

目次

1. 序論	2
1.1 背景	2
1.1.1 半導体素子の微細化の歴史[1][2]	2
1.1.2 半導体素子の材料としてのタングステン薄膜とその課題[5][6][7]	2
1.1.3 タングステン薄膜の成膜[5]	3
1.1.4 一般的な薄膜の応力発生メカニズム[24]	5
1.1.5 タングステン薄膜の応力発生メカニズム	9
1.2 目的	12
1.3 論文の構成	12
2. 本研究で用いる計算手法	13
2.1 第一原理 MD と古典 MD[50]	13
2.2 ポテンシャルフィッティング手法[54]	14
3. ポテンシャルの検討・作成	15
3.1 緒言	15
3.2 ポテンシャル関数形	15
3.3 W 単元系ポテンシャルの検討	16
3.3.1 粒界の表現	16
3.3.1 相変態の再現	17
3.4 W-F 系ポテンシャルの改良	19
3.4.1 フィッティングに用いた構造	19
3.4.2 フィッティング結果	20
3.4.3 F の存在位置の再現	22
3.4.4 粒界を考慮した F の存在位置の検討	23
3.5 Ti-N 系ポテンシャルの作成	26
3.5.1 フィッティングに用いた構造	26
3.5.2 フィッティング結果	27
3.5.3 バルク・表面物性の再現	29
3.5.4 ポテンシャルの問題点	30
3.6 W-Ti-N 系ポテンシャルの作成	31
3.6.1 フィッティングに用いた構造	31
3.6.2 フィッティング結果	32
3.7 本章の結論	34
4. W/TiN 界面の構造解析	35
4.1 緒言	35
4.2 TiN 上の W 薄膜成長の解析	35
4.2.1 計算条件	35
4.2.2 結果と考察	38
4.3 TiN 上の α -W 安定構造の探索	40

4.3.1 計算条件	40
4.3.2 結果と考察.....	41
4.4 TiN 上の β -W 安定構造の探索	44
4.5 本章の結論	45
5. Island 衝突解析	46
5.1 緒言	46
5.2 MD 計算における応力	47
5.3 ランダム粒界のモデリング	47
5.4 F 原子を考慮した island 衝突解析	48
5.4.1 計算条件	48
5.4.1 結果と考察 -island 合体の様子と F 原子の存在位置-	50
5.4.2 結果と考察 -island 衝突による発生応力-.....	57
5.4.1 結果と考察 -island 成長に伴う構造の変化-.....	60
5.5 本章の結論	62
6. Island 初期形状の検討	63
6.1 緒言	63
6.2 Island 初期形状に及ぼす F 原子の影響	63
6.2.1 計算条件	63
6.2.2 結果と考察.....	64
6.3 Island 初期形状に及ぼす成膜温度の影響.....	66
6.4 本章の結論	67
7. 結論と展望	68
7.1 結論	68
7.2 展望.....	70
7.2.1 ポテンシャルの問題点.....	70
7.2.2 W/TiN 界面の構造解析	70
7.2.3 Island 衝突解析	70
謝辞	71
参考文献.....	72

1. 序論

概要

タングステン薄膜は半導体素子の電極，配線に用いられる材料である．半導体素子はウェーハ上に薄膜を積層させることで作成され，タングステンとは化学気相蒸着法によって成膜される．その成膜過程において薄膜内部に生じる引張応力から，半導体素子に不良が生じることが問題となっている．これまでの研究でタングステン薄膜に生じる引張応力の起源として，下地とのミスフィットや island 衝突が挙げられた．しかし，タングステン薄膜とその下地であるチタンナイトライド界面の詳細構造や粒界に存在するフッ素の影響，フッ素を考慮した island 衝突はいまだ不明である．本研究では古典 MD 解析によってこれら応力発生メカニズムの原子論的な解析を行う．

1.1 背景

1.1.1 半導体素子の微細化の歴史[1][2]

1958 年，Jack Kilby は抵抗やトランジスタなどの回路素子を半導体基板に形成することによって電子回路を構成する半導体集積回路を開発した．以来ラジオや電卓の普及とともに半導体集積回路は進化を続け，1965 年に Moore が「半導体集積回路のトランジスタ数は 2 年ごとに 2 倍になるであろう」とする Moore の法則を提唱してから現在に至るまで，ワープロやコンピュータ，ビデオゲームなど新しい半導体応用機器の登場とともに半導体素子はめざましい微細化，高密度化を遂げてきた．10 μm から始まったそのピッチ幅は，最も微細化の進む NAND 型フラッシュメモリでは 10 nm に迫っている[3]．また，微細化半導体素子の次世代として開発された BiCS[4]ではメモリ構造を 3 次元的に配置する技術が適用され，構造の 3 次元化も近年のトレンドとなっている．このように高度に微細化，複雑化した半導体素子においてはプロセス過程で発生する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．

1.1.2 半導体素子の材料としてのタングステン薄膜とその課題[5][6][7]

半導体素子同士の電氣的な接続には，電極や配線が必要である．その材料として用いられる金属の代表が Al や Cu，W である．従来はその抵抗値の低さ， SiO_2 との密着性の良さなどから Al が広く用いられていた．しかし，Al は融点が低く，電氣的・物理的ストレスを過剰に受けた際に断線に至るという信頼性上の問題があり，現在では W や Cu がよく用いられている．特に W は高温にも耐えられることや，化学気相蒸着法による選択的成膜や，アスペクト比の高い孔の埋め込みが容易であるといった利点がある．

W は 1980 年代から積極的に半導体素子の材料に用いられ，現在に至るまで広く使用されているが，当初から W 薄膜に大きな引張応力が発生することが報告されていた[8][9][10]．これに対して 1980 年代から 90 年代にかけて成膜プロセス条件の検討など応力を低減する取り組みが多くなされ[11][12][13]，W 薄膜は広く用いられるようになったと言える．しかし近年の半導体素子の微細化，複雑化に伴って応力による製品不良の問題が顕在化する事

態となっている。これは薄膜の厚さが薄いほど、また埋め込む孔が微小なほど、つまり半導体素子が微細化するほど、応力緩和が生じないために薄膜応力が顕著に現れるからである。

1.1.3 タングステン薄膜の成膜[5]

本研究では化学気相蒸着(CVD: Chemical Vapor Deposition)法により成膜される W 薄膜を扱う。CVD 法は薄膜を形成する蒸着法のひとつで、基板上に目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面での化学反応により膜を堆積させる方法である。原料ガスが行き渡ることによって凹凸のある基板に対し均一に成膜することが可能なため、薄膜の形成だけではなく、超微細孔の埋め込みに用いることもできる。

W 薄膜の原料ガスにはフッ化タングステン(WF₆)がよく用いられる。塩化タングステンや臭化タングステンなどの同じハロゲン化合物に比べて蒸気圧が高く、蒸着速度が高いためである。WF₆の分解反応は H₂ や SiH₄ の還元によって行われ、



成膜された W 薄膜は BCC 結晶を主とした多結晶構造になる。また、電極として W 薄膜を成膜する際には、W 薄膜の下地として絶縁層との間にチタンナイトライド(TiN)をバリアメタルとして使用することが多い。これによって W と絶縁層の界面における拡散を防ぎ、膜の密着性を向上させることができる。本研究では、このようなバリアメタル TiN を下地とする W 薄膜を対象とする(Fig. 1-1)。

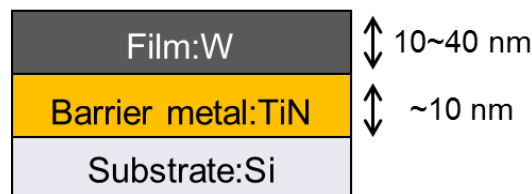


Fig. 1-1 Schematic illustration of the W/TiN film.

成膜される W 薄膜中に含まれる結晶構造として、以下の 3 つ構造が実験的に知られている。

- 1) α-W (BCC 構造)
- 2) β-W (A15 型構造 Fig. 1-2)
- 3) γ-W (FCC 構造)

体心立方構造(BCC)は W の最も安定な構造であり、α-W と呼ばれる。また、α-W に次ぐ準安定構造としてβ-W と呼ばれる A15 型の結晶構造がある。β-W は CVD 法で低温または低圧で成膜したとき[14][15][16]や、スパッタ法や HWALD(Hot Wire asisted Atomic Layer Deposition)法で低圧で成膜したとき[17][18][19][20][21]に現れる構造である。また、成膜後 650~750 °C での加熱した場合、α-W に相変態することが知られている[16]。α-W と比較してβ-W の電気抵抗値は 5~10 倍程度大きく、電極や配線として W 薄膜を用いる場合、α-W 構造が望まれる。γ-W と呼ばれる面心立方構造(FCC)は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不安定な構造である[22]。

下地を TiN とした CVD-W 薄膜の成長形態としては, Rozenblat らの成膜途中の SEM, TEM 像の観察から, CVD-W 薄膜が island 成長していること, island のサイズは成膜温度が高温であるほど大きくなることが明らかになっている[23]. ここで island とは, 成膜過程の初期段階において下地に対して島状に成長する原子塊のことであり, この island の成長により均一な膜を形成するような成長モードは Volmer-Weber 成長モードと呼ばれている(Fig. 1-3).

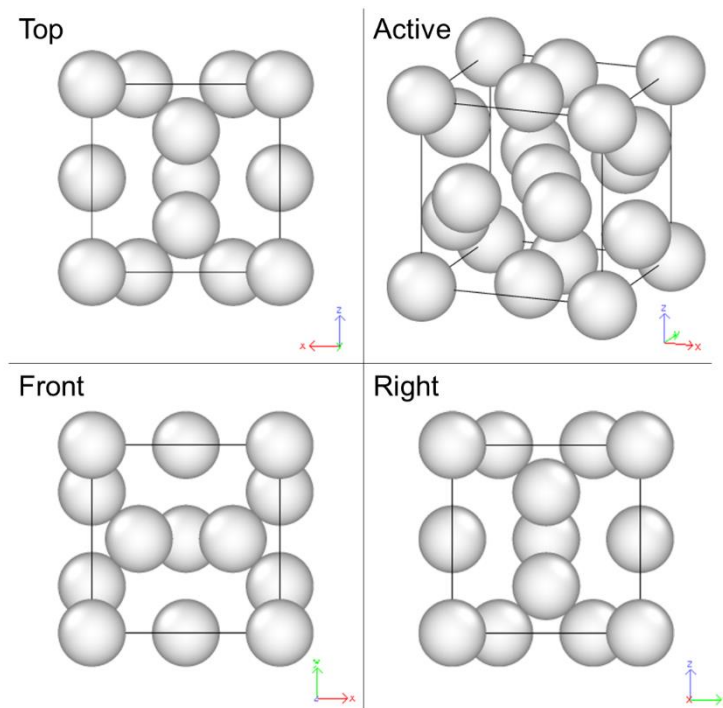


Fig. 1-2 Unit cell of W A15 structure.

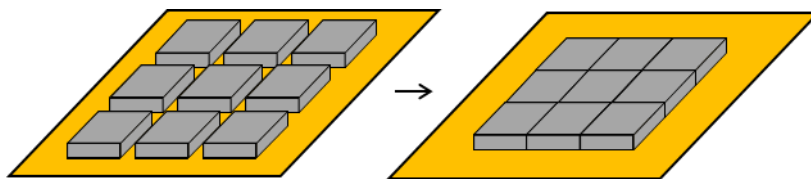


Fig. 1-3 Schematic illustration of island growth (Volmer-Weber growth mode).

1.1.4 一般的な薄膜の応力発生メカニズム[24]

本節では W 薄膜に限らない一般的な薄膜で議論されている応力発生メカニズムについて紹介する．薄膜の応力はその成膜段階によって異なるメカニズムで生じ，異なる値をとるため，特に薄膜のそれぞれの成長段階における発生メカニズムを中心に説明する．

A. ミスフィット応力

成膜初期の段階から問題となる応力発生メカニズムとして，薄膜とその下地の格子定数の違いによるミスフィットがある．一般に，結晶構造を有する薄膜はその成長の初期段階において下地と同一の配向，格子定数で成膜される(epitaxial 成長)ことが知られている．これによって弾性不整合ひずみが生じ，薄膜に応力が発生するのである．発生する応力は，

$$\sigma = M_f \varepsilon = M_f (a_s - a_f) / a_f, \quad (1-2)$$

で表される．ここで a_s, a_f はそれぞれ平衡状態における下地と薄膜の格子定数であり， M_f は $M_f = E_f / (1 - \nu_f)$ で表される薄膜の平面方向の応力を算出する際にひずみにかけられる係数である(E_f は薄膜のヤング率， ν_f はポアソン比である)．格子定数の違いによって生じる応力は，薄膜がある厚さ以上に成長し，弾性ひずみエネルギーがミスフィット転位導入に必要な仕事を上回れば，内部応力はある程度解消されることが知られている[25]．また，その応力緩和には膜厚依存性があることが知られており，ある程度の膜厚で成膜しないとミスフィット転位は導入されず，応力緩和が生じることはない．

B. Island 衝突以前に生じる圧縮応力

Island 衝突が生じ連続的な膜が形成される以前，つまり孤立した island が膜を構成している段階で stress-thickness 曲線(横軸を膜厚として，応力と膜厚をかけた値が描く曲線)に変化が生じることがある．ここで生じる応力は圧縮応力であるので，island の密度は平衡状態のものとは比べて大きくなっている(格子定数が小さくなっている)と考えられる．この現象は球体状の水滴が引き起こすラプラス応力と相似な現象と考えることができる．つまり微小な island が引き起こす表面応力が圧縮応力のメカニズムとして一つ考えられる．しかし水滴と薄膜の island で発生応力のメカニズムには異なる部分がある．水滴は拘束を受けず，その成長とともにバルクの密度に近づいていく．一方で薄膜の island はその成長のある段階で下地にしっかりと固定され，island が成長してもその格子定数は圧縮側の値を保つ．結果として個々の island は epitaxial な成長を続け，island の各層では格子定数の平衡状態からの減少分の圧縮応力が生じ続けるのである．

island 衝突以前の圧縮応力のメカニズムとしてもう一つ，成膜過程において吸着原子や，欠陥が表面応力に影響を与えているという説[26]がある．この応力発生モデルは，island 衝突以前の応力が成膜を中断すると緩和され，成膜を再開すると緩和以前の応力に戻るという実験事実から考えられたものである．水滴によるラプラス応力の相似的モデルではこの実験モデルを説明することができないため，こちらの説の方がより確からしいと言える．しかし，古典 MD によって応力値を見積もったとしても，実際に実験で得られる値には大きく満たないという問題がある．このように island 衝突以前に生じる圧縮応力の発生メカニズムは依然不明な点が多く，はっきりと解明されていないと言える．

C. 粒界形成(island 衝突)による引張応力

孤立した island 同士の衝突が始まり、均一な膜が形成されると同時に、応力の増分 (incremental stress) は引張応力になる。この引張応力の増分は粒界形成と結び付けられて考えられている。Hoffman[27]は隣り合う island 同士が衝突、合体することにより界面エネルギーが減少する可能性を考えた。つまり隣り合う island 同士の小さな隙間が粒界の形成によって埋まることによって多少の弾性ひずみが生じたとしても、それまで表面であった部分が粒界になることで全体の系のエネルギーが減るのではないかと考えたのである。各辺の長さを d とする正方形の island が衝突した際 (Fig. 1-4) に発生する引張応力は

$$\sigma_T = 2 \left(\frac{E}{1-\nu} \frac{\Delta\gamma}{L} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1-3)$$

で表される。ここで $\Delta\gamma$ は粒界の形成に伴う界面エネルギーの変化であり、

$$\Delta\gamma = \gamma_s - \frac{1}{2}\gamma_{gb}, \quad (1-4)$$

で表される。ここで γ_s は表面エネルギー、 γ_{gb} は粒界エネルギーであり、2つの表面から1つの粒界が生まれることから後者には 1/2 がかけられている。粒径が小さいほど粒界形成により生じる界面の数は多いため、発生する引張応力も大きくなる。

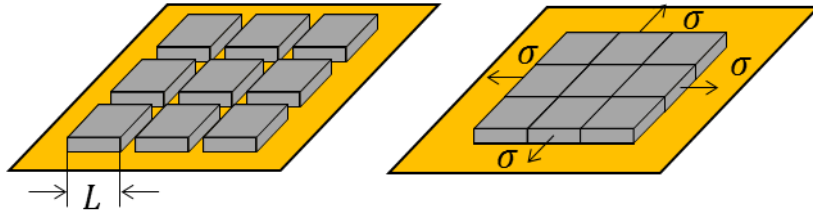


Fig. 1-4 Schematic illustration of tensile stress generation by island coalescence.

Hoffman の応力発生モデルは Griffith の亀裂伝播モデルと物理的によく似ている。Griffith のモデルは亀裂の進展について Hoffman のモデルと同様に、エネルギー的な観点から考えられたモデルである。つまり、新しく2つの亀裂表面を形成するために必要なエネルギーが亀裂の進展による機械的なポテンシャルエネルギーの開放量よりも小さいときに亀裂は進展するという考えである。Hoffman のモデルで扱うのは隣り合う2つの island の隙間が埋まるというプロセスであり、隙間が生じる Griffith のモデルの逆プロセスであるといえる。Hoffman のモデルの定式化は粒界の形成が一度に生じることを仮定しているが、実際の成膜では毎層の成長ごとに隣り合う island 同士が隙間を埋め新たな粒界を形成していると考えられる。

薄膜の様々な応力発生メカニズムの中でも、定量的に実験値と比較することは未だ難しいながらも、粒界形成によるモデルは最も多くの支持を集めるモデルであり、多くの研究者によって検証がなされてきた。例えば異なる island 形状[28]、接触メカニクス[29]による影響の調査の結果では、いずれも粒界の逆数に対する発生応力のべき乗則依存性がみられている。また古典 MD[30]や有限要素法[29][31]による検証もなされており、いずれも引張

応力の駆動力は粒界の形成に伴う系のエネルギー減少であると結論づけている．一方でこれらのモデルやシミュレーションによって予測される引張応力は実際に実験で発生される応力よりも大きいことが多い．これはその他の応力発生メカニズムの影響や、なんらかの応力緩和メカニズムの存在、後述する圧縮応力の発生によるものだと考えられている．

D. 粒界への原子挿入による圧縮応力

粒界形成が引張応力の駆動力であるとする説が広く受け入れられている一方で、圧縮応力の起源については現在でも様々な説が議論されている[32][33][34]．

薄膜が成長するにつれて圧縮応力に変化していくことは、薄膜の密度が平衡状態よりも高くなっていくことを意味する．その原因として一つ、island 衝突以前に減少した格子定数によって薄膜の密度が平衡状態よりも高くなっているとする考え[35][36]がある．つまり island 衝突による引張応力の発生が飽和した後、再び island 衝突以前の圧縮側の格子定数の影響が現れるとする考えである．この説には、成膜を中断した際の応力に可逆変化が生じるという実験事実を説明することができないという問題点がある．粒成長や、再結晶などの応力発生メカニズムを考慮しても、これらで生じる引張応力は可逆的なものではないため、この実験事実を説明することはできない．

Nix と Clemens[28]は粒界に追加原子が挿入されることで薄膜の引張応力が緩和されるとするモデルを提唱した．薄膜の密度が平衡状態よりも大きくなるためには、応力の生じていない薄膜に比べて単位面積あたりに存在する原子の数が多くなければならない．成膜中に結晶構造の薄膜に侵入型として新たな原子が加わることはエネルギー的に難しい．そこで彼らは粒界を新たな原子が追加されるサイトとして考えたのである．また、Spaepen[37]は同一の結晶内に生じる段差もまた新たな原子が追加されるサイトであり、圧縮応力が生じまると考えた．

Chason ら[38]もまた成膜過程における粒界への原子挿入が圧縮応力を生むと主張している．彼らは成膜過程における非平衡性の結果としてこの現象を捉え、表面における原子の化学ポテンシャルが駆動力となり、粒界に原子が挿入されると考えた．粒界への原子挿入モデルは成膜の中断、再開によって生じる可逆的な引張応力を、単純に挿入原子の有無から説明することができるという利点がある．

粒界への原子挿入の説は実験や古典 MD によっても確かめられている．Leib ら[39]は実験により、成膜を中断した際の応力緩和量が薄膜の粒径の逆数に依存していることや、粒界のない epitaxial 膜では応力緩和が生じないことによって原子挿入による圧縮応力の発生を確かめた．Zhou ら[30]は古典 MD によって成膜の中断による応力の可逆変化を再現しており、原子挿入を中断すると表面付近の粒界の幅が小さくなり、結晶部の領域が増えることを明らかにした．

E. 粒成長の影響

Stress-thickness 曲線に変化は、薄膜の表面やバルク内での現象によって生じることがある．その中で粒成長は薄膜の応力に大きな影響を与えるメカニズムである．表面付近における粒径変化は新しく成膜される層に発生する応力(incremental stress)を変化させる．例えば Hoffman の粒界形成による引張応力発生モデルでは、粒径が大きくなるほど引張応力は

小さくなる．粒界への原子挿入による圧縮応力発生モデルもまた，薄膜の粒径に依存したモデルである．一方，薄膜のバルク内の粒径が変化する場合，基板に拘束された薄膜が縮小することになり引張応力が生じることが知られている[35][36][40][41]．

薄膜の結晶構造の変化は様々な要因(原子の *mobility* や成膜速度など)で生じる可能性があり，応力に大きな影響を与える．Thornton による構造ゾーンモデル(Fig. 1-5)は構成原子の融点(T_m)に対する成膜温度(T_s)によって成膜過程で薄膜の結晶構造がどのように変化するかを示している[42]． T_s/T_m が小さい場合(Zone I)，成膜過程における粒径変化はなく，成膜の初期の *island* 衝突で生じた粒径の柱状組織が形成される．このような成長は融点が高い(*mobility* が低い)原子で構成される薄膜でよく見られる．粒径が膜厚によって大きく変化しないため，*stress-thickness* 曲線はほぼ一定の傾きとなり，膜厚によらない定常な引張応力が生じることが多い[35]．また成膜を終了した後も下層の形状が変化しないので，成膜後に応力が変化することはない．

T_s/T_m がある程度大きい場合(Zone T)，膜厚が増えていくにつれて粒径は大きくなっていき，膜厚に対して粒径が異なる(底面付近では粒径が小さく，表面付近では粒径が大きい)薄膜が形成される．新しく成膜される層の粒径が変化するため，その層で発生する応力は下層のものと異なった値となるが，バルク内の粒径が大きく変わることはないため，バルク内の応力変化はあまりない．

T_s/T_m が Zone T の時よりも更に大きい場合(Zone II)，バルク内の粒径も変化するようになる．Zone I と同様に柱状の結晶構造となるが，その粒径は *island* 衝突時の粒径よりも大きな値となっている．つまり粒成長による粒界の減少が生じており，密度の低い粒界部が密度の高い結晶に変化するため，基板の拘束が無いならば薄膜は縮小することになる．しかし実際は基板によって薄膜は拘束されているため縮小は生じず，この拘束状態を満足するような弾性ひずみが生じるのである[35][41][43]．粒径の増加によって生じる薄膜の平均応力は，

$$\bar{\sigma}_{gg} = M\Delta a \left(\frac{1}{L_0} - \frac{1}{L} \right), \quad (1-5)$$

で表される．ここで Δa は単位面積あたりの粒界から見積もられる余剰面積であり， L_0 は変化前の粒径， L は変化後の粒径である．

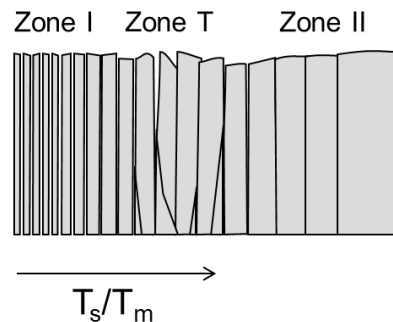


Fig. 1-5 Thornton's zone model of the grain evolution with thickness at different reduced temperatures (T_s/T_m)[24].

1.1.5 タングステン薄膜の応力発生メカニズム

本項では CVD-W 薄膜の成膜過程における応力発生メカニズムとして考えるものについて記し、それらの課題について述べる。前項で示した一般的な薄膜の応力発生メカニズムのうちで W 薄膜に当てはまるのは A. ミスフィット応力と C. Island 衝突メカニズムである (Fig. 1-6)。B. Island 衝突以前に生じる圧縮応力については、W 薄膜では成膜初期の時点から既に引張応力が生じることが多いため考えない。D. 粒界への原子挿入による圧縮応力は、W 薄膜でも生じている可能性があるが、本研究で対象とする~40 nm 程度の薄い膜では C. Island 衝突メカニズムが支配的であるため、考慮しなくてよい。E. 粒成長の影響についても、W は高融点金属であるため考慮する必要がないと考えた。

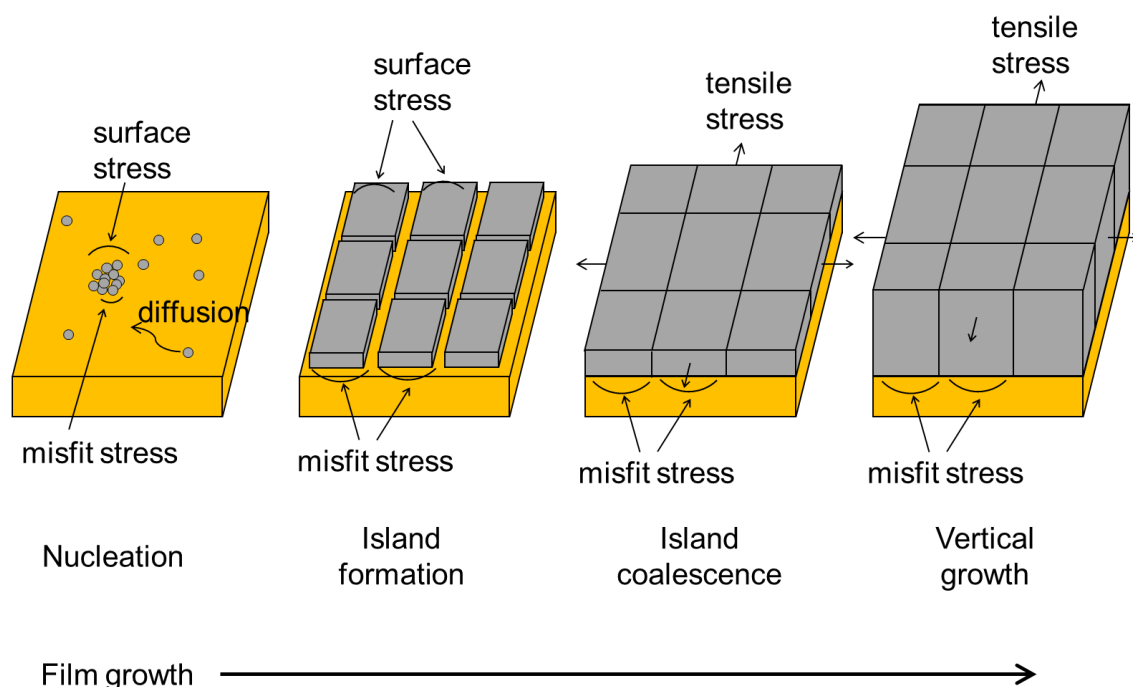


Fig. 1-6 Schematic illustration of tungsten film growth and corresponding stress generation mechanisms.

1. ミスフィット応力[44]

Fig. 1-7 は下地を TiN とする W 薄膜の側面の TEM 像と、基板表面方向の回折図形である[44]。回折図形から、下地は<111>に配向した NaCl 構造 TiN であり、その上に<110>に配向した α -W が蒸着していることが分かる。Fig. 1-8 は下地を TiN とする W 薄膜の側面の HRTEM 像である[44]。W と TiN の界面の格子像が連続していることが分かる。このように W 薄膜とその下地の TiN は一定の配向を有し、その界面では原子スケールで整合した構造をとっているため、W は下地の影響を大きく受けていると考えられる。W は BCC 構造、TiN は NaCl 構造であり、両者の界面は同一の結晶構造が連続しているわけではないため、(1-2)式に W の格子定数(3.165Å)と TiN の格子定数(4.237Å)の値を代入することで発生応力を見積もることはできない。実験手法では困難な W/TiN 界面の詳細構造の把握、および W/TiN 界面におけるミスフィットについて原子論的な解析が求められている。

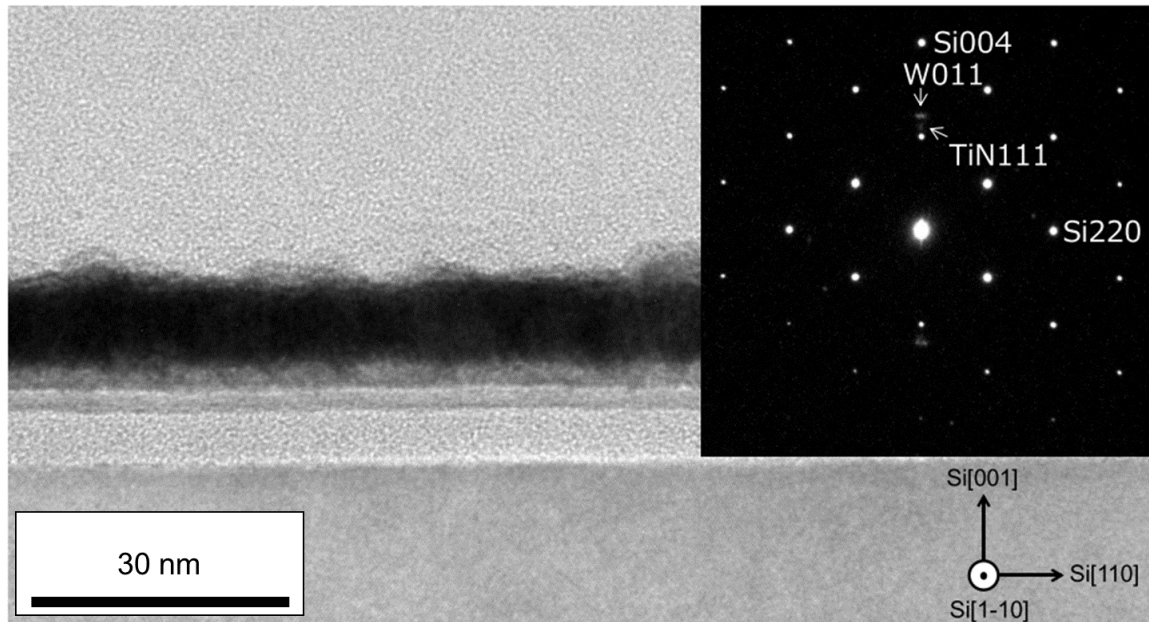


Fig. 1-7 TEM image and X ray diffraction pattern of the W/TiN film[44].

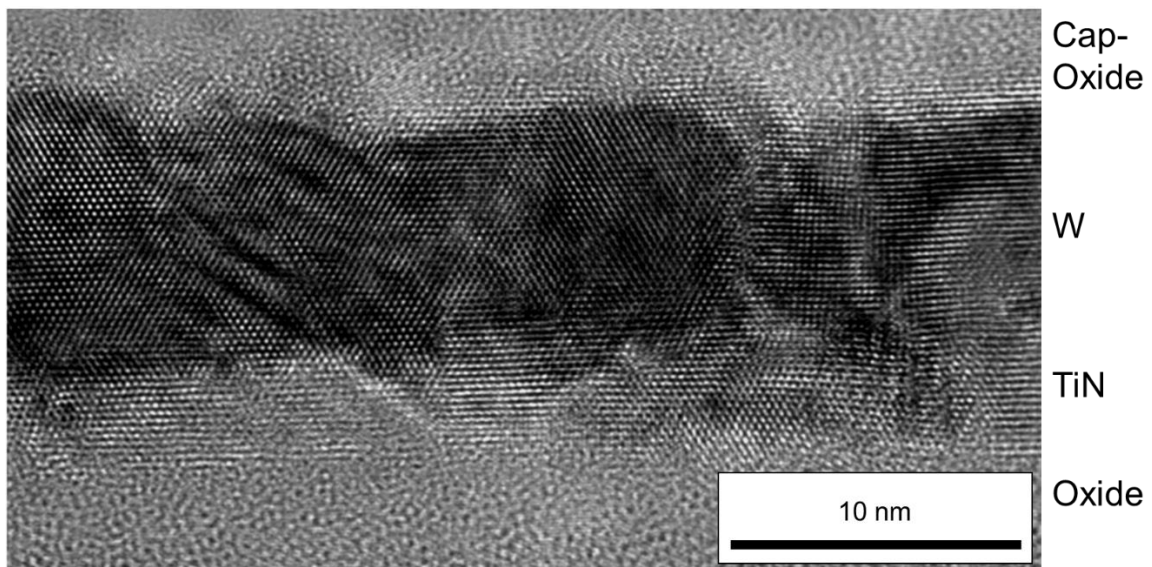


Fig. 1-8 HRTEM image of the W/TiN interface[44].

2. Island 衝突[24]

W は融点が高く、mobility の低い原子なので、 ~ 100 nm 程度の膜厚までの stress-thickness 曲線はほぼ一定の傾きを持ち、定常的な引張応力が観測されることが多い[35]。一方で ~ 1000 nm 程度の厚く蒸着させた W 膜の発生応力は成膜初期段階で大きな引張応力が生じ、その後徐々に応力は緩和されていくことが報告されている[8][10][45]。近年の半導体は微細化が進み、W 薄膜のスケールは ~ 50 nm となっている[46][47]。ゆえに本研究ではこれらの厚く成長した膜については考えず、 ~ 50 nm 程度の膜厚の W 薄膜を対象として応力発生メカニズムを考える。

W の融点は 3695K と金属の中で最も高く、原子の mobility は低い。それゆえ W 薄膜は粒界への原子挿入や、粒成長が生じにくく、特に ~ 50 nm 程度の膜厚では island 衝突による応力が支配的であると言える。

W 薄膜における island 衝突による発生応力については Thompson ら[30]が古典 MD によって検証している。特に初期形状を様々に仮定してスパッタ成膜を再現する解析を行い、実験で観測されるような形状を仮定した場合は大きな引張応力が発生することを示した。一方で、この計算結果はスパッタ膜を仮定しているため、F 原子の影響は考慮していない。(1-3)式にも示すように、island 衝突のモデルで見積もられる応力は粒界形成による界面エネルギーの変化量の関数である。粒界形成前後の界面エネルギー変化に対し、粒界に存在する F 原子が影響を与える可能性が考えられるため、CVD-W 薄膜を対象とする本研究では不純物としての F の影響を考慮した解析を行う必要がある。

また、CVD-W 薄膜では薄膜中の F 濃度と真性応力の値には正の相関があることが知られており (Fig. 1-9), F 原子が何らかの影響を与えている可能性がある[44]。これに対して今泉ら[48]は CVD-W 薄膜の F 濃度依存性について、置換型 F による W 格子収縮モデルを提案している。一方で、F 原子の存在位置は転位や結晶粒界などの線欠陥、面欠陥である可能性もある。また Fig. 1-9 における各プロットは成膜温度が異なっていることにも注意が必要である。スケールの難しさから実験的に F 原子の詳細な存在位置は明らかになっていないが、W/TiN 界面については、その近傍において F が多く存在するという報告がある[9][10][49]。一般に粒界や転位、界面に不純物原子が析出することはよくあるため、F 原子の存在位置の検討から、今泉らのモデルの妥当性を検証する必要があるといえる。CVD-W 薄膜を対象とする本研究では不純物としての F の影響を考慮した解析を行う必要がある。

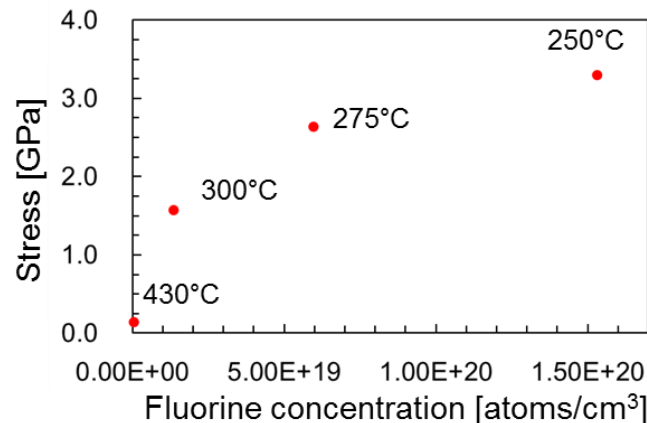


Fig. 1-9 Fluorine density dependence on CVD-W film stress.

1.2 目的

本研究の目的は W 薄膜の応力発生メカニズムの解明である．応力発生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応力低減の指針を与えることができる．特に ~50 nm 程度の CVD-W 薄膜を対象とし，その応力発生メカニズムとして先行研究で挙げられた，下地とのミスフィットと island 衝突の 2 つのメカニズムに着目する．

これらのメカニズムに関連する W/TiN 界面構造や粒界構造はナノスケールであり，実験による詳細な議論は難しい．そのため本研究では古典 MD を用いた原子シミュレーションを行い，ミクロな視点からミスフィットと island 衝突の応力発生メカニズムについて原子論的な議論を行う．

1.3 論文の構成

本論文の構成を以下に示す．

第 1 章では本研究の背景，研究の目的を述べた．

第 2 章では本研究で用いる手法である第一原理計算と古典分子動力学について，特に本研究に関係する内容を述べる．また，古典分子動力学で使用する原子ポテンシャルの作成方法について述べる．

第 3 章では古典 MD に必要な W 単元系ポテンシャルの検討や W-F 系ポテンシャルの改良，W-Ti-N 系ポテンシャルの作成を行う．

第 4 章では W/TiN の構造解析を行う．W-Ti-N 系ポテンシャルを用いて，TiN 上の成膜を模擬した解析や，エネルギーの算出から安定な界面の探索を行い，W/TiN 界面構造の詳細を明らかにする．

第 5 章では W-F 系ポテンシャルを用いて成膜プロセスを再現した island 衝突解析を行う．Island 衝突により発生する応力や，F 原子の影響について調査する．

第 6 章では実験で報告されている応力の F 濃度依存性について island 初期形状の観点から考察を行う．

第 7 章では本研究の結論と今後の展望について述べる．

2. 本研究で用いる計算手法

2.1 第一原理 MD と古典 MD[50]

分子動力学(Molecular Dynamics: MD)法とは、計算機上に仮想的に配置した原子・分子に対して動力学計算を行うことで系の時間発展を再現する計算手法である。

実際の原子の結合は電子状態に基づいているため、原子に働く力を計算するためには量子力学的な影響を考慮する必要がある。これに対して古典 MD では、結合に関する力学場を原子ポテンシャル関数によって仮定することによってモデル化を行う。一方、第一原理 (Ab initio)MD では密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)により電子状態を直接求めることで、動力学計算を行う。経験的な要素を導入していないという点で第一原理 MD は古典 MD に比べてより正確と言えるが、必要な計算量が極めて大きいという問題がある。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おり [51][52][53], Table 2-1 に示すように、計算コストの面では古典 MD が優れている。

両手法の正確性とスケール性の相反に対して、本研究では、古典 MD の欠点である経験的に定められるポテンシャル関数を、第一原理 MD を利用して作成することで、長時間、大規模でありながら、第一原理 MD に準じた正確性を有する古典 MD の実現を目指す。ポテンシャル関数の具体的な作成方法については次節に示す。これ以降の本論文では、特に断り無く分子動力学法(MD)と呼ぶ際は、古典分子動力学法を指す。

Table 2-1 Scale comparison of the methods of MD. Calculated by parallel clusters (32-64 CPUs)[51][52][53].

Mechanics	Method	Number of atoms	Time (ps)	Scalability
Quantum	Ab initio	10^3	10	$O(N)$ – $O(N^3)$
Classic	Pair potentials (Lennard-Jones)	10^8	10000	$O(N)$
Classic	Pair functionals (EAM)	10^8	10000	$O(N)$
Classic	Cluster functionals (Tersoff)	10^7	10000	$O(N)$

2.2 ポテンシャルフィッティング手法[54]

ポテンシャルの作成には高本らのポテンシャルフィッティング手法[54]を用いた．高本らの手法の基本は，様々な構造に対して第一原理 MD を行い，得られた凝集エネルギーや力を教師データとして，教師データとのずれが最小となるようにポテンシャルパラメータを探索することである．このサイクルを複数回行うことで幅広い学習範囲を確保し，ロバストなポテンシャルを作成することができる(Fig. 2-1)．

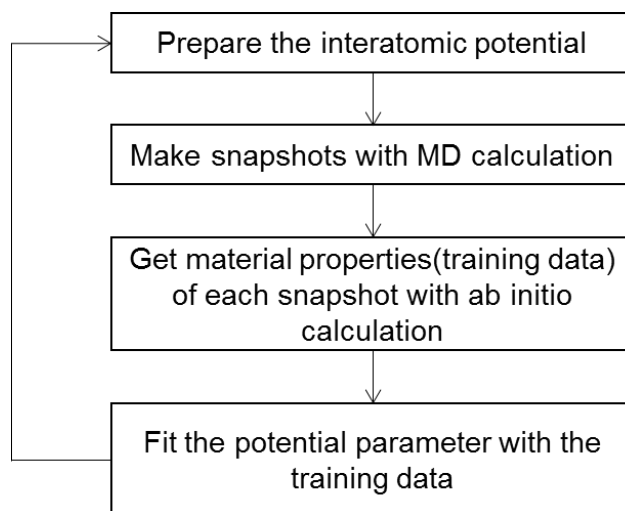


Fig. 2-1 Flowchart of the potential fitting.

3. ポテンシャルの検討・作成

3.1 緒言

MD 計算をするためには対象とする原子間の相互作用を規定する原子間ポテンシャルが必要である．本研究では TiN を下地とし，F を不純物として含む W 薄膜を対象とするため W-F-Ti-N 系ポテンシャルが必要となる．現在公開されているポテンシャルとして W, F, Ti, N を全て使用できるものはない．そこで本章では，W-F 系ポテンシャルとして公開されている今泉らのポテンシャル[48]を元に W-F-Ti-N 系ポテンシャルに拡張する．まず既存の W 単元系，W-F 系ポテンシャルの検討・改良を行う．続いて，TiN の NaCl 型結晶を再現するポテンシャルに拡張し，最後に W-Ti-N の相互作用を再現するポテンシャルを作成する．ポテンシャルの作成は，第 2 章で示した高本らの手法を用いた．MD 計算には LAMMPS[55]を用い，第一原理計算には PHASE/0[56]を用いた．第一原理計算の計算条件は擬ポテンシャルとして GGA，k 点は $2 \times 2 \times 2$ ，カットオフエネルギーは 680 eV とした．

3.2 ポテンシャル関数形

フィッティング対象となる原子間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系[57]を用いた．熊谷らのポテンシャルでは系の全エネルギーは以下のように記述される．

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} f_c(r_{ij}) \{f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\}, \\
 f_R(r_{ij}) &= A_{ij} \exp(-\lambda_1 r_{ij}), \\
 f_A(r_{ij}) &= -B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}), \\
 f_c(r_{ik}) &= \begin{cases} 1, & (r_{ij} \leq R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left\{ \frac{\pi(r_{ij} - R)}{2D} \right\}, & (R - D \leq r_{ij} \leq R + D) \\ 0, & (R + D \leq r_{ij}) \end{cases}
 \end{aligned} \tag{3-1}$$

$f_R(r_{ij})$ は斥力項であり， $f_A(r_{ij})$ は引力項である．それらの和にカットオフ関数 $f_c(r_{ij})$ がかかっている．引力項にかけられたボンドオーダー b_{ij} は多体の効果を持つ項であり，以下の式で表される．

$$\begin{aligned}
 b_{ij} &= (1 + \zeta_{ij})^{-\frac{1}{2}}, \\
 \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g_{ijk}(\theta_{ijk}) \exp\{p(r_{ij} - r_{ik})\}, \\
 g_{ijk}(\theta_{ijk}) &= \beta \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \right\}.
 \end{aligned} \tag{3-2}$$

一般に配位数が多くなると，結合に使われる価電子の数が減るため，結合は弱まる傾向にある．この効果を表現したものがボンドオーダーであり，FCC 構造などの配位数が大きい構造に対してペナルティを与え，BCC 構造やダイヤモンド構造など配位数の小さい構造をより安定として表現することができる．

3.3 W 単元系ポテンシャルの検討

既存の W-F 系ポテンシャルである今泉らのポテンシャルの W に関するパラメータは、主に α -W, β -W の構造を教師データとして高本らのフィッティング手法によって作成されたものである。特に α -W のバルクや表面の性質について合わせ込みがなされており、第一原理計算の結果との良い一致が見られている。一方で本研究が対象とする粒界の構造や α -W と β -W の相変態の再現性については不明であり、検討が必要である。本研究では以下の検討により、W のポテンシャルパラメータについてはポテンシャルフィッティングを行わず、今泉らのポテンシャルをそのまま使用することにした。

3.3.1 粒界の表現

粒界における原子配列は必ずしも幾何学的に不規則な構造ではなく、原子が規則的に配列し、隙間が少ない低エネルギー構造をとることがある。例えば、隣り合う結晶粒が同一の方位関係にある際に、その方位周りの結晶粒の回転によって両結晶の一部の格子点が重なるときがある。そのような特別粒界は対応粒界と呼ばれ、 n 個の格子点に対して 1 個の格子点が重なっているときに、 Σn の対応粒界として定義される。W 薄膜も、その配向が $\langle 110 \rangle$ と定まっているため、薄膜中に低エネルギー構造の対応粒界が存在する可能性がある。

MD 計算において、ランダムな粒界についてその特性を計算することは難しい。そこで $\langle 110 \rangle$ を軸とする対応粒界について粒界エネルギーを計算し、EAM ポテンシャルを用いた MD 計算[58]や第一原理計算による計算値[59][60][61]との比較を行った(Fig. 3-1)。第一原理計算の計算値と比較して、本研究で用いるポテンシャルによる MD 計算の計算値はいずれの傾角においても粒界エネルギーが大きい。一方で MD 計算でも $\Sigma 27$, $\Sigma 9$, $\Sigma 11$, $\Sigma 3$ と傾角が大きくなるにつれて粒界エネルギーが小さくなる傾向は表現できている。粒界の移動や結晶粒の成長を考える上では第一原理計算の計算値との定量的な一致よりも、傾角による粒界エネルギーの変化を定性的に表現できるかが重要と考えられる。より正しく粒界を表現するためにはポテンシャルの改良が必要であるが、現在のポテンシャルで十分粒界の特性を表現できていると考えられる。

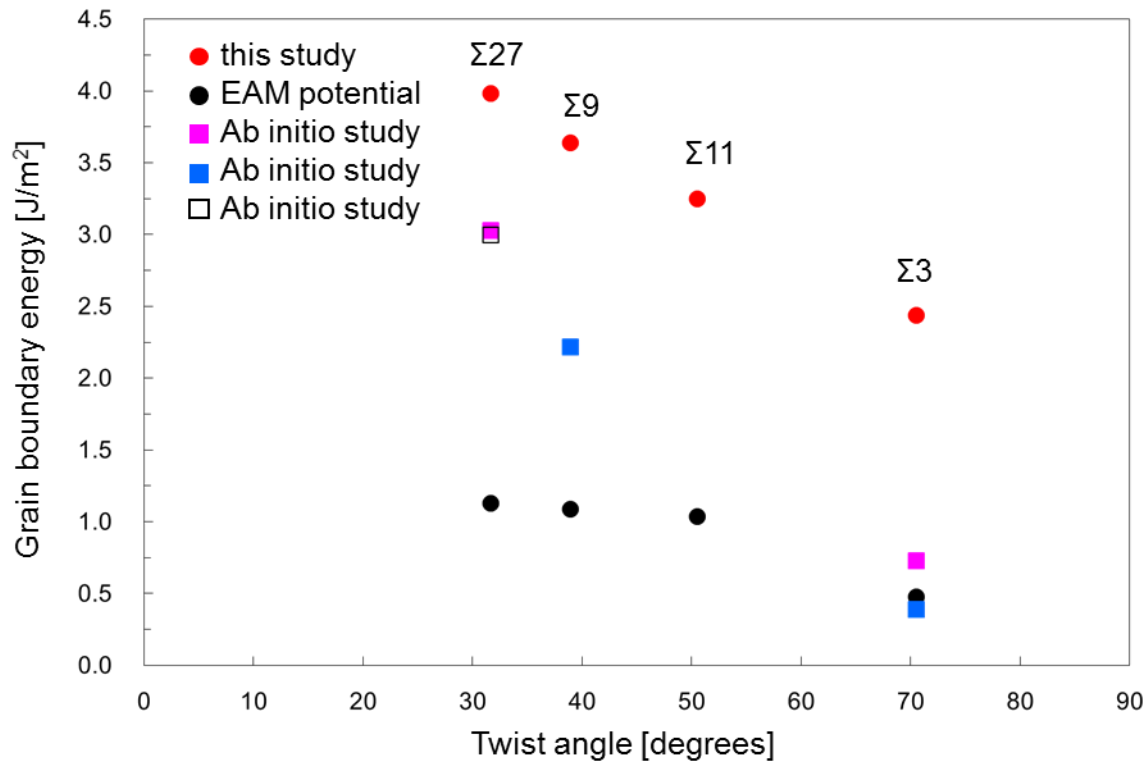


Fig. 3-1 Calculated grain boundary energy varying with twist angles around $\langle 110 \rangle$ axis in comparison with other calculations[58][59][60][61].

3.3.1 相変態の再現

第1章で述べたように、 α -W と β -W はエネルギー的に非常に近い構造である。相変態の可能性を考えると、今泉らのポテンシャルが両者のエネルギーを正しく表現できるかを検討する必要がある。Table 3-1 は、今泉らのポテンシャルによる MD 計算と第一原理計算で α -W と β -W のエネルギーを比較したものである。 β -W に比べて α -W のエネルギーが低いことは MD 計算と第一原理計算で共通であるが、第一原理計算における α -W と β -W のエネルギー差が 0.119 eV であるのに対し、MD 計算では 0.027 eV と小さな差となった。

また、Fig. 3-2 (a)のような α -W と β -W の界面をモデリングし、今泉らのポテンシャルで 3500K の MD 計算をすると、Fig. 3-2 (b-d)のように β -W が α -W に変態する様子が見られた。

本研究では最安定構造である α -W の構造の再現と、 β -W が α -W よりもエネルギーが高いことが重要と考え、今泉らのポテンシャルをそのまま使用することとした。一方で現実よりも β -W になりやすいポテンシャルであることには注意が必要である。

Table 3-1 Cohesive energy comparison between Ab initio calculation and MD calculation using Imaizumi potential.

	Cohesive energy per atom [eV/atom]		
	α -W (16 atoms)	β -W (64 atoms)	$E_{\alpha}-E_{\beta}$
Imaizumi potential	-8.889	-8.862	-0.027
Ab initio	-8.895	-8.776	-0.119

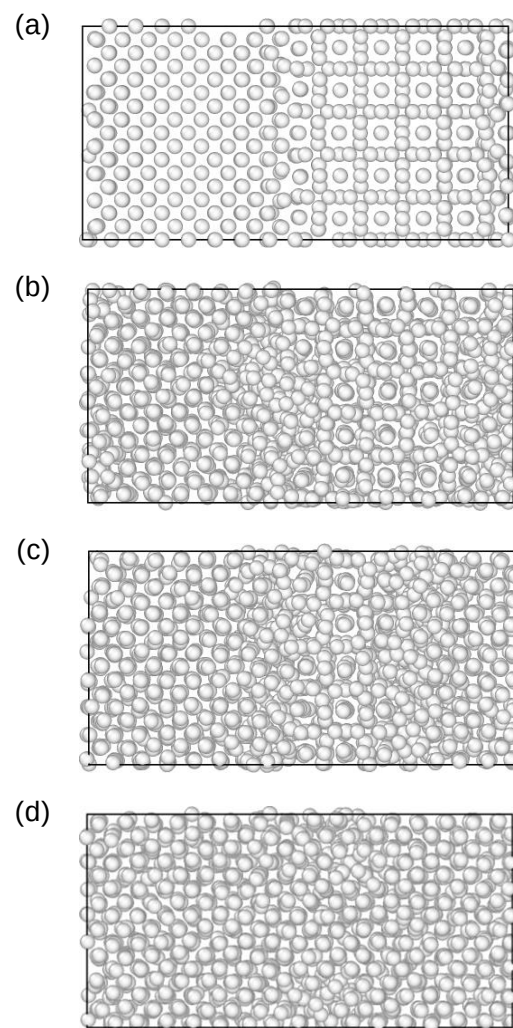


Fig. 3-2 Phase translation from β -W to α -W.

3.4 W-F 系ポテンシャルの改良

W 薄膜中の F の挙動を再現するポテンシャルを作成する．既存の W-F 系ポテンシャルである今泉らのポテンシャルは，W 薄膜中の F 原子の挙動を調査するために高本らのフィッティングの手法によって作成されたものである．その教師データとしては 16 個の α -W に対して置換型や侵入型で F を 1~3 個入れた構造を使用しており，多量に F が含まれるような構造は使用していない．実際の W 薄膜は粒界や線欠陥が含まれるため，それらの欠陥に F 原子が多く析出している可能性がある．ゆえに本研究では，F が多く存在する系の教師データを増やすことによって今泉らのポテンシャルを改良する．フィッティングは W のみのパラメータは固定し，F を含むパラメータについて行った．

3.4.1 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以下に示す．特に断りがない場合，NPT アンサンブルとした．

- F 原子を 1 個含む構造
 - α -W16 原子のうち 1 原子を F 原子に置換し，NVT 及び NPT で熱振動させた構造
 - 1 つまたは 2 つの空孔をもつ α -W の 1 原子を F に置換した構造
 - 1 つまたは 2 つの自己格子間原子をもつ α -W の 1 原子を F に置換した構造
 - β -W の 1 原子を F に置換した構造
 - SC 構造の 1 原子を F に置換した構造
 - (110)面を表面にもつ α -W の内部の 1 原子を F に置換した構造
 - (110)面を表面にもつ α -W の表面に F 原子を追加した構造
- F 原子を 2 個含む構造
 - α -W 16 原子のうち 2 原子を F に置換した構造
 - 1 つの空孔をもつ α -W の空孔に 2 個の F 原子を入れた構造
 - α -W の格子間不純物として F 原子を 2 個入れた構造
 - β -W の 2 原子を F に置換した構造
- F 原子を 3, 4 個含む構造
 - 1 つの空孔をもつ α -W の空孔に 2 個の F 原子を入れ，さらに 1~2 原子を F に置換した構造
 - 2 つの空孔をもつ α -W の空孔に 2 個の F 原子を入れ，さらに 1~2 原子を F に置換した構造
 - 3 つの空孔をもつ α -W の空孔に 2 個の F 原子を入れ，さらに 1~2 原子を F に置換した構造
- F 原子を 5~7 個含む構造
 - α -W16 原子のうち 5~7 個を F に置換した構造

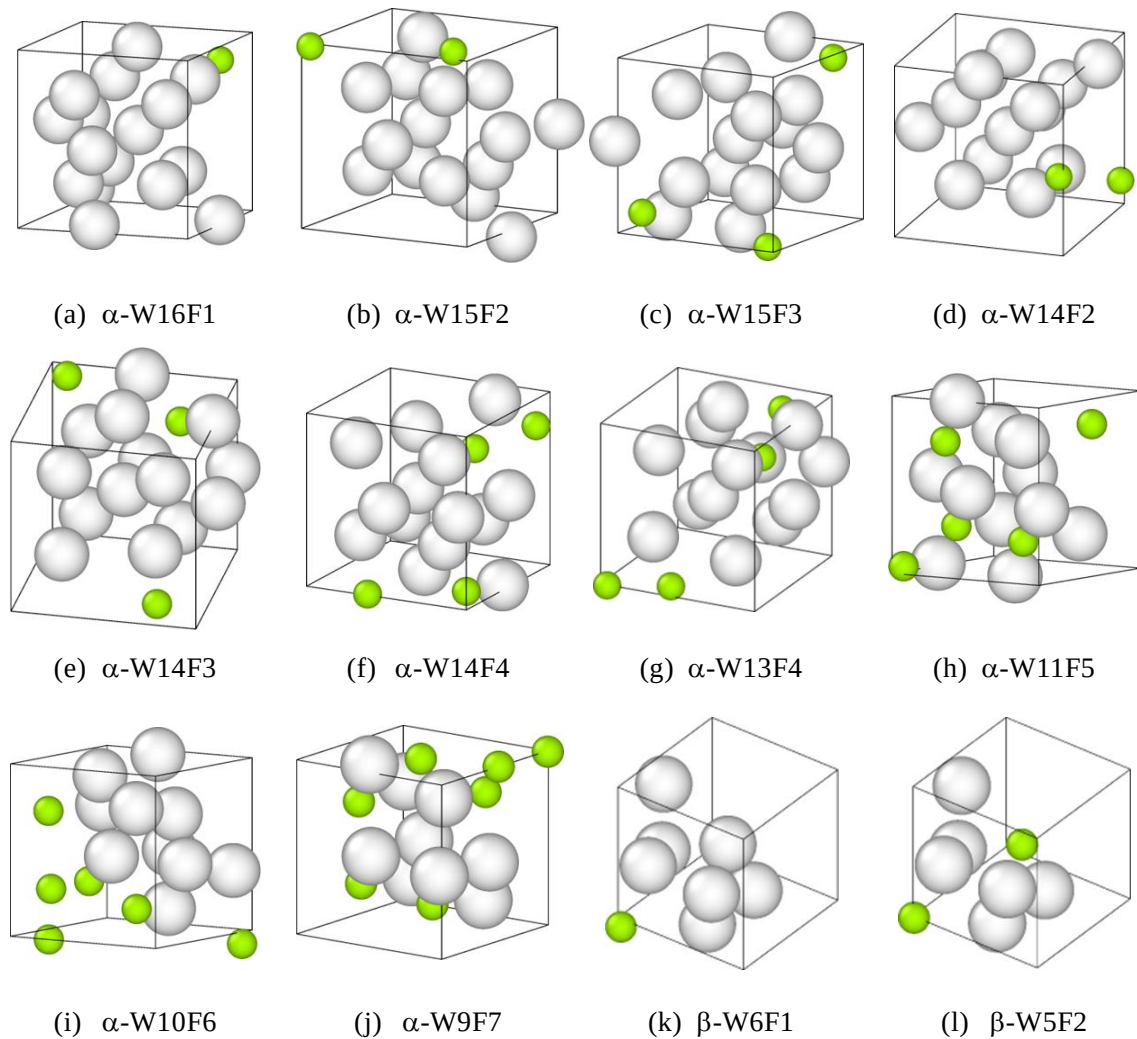


Fig. 3-3 Snapshots of the structures used for fitting W-F parameters. White atoms are tungsten and green atoms are fluorine.

3.4.2 フィットティング結果

Fig. 3-4 に最終的なフィッティングに用いた約 2000 構造について, (a) 第一原理計算とフィッティング前の原子間ポテンシャル, (b) 第一原理計算とフィッティング後の原子間ポテンシャルにより計算された凝集エネルギーを比較したものを示す. フィッティングにより得られたポテンシャルは W に対して F が多い系に対する構造についても第一原理計算によく一致していることが分かる. Fig. 3-5 は同様の構造の各原子に働く力について第一原理計算とフィッティング後の原子間ポテンシャルを比較したものである. エネルギーの微分である力についても第一原理計算をよく再現するポテンシャルを作成することができた.

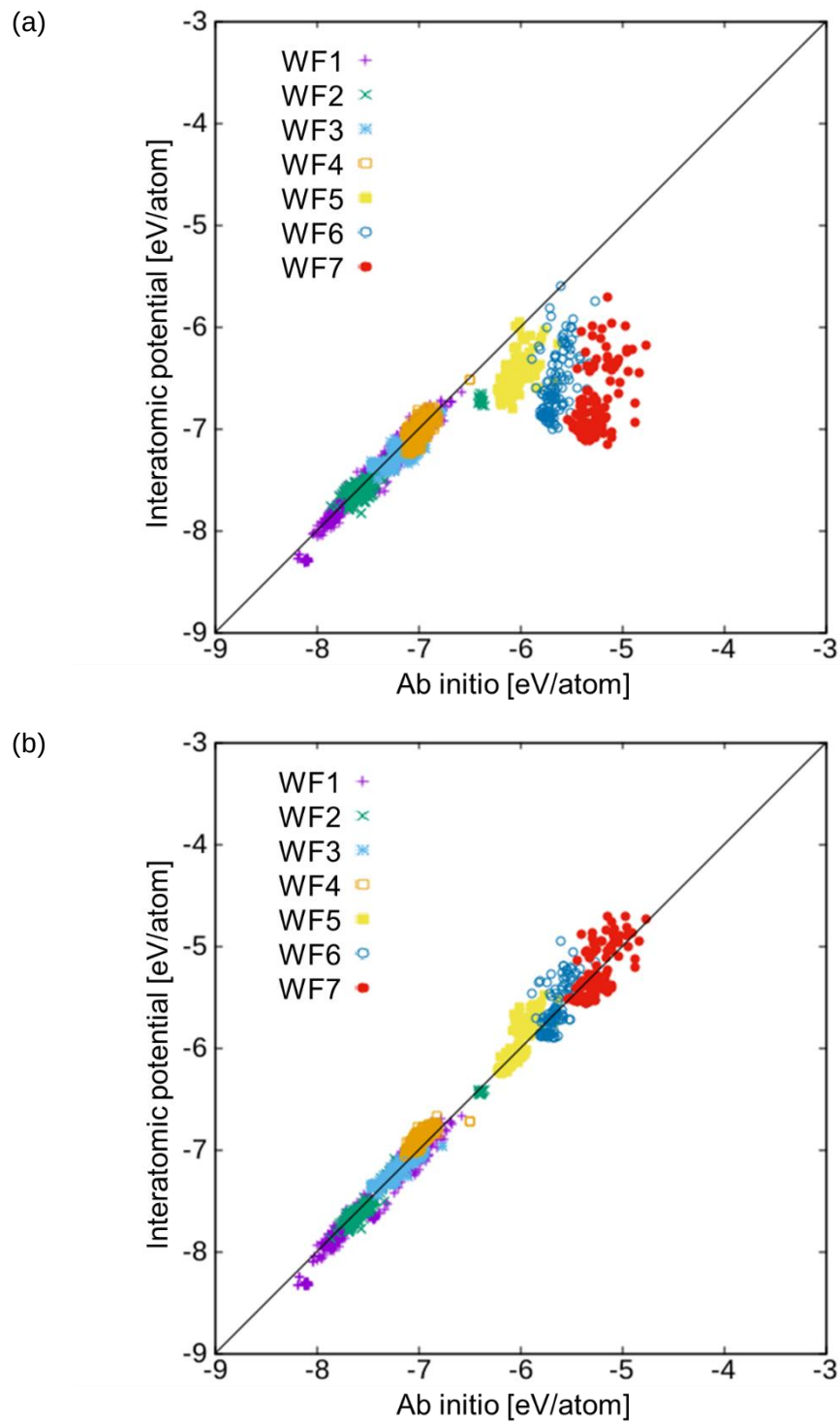


Fig. 3-4 Cohesive energy comparison between Ab initio calculation and MD calculation using interatomic potential with the (a) non-fitted and (b) fitted parameters.

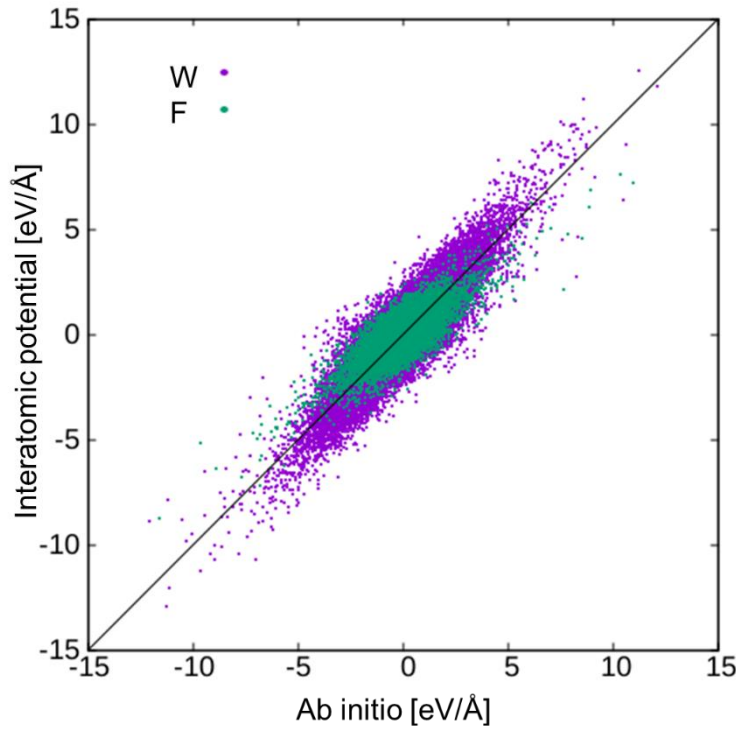


Fig. 3-5 Force comparison between Ab initio calculation and MD calculation using interatomic potential with fitted parameters classified by the atom type.

3.4.3 F の存在位置の再現

今泉らは、空孔を生成した中間構造を考えることで、置換型と侵入型の F 原子を含む α -W のエネルギーについての第一原理計算による比較を行っている[48]. 本研究で得られたポテンシャルを用いて同様の計算を行い、W-F 系ポテンシャルの妥当性を確認する. Fig. 3-6 に示すように、第一原理計算と MD 計算で各構造のエネルギー差はあるものの、構造間のエネルギー値の大小関係については一致している. 今泉らの第一原理計算で示される置換型 F が侵入型 F に比べ安定という結果を、本研究で開発した W-F 系ポテンシャルによる MD 計算で再現することができた.

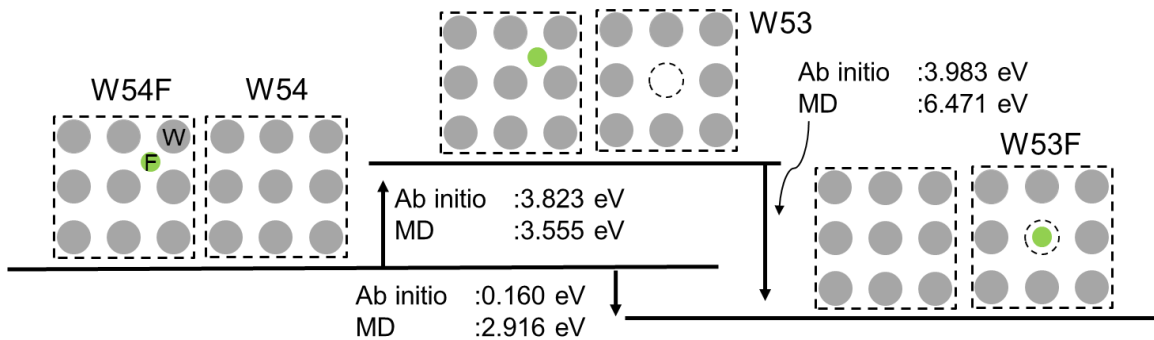


Fig. 3-6 Energy comparison of BCC structure with fluorine between Ab initio calculation and MD calculation.

3.4.4 粒界を考慮した F の存在位置の検討

F の存在位置について先行研究では粒界を考慮していない．本項では基礎的な検討として、F が単原子で粒界に存在する場合の存在位置について MD 解析を行う．<110>に配向した α -W の粒界には、<110>を軸とした結晶粒の回転角によって様々ある．本研究では簡単のため、対応粒界の中でも最もエネルギーが低く安定な構造である $\Sigma 3$ の粒界を対象とし、F の存在位置として置換型、侵入型について検討を行う。

3.4.4.1 計算条件

Fig. 3-7 に MD 計算で使用した α -W の $\Sigma 3$ 粒界モデルを示す．解析モデルは $w \times h \times d = 110 \text{ \AA} \times 38 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA}$ の合計 6000 原子とし、粒界付近の原子配列の影響が粒内部に生じないように十分大きな系を用意した．置換型 F の場合、置換する位置を粒界からの距離によって変化させ、構造最適化計算によって系の凝集エネルギーの値を得る．侵入型 F については F の初期配置によって様々な構造になる可能性があるため、粒界付近または粒内にランダムに F を置いて構造最適化計算を行い系の凝集エネルギーの値を得ることとした。

W 原子 6000 個の原子に対して、置換型で F を入れた場合は系の総原子数は 6000 個であるが、侵入型で F を入れた場合は 6001 個となる．異なる系の凝集エネルギーを比較する際には原子種ごとの原子数が同じでなくてはならないため、このままでは置換型 F と侵入型 F を含む系について凝集エネルギーを比較することができない．そこで、侵入型については原子数を揃えるために空孔を含む系を用意し、そこから空孔形成エネルギーを差し引くエネルギーの比較を行う．ここで、粒界のある系に空孔を生成すると構造最適化計算によって粒界の形状に影響が及ぶ可能性があるため、別に W54 の完全結晶を用意し、空孔を生成させた．つまり、置換型の系と侵入型の系の凝集エネルギーの比較は、 E_{gb} は粒界を含む系の凝集エネルギー、 E_{defect} は空孔を含む系の凝集エネルギー、 E_V は空孔形成エネルギーとすると、

$$\begin{aligned} \text{置換型：} \quad E_s &= E_{gb}^{W6000+1F} + E_{defect}^{W53} + E_V, \\ \text{侵入型：} \quad E_i &= E_{gb}^{W5999+1F} + E^{W54}, \end{aligned} \quad (3-3)$$

と表される．ここで空孔形成エネルギーは、 E_{defect}^{N-1} は空孔を含む原子数 $N-1$ 個の系の凝集エネルギー、 E^N は完全結晶の原子数 N 個の系の凝集エネルギーとすると、

$$E_V = E_{defect}^{N-1} - \frac{N-1}{N} E^N, \quad (3-4)$$

として計算できる． $N = 6000$ として空孔エネルギーの計算を行った結果、3.536 eV となり実験値の $3.7 \pm 0.2 \text{ eV}$ [62] とよく一致しているためこの値を用いることとした．なお、以上の計算に用いた構造は全て周期境界条件である。

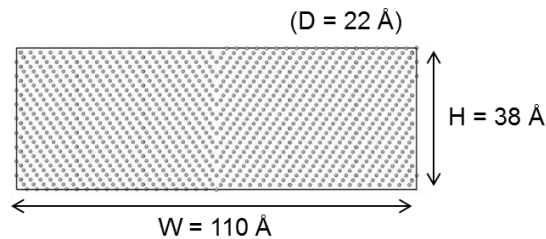


Fig. 3-7 A sketch of the $\Sigma 3$ grain boundary model.

3.4.4.2 計算結果

Fig. 3-8 に置換型及び、侵入型で F を入れた $\Sigma 3$ 粒界を含む系の凝集エネルギーと対応する構造を示す。置換型の構造は、構造最適化後も原子配列は大きく変わらなかった。置換型の凝集エネルギーについては、F の置換位置が粒界に近づく程小さな値となり、最も安定な構造は置換位置が粒内のものと比べて 1.5 eV 程度安定な状態であることが分かった。また侵入型の構造は、粒内に F を入れた際は F の初期配置によらず構造最適化後 Fig. 3-8 (1) のような構造となり、粒界付近に F を入れた際は F の初期配置によらず構造最適化後 Fig. 3-8 (2)、(3) の 2 パターンの構造となった。(2) の構造は粒界近傍の W を F が押し出し、F が置換型、W が侵入型で存在するような構造である。また(3)の構造は $\Sigma 3$ の粒界直下の空間に F が入り込んだ構造である。侵入型の凝集エネルギーについても、粒内に比べて粒界付近に入れた方が小さな値となり、粒内に F を入れた(1)に比べて、粒界付近に F を入れた(2)、(3)の構造は 13 eV 程安定な状態であった。また置換型と侵入型の比較をすると、粒内では置換型に比べて侵入型の系の凝集エネルギーは 10 eV 以上大きな値をとり、第一原理計算による検討と同様の傾向が得られた。また、粒界付近については置換型と侵入型で系のエネルギーに大きな差はなく、どちらでも存在し得ることが分かった。以上から、単原子の F は置換型、侵入型ともに粒界付近に存在する方が、粒内に存在するよりもエネルギー的に安定であり、粒界付近に存在している可能性が高いと言える。

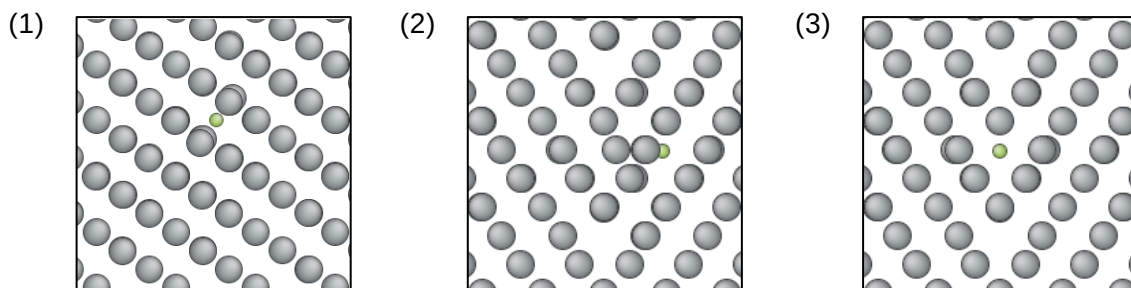
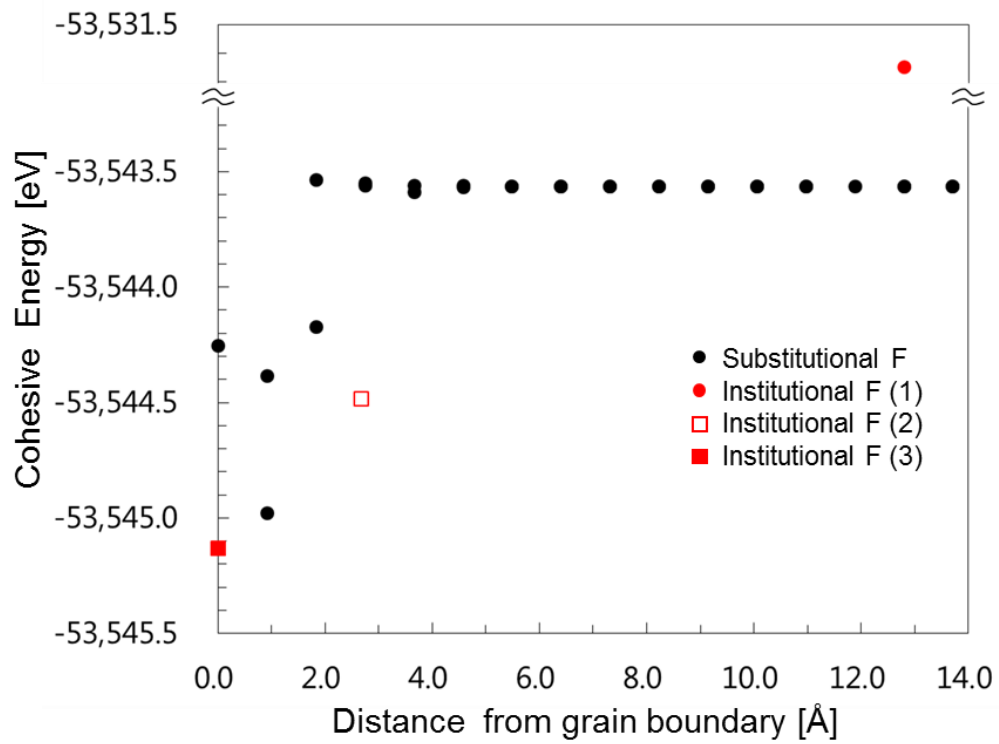


Fig. 3-8 Cohesive energy of the system with $\Sigma 3$ grain boundary including substitutional and institutional fluorine and the corresponding structures with substitutional fluorine.

3.5 Ti-N 系ポテンシャルの作成

W 薄膜の下地となる TiN を再現するポテンシャルを作成する．現在公開されている Ti-N 系ポテンシャルとして 2NN-MEAM(Second Nearest Neighbor-Modified Embed Atom Method) ポテンシャル関数形を用いた Sangiovanni らのポテンシャル[63]がある．2NN-MEAM ポテンシャルでは系の全エネルギーは以下のように記述される．

$$E = \sum_i \left\{ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} S_{ij} \phi_{ij}(R_{ij}) \right\}. \quad (3-5)$$

ϕ は二体項でありスクリーニング関数 S がかけられている． ϕ は陽イオン同士に働く力を表現しているため斥力項ともいわれる． F は結合を表現する多体項であり， Tersoff ポテンシャルのように配位数の大きい構造の結合を弱めることができる．このように 2NN-MEAM ポテンシャルも Tersoff ポテンシャルと同様に多体の効果を考慮したポテンシャル関数形であり， 2NN-MEAM ポテンシャルで表現可能な TiN の NaCl 構造は Tersoff ポテンシャルでも表現可能であると考えられる．そこで本研究では既に W-F パラメータの作成を終えた熊谷らの Tersoff ポテンシャルの派生形を Ti, N に拡張することにした．フィッティングで使用する教師データとしては W 薄膜の成膜の初期段階においては TiN の表面構造が重要となることから，バルク構造の他に表面を露出した構造を用意した．

3.5.1 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以下に示す．特に断りがない場合，NVT アンサンブルとした．

- TiN の NaCl 結晶のバルク構造(64 原子が基本)
 - 完全結晶の格子サイズを等方的に膨張，圧縮した構造
 - 等方的な格子の変形のみを許し，NPT アンサンブルで熱振動した構造
 - 非等方的な格子の変形を許し，NPT アンサンブルで熱振動した構造
 - 完全結晶の Ti を 1 つ N に置換した構造
 - 完全結晶の N を 1 つ Ti に置換した構造
 - 1~10 個の空孔をもつ構造
- TiN の NaCl 結晶の表面構造
 - (100)面を表面とする構造
 - (110)面を表面とする構造
 - (111)面を表面とする構造

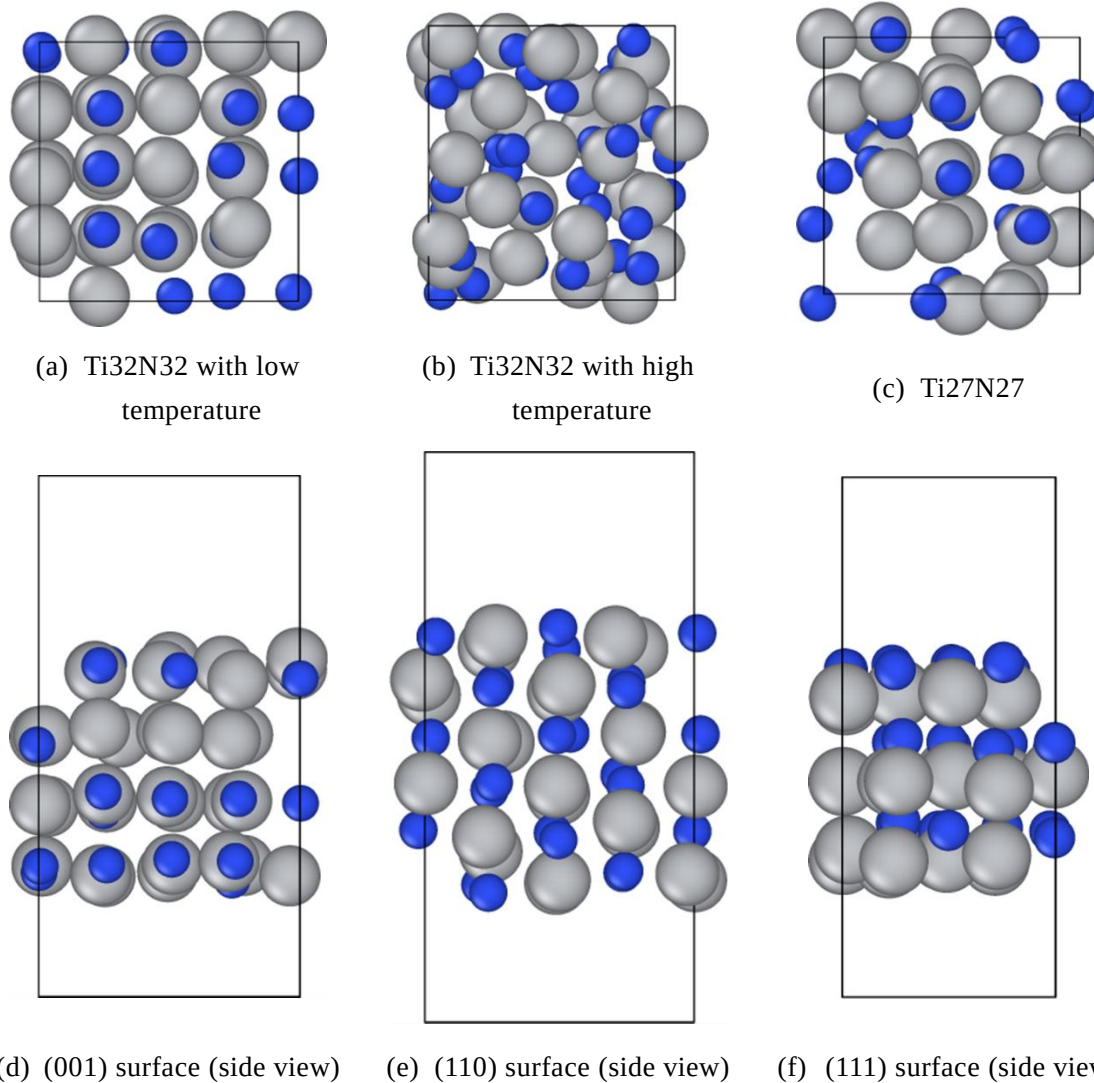


Fig. 3-9 Snapshots of the structures used for fitting Ti-N parameters. Gray atoms are Ti and blue atoms are N.

3.5.2 フィッティング結果

Fig. 3-10 に最終的なフィッティングに用いた約 600 構造について、第一原理計算とフィッティング後の原子間ポテンシャルにより計算された(a) 凝集エネルギー(b) 力を比較したものを示す。凝集エネルギーについては、バルクだけでなく表面を含む構造に対しても第一原理計算の結果をよく再現できている。また、力についても第一原理計算の結果に良い一致がみられた。

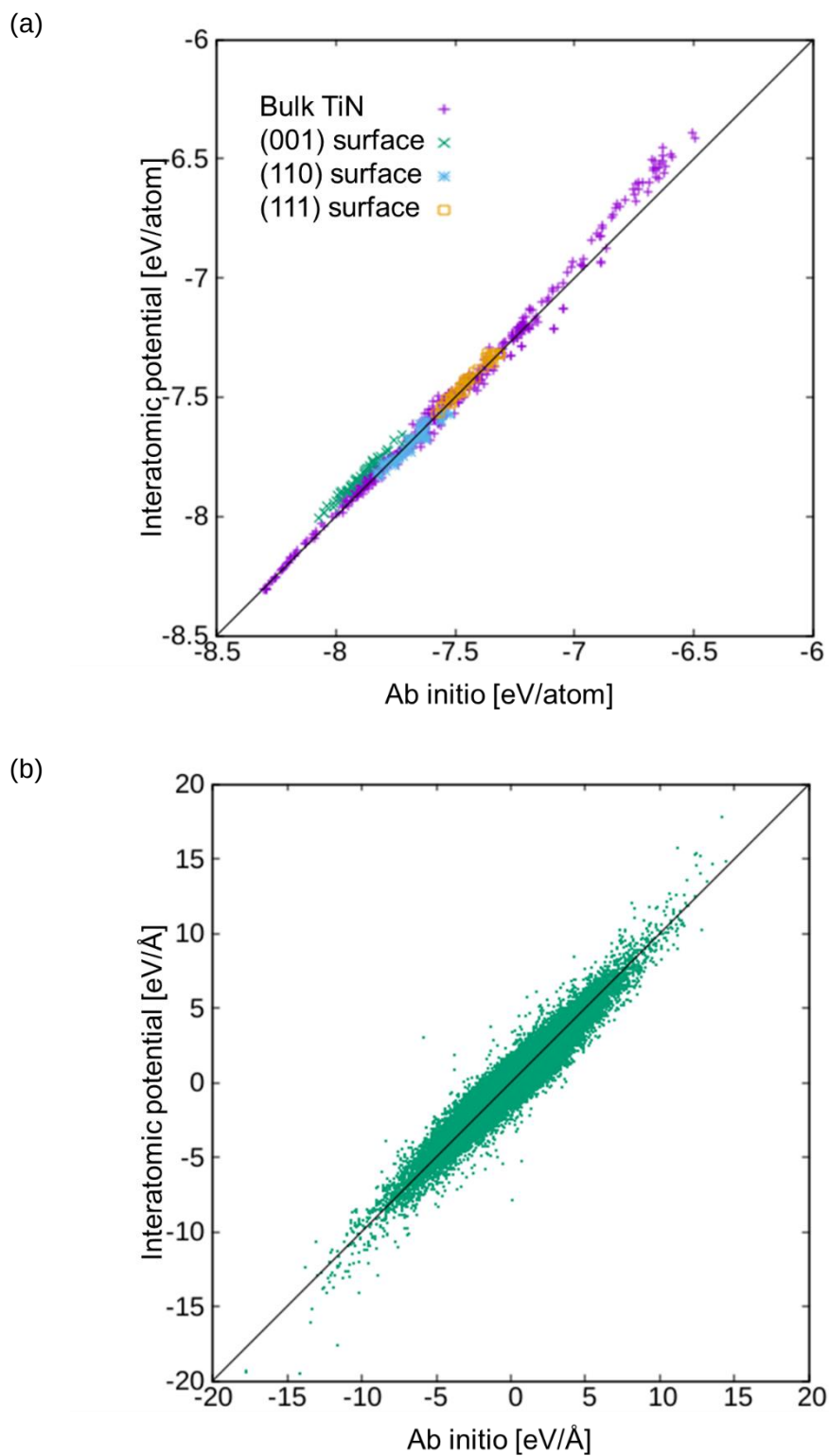


Fig. 3-10 (a) Cohesive energy and (b) Force comparison between Ab initio calculation and MD calculation using interatomic potential with fitted parameters.

3.5.3 バルク・表面物性の再現

Table 3-2 は弾性定数, 格子定数について, 本ポテンシャルを用いて算出した値と, MEAM ポテンシャル[63]や第一原理計算[64][65][66][67][68], 実験値による値[69][70]との比較を示している. また Table 3-3 は表面エネルギーについて, 本ポテンシャルを用いて算出した値と, MEAM ポテンシャルや第一原理計算による値[71][72]との比較である. 弾性定数, 表面エネルギーについては他の計算や実験値とよく一致している一方で, 格子定数は他の計算値に比べてやや小さな値となっている. W/TiN の界面状態を調査する上で, 両者の格子定数の関係は非常に重要であるため, 格子定数は再現すべき物性である. しかし, 各方位面における表面エネルギーの再現や弾性定数などのバルク物性との両立は難しく, 表面エネルギーの再現をもって十分と考えた.

Table 3-2 Bulk constant and lattice constant calculated with the developed potential, in comparison with experimental data or other calculations.

	bulk constant [GPa]			lattice constant [Å]
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	
MD (this work)	669	180	124	4.200
MD (MEAM)[63]	607	138	146	4.256
Ab initio[64][65][66][67][68]	585-735	100-160	165-250	4.23-4.26
Exp.[69][70]	625	165	163	4.238

Table 3-3 Surface energy calculated with the developed potential, in comparison with experimental data or other calculations.

	surface energy [eV]		
	(001)	(110)	(111)
MD (this work)	2.00	2.98	4.13
MD (MEAM)[63]	1.55	2.71	3.70
Ab initio[71][72]	1.06-1.98	2.59-2.86	4.59-4.95

3.5.4 ポテンシャルの問題点

本研究で得られたポテンシャルは 2 体項に問題があり．結晶構造以外の再現性が低い．Fig. 3-11 は Ti と N を 1 原子ずつ用意し 1.3 Å から 3.2 Å まで両者の距離を変化させた構造について第一原理計算と MD 計算でエネルギーを比較したグラフである．Ti と N のみが存在するような構造のエネルギーは第一原理計算に比べて，MD 計算では著しく低くなっていることが分かる．ゆえに本研究で開発した Ti-N 系ポテンシャルの使用は結晶構造のみに限る必要がある．

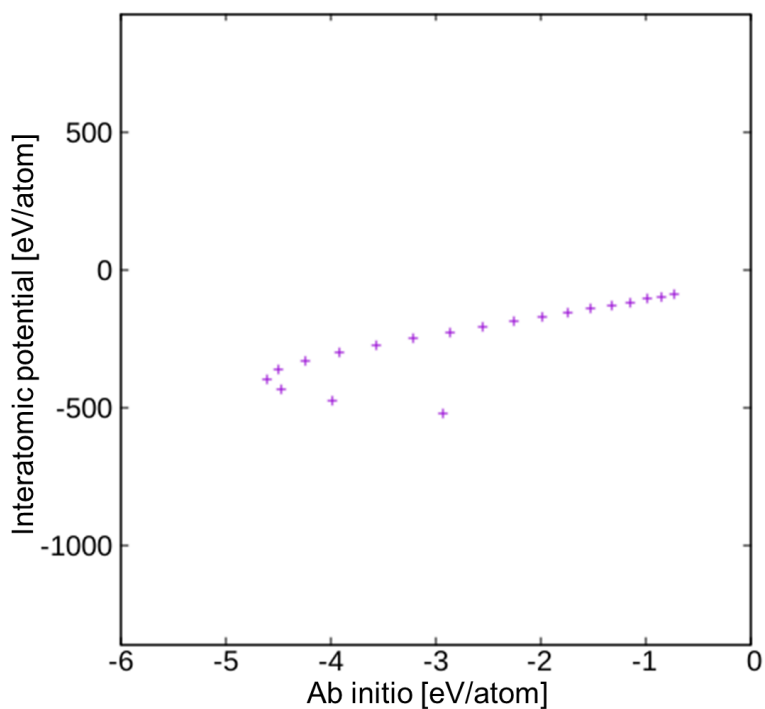


Fig. 3-11 Energy comparison of TiN 2 body structures between Ab initio calculation and MD calculation.

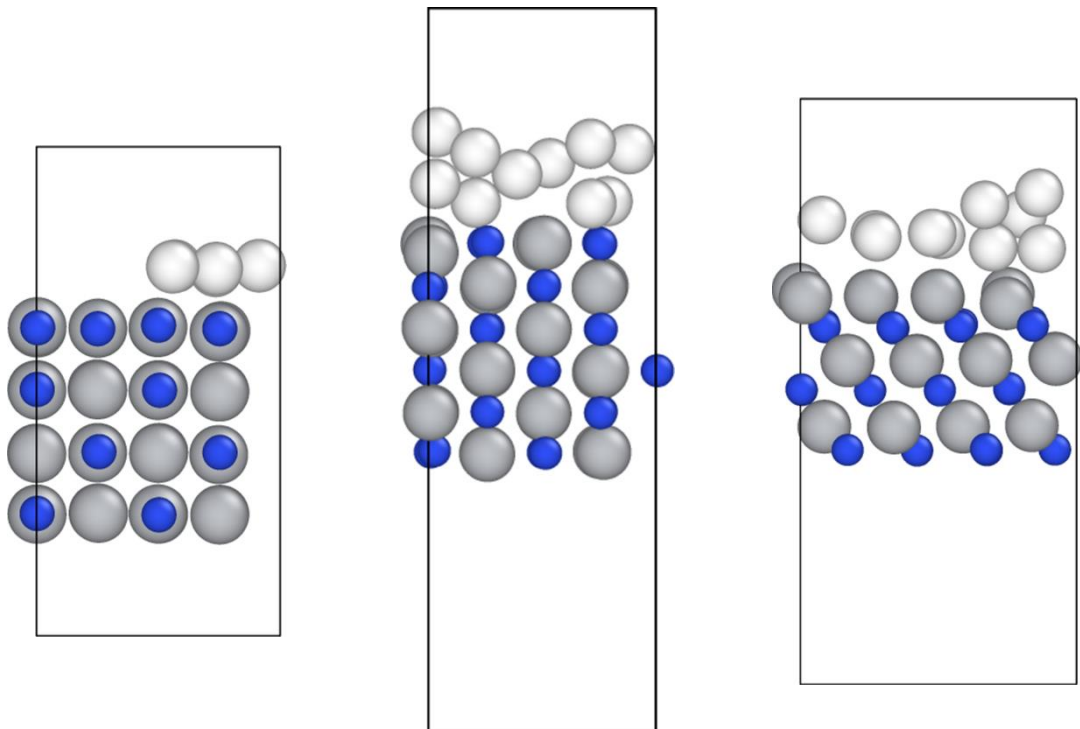
3.6 W-Ti-N 系ポテンシャルの作成

W 薄膜と下地の TiN の界面における相互作用を再現するポテンシャルを作成する．W-Ti-N 系の既存のポテンシャルは無いため，初期ポテンシャルは前節までで作成したポテンシャルである．教師データとして用いたのは，TiN の表面に W を複数個置いた構造である．なお W-F, Ti-N に関するパラメータについては固定し，W-Ti, W-N に関するパラメータをフィッティングした．

3.6.1 フィッティングに用いた構造

最終的にフィッティングに用いた構造を以下に示す．ここで(111)面に関しては Ti が露出している面と N が露出している面があるため，それぞれ(111)Ti 面, (111)N 面というように表記する．

- TiN の NaCl 結晶の表面構造の表面に 3, 5, 8, 10 個の W 原子を追加した構造
 - (100)面を表面とする構造
 - (110)面を表面とする構造
 - (111)Ti 面を表面とする構造
 - (111)N 面を表面とする構造



(a) W3 on (001) surface

(b) W10 on (110) surface

(c) W10 on (111)Ti surface

Fig. 3-12 Snapshots of the structures used for fitting W-Ti-N parameters. White atoms are tungsten, gray atoms are Ti and blue atoms are N.

3.6.2 フィッティング結果

Fig. 3-13 に最終的なフィッティングに用いた約 700 構造について，第一原理計算とフィッティング後の原子間ポテンシャルにより計算された凝集エネルギーを比較したものを示す．TiN の上にのせる W の数や，W をのせる TiN の表面に依らず，第一原理計算の結果に良い一致がみられた．Fig. 3-14 は同様の構造の各原子に働く力について第一原理計算とフィッティング後の原子間ポテンシャルを比較したものである．エネルギーの微分である力についても第一原理計算をよく再現するポテンシャルを作成することができた．

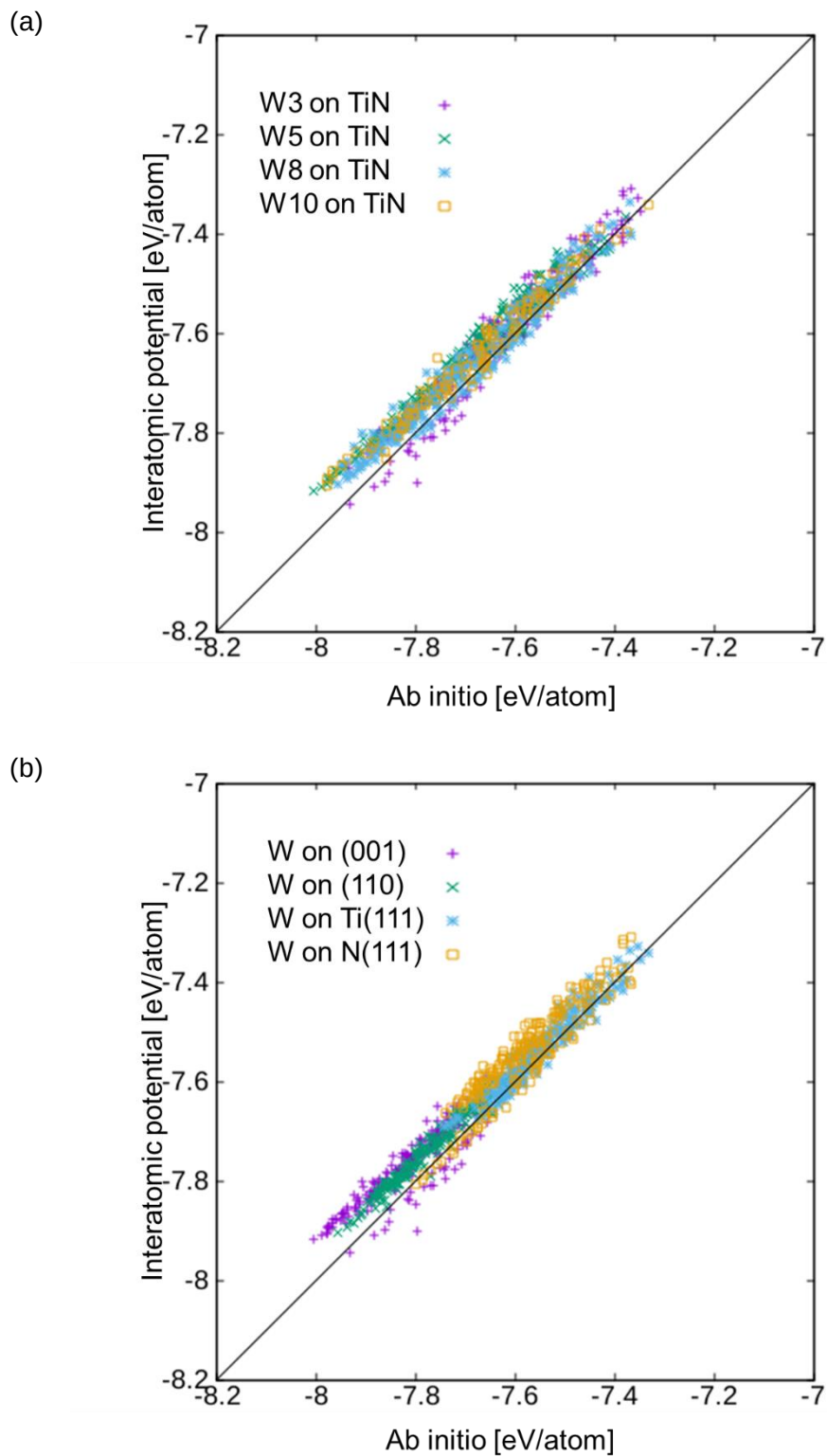


Fig. 3-13 Cohesive energy between Ab initio calculation and MD calculation using interatomic potential with fitted parameters. (a) is classified by the number of W atoms put on the TiN surface. (b) is classified by the TiN surface that W atoms put on.

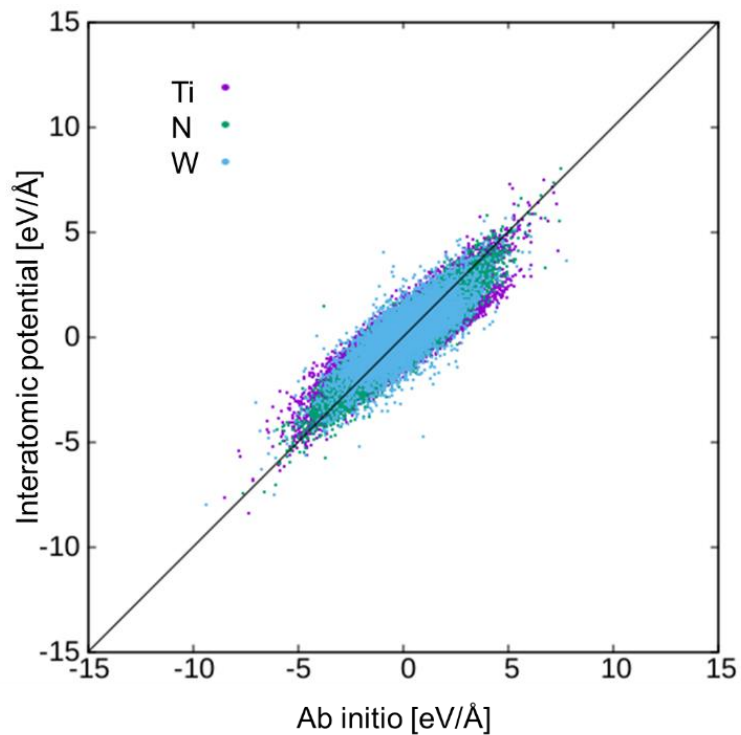


Fig. 3-14 Force comparison between Ab initio calculation and MD calculation using interatomic potential with fitted parameters classified by the atom type.

3.7 本章の結論

本章では、MD 計算で使用する W-F-Ti-N 系ポテンシャルを作成した．いずれの原子種についても、本研究で対象とする範囲の構造については第一原理の計算によく一致するような原子間ポテンシャルが得られた．一方で Ti-N パラメータについては Ti, N₂ 体のみの構造の表現が正確ではないため、その使用を結晶構造にとどめる必要がある．

4. W/TiN 界面の構造解析

4.1 緒言

第1章で記したように, HRTEM 像から W/TiN 界面の構造は原子レベルで連続しており, α -W および TiN の配向は XRD 解析によりそれぞれ $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ であることが分かっている. 一方で W や TiN が配向の軸周りにどのように回転しているのかは分かっておらず, また両者の結晶構造が異なるため, 格子定数からミスフィットによる応力を見積もることはできない. 本章では第3章で作成した W-Ti-N 系ポテンシャルを用いた MD 計算を行い, W/TiN 界面構造やミスフィットにより発生する応力について考察する.

4.2 TiN 上の W 薄膜成長の解析

W 薄膜は $\langle 111 \rangle$ に配向した多結晶の NaCl 構造 TiN の上に $\langle 110 \rangle$ に配向した多結晶の α -W が蒸着している. 一方で, Table 3-3 で示したように TiN の (111) 面は (001), (110) 面に比べエネルギー的に不安定であることから, TiN は $\langle 111 \rangle$ に配向しているが, 露出している面は (111) 面ではない可能性がある. また, 現状の TiN ポテンシャルは, 完全結晶に比べて原子間距離が多様である多結晶構造を正しく表現することは難しい. そこで本研究では基礎的な検討として単結晶 TiN の種々の面に対し, W を入射させる解析を行い, W/TiN 界面の構造を考察する.

4.2.1 計算条件

Fig. 4-1 に示すように成膜シミュレーションには 4 つの領域を用意した. (1) Fixed region では z 方向に 2 層分の原子を固定している. 実際の基板は Si が用いられることが多いが, W 層や TiN 層に比べ基板は十分に厚く変形しづらいため, TiN の下層を固定することでこの状態を模擬している. (2) Temperature region では入射される原子と TiN の相互作用とともに薄膜成長が生じる. (3) Insertion region は W の孤立原子に運動エネルギーを垂直に与え, TiN 膜に入射させるための領域である. CVD 成膜はガスによる化学反応による成膜法であり原子を垂直に射出させるわけではないため, 射出エネルギーは十分に小さい 1 eV とした. (4) Virtual wall は膜に跳ね返されて戻ってきた原子の運動エネルギーを減衰させずに再び膜の方向に跳ね返すための領域である. これによって成膜シミュレーションの計算コストを削減することができる. 各計算サイクルでは, 4.0 ps の間に W 原子を入射し, その後 1.0 ps の間系の緩和を行う. 原子の入射には NVE アンサンブルを用い, 入射原子の運動エネルギーが一定となるようにした. またその後の系の緩和には NVT アンサンブルを用い, 系の温度を 500 K 一定に保った. タイムステップは 0.001 ps とした.

下地については Fig. 4-2 のような (110) 面, (110) 面, (111)Ti 面, (111)N 面を表面とし, 系のサイズはどの面についても $w \times h \times d = 45 \text{ \AA} \times 45 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA}$, 約 5000 原子となるような構造を用意した. なお, z 方向は自由境界条件, x , y 方向は周期境界条件である.

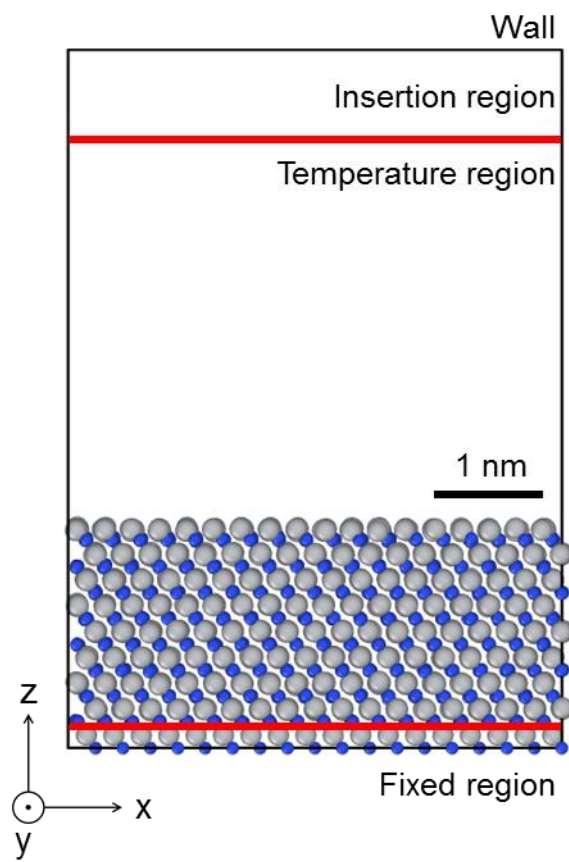
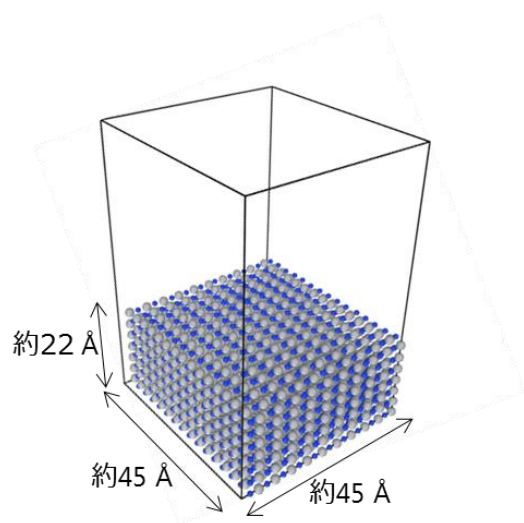
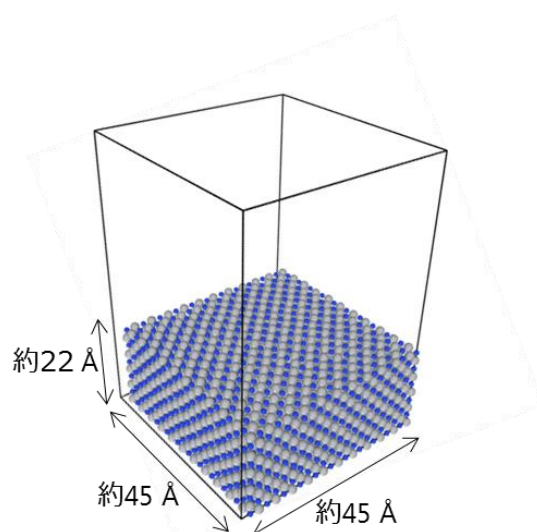


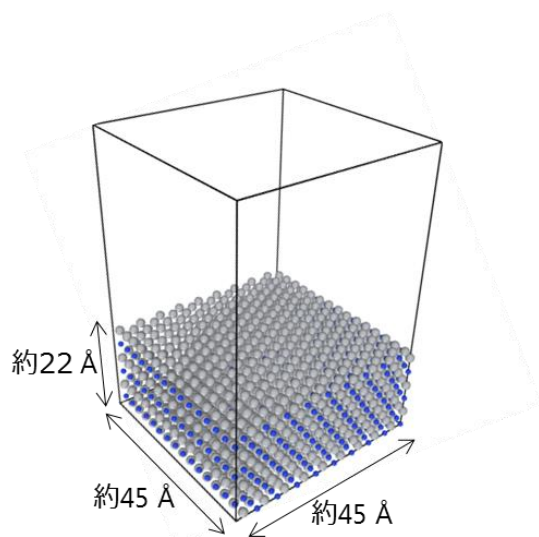
Fig. 4-1 A sketch of MD model for simulating W deposition on TiN surface.



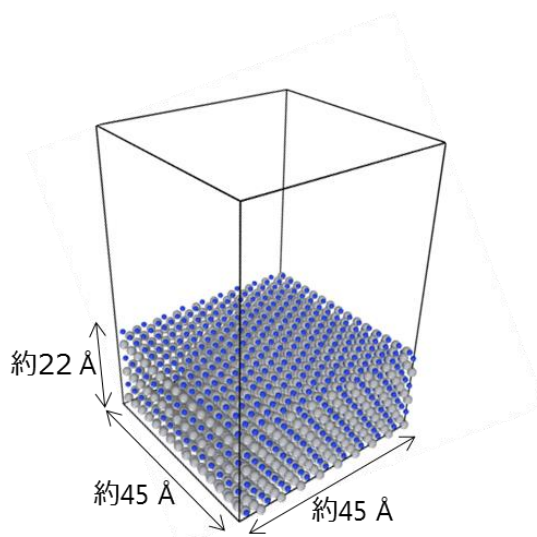
(a) TiN (001) surface



(b) TiN (110) surface



(c) TiN (111)Ti surface



(d) TiN (111)N surface

Fig. 4-2 TiN bilayer structures with different surface for deposition simulations.

4.2.2 結果と考察

Fig. 4-3 に各 TiN 表面に付いた W の構造を示す．いずれの下地に対してもアモルファス的な W と β -W の中間のような構造がみられ、 α -W は見られなかった．特に実際に使用する下地と同様な配向を有する $(111)\text{Ti}$ 面は β -W の割合が多く、その配向は $\langle 001 \rangle$ であった． $(111)\text{Ti}$ と同様の配向で露出面が異なる $(111)\text{N}$ は、 $(111)\text{Ti}$ と比較してアモルファス構造の割合が多いが、実際の下地の表面は N が抜けていると考えられるため、 $(111)\text{Ti}$ 面での結果が最も実験に即したものである．

β -W が成膜された理由としては以下の 2 つが考えられる．1 つ目は下地の TiN の初期表面構造のモデリングが現実と異なっている可能性である．下地の TiN の配向は $\langle 111 \rangle$ であることが実験的に明らかになっているが、Table 3-3 に示すように、 (111) 面は他の面に比べエネルギーが高い面である．したがって実際の表面は平坦な (111) 面ではないことが考えられ、その影響から α -W ではなく β -W が付いた可能性がある．

2 つ目に考えられるのは本研究で使用した原子間ポテンシャルの影響である．Table 3-1 に示したように、第一原理計算における α -W と β -W のエネルギー差 $E_\alpha - E_\beta$ が 0.119 eV であるのに対し、MD 計算では 0.027 eV と小さな差である．つまり MD 計算では現実よりも β -W になりやすいために、 α -W ではなく β -W が付いた可能性がある．

一方で第 1 章で述べたように β -W は CVD 法で低温または低圧で成膜したときや、スパッタ法で低圧で成膜したときに現れる構造である[14][15][16][17][18][19][20]．また、第一原理計算や、MD 計算によって、 α -W と β -W の原子 1 個あたりの凝集エネルギーの差は 0.1 eV と非常に小さいことが知られている[48][73]．したがって、実験事実からみても、エネルギー的な観点からみても MD 計算で β -W が付くことが正しいという可能性も考えられる．また β -W は α -W に相変態する可能性があり、実験的にもアニールによって相変態が生じることが報告されており[16]、Barmak ら[73]は MD 計算により、0.2 eV 程度の活性化エネルギーで $\langle 001 \rangle$ に配向した β -W が、TiN 上の W 成膜で実験的に見られる $\langle 110 \rangle$ 配向の α -W[45]に相変態することを報告している．ゆえに実際に解析で得られた結果のように、初期膜は β -W として蒸着した後それらが α -W に相変態している可能性もある．本解析で相変態を観測できなかったのは時間スケールの短さによるものと考えられる．

なお、実験的に得られる CVD-W 薄膜はほぼ純粋な α -W で構成されるため、この β -W は α -W に相変態していく可能性がある． $x\%$ の β -W が α -W に相変態すると考えると、

$$\sigma = \frac{x}{100} M_f \varepsilon = \frac{x}{100} M_f (d_\alpha - d_\beta) / d_\alpha = \frac{x}{100} \times \frac{411}{1 - 0.28} 0.0153 = 0.087x \text{ [GPa]} \quad (4-1)$$

の引張応力発生が見積もられる．例えば 20%を占めていた β -W の半分が α -W に相変態したと考えると 0.87 GPa の応力が生じることになる．実際の発生応力と比較して大きな値ではあるが、発生応力のオーダーを考えると妥当な見積もりである．したがって、発生応力の観点では β -W から α -W への相変態は望ましくないと言える．

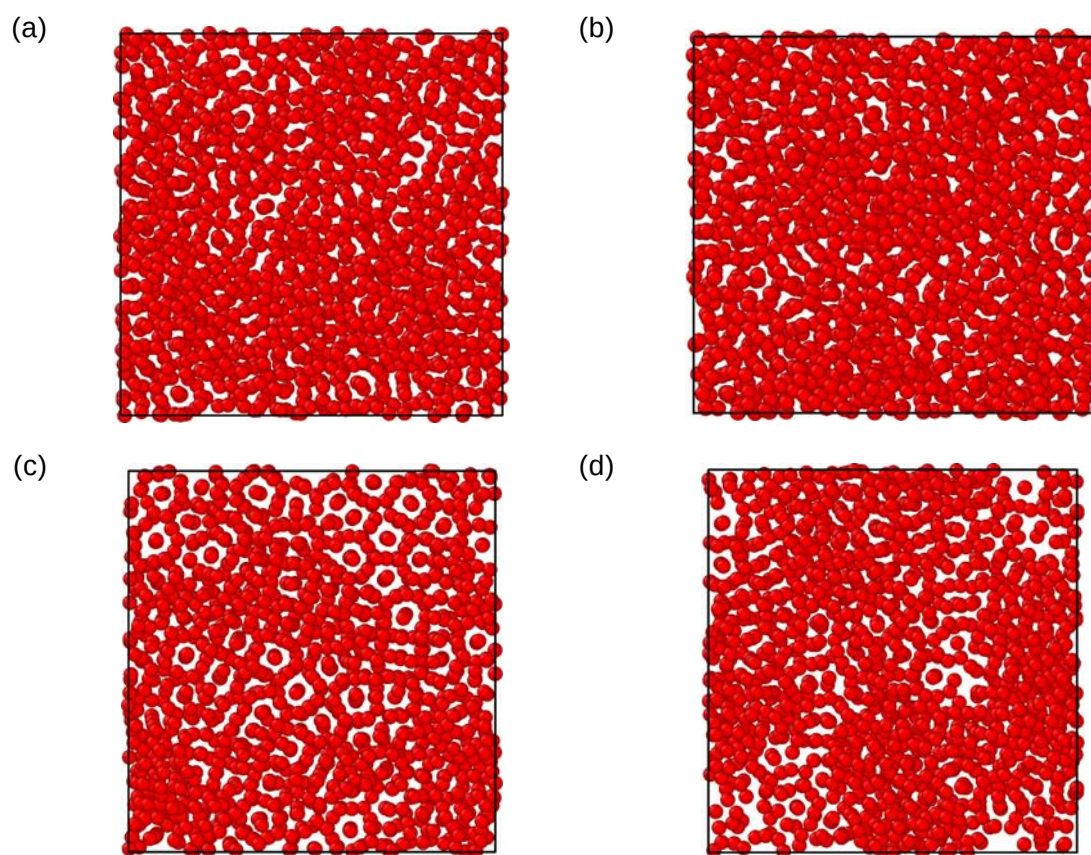


Fig. 4-3 Top view of the deposited W atoms on TiN (a) (001) surface, (b) (110) surface, (c) (111)Ti surface, (d) (111)N surface.

4.3 TiN 上の α -W 安定構造の探索

前節で示したように、実際の成膜を模擬する解析では、その時間スケールの問題や TiN の表面形状の問題、ポテンシャルの問題などから、 β -W が成膜された。 β -W に比べ α -W は電気抵抗が 1/5 程小さいため、実際に電極として使用される W 薄膜の結晶構造は α -W である。したがって W/TiN 界面構造の解析は α -W を対象とする必要があり、本節ではあらかじめ α -W を TiN 上にモデリングすることで、エネルギー的に安定な W/TiN 界面の構造の探索を行う。

4.3.1 計算条件

Fig. 4-4 に本節の解析で使用した MD モデルを示す。(111)Ti 面を露出した TiN の上に $\langle 110 \rangle$ に配向している α -W を配置した構造である。TiN については約 $w \times h \times d = 45 \text{ \AA} \times 45 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ の z 方向に 12 層の構造、 α -W については約 $w \times h \times d = 25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA} \times 9 \text{ \AA}$ の z 方向に 4 層の構造を用意した。さらに α -W を回転させ、各回転角について並進方向にも変化させた構造を作成し、MD 計算により得られる系のエネルギーから W/TiN 界面の安定構造を解析する。なお、下地の TiN が $\langle 111 \rangle$ 軸 (z 軸) に対して 60° 周期の構造であることから、角度については 60 分割、また α -W の周期構造を網羅できるように平面方向については、 x 方向、 y 方向にそれぞれ 10 分割 (Fig. 4-5) し、3 自由度の空間全体での探索を行った。W/TiN 界面の W-Ti の距離については前節の解析で得られた β -W/TiN 界面の W-Ti 距離を用い、 $2.4 \text{ \AA}$ で一定とした。なお、TiN の表面について 1 は最表面の N は真空中に抜けてしまうと考えられるため、下地の TiN の面方位を (111)N 面ではなく (111)Ti 面とした。 z 方向は自由境界条件、 x 、 y 方向は周期境界条件である。

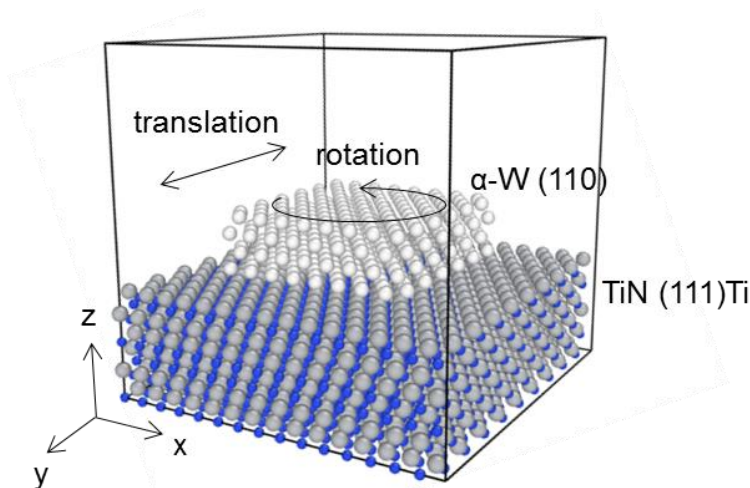


Fig. 4-4 A sketch of MD model with 4 layers of α -W oriented to $[110]$ direction on 12 layers of TiN exposed with (111)Ti surface are rotated and translated.

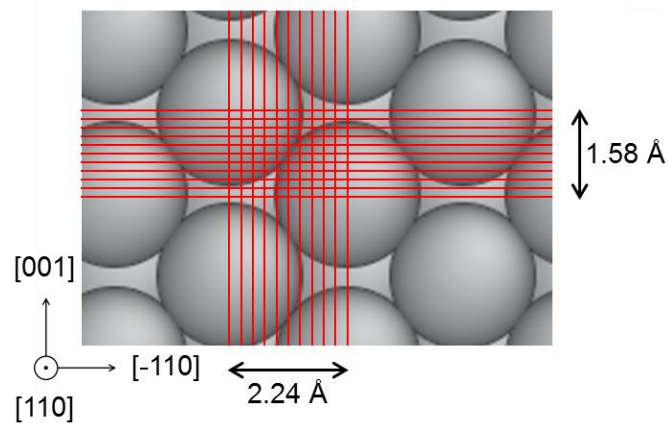


Fig. 4-5 Grid points on BCC structure for making the MD models. Each model with different rotation angles is translated to the all grid points.

4.3.2 結果と考察

各回転角について並進方向が異なる構造のエネルギーのうちで最も小さい値をプロットしたものを Fig. 4-6 に示す。エネルギーの値は 60° 回転の間に 6° と 56° で 2 回極小値をとっている。また、極値である回転角 6° での α -W/TiN 界面構造を Fig. 4-7 に示す。 α -W の $\langle 1-1-1 \rangle$ 方位と TiN の $\langle -110 \rangle$ の方位のベクトルの向きが同一となる構造であり、 56° における構造も同様な原子配列であった。

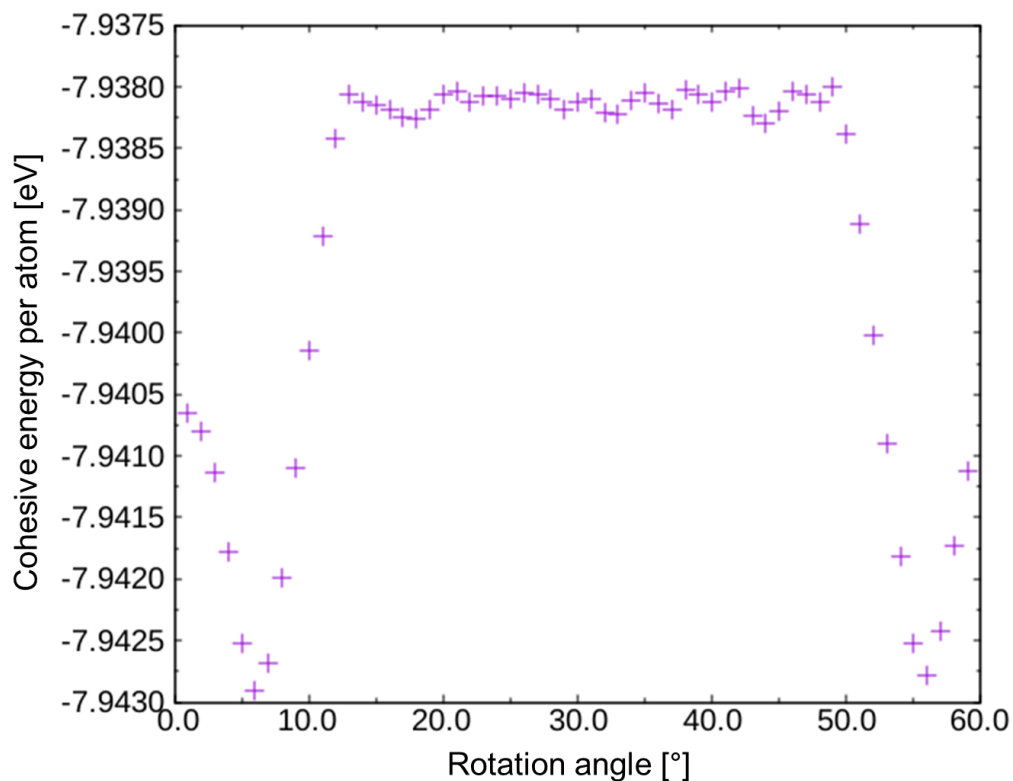


Fig. 4-6 Cohesive energy per atom for each α -W on TiN structure with different rotation angles calculated by MD simulation.

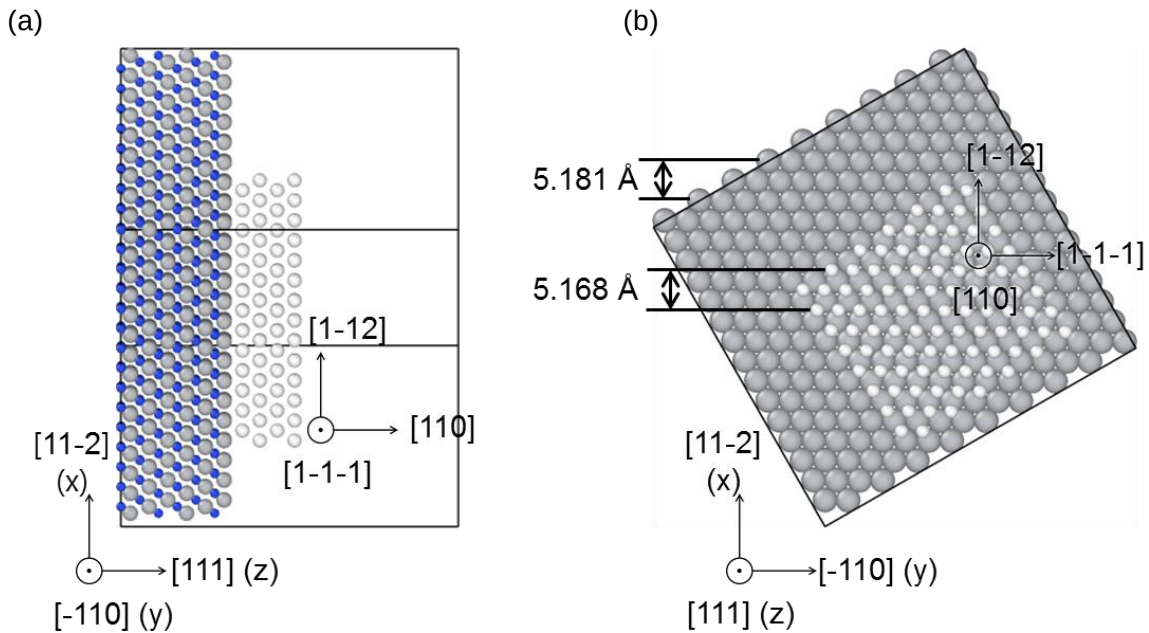


Fig. 4-7 (a) Side view and (b) top view of the most stable α -W/TiN structure with 6° rotation.

60°回転の間に2つ極値が現れる理由は、60°回転の間に α -Wの $\langle 1-1-1 \rangle$ 方位とTiNの $\langle -110 \rangle$ が同一のベクトルとなる組み合わせが2通りであることに起因する。 α -Wの(110)面上で $[1-1-1]$ と等価な方位には $[-11-1]$ があり、それら方位のなす角は 70.53° である。またTiNの(111)面上で $[-110]$ と等価な方位には $[-101]$, $[01-1]$ があり、それらのなす角はそれぞれ 60° である。Fig. 4-8はこれら α -WとTiNの方位の関係を図示したものである。黒線は α -Wの(110)面上で $[1-1-1]$ と等価な方位、黄線TiNの(111)面上で $[-110]$ と等価な方位を示しており、60°回転の間に2度方位が重なる角度があることが分かる。

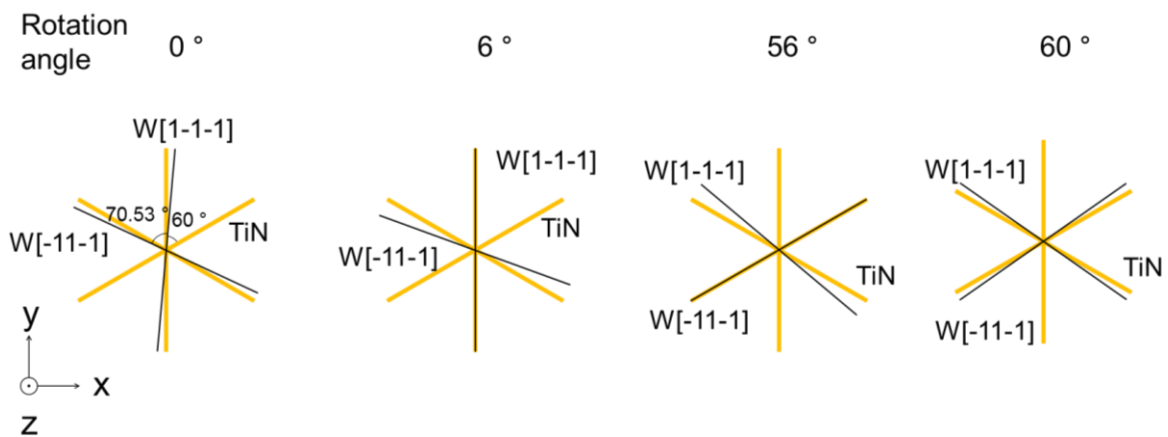


Fig. 4-8 Schematics of the rotation of α -W on TiN. The black lines indicate the $[1-1-1]$, $[-11-1]$ axis of α -W and the yellow lines indicate the $[-110]$, $[-101]$, $[01-1]$ axis of TiN.

またWの格子定数の実験値 $3.165[74]$, TiNの格子定数の実験値 $4.238[70]$ を用いると、Fig. 4-7 (b)に示すような構造のミスフィットの値は、

$$\varepsilon(a_s - a_f)/a_f = (5.190 - 5.168)/5.168 = 0.00426, \quad (4-2)$$

となることが分かった．このミスフィットにより見積もられる応力は，

$$\sigma = M_f \varepsilon = M_f (a_s - a_f)/a_f = \frac{411}{1 - 0.28} 0.00426 = 2.43 \text{ [GPa]} \quad (4-3)$$

となる．この値は実験的に観測される 1.0~3.0 GPa の引張応力と同程度の値であるが，W と TiN を単結晶として仮定した際に見積もられる応力であるため，応力緩和を考慮できておらず，実際よりも大きな値として見積もっていると考えられる．

そこで Fig. 4-7 の構造にさらに 2 層 W を加えたものに対して MD 計算による構造緩和を行うと (Fig. 4-9)，W に生じる応力は -0.057 GPa と非常に小さな値となった．マイナスの値になったのは island 状にのせた W のサイズが小さく，表面応力の影響が大きくなったためと考えられる．このように island のサイズが小さい場合，ミスフィットが W 薄膜の応力に与える影響は小さいと言える．なお，W の island がある程度大きい場合にはミスフィットの影響も大きくなるが，弾性ひずみエネルギーによりミスフィット転位が導入され，応力はある程度解消されると考えられる．

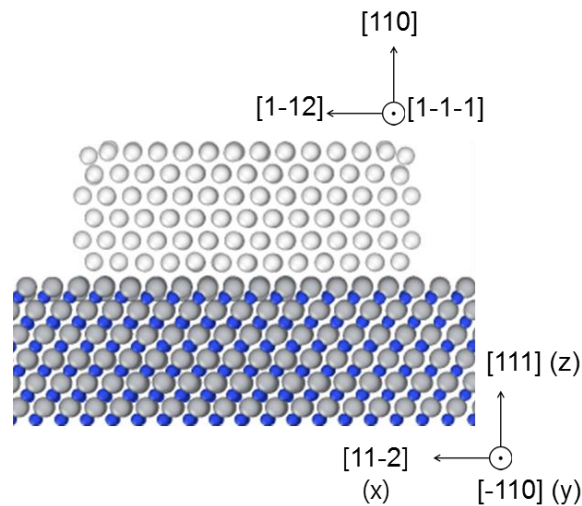


Fig. 4-9 Side view of the most stable W/TiN structure after Energy minimization.

4.4 TiN 上の β -W 安定構造の探索

前節で α -W に対して行った TiN 上の安定構造の探索を β -W についても行った. Fig. 4-10 に示すように α -W のときと同様, 極小値となるような回転角があり, 対応する構造は Fig. 4-11 に示すような β -W の $\langle 100 \rangle$ 方位と TiN の $\langle -110 \rangle$ の方位のベクトルの向きが同一となる構造であった. このときのミスフィット値は b-W の格子定数を実験値の 5.05[74]として,

$$\varepsilon(a_s - a_f)/a_f = (5.190 - 5.05)/5.05 = 0.0277, \quad (4-4)$$

となる.

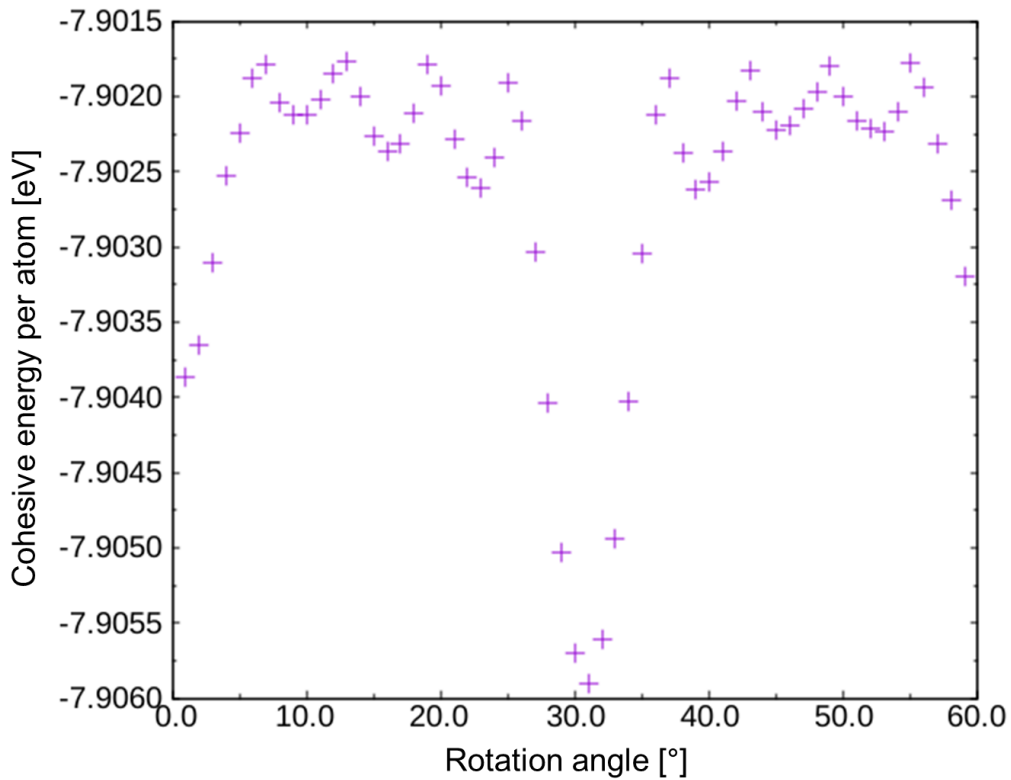


Fig. 4-10 Cohesive energy per atom for each β -W on TiN structure with different rotation angles calculated by MD simulation.

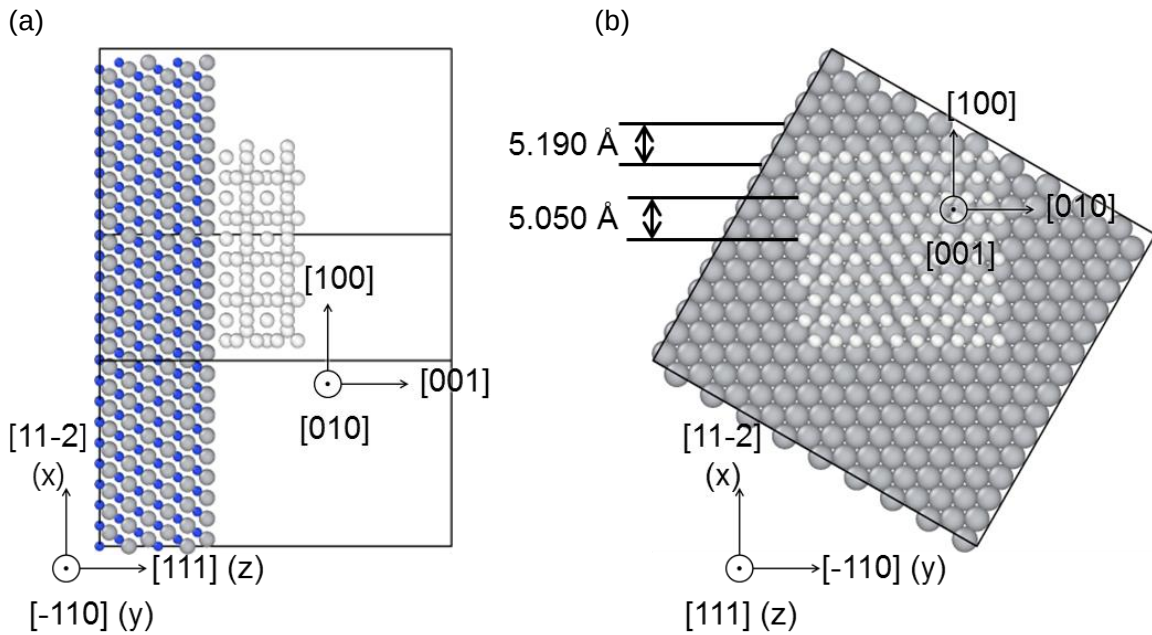


Fig. 4-11 (a) Side view and (b) top view of the most stable β -W/TiN structure with 31° rotation.

4.5 本章の結論

本章では、MD 計算を用いて W/TiN 界面構造やミスフィットにより発生する応力について考察した。TiN 上の W 薄膜成長の解析では $\langle 001 \rangle$ 配向の β -W が成膜された。 $\langle 001 \rangle$ 配向の β -W は実験で確認される $\langle 110 \rangle$ 配向の α -W に容易に相変態することが知られており、実験的にも初期膜で観測されることから、実験に即した解析である可能性もあるが、時間スケールの問題や TiN の表面形状の問題、ポテンシャルの問題による可能性も考えられる。

成膜解析では α -W が付かなかったため、続いて TiN 上の α -W の安定構造の探索を行った。その結果、薄膜の面軸方向の回転に対して α -W の $\langle 1-1-1 \rangle$ 方位と TiN の $\langle -110 \rangle$ の方位が一致するような W/TiN 界面構造が安定であることを明らかにした。このとき W と TiN のミスフィットは 1% であり、同様の構造に対し MD による構造最適化を行い算出した応力値は -0.06 GPa と小さく、ミスフィットの影響は小さいことが分かった。

5. Island 衝突解析

5.1 緒言

第 1 章に示したように, island 衝突は W のような高融点金属では主要な応力発生メカニズムである. 一方で WF_6 の還元により蒸着される CVD-W 薄膜では以下に示す観点から F 原子の影響が考えられる.

Island 衝突のモデルで見積もられる応力((1-3)式)は粒界形成による界面エネルギーの変化量の関数であり, 界面エネルギー変化に, 粒界の F 原子が影響を与える可能性が考えられる. 3.4.1 項の F 原子の存在位置の検討で示したように F 原子は粒界に存在しやすいため, 界面エネルギーに影響を与えることは十分考えられる. また CVD-W 薄膜では応力の F 濃度依存性が報告されていることや, 薄膜中の F 原子は W/TiN の界面に存在するという実験事実からも, F 原子の存在位置と W 成膜の初期プロセスである island 衝突との関連が考えられる.

そこで本章では第 3 章で作成した W-F 系ポテンシャルを用いて F 原子を考慮した island 衝突解析を行い, F 原子が与える応力への影響を調査する.

第 1 章で示したように, CVD-W 薄膜は WF_6 の H_2 による還元反応により成膜されるが, MD 計算でこの還元反応を再現することは難しい. W, F, H のパラメータを持つ原子間ポテンシャルが存在しないことに加えて, そもそも MD 計算の時間スケールで還元反応の再現が難しいからである. 還元反応は結合の弱い F 原子について生じると考えられるので, 本研究では解析対象に系に存在する全ての F 原子について, 人為的に抜いた際の消去前後のエネルギー変化がある値以下の F 原子を消去することにより, 還元反応を模擬することとした. なお, 還元反応は W 薄膜の内部の F 原子に生じることはないので, 内部の F 原子が消去されていないかを確認する必要がある.

5.2 MD 計算における応力

MD 計算において応力は全エネルギーをグリーン-ラグランジュひずみにより微分にした量であり、 K を運動エネルギー、 Φ をポテンシャルエネルギーとして以下のように表される。

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial(K + \Phi)}{\partial \varepsilon_{ij}} \right] = -\frac{1}{V} \left[\sum_{\alpha=1}^N m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{ij}} \right], \quad (5-1)$$

ここで、添字 i, j には応力テンソルの成分によって x, y, z が当てはまる。第1項は原子 α の運動エネルギーによる寄与を表す項であり、 m^{α} は原子 α の質量、 $v_i^{\alpha}, v_j^{\alpha}$ はそれぞれ原子 α の速度成分である。第2項は原子間の相互作用による寄与を表す。

また応力を原子ごとに定義すると、原子 α に働く原子応力は、以下の式で表される。

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \left[m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\beta=1(\neq \alpha)}^N \frac{\partial \varphi}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{(r_0^{\alpha\beta})_i (r_0^{\alpha\beta})_j}{r^{\alpha\beta}} \right], \quad (5-2)$$

ここで $(r^{\alpha\beta})_i$ は原子の座標を x として、

$$(r^{\alpha\beta})_i = x_i^{\beta} - x_i^{\alpha}, \quad (5-3)$$

である。

なお実際の解析において算出するものは、単位を[GPa/nm]とする膜応力(membrane force)であり、シミュレーションセルの側面にかかる応力[GPa]を算出し、シミュレーションセルの高さで割ることによって得られる値を用いた。

5.3 ランダム粒界のモデリング

W 薄膜中の粒界がどのようなものか実験的には分かっていない。そこで多結晶膜のモデリングは、Voronoi 法を用いたランダム粒界の生成によって行った。Voronoi 法とはある空間に任意に配置された複数の点(母点)に対して、どの点に最も近いかによって平面分割する手法である。特に二次元の場合は領域の境界線は、各々の母点の二等分線になる。本研究ではこの境界線を粒界とすることで実験的に確認されているような柱状粒[75]を有する W 膜をモデリングした。

5.4 F 原子を考慮した island 衝突解析

5.4.1 計算条件

Fig. 5-1 (a)は MD 計算で使用した island 初期形状のモデルである．粒界は Voronoi 法によるランダム粒界によりモデリングし，W 結晶は z 方向に<110>配向させ，20 層の積層とした．粒径は実験的に知られる大きさの 5 nm 程度とした[76]．また，island 初期形状のモデリングは，z 方向の上半分の 10 層について BCC の完全結晶ではない部分(粒界部分)の原子を消去することによって行った．Rozenblat らの SEM 観察結果[23]では island の初期形状は隣り合う粒同士が膜に対して垂直に近い角度となっており，これに対応する形状をモデリングしている．モデルのサイズは $w \times h \times d = 100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA} \times 44 \text{ \AA}$ とし，z 方向は自由境界条件，x, y 方向は周期境界条件とした．

また成膜シミュレーションには 4.2 節の成膜解析と同様の 4 つの領域を用意した．(1) Fixed region では z 方向に 3 層分の原子を固定している．実際の下地は TiN であり更にはその下には Si が用いられるが，W 層に比べ下地は十分に厚く変形しづらいため，W の下層を固定することでこの状態を模擬した．(2) Temperature region では入射される原子と既に成膜されている island の相互作用とともに薄膜成長が生じる．(3) Insertion region は W, F の孤立原子に運動エネルギーを垂直に与え，island に入射させるための領域である．このとき F が多すぎると W 同士がうまく結合できないため W と F の比率は 2:1 として入射させた．また，CVD 成膜はガスによる化学反応による成膜法であり原子を垂直に射出させるわけではないため，射出エネルギーは十分に小さい 1 eV とした．(4) Virtual wall は膜に跳ね返されて戻ってきた原子の運動エネルギーを減衰させずに再び膜の方向に跳ね返すための領域である．これによって成膜シミュレーションの計算コストを削減することができる．各計算サイクルでは，4.0 ps の間に 100 個の W 原子，50 個の F 原子を入射し，その後 6.0 ps の間系の緩和を行い，さらに消去した際の系のエネルギー変化がある値以下の F 原子の消去を行った．原子の入射には NVE アンサンブルを用い，入射原子の運動エネルギーが一定となるようにした．またその後の緩和計算には NVT アンサンブルを用い，系の温度を 500 K 一定に保った．総サイクル数は 200 サイクル，解析時間は 2.0 ns とし，タイムステップは 0.001 ps とした．なお，F 原子消去の閾値は F 原子を人為的に抜いた際の消去前後のエネルギー変化として 2.0 eV, 2.2 eV, 2.4 eV, 2.6 eV, 2.8 eV 以下とする 5 パターン(以下各解析名を ~ eV と呼称する)を用意し，膜中の F 濃度を制御した．また比較のために全ての F 原子を消去した解析も行った．

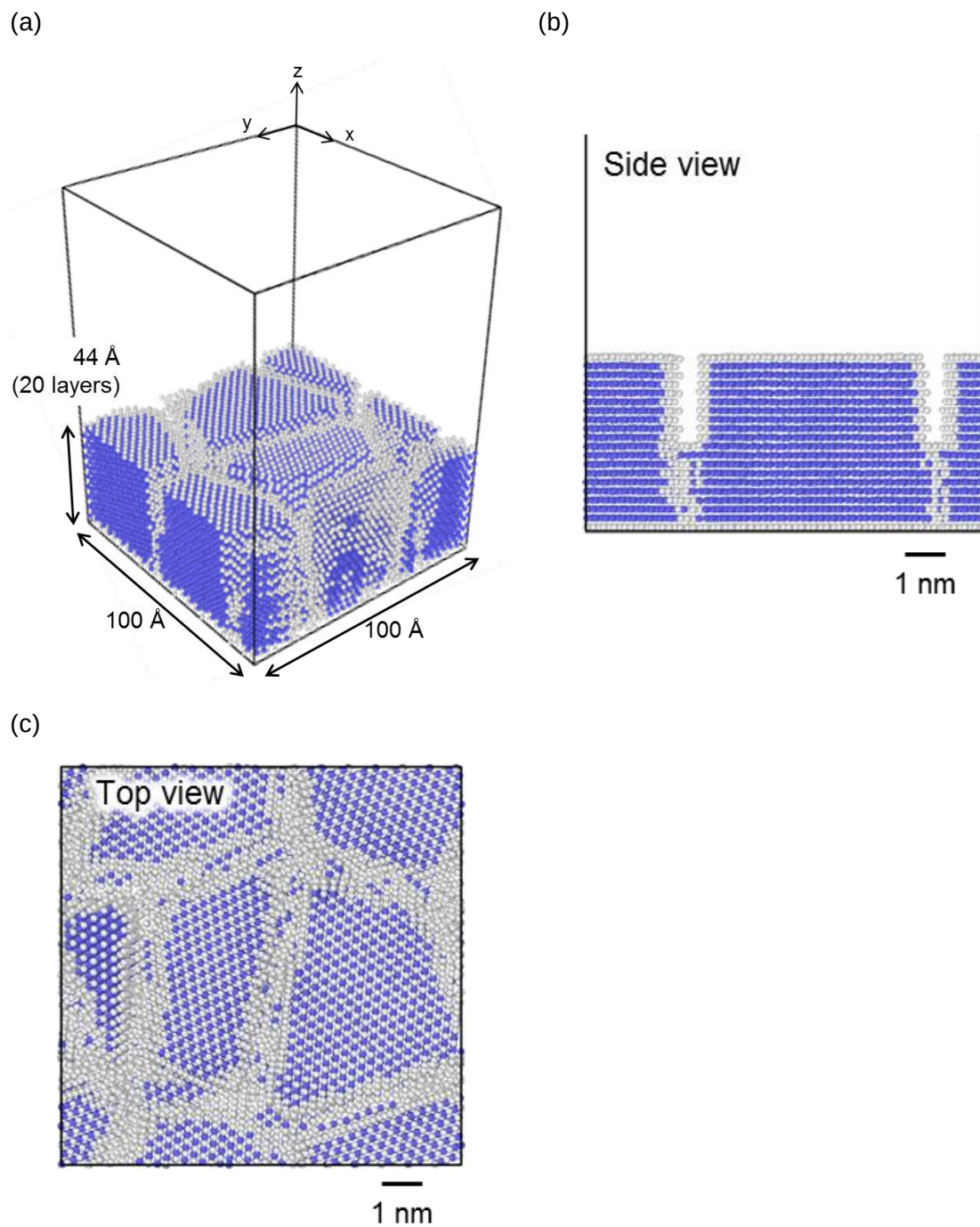


Fig. 5-1 A sketch of MD model for simulating deposition of W on the island. Blue atoms have BCC structure and grey atoms are grain boundary and surface.

5.4.1 結果と考察 -island 合体の様子と F 原子の存在位置-

Fig. 5-2 に island 衝突 MD の経過として 2.4 eV の結果を示す．なお，可視化している領域は Fig. 5-3 の通りである．Island の上部において原子が island の隙間に入り込み，island 同士の合体が生じていることが分かる．

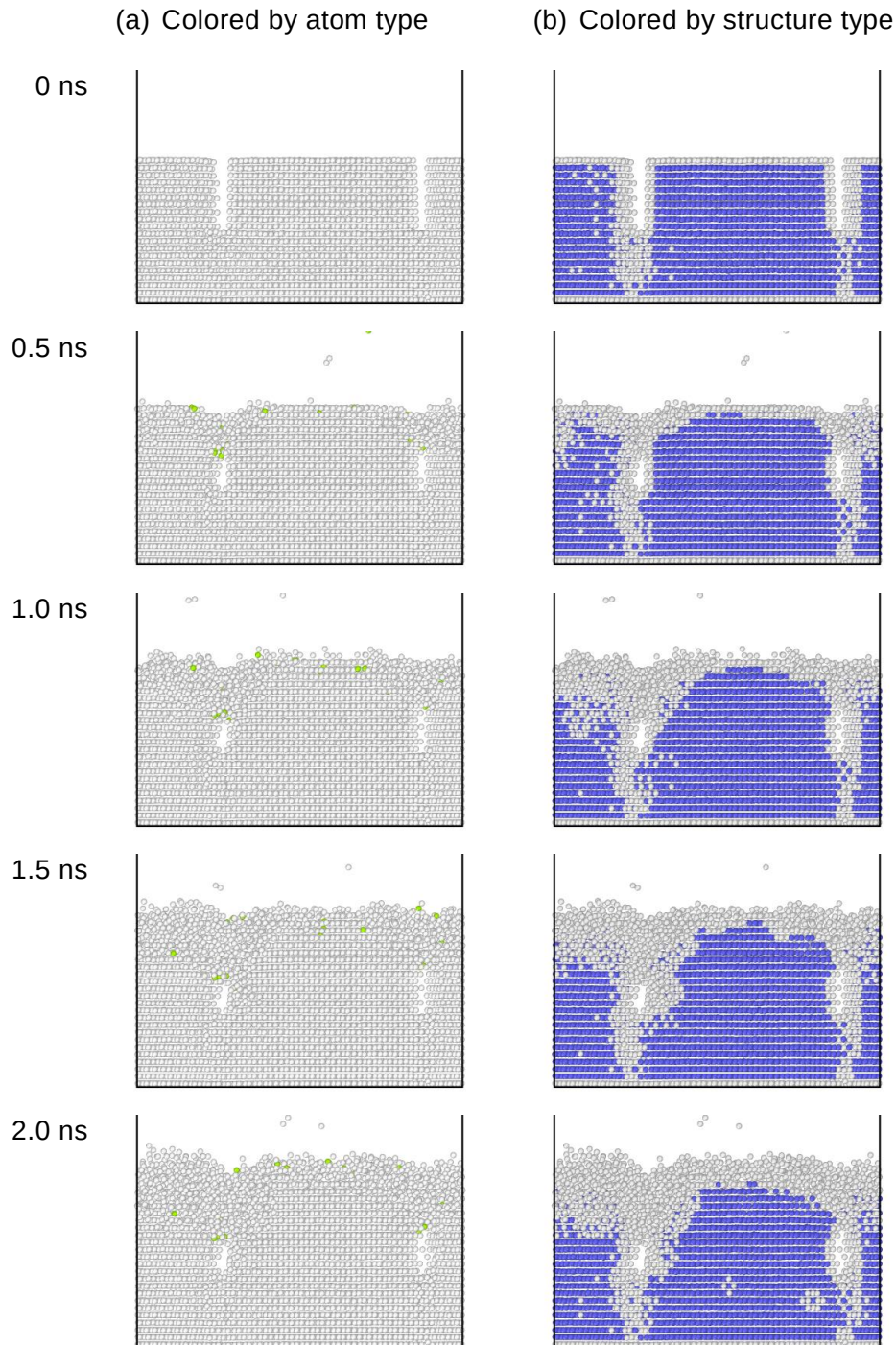


Fig. 5-2 Section view of island coalescence simulation with the fluorine deletion criteria of 2.4 eV. (a) Gray atoms are tungsten and green atoms are fluorine. (b) Grey atoms have none BCC structure and blue have BCC structure.

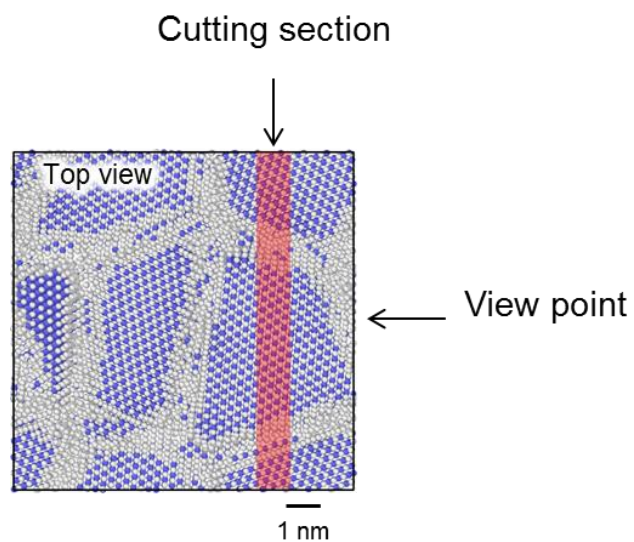


Fig. 5-3 Cutting section for Fig. 5-2.

Fig. 5-4 は island の上部 4 層についての応力コンターの時間推移である． Island 同士の隙間に原子が付着することで応力が発生しており， island 衝突のメカニズムにより応力が発生していると言える．

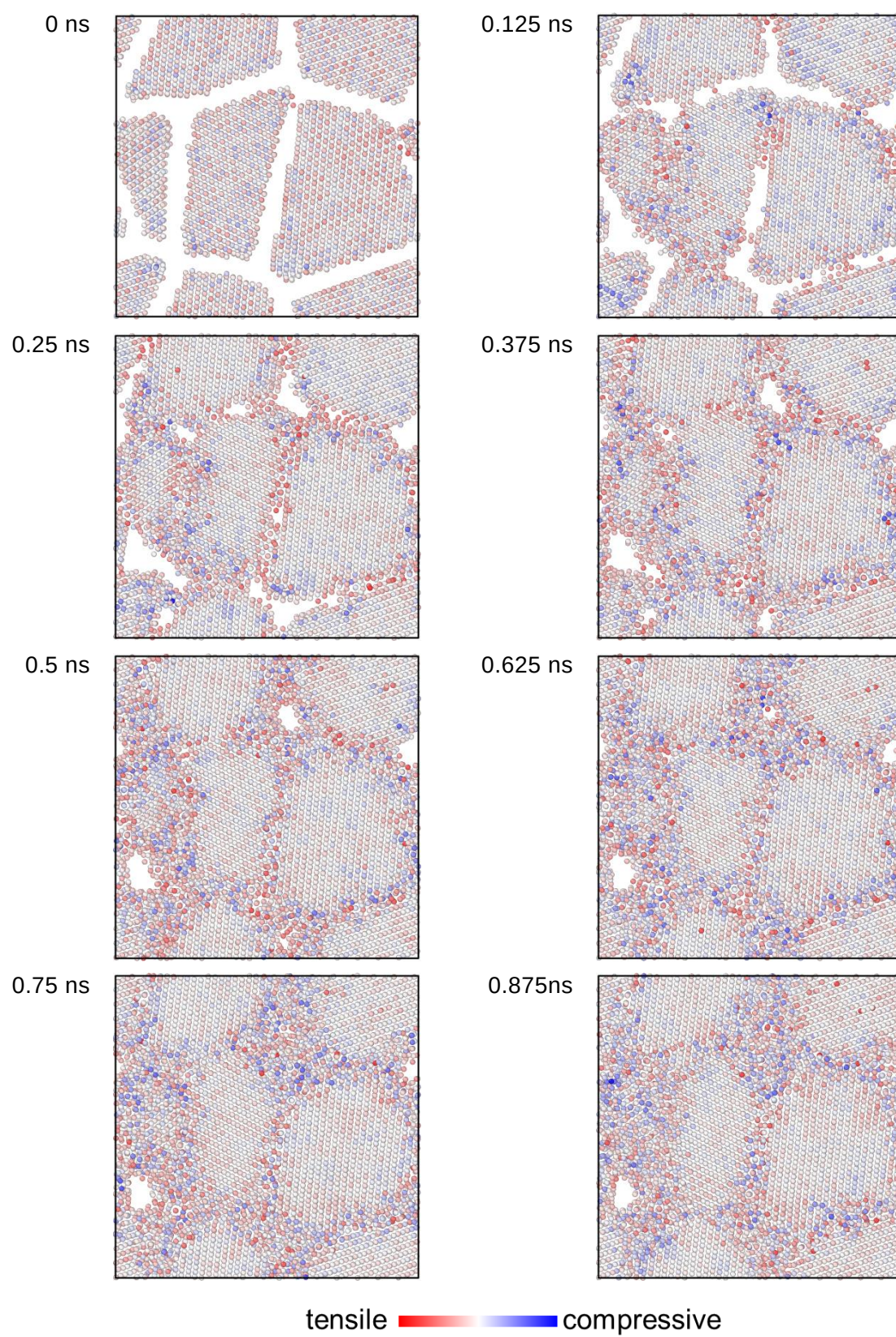


Fig. 5-4 Stress contour evolution of 2.4 eV with top 4 layers visualized. The stress mainly generated at grain boundary.

Fig. 5-5 に各解析における W 薄膜中の F 濃度の時刻歴のグラフを示す. F 原子消去の閾値が大きいものほど F 濃度も低くなっていることが分かる. また Fig. 5-6 に 2.0 eV, 2.4 eV, 2.8 eV の解析における原子の存在位置の時刻歴を示す. 灰色のメッシュは BCC 構造の表面メッシュであり, 原子は F のみを可視化している.

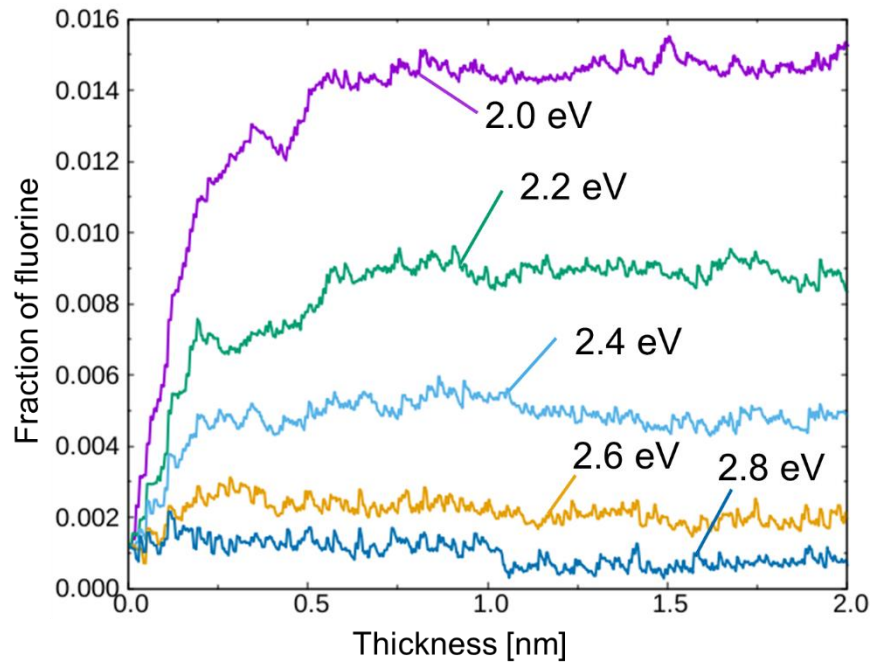


Fig. 5-5 Fraction of fluorine varying with time.

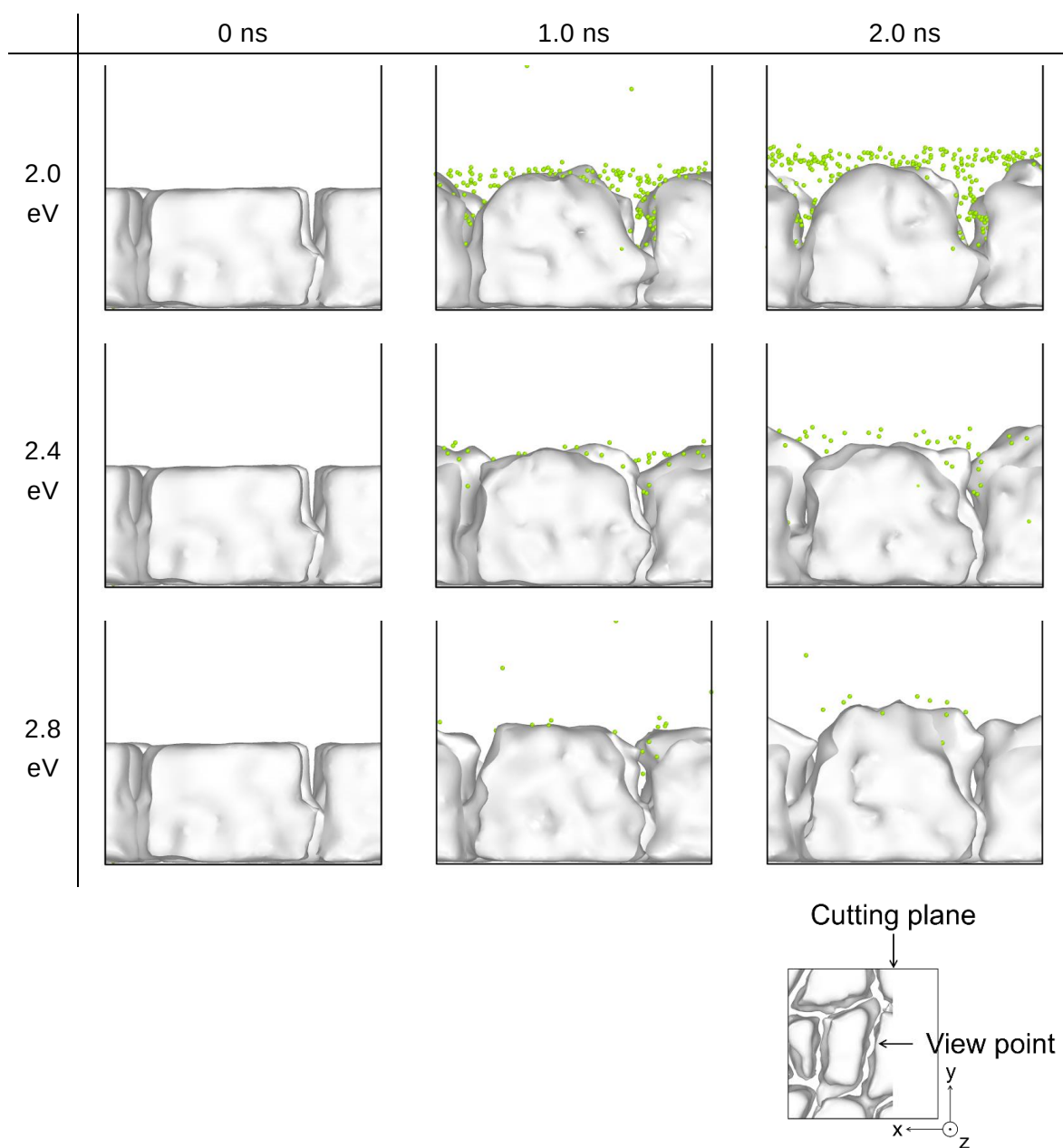


Fig. 5-6 Section view of the growing islands and the fluorine atoms with the different fluorine deletion criteria. The grey mesh is the surface of BCC structure and only fluorine atoms are visualized.

F 濃度の高い 2.0 eV~2.4 eV の解析については初期形状で与えた island 同士の隙間が埋まる初期段階で F 濃度が大きく上昇した後、膜の成長とともに一定値となった。またその存在位置は island の表面や、粒界部であり BCC 構造の内部には一切含まれなかった。F 濃度の低い 2.6 eV, 2.8 eV の解析では終始 F 濃度は低く、F 原子は表面付近に微量に存在するのみで、膜中には存在していない。ここで、Fig. 5-6 における表面メッシュはあくまで BCC 構造とその他の構造の界面を示すものであり、表面付近の F 原子の周辺には BCC 構造ではない構造の W が存在していることに注意したい(Fig. 5-7)。特に 2.0 eV の解析では途中で BCC 結晶の成長が終わり、表面部分には β -W に近い構造が堆積している(Fig. 5-8 (1-a))。粒界部においても、表面部と同様の構造が見られている(Fig. 5-8 (2-a))。

以上の結果から、F 原子は β -W に近い構造となる表面や、粒界部に多く存在することが分かった。フッ素や酸素、窒素などの不純物の濃度が高い薄膜は β -W 構造の割合が多いことは実験的にも知られており[77][78][79][80][81]、この結果は妥当と言える。以上から F 原子の存在位置は表面や粒界であり、置換型 F 原子による格子収縮モデルは考えにくいことが示唆された。

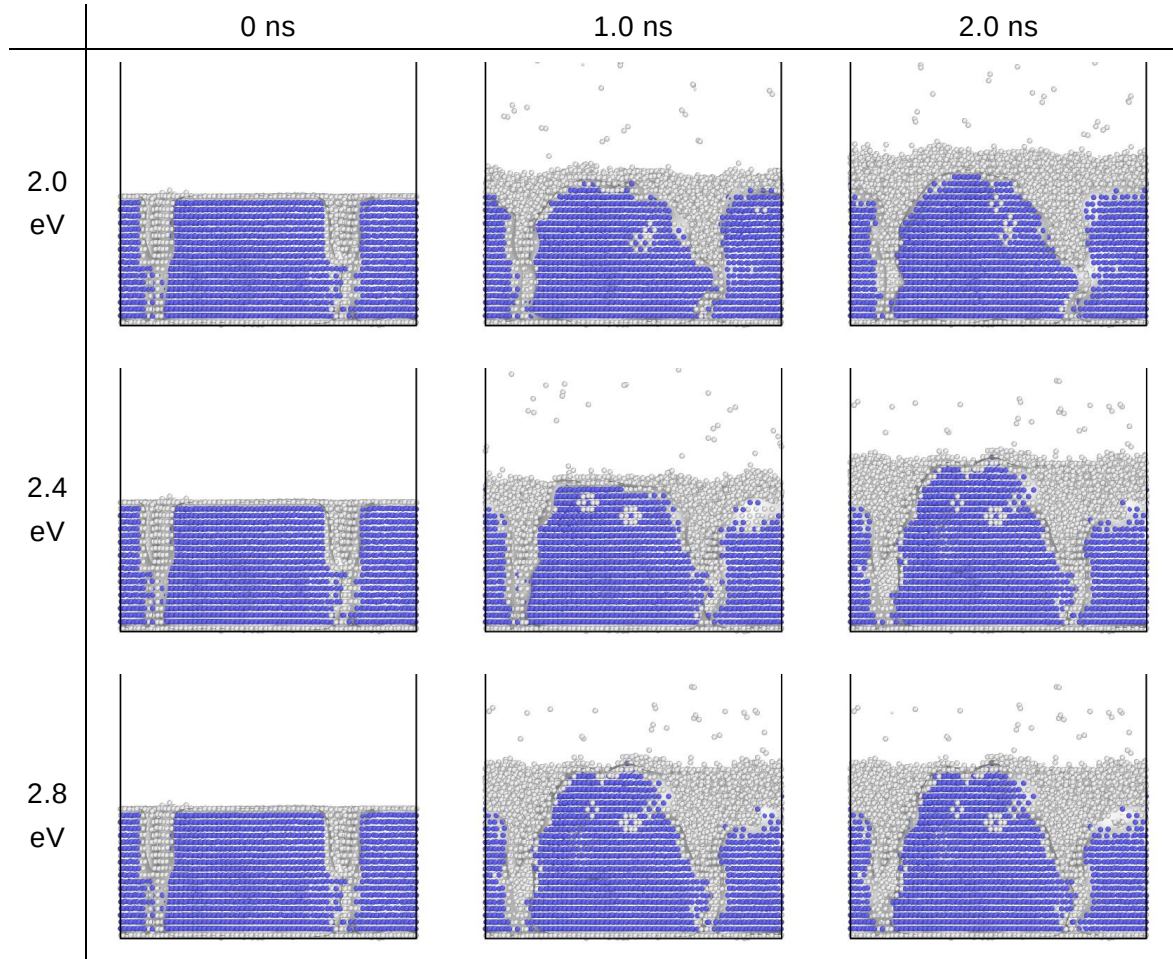
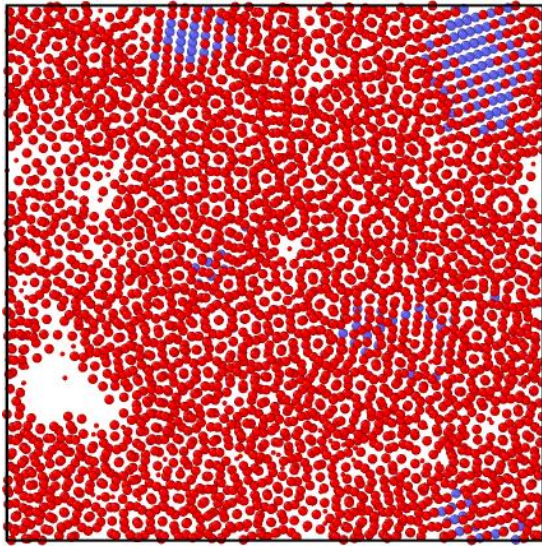
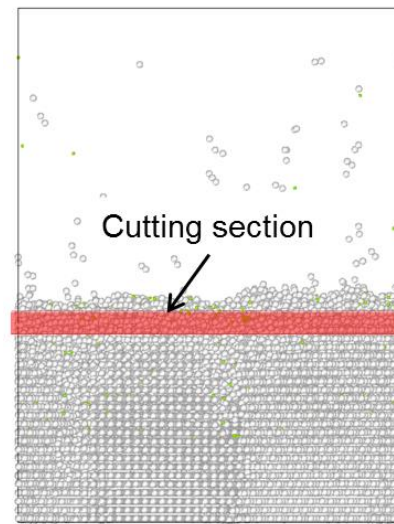


Fig. 5-7 Section view of the growing islands with the different fluorine deletion criteria. Grey atoms have none BCC structure and blue have BCC structure. The cutting plane and the view point are the same as Fig. 5-6.

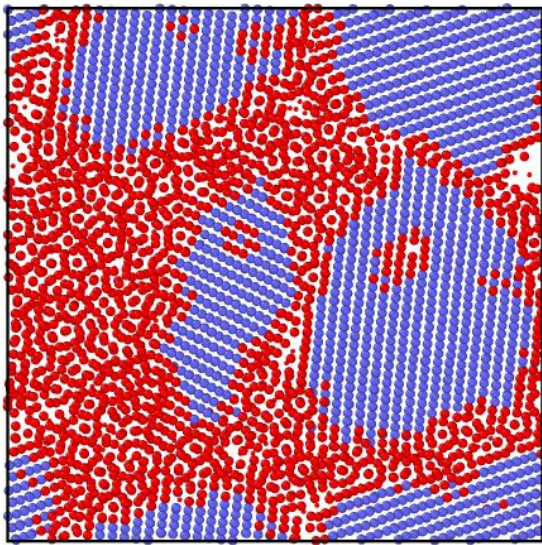
(1-a)



(1-b)



(2-a)



(2-b)

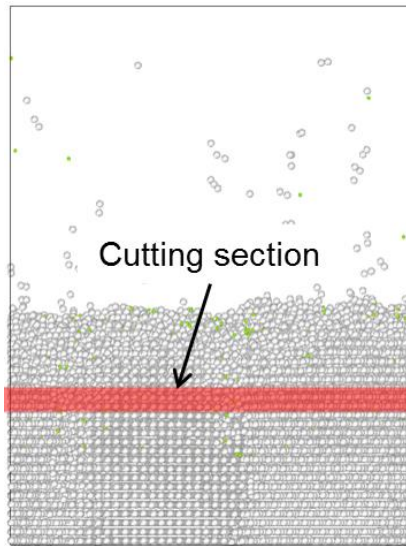


Fig. 5-8 (a) Top view of the (1) surface structure and (2) grain boundary structure with the fluorine deletion criteria of 2.0 eV at 2.0 ns and (b) corresponding cutting section. Blue atoms have BCC structure and red atoms have none BCC structure (similar to A15 structure).

5.4.2 結果と考察 -island 衝突による発生応力-

Fig. 5-9 に各解析の解析における stress-thickness 曲線を示す．ここで，island の厚さ (thickness)は x-y 平面上に占める原子の割合を用いて計算した値である．Stress-thickness 曲線の傾き (各膜厚における薄膜の平均応力)はいずれの解析でも常に正であり， stress-thickness の値も F 原子消去の閾値の違いによらずほとんど変わらなかった．Stress-thickness 曲線の傾きが常に正となるのは，実験的にも高融点金属で確認されている傾向である[35]．また，応力の値自体も 2.8~3.4 GPa 程度と 50 nm 程度の膜厚の CVD-W 薄膜で実験的に観測される値と同様のものとなった[8][10][45]．

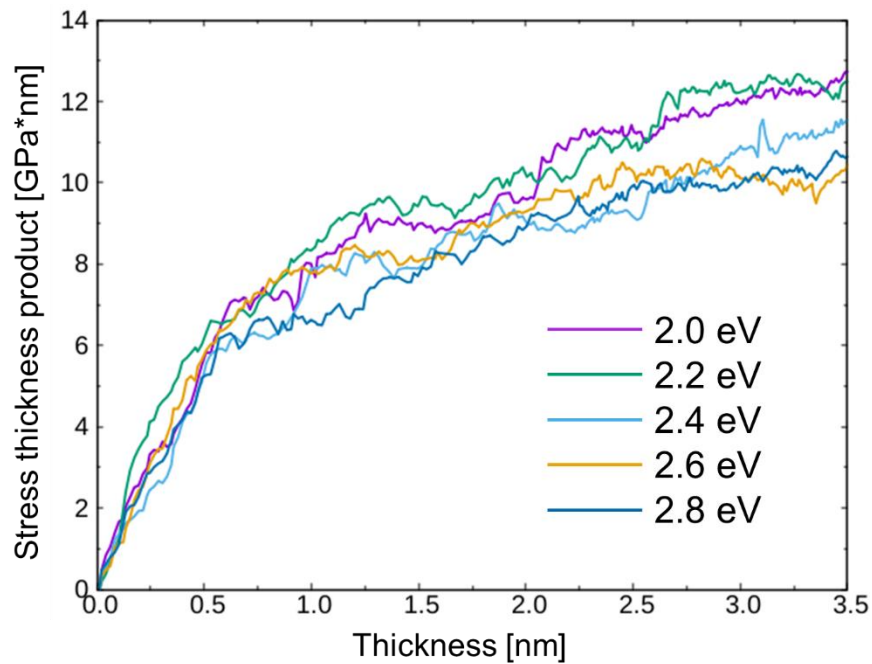


Fig. 5-9 Stress-thickness curves with the different fluorine deletion criteria.

なお Fig. 5-10 に示すように，全ての F 原子を消去した場合，stress-thickness 曲線の傾きは他のものと比較して大きくなった．この結果は人為的に抜いた際に大きな引張応力を生む F 原子の存在を示唆しており，不適切な F 原子消去が行われたと考えられる．2.0 eV~2.8 eV の解析では人為的に抜いた F 原子の数によって応力に大きな差異はないため，このような不適切な F 原子の消去は生じていないと考えられる．

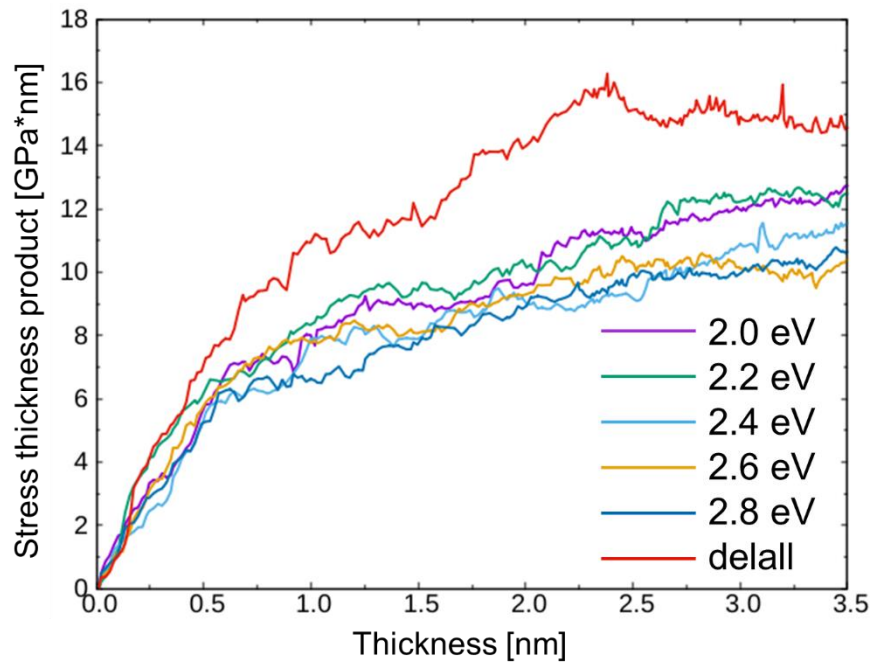


Fig. 5-10 Stress-thickness curves of the all conditions.

また，モデル式を本解析と比較すると Table 5-1 のようになる．

Table 5-1 Comparison of stress calculated by MD and cylinder model, Sphere model.

	Calculated stress [GPa]
MD calculation	2.8-3.4
Cylinder model	3.19
Sphere model	3.85

MD 計算で算出された応力値は，モデル式と同程度のものであることが分かる．

ここで円柱状の island，半球状の island が衝突する際に見積もられる応力は，

$$\text{円筒状：} \quad \sigma = 0.44E \left(\frac{2\gamma_s - \gamma_{gb}}{L} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (5-4)$$

$$\text{半球状：} \quad \sigma = 4 \left(\frac{2\gamma_s - \gamma_{gb}}{L} \right), \quad (5-5)$$

として計算した[29]． γ_s は表面エネルギー， γ_{gb} は粒界エネルギー， L は粒径である．表面エネルギーと粒界エネルギーはそれぞれ 3.28, 1.75 J/m² とし[82]，粒径は MD モデルに合わせて 5 nm として計算した．

5.4.1 結果と考察 -island 成長に伴う構造の変化-

Island 衝突解析では、粒界や表面において β -Wのような構造が見られた(Fig. 5-8). これらの構造の量はF原子を消去する閾値により異なっており、Fig. 5-11に示すように、最もF濃度の高い2.0 eVの解析では他の解析と比較して3%程BCCでない構造の割合が多くなっている。WとFを同時に降らせた解析と比較して、Wのみを降らせた解析ではこのような構造はあまり見られなかった(Fig. 5-12)ことから、 β -Wのような構造はF原子の存在によるものであると考えられる。

3%の β -Wが α -Wに相変態するときに発生する応力は(4-1)式を用いて0.26 GPaと見積もることができる。Island 衝突で発生する3 GPa程度の応力と比較してもそれほど大きくはなく、Fにより変化した構造が応力に与える変化は小さいと言える。

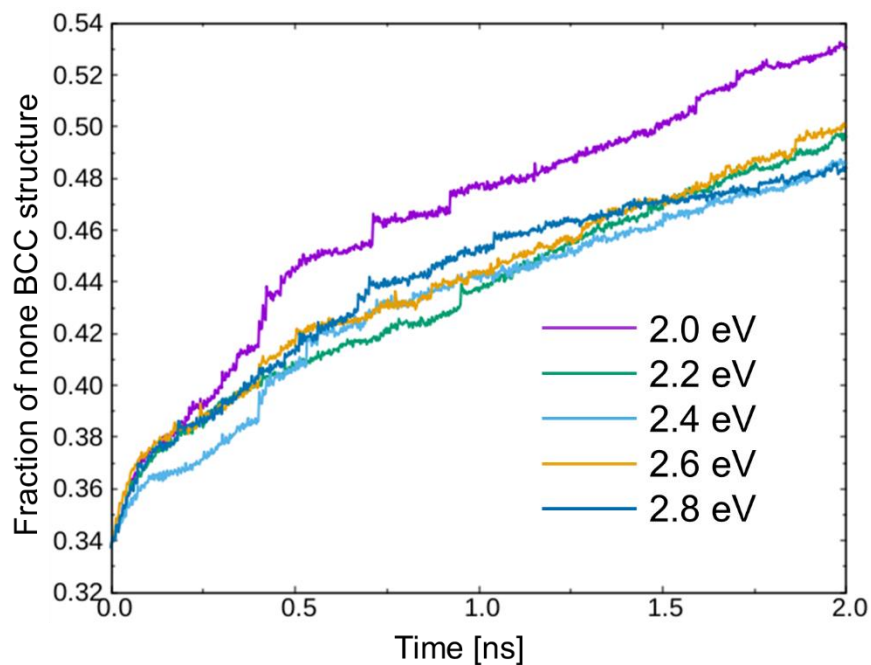


Fig. 5-11 Fraction of none BCC structure varying with time.

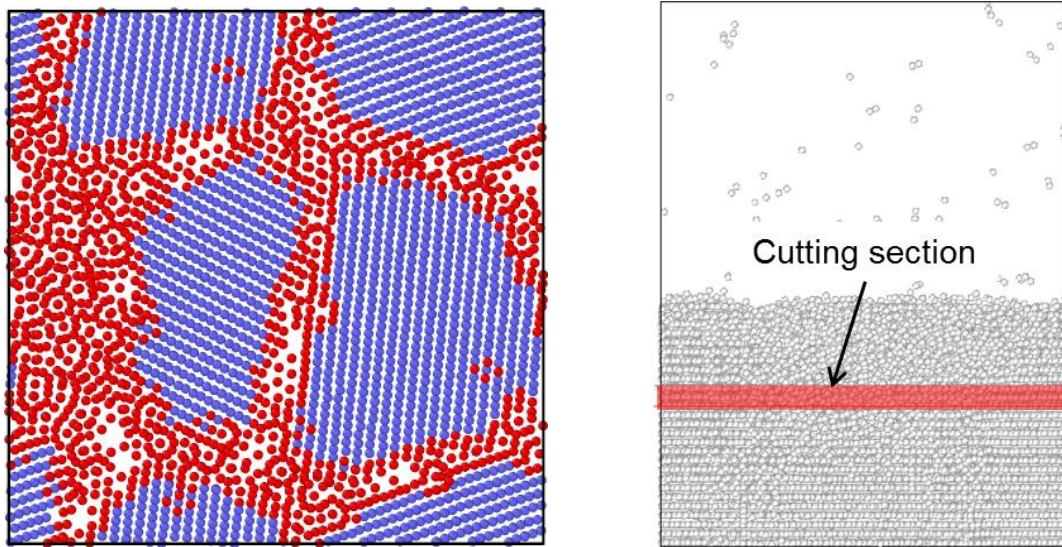


Fig. 5-12 (a) Top view of the grain boundary structure with injecting only tungsten at 2.0 ns and (b) corresponding cutting section. Blue atoms have BCC structure and red atoms have none BCC structure (similar to A15 structure).

5.5 本章の結論

本章では、実際の CVD-W 薄膜の成長プロセスの再現として F 原子を考慮した island 衝突解析を行い、発生応力や F 原子の存在位置についての考察を行った。発生応力に関しては、F 濃度に依らず island 衝突により引張応力が発生することが分かった。また、応力の膜厚による変化は実験的に得られる典型的な高融点金属のものを描いたことや、応力の解析値が実験的に得られるものであることから、island 衝突が発生応力の主要なメカニズムであると考えられる。

F 原子の存在位置については、F 原子は主に表面や粒界に存在しやすいことが分かり、置換型 F 原子による格子収縮モデルは考えにくいことが示唆された。なお、解析において F 原子の存在位置であった表面や粒界は β -W に近い構造となっており、特に F の含有量の多い 2.0 eV の解析でそのような構造が多く見られた。これは、不純物が多い膜が β -W になりやすいという実験事実と対応するものである。

6. Island 初期形状の検討

6.1 緒言

解析による応力の膜厚変化が実験と同様の傾向であった一方で，応力が F 濃度に依存しないという解析結果は，第 1 章で示した実験結果(Fig. 1-9)とは異なる．この解析と実験の結果の乖離は island 初期形状の違いに起因すると考えられる．

6.2 Island 初期形状に及ぼす F 原子の影響

解析と実験結果の乖離の理由として 1 つ考えられるのは island の初期形状に F 濃度依存性があるという可能性である．本解析では island の初期形状を F 原子の消去基準の違いによらず全て同一のモデルを用いている．実際は原子の堆積，原子塊の拡散，核成長，island 成長により island の初期形状が決まるが，不純物として含まれる原子がこれらの過程に影響を与えることが知られており[83][84]，CVD-W 薄膜についても同様に island 合体以前の成膜過程に F 原子が影響を与えている可能性が考えられる．

本節では，island 衝突解析と同様に W と F を降らせる解析を α -W の(110)面に対して行い，island 初期形状に与える F 原子の影響を調査する．

6.2.1 計算条件

Fig. 6-1 は MD モデルである．W は単結晶であり z 方向に<110>配向させ，10 層の積層とした．モデルのサイズは $w \times h \times d = 100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA}$ とし，z 方向は自由境界条件，x, y 方向は周期境界条件とした．成膜シミュレーションの流れは island 衝突解析と同様で，各計算サイクルで NVE アンサンブルにより W と F を 1:1 の割合で 1 eV で入射させ，500K の NVT アンサンブルにより系の緩和を行った．なお，F 原子を消去する基準は 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 eV とした．

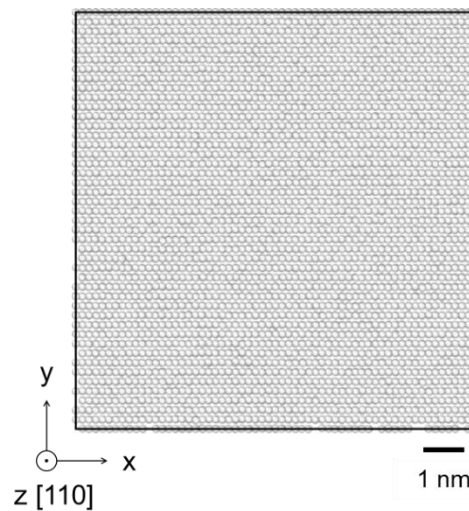


Fig. 6-1 MD model for W and F deposition on W(110) surface.

6.2.2 結果と考察

Fig. 6-2 に 2.0 eV の解析における 1.0 ns 後のスナップショットを示す. W の原子塊の周りを F 原子が囲っていることが分かる.

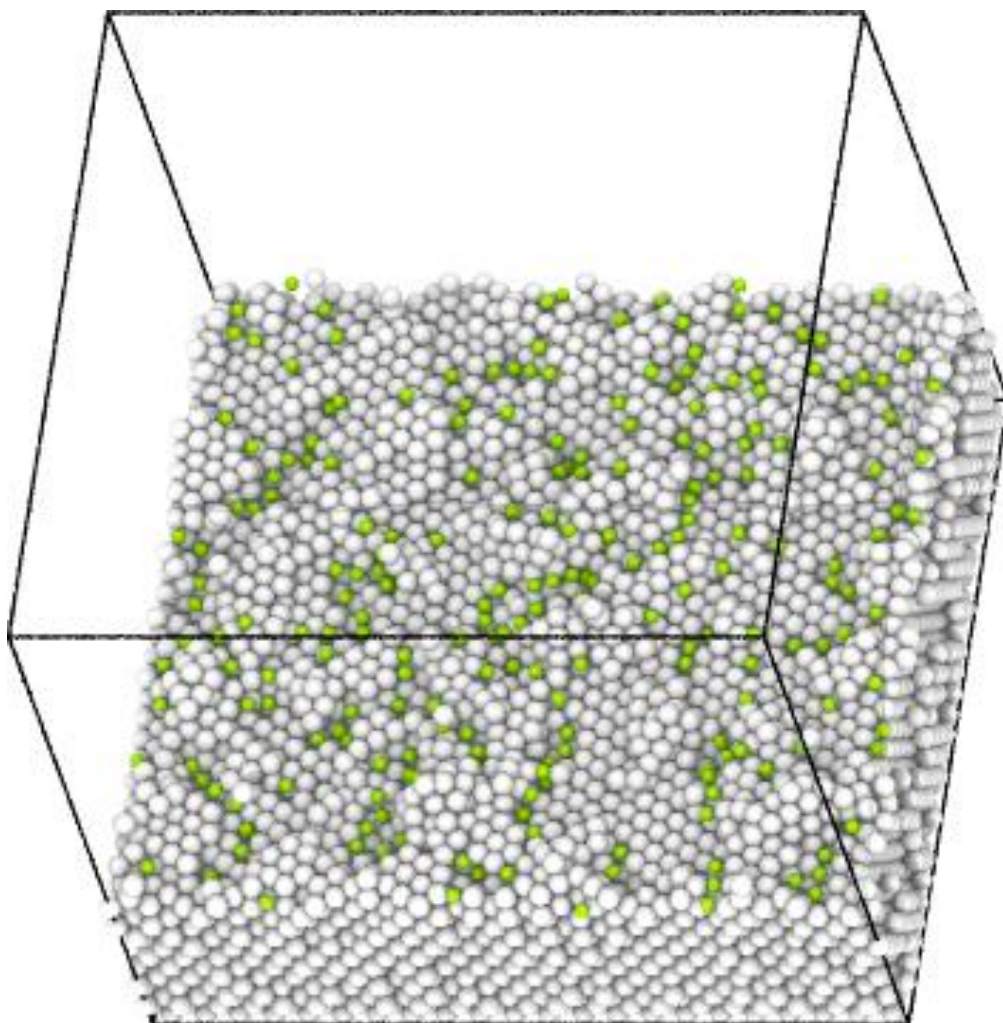


Fig. 6-2 Snapshot of MD simulation with fluorine deletion criteria of 2.0 eV at 1.0 ns. Gray atoms are tungsten and green atoms are fluorine.

Fig. 6-3 に各解析の 1.0 ns における高さコンターを示す．初期膜の高さが黒色に対応しており，全ての条件で 4 層分の成膜をしている．F の消去基準が厳しいほど均一な膜が形成されており，island を囲う F 原子によりその成長が阻害されることが示唆される．つまり応力の F 濃度依存性は F 濃度が高くなるほど island サイズが小さくなり応力が大きくなっている(island 衝突により発生する応力は island サイズに反比例する)と考えることができる．

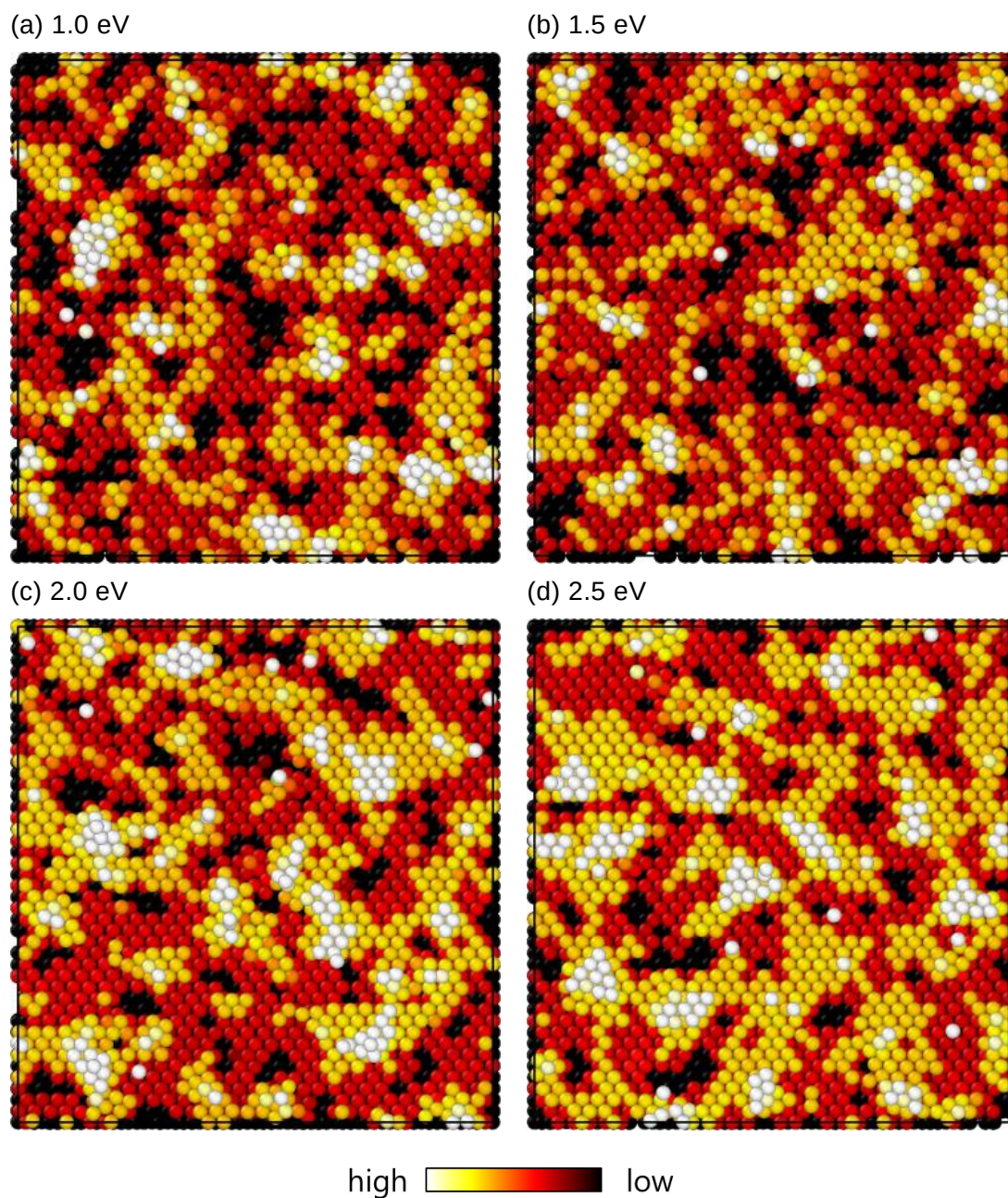


Fig. 6-3 Top view of the height contour with the different fluorine deletion criteria. Tungsten and fluorine atoms with 3 layers are deposited and black color corresponds with the initial height.

6.3 Island 初期形状に及ぼす成膜温度の影響

応力の F 濃度依存性の理由としてもう 1 つ考えられるのは, island 初期形状の温度依存性である. 応力の F 濃度依存性を示唆する Fig. 1-9 の各プロットの温度条件は異なっており, 250~430 °C となっている. つまりこれらの異なる温度条件により変化した island 初期形状が応力に影響を与え, 応力の F 濃度依存性は見かけ上のものと考えることができる. 共同研究先の東芝メモリや Rozenblat ら[23]の実験から, 温度が高い程粒径が大きくなることが知られている. また island 衝突による発生応力は(6-1)式で示すように粒径に反比例する. よって温度が高くなるほど粒径が大きくなり発生応力が小さくなる可以说.

衝突時の island 形状を半球と仮定すると応力は以下の式で見積もられる[29].

$$\sigma = 2 \left(\frac{2\gamma_s - \gamma_{gb}}{L} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6-1)$$

なお, γ_s は表面エネルギー, γ_{gb} は粒界エネルギー, L は粒径であり, 表面エネルギーと粒界エネルギーが常に一定(W の場合はそれぞれ 3.28, 1.75 J/m² とした[82])と考えると粒径のみの関数となっている. 粒径の温度変化は A, B を定数として,

$$L = A \exp\left(\frac{-B}{T}\right), \quad (6-2)$$

と仮定することができる[85]. 実験値で未知である粒径を推定するために, 応力 σ が実験値に一致するように定数 A, B の値をフィッティングすると, $A = 203.7, B = 1873.5$ のとき, Fig. 6-4 のようなグラフが得られた. ここで実験データの成膜条件が異なるものをプロットしていることに注意したい. このとき推定される粒径は, 250~450 °C で 5.7~15.2 nm となっており, 粒径の実測値(5.7, 8.0 nm at 400°C)[76]と比較してもリーズナブルな値である. 以上から, 粒径の温度依存性こそが応力に影響を与えており, 応力の F 濃度依存性は相関関係であって因果関係ではないと考えられる.

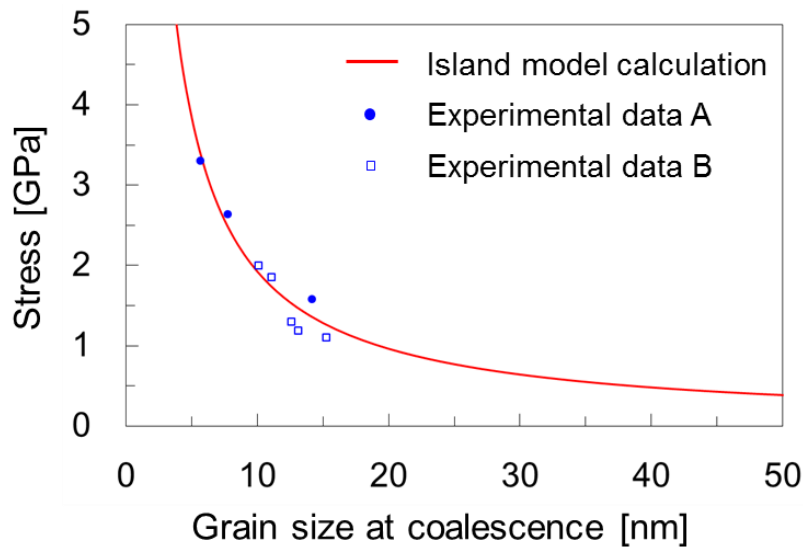


Fig. 6-4 Comparison of the stress between calculated data by island coalescence model and the experimental data.

6.4 本章の結論

本章では、第 6 章の island 衝突で得られた応力値に F 濃度依存性が見られなかった理由を island 初期形状の観点から 2 点考察した。1 つ目は island 初期形状に F 濃度が影響を与えているとする考えで、MD 計算による定性的な議論により、F 原子が多いほど island のサイズが小さくなることを示すことで応力の F 濃度依存性を説明した。

2 つ目は island 初期形状の温度依存性こそが薄膜の応力を決めているとする考えである。つまり F 濃度が温度により変化しているために、見かけ上応力に F 濃度依存性がみられていると考えであり、island 衝突で発生する応力のモデル式と island 衝突時の粒径の温度依存性から応力の F 濃度依存性を説明した。

7. 結論と展望

7.1 結論

本研究では、CVD-W 薄膜の応力発生メカニズムについて、ミスフィットと island 衝突の影響を、古典分子動力学法を用いた解析により明らかにした。以下これらの解析の結果や考察から得られた知見を示す。

第3章では、MD 計算で必要となる原子間ポテンシャルとして W 単元系ポテンシャルの検討や W-F 系ポテンシャルの改良、W-Ti-N 系ポテンシャルの作成を行った。様々な構造について第一原理計算による算出した物性値を教師データとしてポテンシャルのパラメータを探索することで、第一原理計算に準じた正確さを持つ MD 解析が可能となった。一方で Ti-N のパラメータについては教師データに含まなかった結晶構造以外についての再現性は低く、TiN ポテンシャルの使用は NaCl 結晶構造に限ることとした。

第4章では、MD 計算によって W/TiN 界面の構造を解析した。TiN 上の W 薄膜成長の解析では α -W に次ぐ準安定構造である β -W が成膜された。この結果は、実験的にも初期膜で観測されることから、妥当なものと言える。また、TiN 上の α -W の安定構造の探索を行い、安定な W/TiN 界面は α -W<1-1-1>方位と TiN<-110>方位が一致する構造であることを明らかにした。このとき W と TiN のミスフィットは 1%であり、同様の構造に対し MD による構造最適化を行い算出した応力値は-0.06 GPa と小さく、ミスフィットの影響は小さく表面応力の影響が大きいことが分かった。

第5章では、実際の成膜プロセスの再現として F 原子を考慮した island 衝突解析を行い、発生応力や F 原子の存在位置についての考察を行った。解析で得られた応力コンターから、応力は、island 衝突により発生していることを確認した。また解析された発生応力の値は 2~3 GPa となり、実験で得られるものと同様な値となった。さらに応力の膜厚変化も典型的な高融点金属で見られる傾向に一致しており、island 衝突が主要な応力発生メカニズムであると考えた。F 原子の存在位置については、W の成膜過程において F 原子は主に表面や粒界に存在しやすく、第3章におけるエネルギー的な検討からも粒界に存在しやすいことが示された。これにより従来考えられていた置換型 F 原子による格子収縮は生じないことが示唆された。

第4章で得られたミスフィット応力及び表面応力と第5章の island 衝突による応力をまとめると、~50 nm の CVD-W 薄膜の stress-thickness 曲線は Fig. 7-1 のようになる。Island が小さい間ミスフィットの影響よりも表面応力の影響が大きく、応力はマイナスになり、その後 island が成長、そして合体により定常な引張応力が生じることが本研究による解析で確認された。

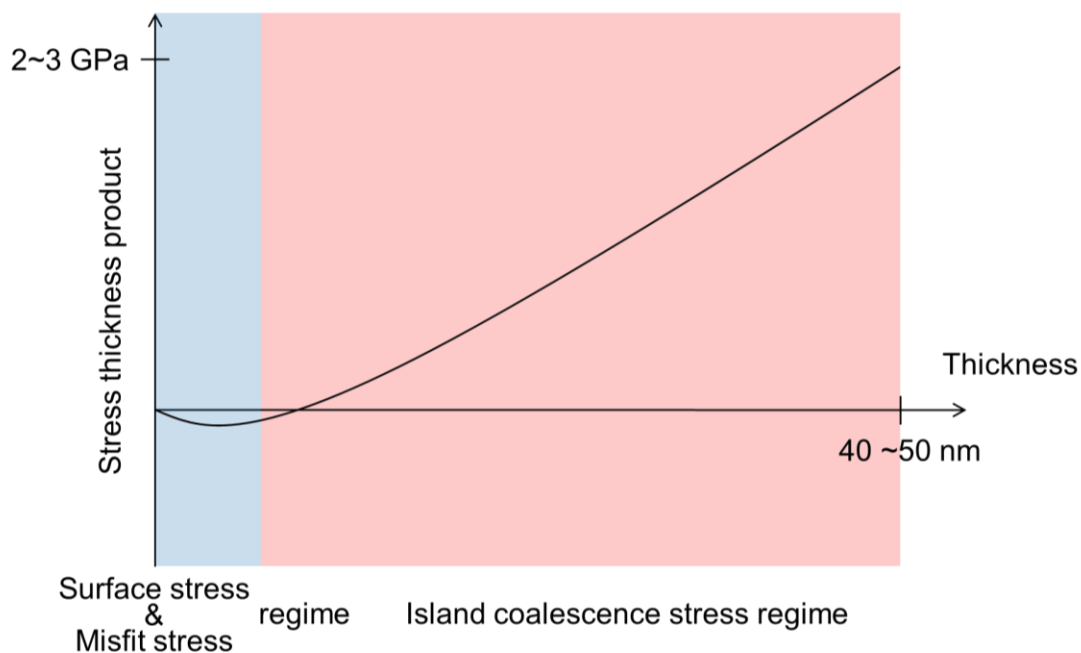


Fig. 7-1 Stress thickness product varying with film thickness for ~50 nm CVD-W thin film.

第 6 章では, island 衝突解析から直接的に実験事実である応力の F 濃度依存性を説明することはできなかった理由を island 初期形状の F 濃度依存性と温度依存性から考察した. Island 初期形状の F 濃度依存性については MD 計算による定性的な議論により, F 原子が多いほど island のサイズが小さくなることを示し, 応力の F 濃度依存性を説明した. また, island 初期形状の温度依存性については, F 濃度が温度により変化しているために, 見かけ上応力に F 濃度依存性がみられていると考え, island 衝突で発生する応力のモデル式と island 衝突時の粒径の温度依存性から応力と F 濃度は相関関係にあつて因果関係には無いことを示した.

7.2 展望

7.2.1 ポテンシャルの問題点

第4章のTiN上のW薄膜成長の解析で成膜されたWは β -Wのような構造であった。 β -Wは実験的にも見られる構造であるのは確かだが、本研究で用いたW単元系ポテンシャルはTable 3-1に示すように、第一原理計算に比べてわずかに β -Wになりやすいポテンシャルである。より正確な解析をするためには β -Wについても多く教師データに含め、W単元系のパラメータをフィッティングする必要がある。

また第5章のisland衝突解析の粒界や表面におけるWについては、F原子を含む β -Wのような構造が見られた。実験的にも不純物の含有量の増加で β -Wが成膜されやすくなることが知られているが、W-F系ポテンシャルの作成のために使用した教師データに含まれるFを含む β -W構造は少なく、Fを多く含むような β -W構造は用意していない。より正確な解析のためにはFを含む β -W構造を増やし、W-F系のパラメータを再フィッティングする必要がある。

第3章で述べたように本研究で作成したTi-N系ポテンシャルはNaCl結晶構造以外の再現性が低い。本研究の範囲では使用を結晶構造に限っているため問題ないが、第5章で行ったような成膜解析をTiとNを降らせると、Ti原子とN原子が異常に引き合う問題を実際に確認しており、ロバストなTi-N系ポテンシャルへの改良が求められる。

7.2.2 W/TiN 界面の構造解析

第4章ではTiN上のW薄膜成長の解析を行ったが、解析により成膜された構造は電極として所望される α -Wではなく β -Wであった。 α -Wの成膜を再現できなかった理由の1つとして、TiNの表面形状が正しくモデリングできていないことが考えられる。より現実に即した解析を目指すためにはTiN表面形状の検討が必要である。

7.2.3 Island 衝突解析

下地とのミスフィットの影響と、island衝突の影響を同時に評価するためには、下地を多結晶TiN、その上にWのislandをモデリングしたものに対しisland衝突解析を行う必要がある。モデリングにはW/TiN界面の再現に難しさがあるが、実験・解析両方からの検討が求められる。

謝辞

本研究は多くの方のご指導，ご協力のもとに行われました．感謝申し上げます．

泉教授には，修士2年時の指導教員としてご指導いただきました．研究内容に関する助言はもちろん，研究者としての姿勢や考え方を学ぶことができました．修士論文の内容についても細かにご指導いただき，本論文を完成させることができました．ここに感謝いたします．

酒井教授には，修士1年時の指導教員としてご指導いただきました．特に授業や研究会を通じて学んだ統計的手法の考え方はこれからの人生に役立てたいと思います．ここに感謝いたします．

波田野講師には，研究内容のみならず，研究生活において，数多くの助言をいただきました．ここに感謝いたします．

高本助教には，研究に関する数多くの相談にのっていただきました．高本助教の親身なご指導なしには本論文は完成していません．ここに感謝いたします．

また共同研究先の東芝メモリ株式会社の皆様には実験データの提供のみならず，研究に関する助言をいただきました，ここに感謝いたします．

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．榊間さん，中井さんには外部から入学した私を温かく迎え，いつも気にかけてくださいました．神田くんには，同じMDテーマに取り組む同士として，様々な助言をいただきました．鈴木くんには，授業で分からない部分をわかりやすく教えていただきました．田處くんには，研究室の漫画，お菓子を通じて快適な研究生活を提供していただきました．後輩の皆さんには，ゲームやスポーツを通じて楽しく遊んでいただきました．ここに感謝いたします．

秘書の皆様には，日々の生活において大変お世話になりました．ここに感謝いたします．最後に修士過程の生活を支えてくれた家族に感謝いたします．

2019 年 2 月
霜村祐作

参考文献

- [1] 前田和夫, “VLSIとCVD -半導体デバイスへのCVD技術の応用-,” 槇書店, 1997.
- [2] L.B.Freud and S.Suresh, “Thin Film Materials -Stress, Defect formation and Surface evolution-,” CAMBRIDGE, 2006.
- [3] M. Sako *et al.*, “A Low Power 64 Gb MLC NAND-Flash Memory in 15 nm CMOS Technology,” *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 51, no. 1, pp. 196–203, 2016.
- [4] Y. Fukuzumi *et al.*, “Optimal integration and characteristics of vertical array devices for ultra-high density, bit-cost scalable flash memory,” *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM*, pp. 449–452, 2007.
- [5] 伊藤隆司, 石川元, and 中村宏昭, “電子材料シリーズ VLSIの薄膜技術,” 丸善, 1986.
- [6] 生地文也, Ed., “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AT, 2004.
- [7] 麻蒔立男, “薄膜作成の基礎 第4版,” 日刊工業新聞, 2005.
- [8] 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 measurements,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 6, pp. 3899–3910, 1993.
- [9] Y. J. Lee, C. Park, and D. Kim, “The Effects of Deposition Temperature on the Interfacial Properties of SiH₄ Reduced Blanket Tungsten on TiN Glue Layer,” *J. Electron. Mater.*, vol. 23, no. 10, 1994.
- [10] A. Mouroux *et al.*, “An experimental study of chemical vapour deposition of tungsten on Ti/TiN adhesion bilayers: mechanical properties,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 99, no. 3, pp. 274–280, 1998.
- [11] A. Bryant, “Kinetics of Tungsten Deposition by the Reaction of WF₆ and Hydrogen,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 9, pp. 1534–1543, 1978.
- [12] Y. Nakasaki, K. Suguro, S. Shima, and M. Kashiwagi, “Tungsten/titanium nitride low-resistance interconnections durable for high-temperature processing,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 6, pp. 3263–3268, 1988.
- [13] Y. Shioya, K. Ikegami, M. Maeda, and K. Yanagida, “High-temperature stress measurement on chemical-vapor-deposited tungsten silicide and tungsten films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 2, pp. 561–566, 1987.
- [14] D. C. Paine, J. C. Bravman, and C. Y. Yang, “Observations of β -tungsten deposited by low pressure chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, no. 9, pp. 498–500, 1987.
- [15] C. A. Van Der Jeugd, G. J. Leusink, G. C. A. M. Janssen, and S. Radelaar, “Selective chemical vapor deposition of tungsten using WF₆ and GeH₄,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 354–356, 1990.
- [16] C. C. Tang and D. W. Hess, “Plasma-enhanced chemical vapor deposition of β -tungsten, a metastable phase,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 6, pp. 633–635, 1984.
- [17] Y. G. Shen, Y. W. Mai, Q. C. Zhang, D. R. McKenzie, W. D. McFall, and W. E. McBride, “Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron

- sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 1, pp. 177–187, 2000.
- [18] I. A. Weerasekera, S. I. Shah, D. V. Baxter, and K. M. Unruh, “Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 24, pp. 3231–3233, 1994.
 - [19] Q. Hao, W. Chen, G. Xiao, Q. Hao, W. Chen, and G. Xiao, “Beta (β) tungsten thin films : Structure , electron transport , and giant spin Hall effect,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 182403, no. 2015, pp. 18–22, 2016.
 - [20] C. F. Pai, L. Liu, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, “Spin transfer torque devices utilizing the giant spin Hall effect of tungsten,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 12, pp. 1–5, 2012.
 - [21] M. Yang, A. A. I. Aarnink, A. Y. Kovalgin, D. J. Gravesteijn, R. A. M. Wolters, and J. Schmitz, “Comparison of tungsten films grown by CVD and hot-wire assisted atomic layer deposition in a cold-wall reactor,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 34, no. 1, p. 01A129, 2016.
 - [22] K. L. Chopra, M. R. Randlett, and R. H. Duff, “Face-centered-cubic tungsten films obtained by,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 9, no. 11, pp. 402–405, 1966.
 - [23] 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.
 - [24] E. Chason and P. R. Guduru, “Tutorial : Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models,” *J. Appl. Phys.*, vol. 191101, no. 2016, 2016.
 - [25] Y. Kohama *et al.*, “Related content Misfit Dislocation Structures at MBE-Grown Si 1- x Ge x / Si Interfaces,” 1988.
 - [26] C. Friesen and C. V. Thompson, “Reversible Stress Relaxation during Precoalescence Interruptions of Volmer-Weber Thin Film Growth,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 12, pp. 1–4, 2002.
 - [27] R. W. Hoffman, “Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities,” *Thin Solid Films*, vol. 34, no. 2, pp. 185–190, 1976.
 - [28] W. D. N. and B. M. Clemens, “Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films,” *J. Mater. Res.*, pp. 3197–3206, 1998.
 - [29] L. B. Freund and E. Chason, “Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 9, pp. 4866–4873, 2001.
 - [30] X. Zhou, X. Yu, D. Jacobson, and G. B. Thompson, “A molecular dynamics study on stress generation during thin film growth,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 469, no. July 2018, pp. 537–552, 2019.
 - [31] S. C. Seel, C. V. Thompson, S. J. Hearne, and J. A. Floro, “Tensile stress evolution during deposition of Volmer–Weber thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 12, pp. 7079–7088, 2000.
 - [32] C. Friesen and C. V. Thompson, “Comment on ‘Compressive Stress in Polycrystalline Volmer-Weber Films,’” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 22, p. 229601, 2005.

- [33] R. Koch, D. Hu, and A. K. Das, “Compressive stress in polycrystalline Volmer-Weber films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 14, pp. 1–4, 2005.
- [34] R. Koch, D. Hu, and a. Das, “Koch, Hu, and Das Reply:,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 22, p. 229602, 2005.
- [35] R. Koch, “The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 6, no. 45, pp. 9519–9550, 1994.
- [36] R. Abermann, R. Koch, and R. Kramer, “Electron microscope structure and internal stress in thin silver and gold films deposited onto MgF₂ and SiO substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 58, no. 2, pp. 365–370, 1979.
- [37] F. Spaepen, “Interfaces and stresses in thin films,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 1, pp. 31–42, 2000.
- [38] E. Chason, B. W. Sheldon, L. B. Freund, J. A. Floro, and S. J. Hearne, “Origin of Compressive Residual Stress in Polycrystalline Thin Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 15, p. 156103, 2002.
- [39] H. Z. Yu, J. S. Leib, S. T. Boles, and C. V. Thompson, “Fast and slow stress evolution mechanisms during interruptions of Volmer-Weber growth,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 4, 2014.
- [40] M. F. Doerner and W. D. Nix, “Stresses and deformation processes in thin films on substrates,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 14, no. 3, pp. 225–268, 1988.
- [41] P. Chaudhari, “Grain Growth and Stress Relief in Thin Films,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 1, p. 520, 1972.
- [42] J. A. Thornton, “Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 830–835, 1975.
- [43] C. V. Thompson and R. Carel, “Stress and Grain Growth in Thin Films,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 44, no. 5, pp. 657–673, 1996.
- [44] 徳田祥典, 原田一範, 石川諭, 今泉俊介, 高本聡, and 泉聡志, “W薄膜の内部応力に対する残留F濃度の影響評価,” 第64回応用物理学会春季学術講演会, no. 17a-E206–8, 2017.
- [45] S. L. Zhang, R. Palmans, C. S. Petersson, and K. Maex, “Electrical and mechanical characterization of chemical vapor deposition of tungsten on sputter-deposited TiN layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 12, pp. 7313–7322, 1995.
- [46] P. Rodriguez *et al.*, “Advanced characterizations of fluorine-free tungsten film and its application as low resistance liner for PCRAM,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 71, no. August, pp. 433–440, 2017.
- [47] T. Luoh, C. T. Su, T. H. Yang, K. C. Chen, and C. Y. Lu, “Advanced tungsten plug process for beyond nanometer technology,” *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 8, pp. 1739–1747, 2008.
- [48] S. Imaizumi, “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,” 東京大学大学院, 2017.
- [49] 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. 1995, p. 2998, 1995.
- [50] S. Takamoto, “Si及びSiCの酸化のダイナミクスを再現する電荷移動型原子間ポテンシャル

ルの開発と酸化メカニズムの解明,” 東京大学大学院, 2016.

- [51] R. E. M. Ellad B. Tadmor, *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. CAMBRIDGE UNIVERCITY PRESS, 2012.
- [52] E. Wimmer, “Computational materials design and processing: Perspectives for atomistic approaches,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 37, no. 1–3, pp. 72–82, 1996.
- [53] A. Nakano *et al.*, “A divide-and-conquer/cellular-decomposition framework for million-to-billion atom simulations of chemical reactions,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 642–652, 2007.
- [54] 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.
- [55] S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics,” *J. Comput. Phys.*, pp. 1–19, 1993.
- [56] “NIMS Nano-simulation Software PHASE System Software,” 2019. [Online]. Available: <https://azuma.nims.go.jp/>. [Accessed: 03-Feb-2019].
- [57] 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.
- [58] Y. Feng, J. Shang, Z. Liu, and G. Lu, “The energy and structure of (110) twist grain boundary in tungsten,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 262–267, 2015.
- [59] W. Setyawan and R. J. Kurtz, “Ab initio study of H, He, Li and Be impurity effect in tungsten $\Sigma 3\{112\}$ and $\Sigma 27\{552\}$ grain boundaries,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 13, p. 135004, 2014.
- [60] Y. Cheng, M. Mrovec, and P. Gumbsch, “Atomistic simulations of interactions between the $1/2\langle 111 \rangle$ edge dislocation and symmetric tilt grain boundaries in tungsten,” *Philos. Mag.*, vol. 88, no. 4, pp. 547–560, 2008.
- [61] W. Setyawan and R. J. Kurtz, “Effects of transition metals on the grain boundary cohesion in tungsten,” *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 8, pp. 558–561, 2012.
- [62] K. D. Rasch, R. W. Siegel, and H. Schultz, “Quenching and recovery investigations of vacancies in tungsten,” *Philos. Mag. A*, vol. 41, no. 1, pp. 91–117, 1980.
- [63] D. G. Sangiovanni, B. Alling, P. Steneteg, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, “Nitrogen vacancy, self-interstitial diffusion, and Frenkel-pair formation/dissociation in B1 TiN studied by ab initio and classical molecular dynamics with optimized potentials,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 91, no. 5, pp. 1–17, 2015.
- [64] W. Wolf, R. Podloucky, T. Antretter, and F. D. Fischer, “First-principles study of elastic and thermal properties of refractory carbides and nitrides,” *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.*, vol. 79, no. 6, pp. 839–858, 1999.
- [65] R. Ahuja, O. Eriksson, and J. Wills, “Structural, elastic, and high-pressure properties of cubic TiC, TiN, and TiO,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, no. 6, pp. 3072–3079, 1996.
- [66] K. Chen, L. R. Zhao, J. Rodgers, and J. S. Tse, “Alloying effects on elastic properties of TiN-based nitrides,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 21, pp. 2725–2729, 2003.

- [67] S. Nagao, K. Nordlund, and R. Nowak, "Anisotropic elasticity of IVB transition-metal mononitrides determined by ab initio calculations," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 14, pp. 1–6, 2006.
- [68] A. Zaoui, B. Bouhafs, and P. Ruterana, "First-principles calculations on the electronic structure of TiCxN_{1-x} , $\text{ZrxNb}_{1-x}\text{C}$ and HfCxN_{1-x} alloys," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 1, pp. 108–115, 2005.
- [69] J. O. Kim, J. D. Achenbach, P. B. Mirkarimi, M. Shinn, and S. A. Barnett, "Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 5, pp. 1805–1811, 1992.
- [70] N. Schoenberg, "An X-ray investigation on ternary phases in the Ta-Me-N systems (Me= Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)," *Acta Chemica Scand*, vol. 8, pp. 213–220, 1954.
- [71] 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.
- [72] B. J. Lee, W. S. Ko, H. K. Kim, and E. H. Kim, "The modified embedded-atom method interatomic potentials and recent progress in atomistic simulations," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 34, no. 4, pp. 510–522, 2010.
- [73] K. Barmak, J. Liu, L. Harlan, P. Xiao, J. Duncan, and G. Henkelman, "Transformation of topologically close-packed β -W to body-centered cubic α -W: Comparison of experiments and computations," *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 15, 2017.
- [74] E. Lassner and W.-D. Schubert, *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloy, and Chemical Compounds*. 1998.
- [75] I. S. Chang and M. H. Hon, "Growth characteristics and electrical resistivity of chemical vapor-deposited tungsten film," *Thin Solid Films*, vol. 333, no. 1–2, pp. 108–113, 1998.
- [76] S. Sivaram, M. L. A. Dass, C. S. Wei, B. Tracy, and R. Shukia, "Comparison of mechanical and microstructural properties of hydrogen and silane reduced low pressure chemical vapor deposited tungsten films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces Film.*, vol. 11, no. 1, pp. 87–95, 1993.
- [77] M. Yang, A. A. I. Aarnink, R. A. M. Wolters, J. Schmitz, and A. Y. Kovalgin, "Effects of Oxygen, Nitrogen and Fluorine on the Crystallinity of Tungsten by Hot-Wire Assisted ALD," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. P839–P844, 2017.
- [78] M. J. O'Keefe, J. T. Grant, and J. S. Solomon, "Magnetron sputter deposition of A-15 and bcc crystal structure tungsten thin films," *J. Electron. Mater.*, vol. 24, no. 8, pp. 961–967, 1995.
- [79] D. P. Basile, C. L. Bauer, S. Mahajan, A. G. Milnes, T. N. Jackson, and J. DeGelormo, "Microstructure and electrical characteristics of tungsten and WSix contacts to GaAs," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 10, no. 3, pp. 171–179, 1991.
- [80] Y. G. Shen and Y. W. Mai, "Influences of oxygen on the formation and stability of A15 β -W thin films," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 284, no. 2000, pp. 176–183, 2006.
- [81] J. Liu and K. Barmak, "Topologically close-packed phases: Deposition and formation mechanism of metastable β -W in thin films," *Acta Mater.*, vol. 104, pp. 223–227, 2016.

- [82] W. Setyawan and R. J. Kurtz, “Effects of transition metals on the grain boundary cohesion in tungsten,” *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 8, pp. 558–561, 2012.
- [83] B. R. Conrad, E. Gomar-Nadal, W. G. Cullen, A. Pimpinelli, T. L. Einstein, and E. D. Williams, “Effect of impurities on pentacene island nucleation,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 20, pp. 1–5, 2008.
- [84] M. M. Garda and J. M. Albella, “Effect of oxygen on the nucleation and growth of diamond films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 303, no. 1992, pp. 34–38, 1997.
- [85] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, “Nucleation and growth of thin films,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 47, no. 4, pp. 399–459, 1984.