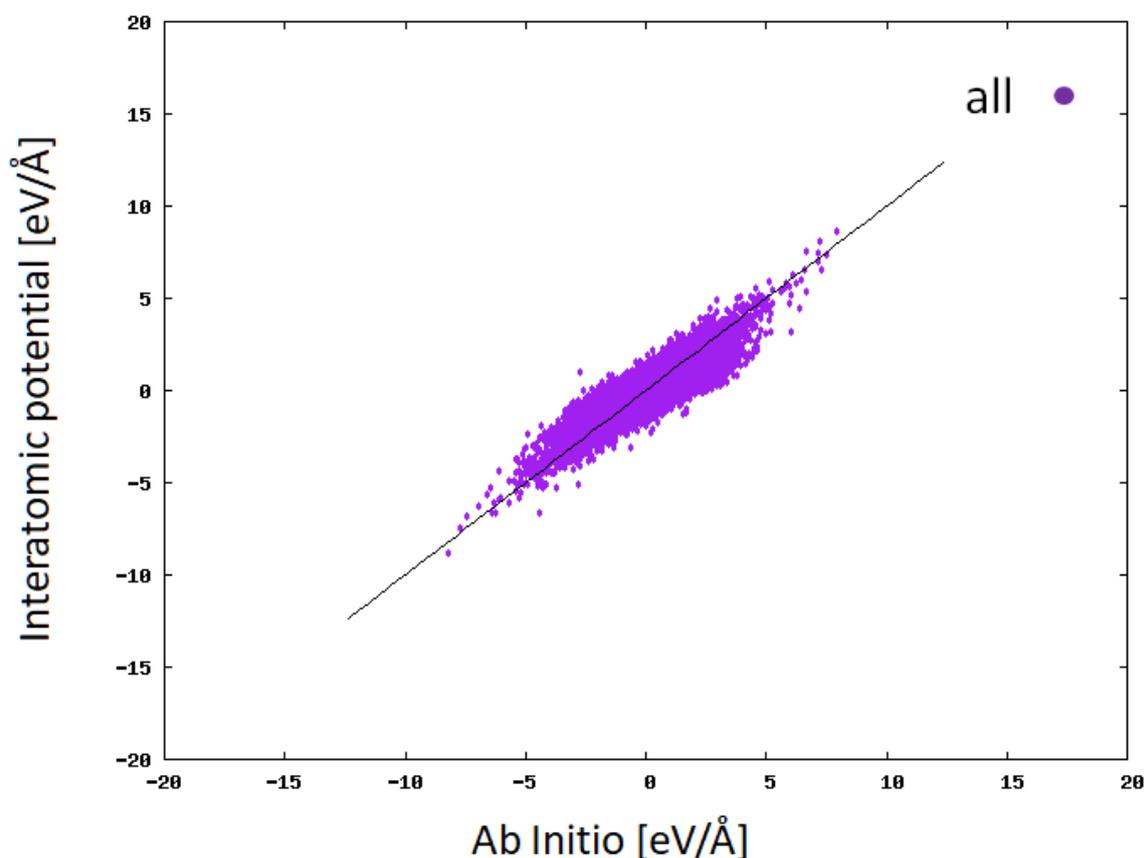


図 4-4 第一原理計算とポテンシャルによる力の比較

力に関しては TiN の表面および配置した F 原子の個数によらず良い一致を見ることができた．

4.6 本章の結論

本章で行ったポテンシャルフィッティングの結果として TiN 表面に F 原子が 1~3 個存在する系について第一原理計算のエネルギーおよび力を再現することができた．W/TiN 界

面に F 原子が多く存在しており，またタングステンが粒界となっている個所には多くの F 原子が凝集している可能性がある．そのため F が多く含まれる系についても合わせこみを行うことでより再現性の良いポテンシャルを得られると考えられる．

第5章 結論と展望

5.1 結論

第 3 章において行った一連の TiN の表面に関する MD 解析の結果から、平面を維持したまま(111Ti)と(100)の 2 種類の面を露出させた構造、(100)面を斜めに露出した凹凸付きの構造の 2 種類の構造が(111)面配向 TiN の安定な表面構造として得られた。また、原子層を 1 層ずつ積層する ALD 法を模した解析により、TiN は成膜時に凹凸の付いた構造を維持しながら成長する可能性が高いと結論づけた。

第 4 章においては F-TiN 系のポテンシャルフィッティングを行った。TiN の表面付近に F 原子が存在している系を教師データとしてパラメータの合わせ込みを行った。その結果、実際に F が多く存在する TiN の表面上の F に関しては力、エネルギーともに第一原理計算の結果をよく再現できた。ただし、NF₃ のような分子の構造は現在のポテンシャルでは正しく再現できなかった。

5.2 今後の展望

まず第 3 章における TiN の表面構造解析について述べる。今回の解析により TiN の成膜時には初期の構造がどのようになっているかによって同一の条件下で解析を行ったとしても全く異なる成長プロセスをたどることが分かった。そのためより正確に実際の成膜プロセスを再現するには成膜初期の構造にも注意する必要がある、実験事実との対応があるのが好ましいといえる。また、今回の解析には人為的に一定の周期で一定の大きさを持った凹凸構造を採用していたが、凹凸の存在位置が一定の周期でないパターンや大きさが一定でないパターンなどについても成膜プロセスを研究する余地がある。こうした系の初期構造を評価するパラメータの開発などもまた展望として挙げられる。

また、第 4 章で作成した F-TiN 系ポテンシャルについても述べる。TiN の 4 種類の表面のうち、(100)面上に F が存在する系に関しては第一原理の結果を十分には再現できていない。第 3 章で考察した凹凸のついた表面と F 原子の影響を考慮する場合、(100)面での再現性は非常に重要であるため、より良いパラメータを探索する必要がある。加えて、本研究においては TiN 結晶の表面上に F 原子が存在する系という限られた構造のみを教師データとして用いた。そのため TiN のうち表面の N 原子が F 原子で置換された系などの構造は再現されていない。したがって現在の F-TiN 系ポテンシャルには改良の余地があると考えられる。

本研究において作成した F-TiN ポテンシャルや今泉の作成した W-F ポテンシャル、霜村の作成した W-TiN を統合して W-F-TiN 系ポテンシャルを完成させることも今後の展望の一つである。最終的には完成してポテンシャルを用いて成膜される W、バリアメタルとしての TiN、不純物として含まれる F をすべて含んだ系で MD 解析を行い、W 薄膜内の応力発生メカニズムを解明することが目標となる。

謝辞

本研究を進めるにあたって、多くの方のご指導及びご協力を賜りました。大変感謝申し上げます。

泉聡志教授には、指導教員であったこともあり、研究テーマの選定、研究会発表でのご指摘や本論文の添削など多くの場面でご指導いただきました。また、雑談においても様々な面白いお話が聞けて有意義な時間を過ごせたと思っております。ここに感謝申し上げます。

波田野明日可講師には研究会発表の際にアドバイスをいただき、大変参考になりました。ありがとうございます。

高本聡助教には日ごろの研究に関する疑問に常に答えてくださり、本論文についても添削していただきました。高本助教がいたからこそ本論文をどうにか書き上げられました。大変感謝しております。

修士課程の霜村さんには基礎的な質問からすべて私のためになるような形で答えてくださり、研究の指針とすることができました。私の無知により迷惑をかけてしまうこともありましたが、大変感謝しております。

共同研究先である東芝メモリ株式会社の皆様には、打ち合わせを通じていろいろな知見を提供していただきました。稚拙な私の発表に対しても真剣に耳を傾けてくださり、感謝申し上げます。

また、研究室での生活を充実した時間にしてくださった先輩方や同級生にもこの場を借りて感謝申し上げます。

そして何より、これまでの私の生活に対し最大限のサポートをしてくださった家族に対して最大級の感謝を述べたいと思います。

2019年2月1日

青木 凌介

参考文献

- [1] “東芝提供データ.”
- [2] A. Rozenblat, S. Haimson, Y. Shacham-Diamand, 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, no. 3, pp. 1–5, 2012.
- [3] 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. December 2018, p. 2998, 1995.
- [4] 今泉俊介, 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, 東京大学工学部機械工学科, 修士論文. 2017.
- [5] 霜村祐作, “修士研究.” 2019.
- [6] F. Fillot *et al.*, “Investigations of titanium nitride as metal gate material, elaborated by metal organic atomic layer deposition using TDMAT and NH₃,” *Microelectron. Eng.*, vol. 82, no. 3–4 SPEC. ISS., pp. 248–253, 2005.
- [7] M. Marlo and V. Milman, “Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, pp. 2899–2907, 2000.
- [8] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 17, pp. 1285–1288, 1983.
- [9] B. J. Lee and M. I. Baskes, “Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 62, no. 13, pp. 8564–8567, 2000.
- [10] Y.-M. Kim and B.-J. Lee, “Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Ti–C and Ti–N binary systems,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 14, pp. 3481–3489, 2008.
- [11] D. G. Sangiovanni, D. Edström, L. Hultman, V. Chirita, I. Petrov, and J. E. Greene, “Dynamics of Ti, N, and TiN_x(x=1-3) admolecule transport on TiN(001) surfaces,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 15, pp. 1–11, 2012.
- [12] N. Juslin *et al.*, “Analytical interatomic potential for modeling nonequilibrium processes in the W-C-H system,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 12, 2005.
- [13] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988.
- [14] T. Kumagai and 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,” *Trans. JAPAN Soc. Mech. Eng. Ser. A*, vol. 77, no. 783, pp. 2026–2040, 2011.

- [15] M. V. R. Murty and H.A. Atwater, "Empirical interatomic," vol. 51, no. 8, pp. 4889–4893, 1995.
- [16] D. S. Sholl and 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.
- [17] 東芝株式会社, "W 薄膜の内部応力に対する 残留 F 濃度の影響評価," pp. 1–14, 2017.
- [18] S. R. Kurtz and R. G. Gordon, "Chemical vapor deposition of titanium nitride at low temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 140, no. 2, pp. 277–290, 1986.
- [19] J. Musschoot, Q. Xie, D. Deduytsche, S. Van den Berghe, R. L. Van Meirhaeghe, and C. Detavernier, "Atomic layer deposition of titanium nitride from TDMAT precursor," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 1, pp. 72–77, 2009.
- [20] H. Tiznado and F. Zaera, "Surface chemistry in the atomic layer deposition of TiN films from TiCl₄ and ammonia," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 27, pp. 13491–13498, 2006.
- [21] S. Takamoto *et al.*, "Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-oxidation growth process of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 16, 2016.