

# 卒業論文

TiN 上の W 薄膜の内部応力に与える  
F の影響の分子動力学解析

2021 年 1 月 29 日

指導教員 泉 聡志 教授 

03-190250 吉田圭吾

# TiN 上の W 薄膜の内部応力に与える F の影響の分子動力学解析

03190250 吉田 圭吾 指導教員：泉 聡志 教授

Keywords: Fluorine, Barrier metal, 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グステン(W)の薄膜を成膜する際に、応力が膜内に発生することが問題となっている。また、W薄膜の内部には窒化チタン(TiN)が積層されている。Wは多くの場合、CVD法によってガスで成膜されるが、そのガスには不純物としてFが含まれている。応力値にはF濃度依存性があることが実験によってわかっている。霜村[1]の研究によって二つの理由が示されているが、完全にはわかっていない。そのため、本研究ではW薄膜の内部応力に与えるFの影響について解明することを目的とする。

## 2 研究手法

研究手法としては第一原理計算と古典分子動力学法(古典MD法)によってF原子の存在位置を解析する。古典MD法によって解析をするために第3章においてポテンシャルフィッティングを行い原子間ポテンシャルというものを作成する。この計算の関数系には今泉[2]が用いた Tersoff 型のポテンシャルを使用する。

## 3 ポテンシャルの作成・改良

### 3.1 W-F 原子間ポテンシャルの改良

Juslin[3]が作成したW単元系ポテンシャルを使用して、新たに表面にFを置いた教師データを多く追加してポテンシャル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.1に示す。

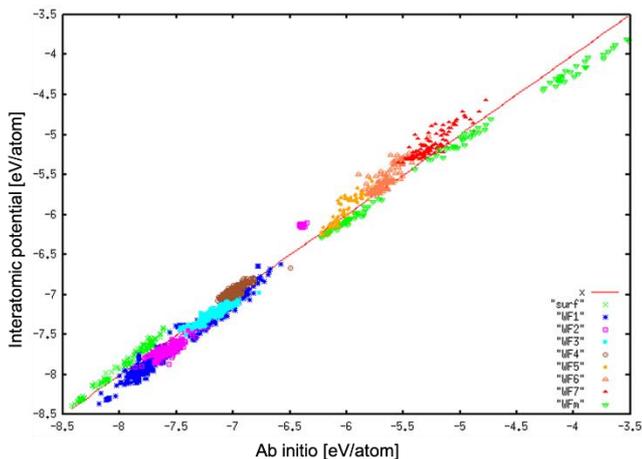


Fig1 Cohesive energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potential for W-F.

作成したW-F原子間ポテンシャルを使用して粒界を持つWのモデルを使用して、Fの存在位置を確認した。その結果、F原子は粒界に多く存在する可能性が高いことが分かった。

### 3.2 F-TiN ポテンシャルの作成

<111>TiNの(111)N面の上のF原子の存在位置を知るために、(111)N面を界面とした教師データを作成し、F-TiNポテンシャルの作成をした。TiNの原子間ポテンシャルは青木[4]

作成のものを使用した。このポテンシャルでは、力を重視したフィッティングを行ったため、系の力を3.1と同様にして比較した。

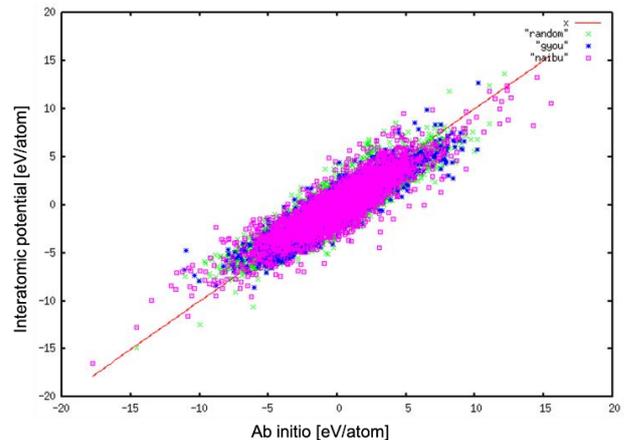


Fig.2 Cohesive energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potential for W-F.

## 4 TiN 上の F 原子の存在位置解析

### 4.1 F 原子と TiN 表面の距離とエネルギーの解析

第一原理計算を使用してF原子と<111>TiNの界面の(111)N面との距離と全エネルギーの関係について調べた。距離が近づくともエネルギーが低くなる様子が確認でき、F原子が表面に引き寄せられることが分かった。

### 4.2 TiN 表面の F 原子の存在位置解析

古典MD計算を使用して、<111>TiN上にF原子を降下させることによって、<111>TiN上のF原子の存在位置について解析した。結果としてF原子はTi原子が析出することによって多くが表面に残ることが分かった。

## 5 結言

W-FのポテンシャルとF-TiNのポテンシャルを作成し、W薄膜の粒界でFがとどまる可能性が高いという結果を得られた。また、第一原理計算と古典MD計算の結果から<111>TiNの表面に多くのF原子が存在することが分かり、F原子がアイランド初期形状に影響を与えることで応力が大きくなる可能性はあると考えられる。

## 参考文献

- [1] 霜村祐作, “タングステン薄膜の応力発生機構の分子動力学解析”, 東京大学工学部機械工学科, 修士論文. 2019.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 青木凌介, “修士研究”, 2021.

## 目次

第 1 章 緒言.....	5
1.1 背景.....	5
1.2 先行研究.....	6
1.3 課題と目的.....	7
1.4 本論文の構成.....	8
第 2 章 手法.....	9
2.1 理論.....	9
2.2 ポテンシャルフィッティング手法.....	11
第 3 章 ポテンシャルの作成・改良.....	12
3.1 緒言.....	12
3.2 W 単元系ポテンシャルの検討.....	12
3.3 W-F 系ポテンシャルの改良.....	13
3.3.1 フィッティングに用いた構造.....	13
3.3.2 エネルギーの補正.....	14
3.3.3 W-F の原子間ポテンシャルのフィッティングの結果.....	15
3.4 W-F ポテンシャルの検証.....	17
3.4.1 F の存在位置の再現.....	17
3.4.2 粒界を考慮した F 原子の存在位置の検討.....	18
3.4.3 粒界拡散シミュレーション.....	20
3.5 F-TiN ポテンシャルの作成.....	23
3.5.1 フィッティングに用いた構造.....	23
3.5.2 エネルギーの補正.....	26
3.5.3 F-TiN 原子間ポテンシャルのフィッティングの結果.....	26
3.6 本章の結論.....	30
第 4 章 TiN 上の F 原子の存在位置解析.....	31
4.1 緒言.....	31
4.2 第一原理計算による TiN 上の F 原子のエネルギー解析.....	31
4.2.1 最表面の N 原子の上に F 原子を 1 つ配置した構造の計算条件.....	31
4.2.2 最表面の N 原子の上に F 原子を 1 つ配置した構造の計算結果.....	32
4.2.3 F 原子 1 つを FCC サイトと HCP サイトに配置した構造の計算条件.....	33
4.2.4 F 原子 1 つを FCC サイトと HCP サイトに配置した構造の計算結果.....	33
4.2.5 (111)Ti 面を表面とした際の F の存在位置の解析.....	35
4.2.6 4.2 の結果の比較と考察.....	35
4.3 TiN 上の F 原子の分子動力学解析.....	35
4.3.1 計算条件.....	35
4.3.2 解析結果.....	37

4.3.3 (111)Ti 面を表面とした際の $F$ の存在位置の解析 .....	39
4.4 本章の結論 .....	39
第 5 章 結論と展望.....	41
5.1 結論 .....	41
5.2 展望 .....	41
謝辞 .....	42
参考文献.....	43

## ・ 図目次

図 1-1 導電膜状の積層構造 .....	5
図 1-2 TiN 状の W 薄膜形成の様子 .....	7
図 2-1 i,j,k 番原子の位置関係 .....	11
図 3-1 本研究で追加した W-F の教師データの構造のスナップショット .....	14
図 3-2 表面のエネルギー補正のための W のみのモデル .....	15
図 3-3 W-F ポテンシャルと第一原理計算の凝集エネルギーの比較 .....	16
図 3-4 W-F ポテンシャルと第一原理計算の力の比較 .....	16
図 3-5 F の存在位置の妥当性の確認モデル .....	18
図 3-6 粒界 $\Sigma 3$ のモデル .....	19
図 3-7 F 置換型のエネルギー変化量と粒界からの距離の関係のグラフ .....	20
図 3-8 粒界と線欠陥のある W 薄膜を模したモデル .....	21
図 3-9 粒界と線欠陥のある W 薄膜を模して F を侵入させたモデル .....	22
図 3-10 時間経過後の WF モデルの様子 .....	23
図 3-11 本研究で使用した F-TiN の教師データのスナップショット .....	25
図 3-12 F-TiN ポテンシャルと第一原理計算の凝集エネルギーの比較 .....	26
図 3-13 構造ごとの F-TiN ポテンシャルと第一原理計算の力の比較 .....	27
図 3-14 元素ごとの F-TiN ポテンシャルと第一原理計算の力の比較 .....	27
図 4-1 使用するモデルの概形(Nup) .....	32
図 4-2 F 原子と TiN 表面からの距離と、第一原理計算と古典 MD 計算による全エネルギーの変化量の関係の比較(Nup) .....	32
図 4-3 使用するモデルの概形(HCP サイト) .....	33
図 4-4 使用するモデルの概形(FCC サイト) .....	33
図 4-5 F 原子と TiN 表面からの距離と、第一原理計算と古典 MD 計算による全エネルギーの変化量の関係の比較(HCP サイト) .....	34
図 4-6 F 原子と TiN 表面からの距離と、第一原理計算と古典 MD 計算による全エネルギーの変化量の関係の比較(FCC サイト) .....	34
図 4-7 F 原子の降下に使用する TiN のモデル .....	36
図 4-8 5 ns 後の F 原子降下の TiN モデル .....	37
図 4-9 50 ns 後の F 原子降下の TiN モデル .....	38
図 4-10 100 ns 後の F 原子降下の TiN モデル .....	38
図 4-11 300 ns 後の F 原子降下の TiN モデル .....	39

• 表目次

表 3-1 Juslin[9]の W 単元系ポテンシャル .....	12
表 3-2 W-F ポテンシャルの 2 体項のパラメータ .....	17
表 3-3 W-F ポテンシャルの 3 体項パラメータ .....	17
表 3-4 侵入型 F 原子の距離とエネルギーの関係 .....	20
表 3-5 F-TiN ポテンシャルの 2 体項のパラメータ .....	28
表 3-6 F-TiN ポテンシャルの 3 体項のパラメータ .....	29

# 第1章 緒言

## 1.1 背景

半導体メモリは1965年にムーアが「半導体集積回路のトランジスタ数は2年ごとに2倍になる」と提唱したムーアの法則のように研究や開発が進められて、その性能は微細化や高密度化して現在も成長が続いている。半導体素子は製造のプロセスや構造の複雑さから用途によって様々な材料が用いられており、タングステンも電極に用いられる材料の一つである。半導体素子は一般にウェーハ上に薄膜を成膜することで形成され、その際に材質によらず内部に数 GPa 単位の引っ張り応力が発生することが知られている。タングステンは、薄膜構成原子を含む化合物ガスを原料として薄膜化する化学気相蒸着法(CVD 法)によって成膜されることが多いが、高温に耐えられるという利点やエレクトロマイグレーションと呼ばれる電流が流れた際に電子と金属原子の間で運動量の交換が行われることで材料欠損が生じてしまうことが起きづらいという利点があり、注目されてきている。

近年は二次元的な構造の微細化や高密度化に限界があるとされているため、構造を三次元的に配置する技術が発展してきている。構造の三次元化によって様々な問題が顕在化してくるが、その中の一つに薄膜内部に生じる応力による機械的不良が問題となっている。タングステンも他の材質と同様に薄膜の内部に応力が生じるので、応力によって薄膜が剥離してしまったり、基板自体がそってしまったりするなどの機械的不良が発生し、半導体メモリの性能が変化してしまうという問題が発生する可能性がある。そのため、応力発生メカニズムを解明し、応力を制御できるようにすることは半導体メモリの性能を維持するために重要であると言える。

一般に、タングステンの薄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の下にはバリアメタルと呼ばれる金属薄膜を成膜させる。タングステンと相性がいよいと言われるバリアメタルの材料の一つには窒化チタン(TiN)がある。窒化チタンはNaCl型の結晶構造を取ることが知られている。窒化チタンのバリアメタルは層状の結晶を一層ずつ積み重ねて成膜していく方法である原子層堆積法(ALD 法)で堆積されることが多い。さらにそのバリアメタルの下に絶縁体を置いたものが本研究で扱う半導体メモリの構造である。その構造は図 1-1 のようになっている。

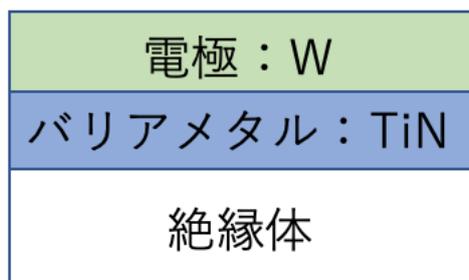


図 1-1 導電膜状の積層構造

## 1.2 先行研究

ここでは、CVD 法によるタングステン薄膜の成膜に関連する多くの先行研究の中から本論文と関連の深いものを紹介する。

まず、成膜方法についてであるが、タングステン薄膜の原料ガスにはフッ化タングステン( $WF_6$ )がよく用いられる。これは塩化タングステンや臭化タングステンなどに比べて蒸気圧が高く、蒸着速度が高いためである。フッ化タングステンの場合、以下の数式のような還元反応で成膜される。



また、フッ素とタングステンの関係については共同実験先のキオクシア株式会社[1]から提供された実験データがいくつかあるのでそれらを紹介する。

一つ目は、いくつかの成膜条件において薄膜に含まれるフッ素濃度と薄膜に生じる引っ張り応力との関係を示したもので、成膜条件によらずフッ素濃度と応力には正の相関関係がることが実験で示されている。

二つ目は、薄膜に生じる引っ張り応力の成膜時の温度依存性について調べたもので、成膜時の温度が高いほど生じる引っ張り応力は小さくなるという結果が出ている。また、フッ化タングステンの流量との関係を調べたデータも存在し、いずれの流量でも成膜時の温度が高いほど応力は小さく、いずれの温度でも流量が大きいほど大きな応力が生じるという結果がとなっている。

三つ目は、タングステン薄膜の物性を確認する実験で、ひずみのないタングステン薄膜の格子定数とフッ素濃度の関係を示したもので、フッ素が増えるほど格子定数が小さくなるという結果が得られている。

成膜されるタングステン薄膜には、いくつかのタングステンの結晶構造があることが実験的に知られている。その構造は、BCC 構造である  $\alpha$ -W、A15 型構造である  $\beta$ -W、FCC 構造である  $\gamma$ -W の三つである。このうち、BCC 構造である  $\alpha$ -W が最安定構造であり、A15 型の構造である  $\beta$ -W が準安定構造である。この二つはエネルギー的にも近いが、電気抵抗値は  $\alpha$ -W の方が遥かに大きいため、電極として用いるときは  $\alpha$ -W 構造の方が良いことが知られている。

Rozenblat[2]らは窒化チタン基板を使用し、その上でタングステン薄膜の初期の膜を走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を使って観察している。その結果からタングステン膜はアイランドと呼ばれる島状のタングステンの塊を作り、その塊が成長して成膜していくということがわかった。また、二つの温度で実験をしていて高温の方がアイランドのサイズが大きくなっていることがわかった。

Leusink[3]らの実験では、ケイ素の基板状で水素ガスによって還元されたタングステン薄膜において応力と成膜温度や成膜速度の関係について調べられており、成膜温度が高いほど引っ張り応力が大きくなることと成膜速度が遅いほど引っ張り応力が大きくなることがわかった。この結果は、条件は違うが上に示したキオクシア株式会社の実験データと似たような結果を示している。

Zhang[4]らは、窒化チタン基板を使用したタングステン薄膜について抵抗値と薄膜内部の応力の値を調べていて、タングステン薄膜には 1.1 から 4.2GPa 程度の引っ張り応力が生じるという実験結果を得ている。また、成膜時に低温であるほど大きな応力が発生することや、還元するとき使用する水素ガスの分圧が低いほど大きな応力が発生することを明らかにしている。さらに、大きな引っ張り応力が発生する際に多くのフッ素が検出されるという結果もだしている。

当研究室の霜村[5]の修士論文では、窒化チタン上のタングステン薄膜の応力発生メカニズムを解明する解析をしており、応力発生メカニズムとして主に考えられるものを二つあげ、それらについて調べている。

一つはミスフィット応力と呼ばれるもので、これは薄膜とその下地の格子定数の違いによって発生する応力である。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ため、歪みが生じ、薄膜に応力が発生するためである。霜村はタングステンと窒化チタンを使った解析の値と実験値とを比較し、ミスフィット応力の影響は少ないという結論を出している。

二つ目は粒界形成による引っ張り応力であり、アイランド衝突応力と呼ばれている。これは粒界形成の過程で作られた島状のタングステンの塊が衝突して合体する時に増加した応力が引っ張り応力として薄膜に作用するというものである。Hoffman[6]は隣り合う島状のタングステンが衝突して合体し界面エネルギーが減少するのではないかと考え、それを引っ張り応力の発生原因であると考えている。霜村はタングステンとフッ素を使ってアイランド応力について調べ、この応力が最も影響の大きい応力発生メカニズムとして結論付けている。また、フッ素濃度とアイランド応力の値は関係がないとしている。

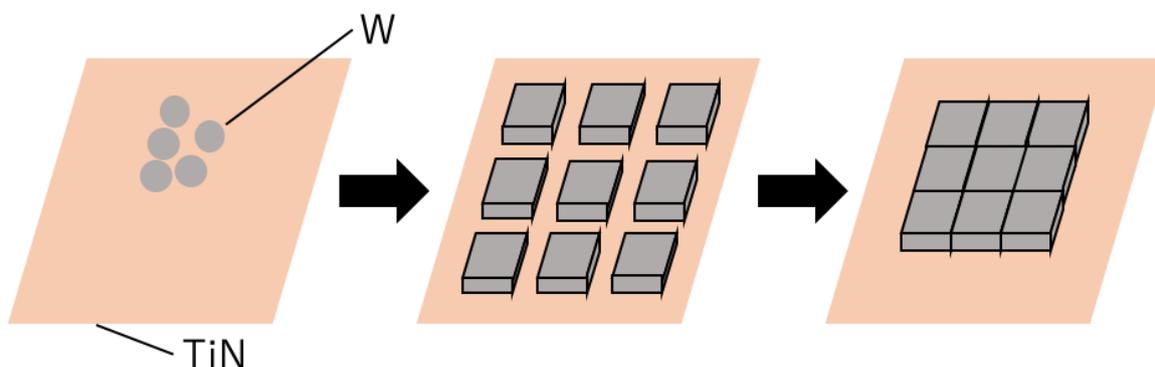


図 1-2 TiN 状の W 薄膜形成の様子

また、応力にフッ素濃度依存性があることに対する考察をしていて、1 つ目はアイランド初期形状にフッ素濃度が影響を与えているとする考え、2 つ目はアイランド初期形状の温度依存性が応力を決めていて、見かけ上応力にフッ素濃度依存性が見られている考えの二つを上げている。

### 1.3 課題と目的

背景でも示したようにタングステンの成膜時に応力が発生することが大きな問題となっ

ており、大局的な課題は応力の発生のメカニズムを解明することである。本研究の最も大きな課題としては、今まではバリアメタルである TiN は<111>配向で(111)Ti の面が最表面(タングステンと窒化チタンの界面)であると考えられていたが、実際には N が豊富に存在する状態で積層する可能性が高いため、エネルギーの関係から(111)N の面が最表面である可能性が高いという点である [7]。今までの霜村らの研究では、(111)Ti 面を最表面として考慮されている結果が多いため、本研究との一番の違いはその点である。第二章でも詳しく説明するが、古典分子動力学法の解析に使用するポテンシャルというものにも課題が残っており、本研究で使用する際に十分であるとは言えない。また、先行研究では W 薄膜の粒界の中の F 原子の挙動や、F 濃度依存性の解析の際にバリアメタルの影響は考慮されていないことも挙げられる。

よって、大局的な目的としては<111>TiN の(111)N 面を最表面とした際の応力の F 濃度依存性のメカニズムを解明することであり、本研究では粒界の中に存在する F 原子の挙動とバリアメタルの<111>TiN の(111)N 面を最表面とした際の F 原子の存在位置の解析を行うことで応力の F 濃度依存性について考察する。

#### 1.4 本論文の構成

第 1 章において本研究の背景や先行研究について述べ、本研究の課題や目的を提示した。

第 2 章では本研究において使用する解析方法である分子動力学法と第一原理計算について述べ、ポテンシャルフィッティングについて説明をする。

第 3 章では W-F 原子間ポテンシャルの改良とそのポテンシャルの妥当性について述べ、W-F における F の挙動について議論する。F-TiN 原子間ポテンシャルの作成について述べ、妥当性を議論する。

第 4 章では F 原子と TiN の表面の関係を第一原理計算で求め、第 3 章で作成したポテンシャルを使用して TiN に F を降下させる解析を行う。

最後に、第 5 章において本研究で得られた結果について考察を行い、課題や今後の展望について述べる。

## 第2章

## 手法

### 2.1理論

ここでは、本研究において解析に使用していく計算手法である第一原理計算と古典分子動力学法(古典 MD 法)について簡潔に説明する。

第一原理計算(ab initio)とは、原子レベルにおける物質の物理法則である量子力学(第一原理)に基づいて行われる理論計算の総称である。第一原理計算では密度汎関数法(DFT)を用いて原子からなる系の電子状態を計算することで、実験値や経験的パラメータを用いることなく様々な物性値を求めることができる。そのため、後に述べる古典分子動力学法よりも正確であると言えるが、計算量が膨大であることが問題となっている。また、本論文の第一原理計算とは第一原理バンド計算のことをさす。密度汎関数法とはシュレーディンガー方程式の解を求める手法の一つであり、多数の原子核や電子からなる系のハミルトニアンはとても自由度が高く厳密解を求めることは現実的でないため、電子の一つ一つが相互作用をし合っていると考えるのではなく電子全てが何らかの場を形成していてその場からのみ力を受けると考えるとした手法のことである。

古典分子動力学法(古典 MD 法)とは、古典的な運動方程式を個々の粒子に適用し、粒子の座標の時刻歴を計算し、統計熱力学に基づいて系の物性を算出・制御する手法である。そのため、古典分子動力学法は第一原理計算と違い、電子や量子の力学は用いられない。その代わりに実際の原子の結合を再現するために、原子間ポテンシャル関数を仮定することによって結合をモデル化している。本研究ではそのポテンシャル関数の中でも、Tersoff[8]が提案した Tersoff ポテンシャルと呼ばれるものを使用する。

本研究で使用する Tersoff ポテンシャルについて説明する。[9]Tersoff ポテンシャルはバンドオーダーに配位数依存と同時に角度依存性を含む共有結合系のポテンシャルであり、周りの結合の環境に応じて結合力が変化するポテンシャルである。そのため、幅広い構造に対して柔軟なポテンシャルである。今回の研究では、W-F-TiN 系を表現する際に Tersoff ポテンシャルを使用する。本研究において、電極に用いる W は Juslin[10]作成の W 単元系のポテンシャルを元にしたものを使用する。また、関数系は Tersoff ポテンシャル関数の派生形である熊谷[11]らのポテンシャル系を Murty[12]や今泉[13]が変形したものを実際には使用する。関数形は(2-1)のようになっている。

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

$f_R(r_{ij})$ は斥力項,  $f_A(r_{ij})$ は引力項となっていて, その和にカットオフ関数である  $f_c(r_{ik})$  をかけることによって系の全エネルギーである  $E$  を求めている.  $r_{ij}$ は原子同士の距離を表した値である. また, 物理的に  $\lambda_1$ は $\lambda_2$ の二倍ほどとなることが望ましいとされている.  $b_{ij}$ はボンドオーダーであり, 以下の式のように表される.

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

$\zeta_{ij}$ は配位数を示し,  $g_{ijk}(\theta_{ijk})$ は角度依存項を示している. 一般に配位数が多くなると一つ一つの結合は弱くなるが, 上記の式はこの効果を表現できている. また,  $\theta_{ijk}$ ,  $r_{ij}$ ,  $r_{ik}$ , は図 2-1 のような関係性である.

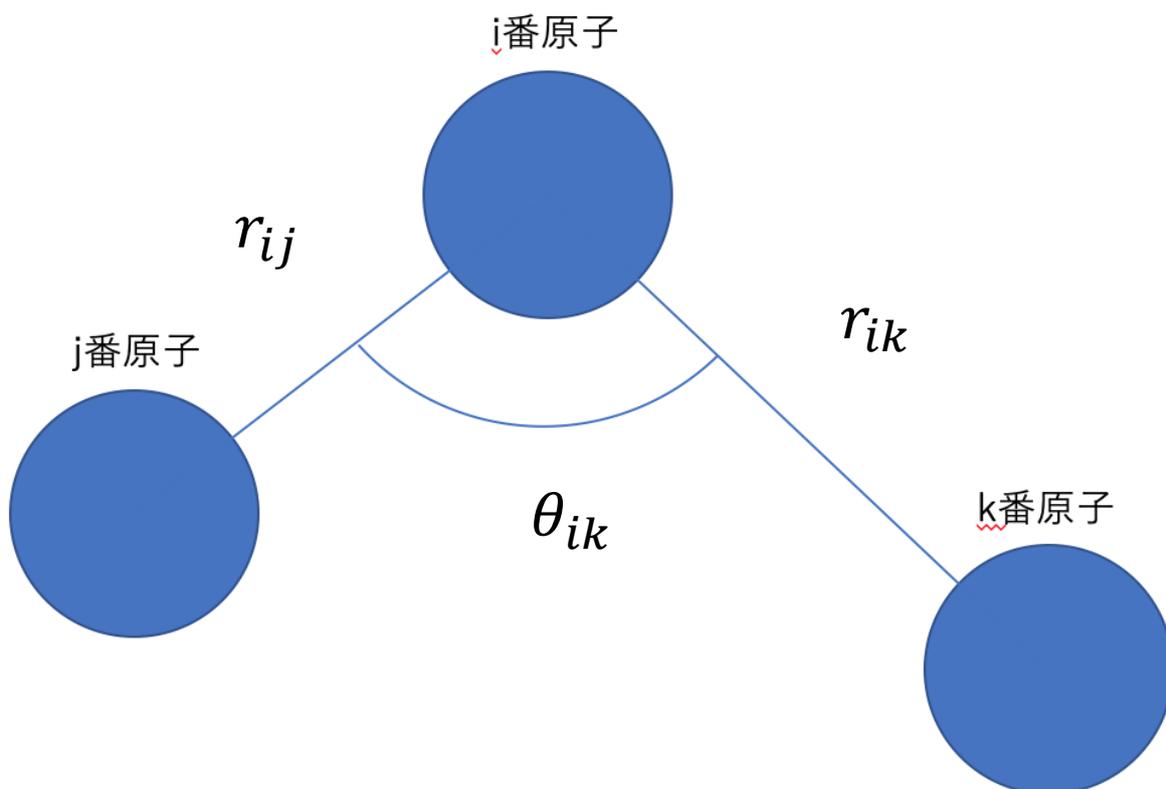


図 2-1 i,j,k 番原子の位置関係

## 2.2ポテンシャルフィッティング手法

ポテンシャルの作成には高本[14]らのポテンシャルフィッティング手法を用いる。高本らの手法は多様な構造に対して第一原理計算を行い、得られた凝集エネルギーや力を教師データとして、教師データとのズレ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というを複数回繰り返す。その教師データには安定構造のデータに加え、重要な欠陥構造や反応経路の情報も入れて合わせこむと良質なポテンシャルを作ることができるので、使用する目的に合わせ様々な教師データを合わせこむことが重要である。

## 第3章 ポテンシャルの作成・改良

### 3.1 緒言

第二章で示したように MD 計算のためには原子間ポテンシャルが必須である。W-F-TiN 系のポテンシャルは現在完全なものは公開されていないため、適宜作成する必要がある。本研究で使用するポテンシャルである W-F ポテンシャルは既に今泉らのポテンシャルを改良した霜村作成のものがあったが、今回の解析で扱う際に問題が発覚したため霜村作成のものを元に改良することにした。また、 $\langle 111 \rangle$ -TiN 上の F の位置を解析するために F-TiN のポテンシャルが必要である。F-TiN のポテンシャルは元々青木[15]作成のものがあったが、TiN のポテンシャルが大きく変更されているため、F-TiN のポテンシャルも新たに作成する必要が出てきている。TiN の原子間ポテンシャルは新しく青木[16]が作成したものを使用する。古典 MD 計算には LAMMPS を使用し、第一原理計算には PHASE/0 というソフトを用いた。第一原理計算の計算条件は擬ポテンシャルとしてウルトラソフト擬ポテンシャルを使用し、交換相関関数は GGAPBE, k 点は  $2 \times 2 \times 2$  とし、カットオフエネルギーは 25.0 Hartree(約 680 eV)とした。

### 3.2W 単元系ポテンシャルの検討

W 単元系ポテンシャルは今泉が作成したものがあるが、Juslin 作成のものと比較すると古典 MD 計算において第 1 章で示した準安定構造である  $\beta$ -W が本来よりも安定であると表現されていることがわかった。そのため、今泉作成のポテンシャルでは  $\beta$ -W が MD 計算した際に本来よりも多く出てきてしまう可能性があるため、Juslin 作成のものを W 単元系ポテンシャルとして使用することにした。そのポテンシャルのパラメータは以下のとおりである。 $\eta$ と $\delta$ の積は 0.5 である。

表 3-1Juslin[9]の W 単元系ポテンシャル

A[eV]	3401.474424
B[eV]	306.4996797
$\lambda_1$ [1/Å]	2.719583728
$\lambda_2$ [1/Å]	1.411245889
R[Å]	3.5
D[Å]	0.282467075
Re[Å]	2.34095
$\eta$	1
h	0.2778
p	0.45876
$\beta$	0.00188227
$d^2$	0.029329988
$\beta c^2/d^2$	0.296566242

### 3.3W-F 系ポテンシャルの改良

W 薄膜の中の F の挙動を再現するようなポテンシャルを作成したい。霜村らが作成した原子間ポテンシャルも同じ目的であり、その教師データとしては今泉らの作成した教師データも含めると、16 個の  $\alpha$ -W に対して F を置換型や侵入型で F を 1 つから 4 つ入れた構造、16 個の  $\alpha$ -W のうち 5~7 個を F に置換した構造の教師データがあった。霜村も考慮しているが、実際の W 薄膜には粒界が含まれるため、粒界に多くの F が析出している可能性がある。また、W 薄膜の表面に F が存在する可能性も考えられる。そのため、本研究では新たに W 薄膜の表面を出してその表面にいくつか F を配置した構造、その表面にいくつかの F を凝集させて配置した構造、また、真空層をなくして多くの F をまとめて配置した構造を新たに追加し、ポテンシャルの改良を試みた。F 単元系のポテンシャルは、今泉、霜村によって作成されていたため、Re の値以外はそれらを引き継いだ。Re の値は本研究で共有結合半径と同値として定めた。

#### 3.3.1 フィットtingに用いた構造

最終的にフィッティングに合わせ込んだ構造を全て以下に示す。特に断りがない場合は NPT アンサンブルとした。

- ・ F 原子を置換した構造(今泉らが作成)
  - $\alpha$ -W の 16 原子の 1 原子を F 原子に置換し、NVT および NPT で熱振動させた構造
  - $\alpha$ -W の 16 原子の 2 原子を F 原子に置換した構造
  - 1 つまたは 2 つの空孔をもつ  $\alpha$ -W の 1 原子を F 原子に置換した構造
  - 1 つまたは 2 つの自己格子間原子をもつ  $\alpha$ -W の 1 原子を F 原子に置換した構造
  - $\beta$ -W の 1 原子を F 原子に置換した構造
  - $\beta$ -W の 2 原子を F 原子に置換した構造
  - SC 構造の 1 原子を F 原子に置換した構造
  - (110)面を表面にもつ  $\alpha$ -W の内部の 1 原子を F 原子に置換した構造
  - 1 つの空孔をもつ  $\alpha$ -W の空孔に 2 つの原子を入れ、さらに 1~2 原子を F 原子に置換した構造
  - 2 つの空孔をもつ  $\alpha$ -W の空孔に 2 つの原子を入れ、さらに 1~2 原子を F 原子に置換した構造
  - 3 つの空孔をもつ  $\alpha$ -W の空孔に 2 つの原子を入れ、さらに 1~2 原子を F 原子に置換した構造
  - $\alpha$ -W 16 原子の 5~7 原子を F 原子に置換した構造
- ・ F 原子を追加した構造(今泉らが作成)
  - 1 つの空孔をもつ  $\alpha$ -W の空孔に 2 つの F 原子を追加した構造
  - $\alpha$ -W の格子間不純物として F 原子を 2 つ追加した構造
- ・ W の表面を露出させ、F 原子を表面に置いたもの(今回の研究で作成)  
( )内は図 3-1 に対応したスナップショットの名前である。
  - $\alpha$ -W を 2 つ重ねた構造の表面に F 原子を 1 つ((a)WFr1), 2 つ((b)WFr2), 3 つ((c)WFr3), 4 つ((d)WFr4)追加した構造

- $\alpha$ -W を 2 つ重ねた構造の表面に F 原子を凝集させて 4 つ((e)WFg4), 5 つ((f)WFg5), 6 つ((g)WFg6)追加した構造
  - $\alpha$ -W を 2 つ重ねた構造の表面に真空層を作らず,F 原子を 10 個((h)WFm10), 15 個((i)WFm15), 20 個((j)WFm20)追加した構造
- 今回,新たに追加した構造のスナップショットを以下に示す.白が W,緑が F である.

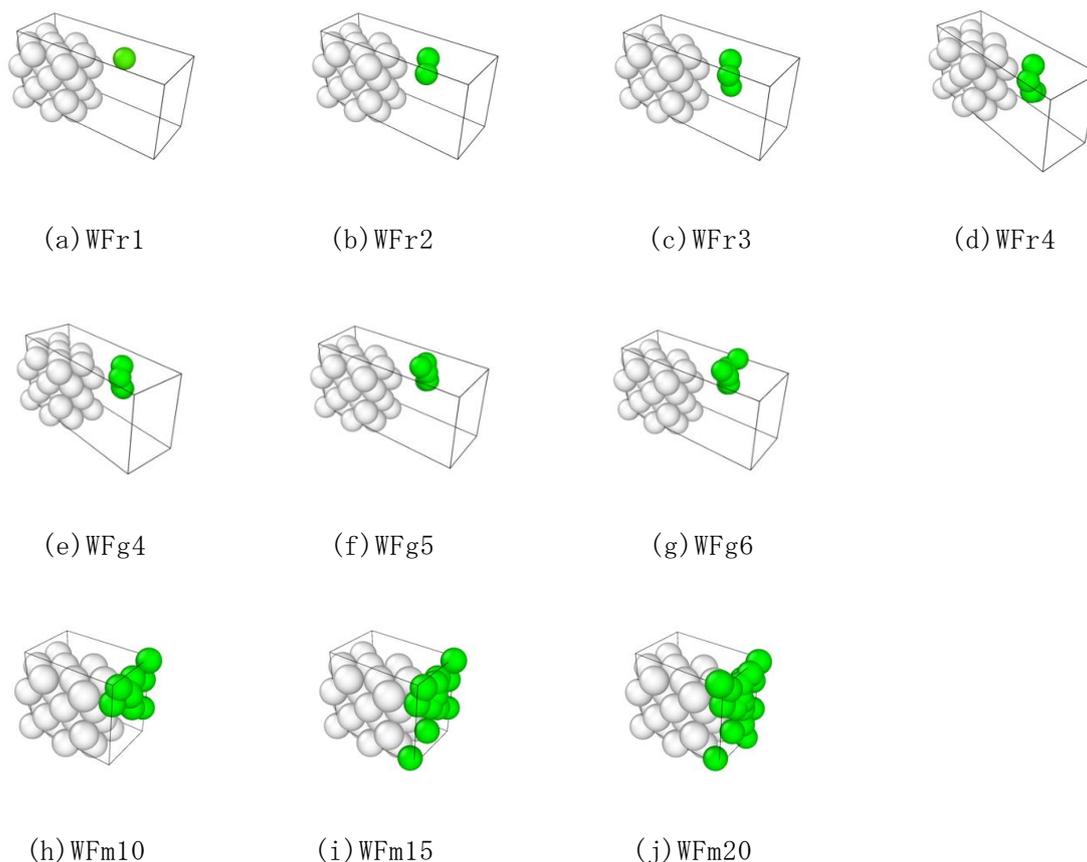


図 3-1 本研究で追加した W-F の教師データの構造のスナップショット

### 3.3.2 エネルギーの補正

Juslin のポテンシャルは W のバルクをよく表現できているポテンシャルであったが,表面を露出した構造では凝集エネルギーの値において古典 MD 計算と第一原理計算の結果に差異があった. そのため,今回追加した表面を露出した構造ではその分のエネルギーを補正した.

具体的には図 3-2 の構造の物性値を第一原理計算によって求め,古典 MD 計算と第一原理計算の結果の差異の平均をとり, W の個数で乗算することによって補正をかけた.

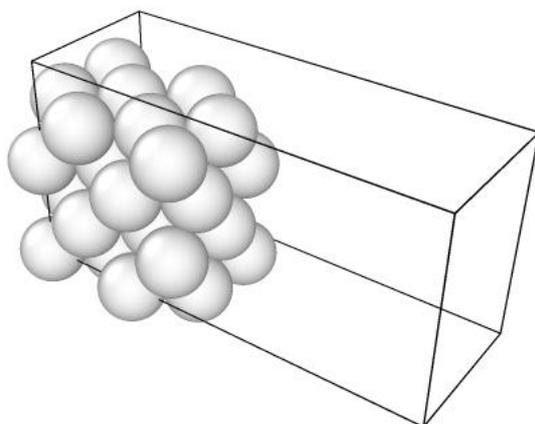


図 3-2 表面のエネルギー補正のための W のみのモデル

### 3.3.3W-F の原子間ポテンシャルのフィッティングの結果

図 3-3 に最終的なフィッティングに用いた約 2100 個の構造について、 $y=x$  のグラフとともに、第一原理計算の凝集エネルギーを  $x$  軸の値、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  $y$  軸の値として構造ごとに比較したものを示す。凡例は”surf”は図 3-1 の(a)~(g)のような表面を出した系, ”WFm”は図 3-1 の(h), (i), (j)のように F 原子を密集させた系, ”WF1”では既に述べた 2 つの凡例に属さない系の F 原子が 1 つの系というように, WF の後に続く数字が F 原子の数を示している。図 3-4 も同様にして各原子に働く力について第一原理計算と原子間ポテンシャルの結果を比較したものである。どちらのグラフもフィッティングによって得られたポテンシャルは第一原理計算の結果によく一致していることがわかる。

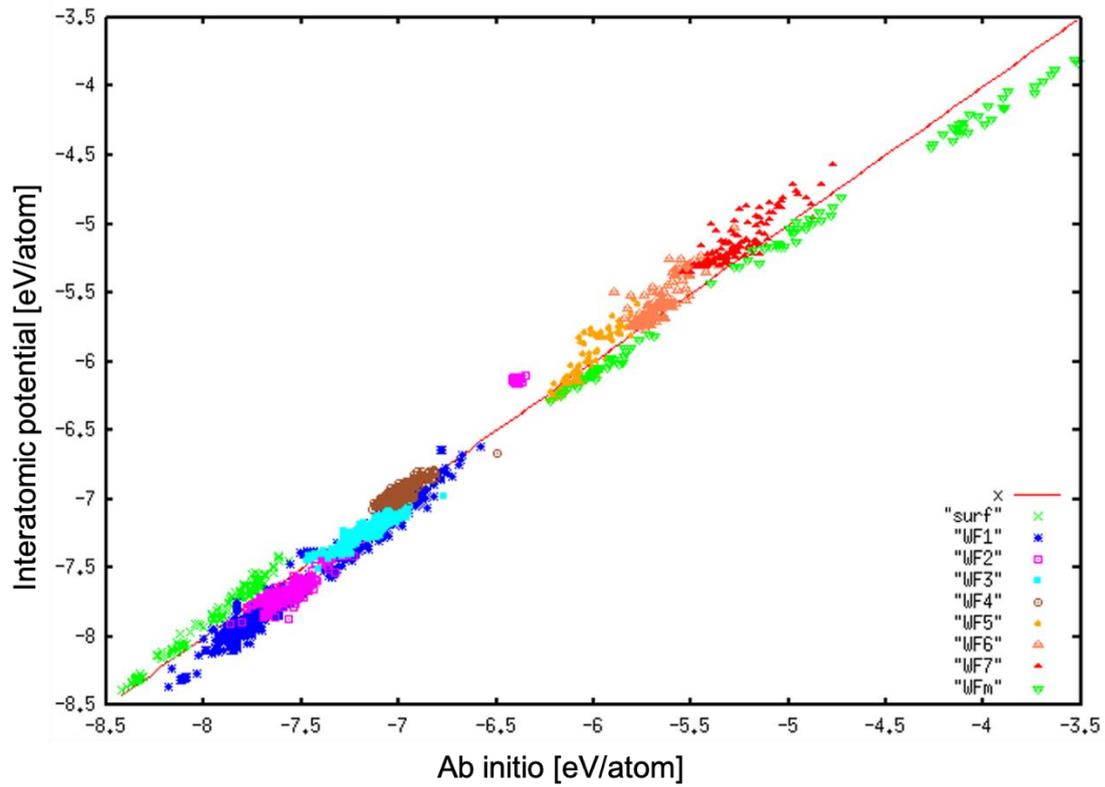


図 3-3W-F ポテンシャルと第一原理計算の凝集エネルギーの比較

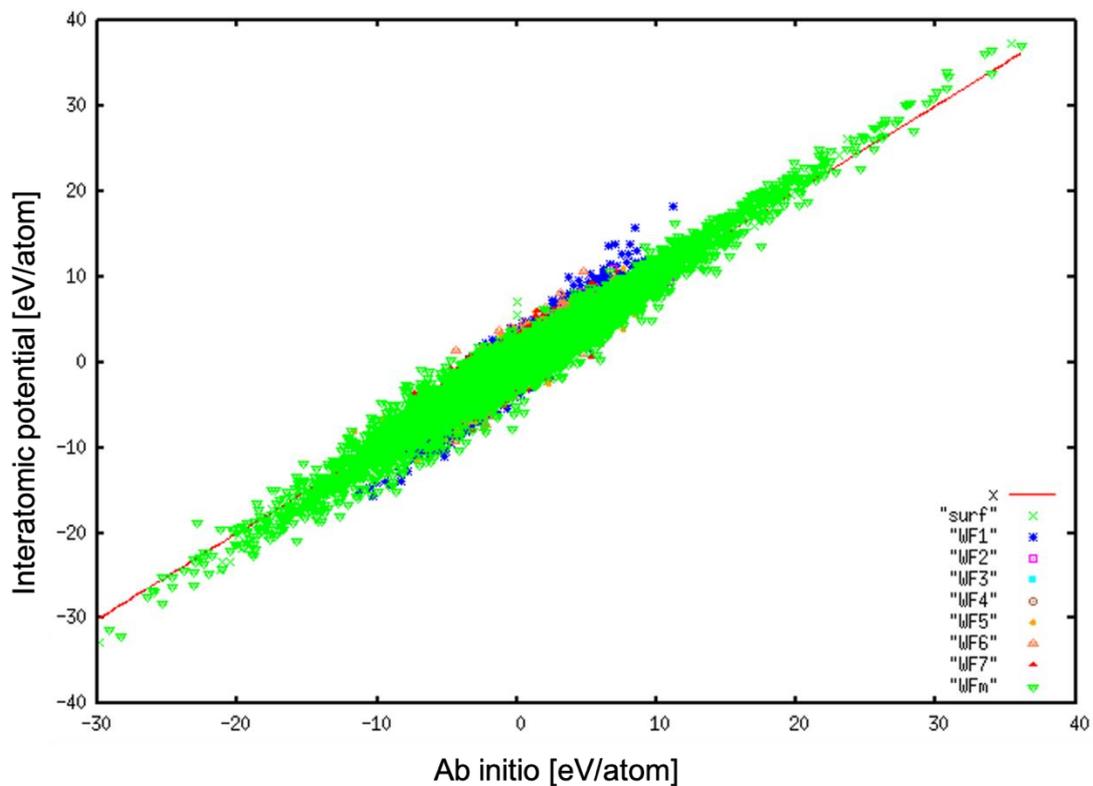


図 3-4W-F ポテンシャルと第一原理計算の力の比較

フィッティングによって得られた関数のパラメータを以下に示す. ただし,  $\eta$ と $\delta$ の積は0.5に固定している.

まずは2体項から示し,次に3体項を示す.

表 3-2 W-F ポテンシャルの2体項のパラメータ

	W-F	F-W	F-F(霜村作)
A[eV]	9566.897689	9566.897689	376.6467204
B[eV]	84.37672901	84.37672901	88.90617602
$\lambda_1$ [1/Å]	4.63670521	4.63670521	3.30891881
$\lambda_2$ [1/Å]	1.093741961	1.093741961	2.288188498
R[Å]	3.85538	3.85538	4.01047
D[Å]	0.282467075	0.282467075	0.282467075
Re[Å]	1.383902667	1.383902667	0.42
$\eta$	5.171575441	1.431235517	6.734246582

表 3-3 W-F ポテンシャルの3体項パラメータ

	W-W-F	W-F-W	W-F-F	F-F-W	F-W-F	F-W-W	F-F-F
h	-0.70842351	-0.130007398	0.521912577	-0.077476108	-0.066239216	-0.585726862	-0.829212076
p	2.15517758	2.17734088	3.113576292	2.316536045	5.414202681	2.372298603	1
$\beta$	0.68826257	4.75E-06	26.98182354	1	4.984217578	1.526449904	5.645250591
$d^2$	44.68930069	2.390745845	0.039903504	0.000802676	12.83470856	17.24409771	0.510989242
$\beta c^2/d^2$	28.42048423	17.61525575	16.90968666	0	11.05343553	14.45158004	0

### 3.4 W-F ポテンシャルの検証

#### 3.4.1 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によって,置換型や侵入型の F 原子を含む  $\alpha$ -W のエネルギーについての第一原理による比較を行っている.それをうけて霜村は霜村の作成したポテンシャルによって同様の計算を行い,ポテンシャルの妥当性の確認をしている.本研究でも同様に今泉らの第一原理計算の結果と比較し,妥当性の確認をする.W原子を54個使ったBCCの構造の系である完全結晶を用意し,これをW54とする.このW54から1つのW原子を取り除いて空孔を作った系を用意し,W53とする.そして,W54に1つF原子を侵入させた系と,W53の空孔に1つF原子を入れたものを,それぞれW54+F, W53+Fとする.図3-5では灰色がW,緑色がFである.図3-5の数値が本研究で作成したポテンシャルを使用した古典MD法で計算した値であり,括弧内の数値が霜村の論文[5]から引用した第一原理計算の値である.

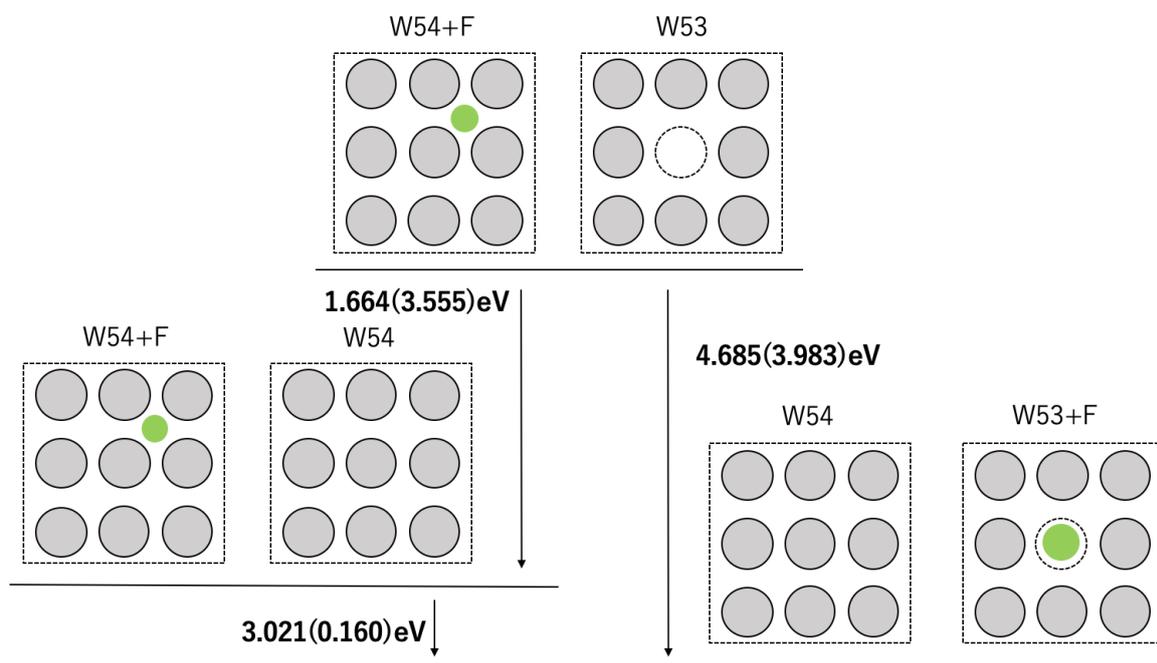


図 3-5 F の存在位置の妥当性の確認モデル

本研究のポテンシャルで計算した値は第一原理計算の値と比較すると各構造でエネルギーの差はあるが、構造間のエネルギー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の F が侵入型の F に比べ、安定であるという結果を古典 MD 法の計算でも確認することができた。霜村のポテンシャルを使用した計算結果とも比較すると、侵入型と置換型のエネルギーの差は 2.916 eV(霜村[5]から引用)となっており、大きな差は生じていない。

### 3.4.2 粒界を考慮した F 原子の存在位置の検討

W 薄膜には粒界が存在し、先行研究でも粒界を考慮した F の存在位置の検討が行われている。本研究でも F が単原子で粒界近くに存在する時と離れた場所に存在する時の F の挙動の違いについて 3.3 で作成した原子間ポテンシャルを使い、古典 MD 解析を行う。また、F 原子は置換型と侵入型のどちらについても行い、本研究では先行研究と同様に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  $\Sigma 3$  の粒界を使用した。

計算条件を示す。解析モデルのセルサイズは  $w \times h \times d = 110\text{\AA} \times 38.8\text{\AA} \times 22.4\text{\AA}$  で W 原子は 6000 個を使用したモデルとなっている。以下のようなモデルを使用した。

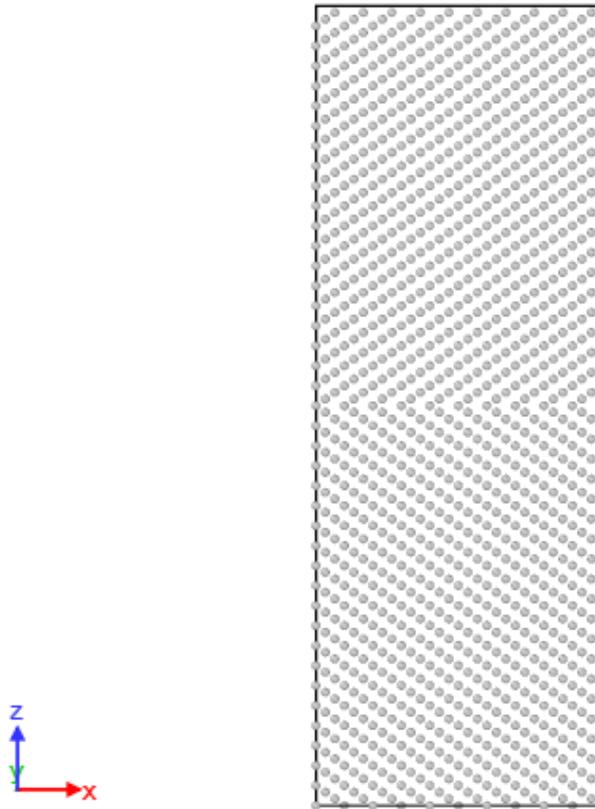


図 3-6 粒界  $\Sigma 3$  のモデル

置換型の F 原子の場合は 1 つの W 原子を削除し，その場に F 原子を入れる構造を作ることによって再現し，構造緩和をしてエネルギー計算をする．置換した F 原子の粒界からの距離とエネルギーの関係を示したグラフが図 3-7 である．侵入型の F 原子の場合は，粒界近傍と粒界から離れた位置の二つの場合でランダムに F 原子を 1 つ配置し，合計 6001 個の原子に構造緩和をしてエネルギーを計算した．侵入型の場合は侵入する位置によってエネルギーの差が粒界からの距離が同じ場合でも偏りが生まれてしまったため，二つの場合の距離とエネルギーの平均と標準誤差をとることによって比較する．その表が表 3-4 である．どちらのグラフもエネルギーは変化量で比較した．

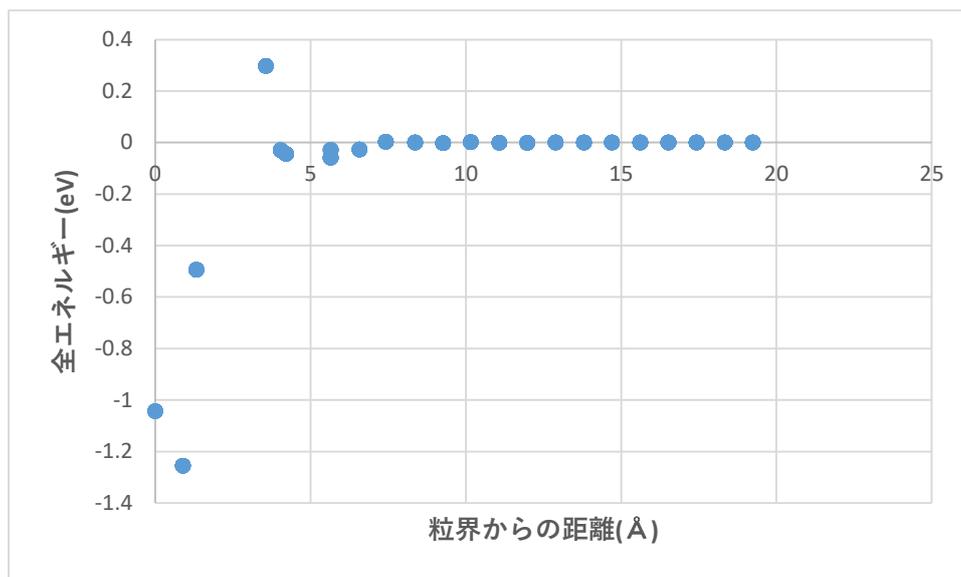


図 3-7F 置換型のエネルギー変化量と粒界からの距離の関係のグラフ

図 3-7 から F 原子を置換する場合，粒界からの距離が近い方がエネルギーは低く安定であるといえることができる。

表 3-4 侵入型 F 原子の距離とエネルギー変化量の関係

	粒界近傍	粒界遠方
距離(Å)	1.629±0.059	20.069±0.165
全エネルギー(eV)	-2.469±0.039	0.000±0.006

原子を侵入させる場合，粒界からの距離が近い方がエネルギーは低く安定である可能性は高いと言える。

計算結果としては，置換型と侵入型のどちらについても粒界近傍の方が安定であるという結果を得られた。

また，粒界Σ3 のモデルを使用して，粒界付近に F 原子を一つ侵入させ，NPT アンサンブルを用い，1200 K で熱振動をさせた。その結果，粒界近くであまり動かずに，粒界にとどまり続ける様子を確認することができた。

### 3.4.3 粒界拡散シミュレーション

3.4.2 で示した系よりも大きな系で W 薄膜を模した粒界と線欠陥を多く配置したモデルを使用し，その粒界と線欠陥付近に F を多く侵入させて熱振動させることで F の挙動を確認する。解析では 3.3 で作成した原子間ポテンシャルを使い，古典 MD 解析を行う。この解析によって W 薄膜内の F 原子の存在位置を確認する。解析には以下のようなモデルを使用する。セルサイズは  $w \times h \times d = 200\text{Å} \times 200\text{Å} \times 22.4\text{Å}$  とし，W は BCC で(100)配向で 56090 個の W 原子を使用している。図のモデルに F 原子を 275 個入れた構造が図 3-9 である。

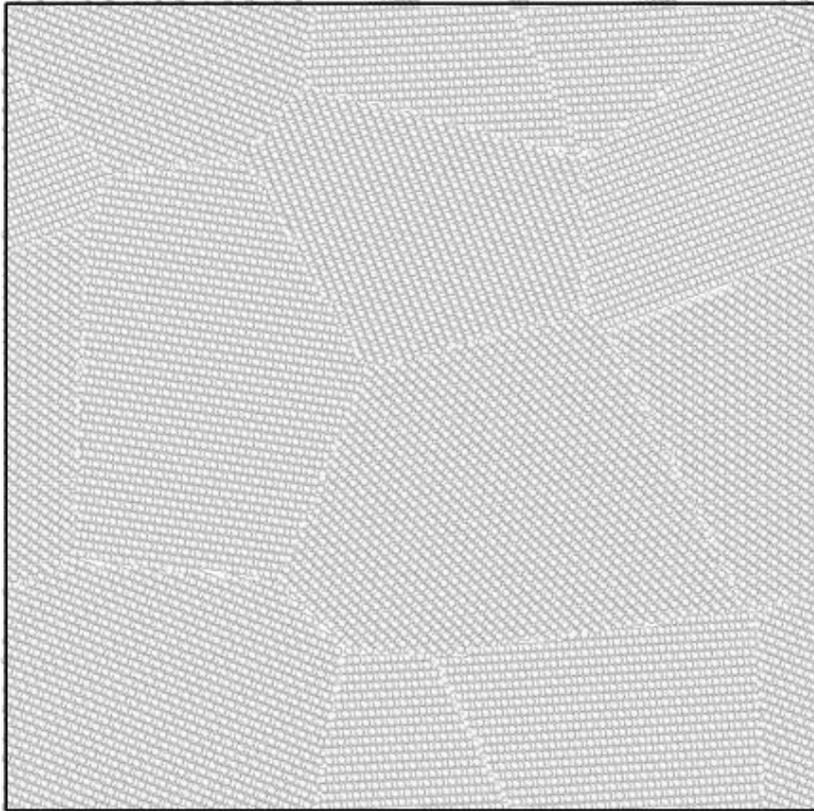


図 3-8 粒界と線欠陥のある W 薄膜を模したモデル

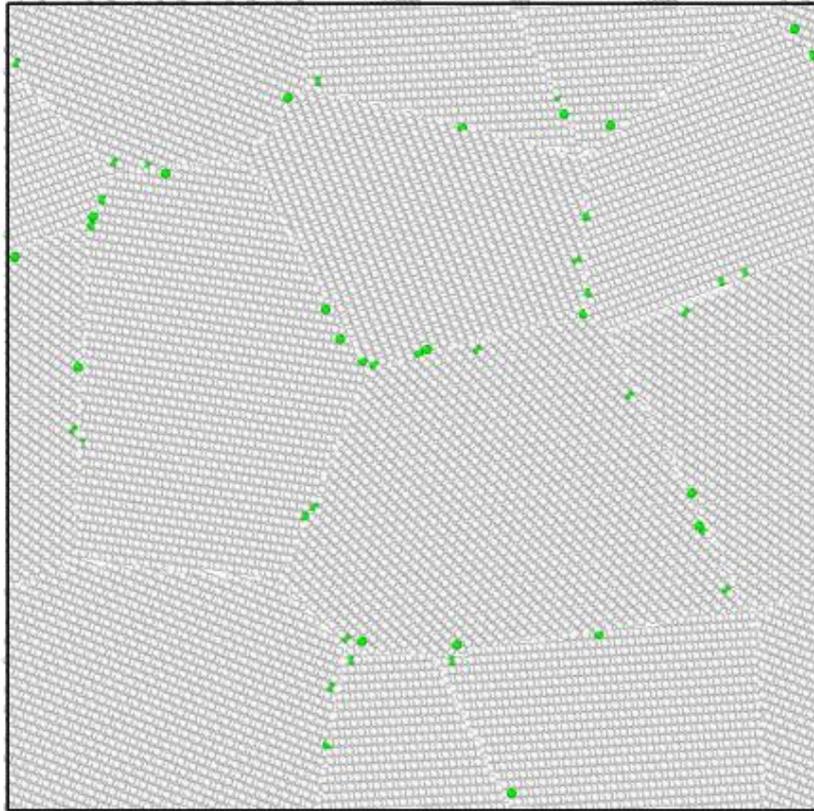


図 3-9 粒界と線欠陥のある W 薄膜を模して F を侵入させたモデル

計算条件としては、タイムステップは 0.0005 ps でこのモデルを構造緩和した後に NPT アンサンブルを用い、初期速度を与えた後 1200K で熱振動させた。この計算を 50 万ステップ行い、経過を観察した。1, 5, 30, 100 ns 過ぎたときのモデルを図 3-10 に示す。(a)が 1 ns 後、(b)が 5 ns 後、(c)が 30 ns 後、(d)が 100 ns 後である。観察しやすいように粒界の一部を拡大し、W 原子の直径を本来よりも小さく表示した画像を使用する。灰色が W、緑色が F である。

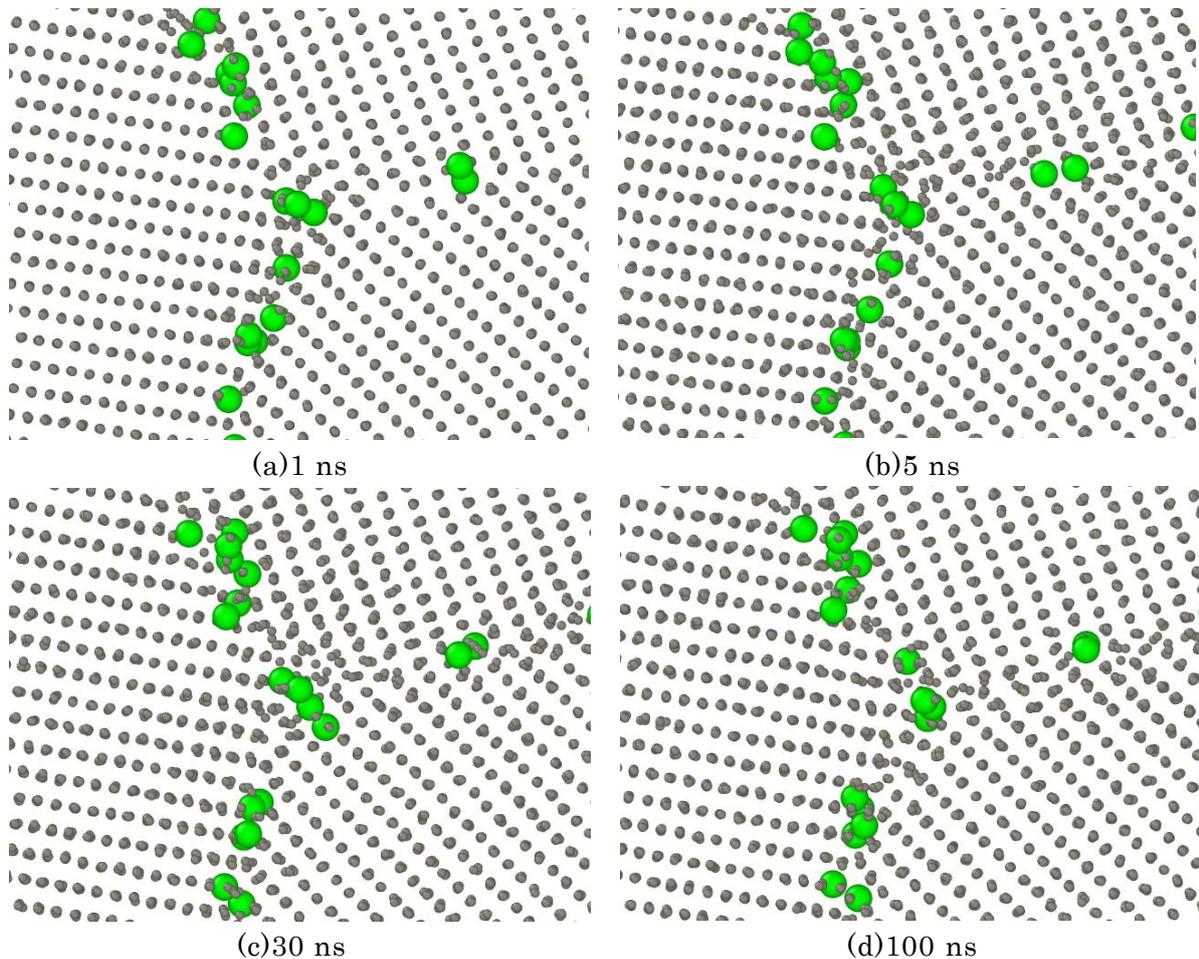


図 3-10 時間経過後の WF モデルの様子

図 3-10 から分かるように結果としては、粒界付近の F 原子が粒界を壊すことはなく、F 原子が粒界にとどまる様子を確認することができた。よって、4.4.2 の結論と同様に W 薄膜上では粒界付近の F 原子は粒界に析出してそのままとどまるという可能性が高いことが分かった。よって、F 原子は粒界内ではほとんど位置が変わらないため、W 薄膜の粒界から膜外に抜けていくことは考えづらい。しかし、モデルが適していない可能性も考えられる。

### 3.5F-TiN ポテンシャルの作成

#### 3.5.1 フィットtingに用いた構造

本研究のフィッティングでは、明確に(111)N面を最表面にした<111>配向の TiN 上における F の影響について調べるためのポテンシャルを作るため、そのための教師データを多く用意した。また、本研究では応力の発生メカニズムや F の存在位置を知ることが目的であり、凝集エネルギーよりも力を合わせることを重視したフィッティングを行う。

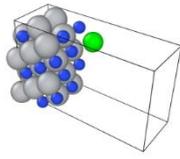
最終的に合わせ込んだ構造について図 3-11 に示す。以下の構造は全て NPT アンサン

ブルで熱振動をさせた。灰色が Ti, 青色が N, 緑色が F である。

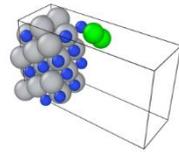
()内は図 3-1 に対応したスナップショットの名前である。

- $\langle 111 \rangle$  TiN の表面に F 原子を 1 つ((a)TiNFr1), 2 つ((b)TiNFr2), 3 つ((c)TiNFr3), 4 つ((d)TiNFr4), 5 つ((e)TiNFr5), 6 つ((f)TiNFr6)配置した構造
- $\langle 111 \rangle$  TiN の表面に F 原子を凝集させて 3 つ((g)TiNFg3), 4 つ((h)TiNFg4), 5 つ((i)TiNFg5), 6 つ((j)TiNFg6)配置した構造
- $\langle 111 \rangle$  TiN の表面の下に F 原子を 1 つ((k)TiNFn1), 2 つ((l)TiNFn2)配置した構造
- $\langle 111 \rangle$  TiN の(111)N 面の N 原子の上に F 原子を 1 つ配置した構造((m)TiNFnup)
- $\langle 111 \rangle$  TiN の 2 層目の(111)Ti 面の Ti 原子の上(FCC サイト)に F 原子を 1 つ配置した構造((n)TiNFfcc)
- $\langle 111 \rangle$  TiN の 2 層目の(111)Ti 面の 3 つの Ti 原子の中心の上(HCP サイト)に F 原子を 1 つ配置した構造((o)TiNFhcp)

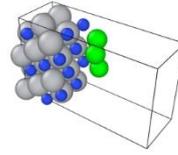
今回使用した構造のスナップショットを以下に示す。灰色が Ti, 青色が N, 緑色が F である。



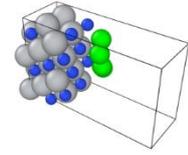
(a)TiNFr1



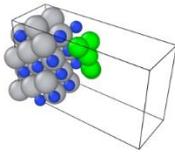
(b)TiNFr2



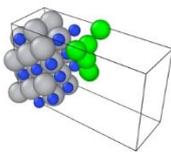
(c)TiNFr3



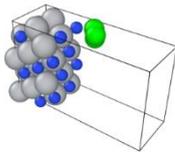
(d)TiNFr4



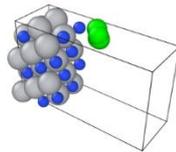
(e)TiNFr5



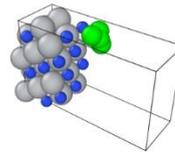
(f)TiNFr6



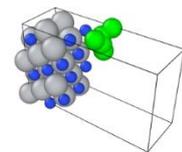
(g)TiNFg3



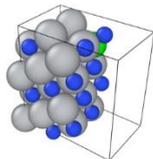
(h)TiNFg4



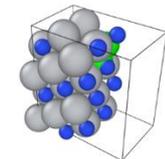
(i)TiNFg5



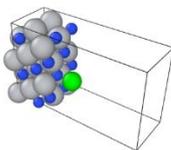
(j)TiNFg6



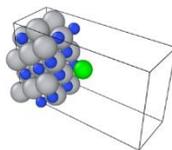
(k)TiNFn1



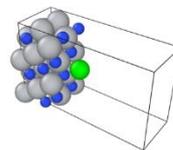
(l)TiNFn2



(g)TiNFnup



(h)TiNFfcc



(i)TiNFhcp

図 3-11 本研究で使用した F-TiN の教師データのスナップショット

最終的には上記のような約 400 個の教師データを使用してフィッティングを行った。

### 3.5.2 エネルギーの補正

W と同様に、この TiN ポテンシャルはバルクのエネルギーはよく再現されていたが、表面のエネルギーまでは表現し切れていないため、表面を出している上記のような教師データはエネルギーに補正をかけた。この値は青木[15]の研究を基に算出し、本研究ではすべての系が表面を露出していたため全てに適用した。

### 3.5.3 F-TiN 原子間ポテンシャルのフィッティングの結果

図 3-12 に最終的なフィッティングに用いた約 400 個の構造について、 $y=x$  のグラフとともに、第一原理計算の凝集エネルギーを  $x$  軸の値、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  $y$  軸の値として構造ごとに比較したものを示す。図 3-13 も同様にして各原子に働く力について第一原理計算と原子間ポテンシャルの結果を比較したものである。図 3-14 は各原子に働く力について第一原理計算と原子間ポテンシャルの結果を比較したものであるが、それを元素ごとにプロットしたものである。本研究の F-TiN の原子間ポテンシャルは力を重視しているため、力のグラフに関しては第一原理計算の結果をよく表しているといえることができるが、凝集エネルギーのグラフに関しては第一原理計算の結果を表しているとは言えない。図 3-12 と図 3-13 の凡例の "random" は図 3-11 の (a)~(f),(g),(h),(i) の教師データを、"gyou" は図 3-11 の (g)~(l) の教師データを、"naibu" は図 3-11 の (k),(l) の教師データを示している。

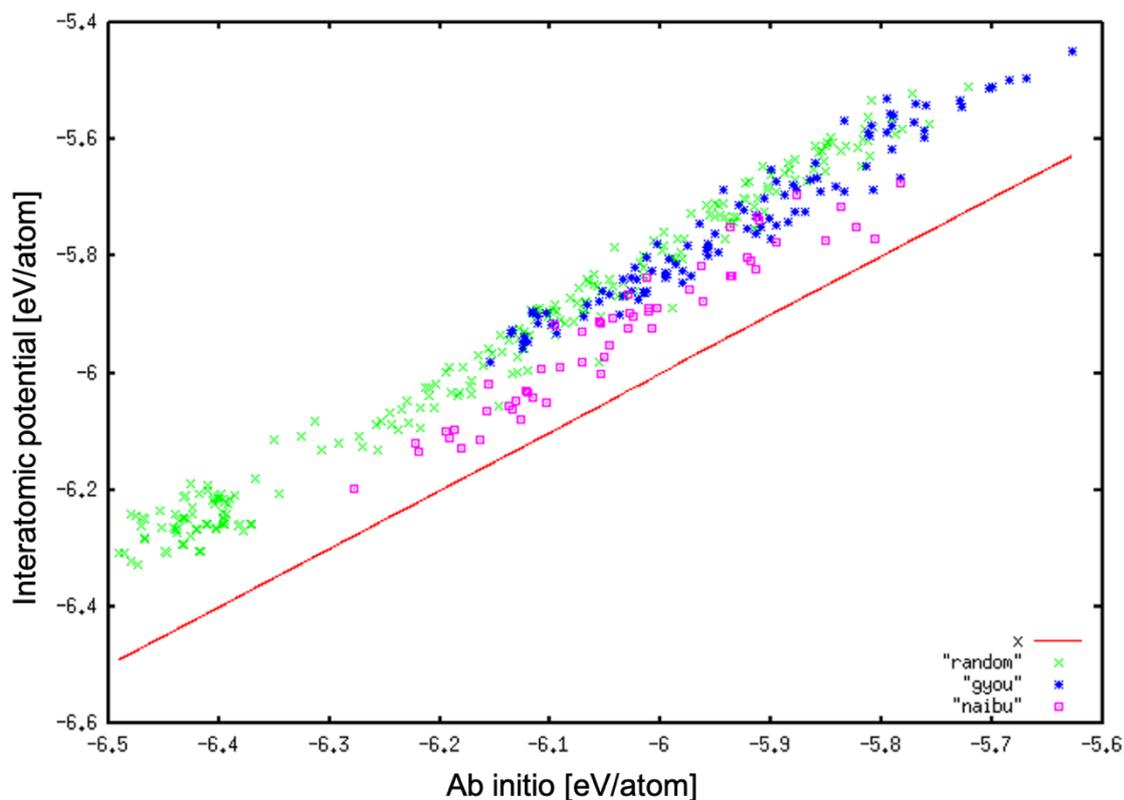


図 3-12 F-TiN ポテンシャルと第一原理計算の凝集エネルギーの比較

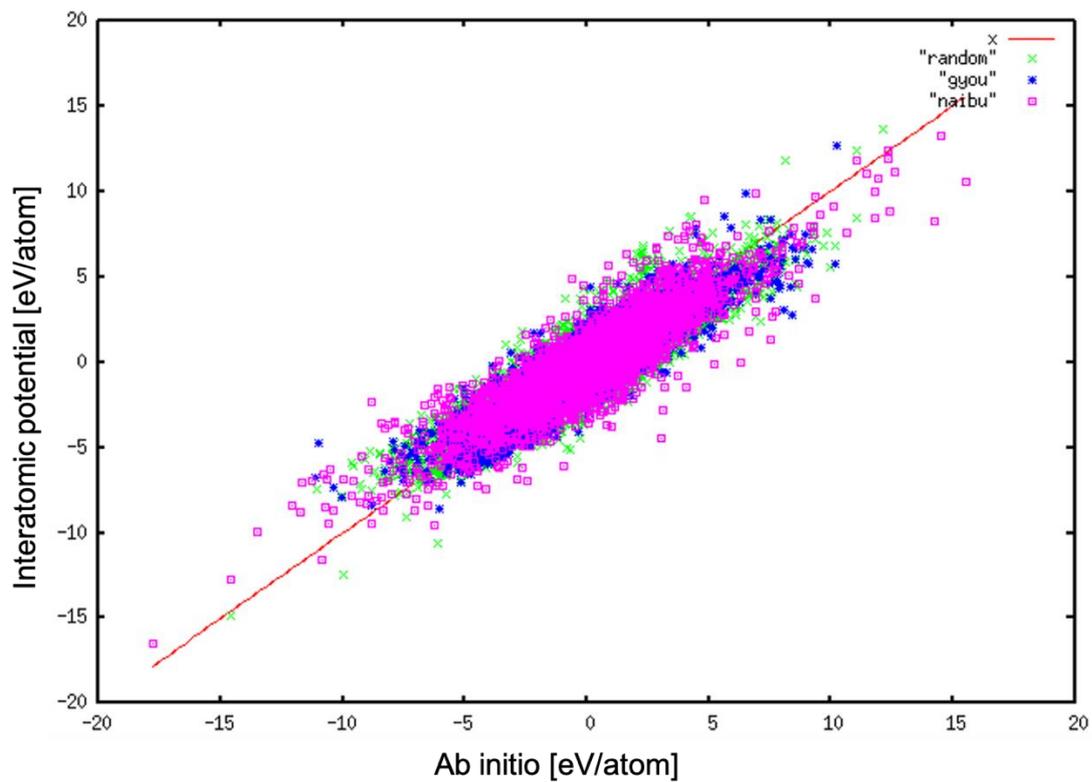


図 3-13 構造ごとの F-TiN ポテンシャルと第一原理計算の力の比較

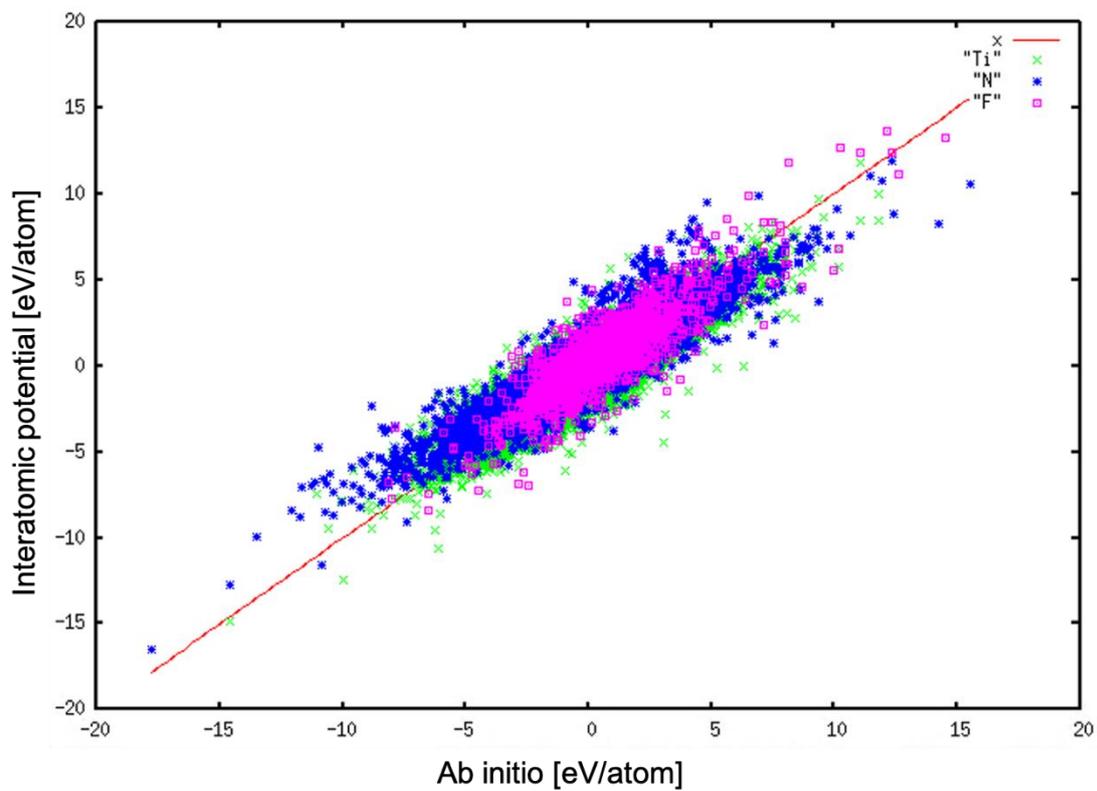


図 3-14 元素ごとの F-TiN ポテンシャルと第一原理計算の力の比較

フィッティングによって得られた関数のパラメータを以下に示す. ただし,  $\eta$ と $\delta$ の積は0.5に固定している. 先ほども示したが, TiN 原子間ポテンシャルは青木[15]が作成したものである. ただし,  $\eta$ と $\delta$ の積は0.5に固定している.表 3-6 の(d)と(e)は青木が作成したものである. まず, 2 体項から示し, 次に 3 体項を示す.

表 3-5F-TiN ポテンシャルの 2 体項のパラメータ

	F-Ti	F-N	Ti-Ti(青木作)	Ti-N(青木作)	N-N(青木作)
A[eV]	4050.014919	564.7618048	1179.591652	816.0392219	10231.36642
B[eV]	95.13587731	40.48839847	270.8816513	189.8846675	4866.046275
$\lambda_1[1/\text{\AA}]$	4.233587447	3.702767808	2.739052402	2.86288374	5.052722079
$\lambda_2[1/\text{\AA}]$	1.284798314	1.104513862	1.657373415	1.569210468	4.16359426
R[ $\text{\AA}$ ]	3.007090924	3.010686929	3.472474268	2.993492144	3.476186678
D[ $\text{\AA}$ ]	0.282467075	0.282467075	0.282467075	0.282467075	0.282467075
Re[ $\text{\AA}$ ]	1.62	2.6626	3	2.119	3
$\eta$	0.975360544	0.861538609	0.6	2.147979884	1.983885428

表 3-6 F-TiN ポテンシャルの 3 体項のパラメータ

(a)

	F-F-Ti	F-Ti-F	F-Ti-Ti	Ti-Ti-F	Ti-F-Ti	Ti-F-F
h	-0.580823181	-0.334714735	-0.957250761	-0.133990727	-0.253780145	-0.160728194
p	3.34446549	4.350823876	3.444433515	2.896120988	4.779760542	1.289721777
$\beta$	1.046514364	7.133056531	1.406736874	2.374332573	0.063302192	2.02953008
d2	9.048773433	3.245015528	0.000542651	65.35137984	81.44499581	20.57088785
$\beta c^2/d^2$	4.407937986	152.4678256	1.390231758	72.90724069	6.301803853	129.0395576

(b)

	F-F-N	F-N-F	F-N-N	N-N-F	N-F-N	N-F-F
h	0.145280666	-0.754874882	-0.100893296	0.256449612	0.321494208	0.292134614
p	3.577814	3.500410611	1.899362545	8.035505282	7.259129956	3.25205875
$\beta$	56.47193674	151.0151161	0.587330921	0.000203474	58.89255247	58.66512893
d2	10.93524517	14.01198469	174.3480459	160.6804721	288.1113422	19.92521157
$\beta c^2/d^2$	19.0582237	699.1179263	80.84366205	1.40221695	7.899841975	126.3015603

(c)

	F-Ti-N	F-N-Ti	Ti-F-N	Ti-N-F	N-F-Ti	N-Ti-F
h	-0.001886123	0.341504911	-0.027582826	-0.571056556	-0.530985977	0.264904195
p	3.748285083	6.256588427	1.304222656	2.204313617	3.995838683	2.293052422
$\beta$	0.055672559	1.937236944	0.331405353	0.010932488	45.59967454	1.147175896
d2	198.7728484	153.8277361	155.059767	286.1135422	7.346091012	540.6201622
$\beta c^2/d^2$	14.45749762	327.8813915	280.3596197	291.1412679	1474.921749	52.71362647

(d)(青木作)

	Ti-Ti-Ti	Ti-Ti-N	Ti-N-Ti	Ti-N-N	N-N-Ti	N-Ti-N
h	-0.473908689	-0.743627257	0.173839546	0	-0.026330092	-0.237280335
p	1.323121453	1.146041882	1.123336164	1.022837607	1	3.851827377
$\beta$	0.022972215	0.0589277	0.013042269	0.000206107	1.00E-09	0.026511135
d2	14.23438507	14.19032257	18.56055654	20	6.462504338	19.97267689
$\beta c^2/d^2$	16.47292501	19.63807998	0.099150401	17.49564044	1.00E-09	1.837045804

(e)(青木作)

	N-Ti-Ti	N-N-N
h	-0.473908689	-0.743627257
p	1.323121453	1.146041882
$\beta$	0.022972215	0.0589277
d2	14.23438507	14.19032257
$\beta c^2/d^2$	16.47292501	19.63807998

### 3.6本章の結論

本章では、W-F 原子間ポテンシャルと F-TiN 原子間ポテンシャルを作成した。また、W-F ポテンシャルを利用することで、W 薄膜内の F 原子の存在位置は主に粒界に析出し、外に抜けていく可能性が高いという結果を得ることができた。

しかし、現在の W-F の原子間ポテンシャルには問題もある。W 原子と F 原子を 1 つずつ用意し、その距離を少しずつ離していく第一原理計算の結果と現在のポテンシャルで計算した結果を比較してみると、著しく解離がある。つまり現在のポテンシャルは今回のような W を結晶にした構造であれば再現性は高いが、それ以外の構造では再現性がほぼない可能性が高い。

F-TiN も同様でそもそも今回は合わせ込んだ系が TiN の(111)N 面を露出したもののみであり、それ以外の構造に対しての再現性はかなり低いと考えられる。凝集エネルギーに関しても表面を出した構造に対しての補正が完全であるかどうかはわからないうえに、力を重視したフィッティングをしたため、今回のポテンシャルではエネルギーに関する計算は信頼性がないと言える。

## 第4章 TiN 上の F 原子の存在位置解析

### 4.1 緒言

F がタンゲステン薄膜に与える影響を考えるうえで、 $\langle 111 \rangle$ 配向の TiN 上での F 原子の存在位置を探索することは重要であると言える。第 1 章でも示したように今までは W/TiN 界面というのは(111)Ti の面であると考えられていたため、(111)N の面を $\langle 111 \rangle$ 配向の TiN の界面として考えた F 原子の存在位置の考察はなされてきていない。そのため、この章では(111)N 面を $\langle 111 \rangle$ TiN の界面と定めた上で第一原理計算を利用して F の存在位置を考察する。また、第 3 章で作成した F-TiN 原子間ポテンシャルを使用して分子動力学解析を行う。

### 4.2 第一原理計算による TiN 上の F 原子のエネルギー解析

$\langle 111 \rangle$ TiN の表面近傍においての F の存在位置を探索する前に、そもそも F が $\langle 111 \rangle$ TiN の表面に吸着するのかを調べ、W から抜けた F が表面にとどまるのかそれとも他の場所に抜けていくのかを調べるのが重要である。そこで、本研究では第一原理計算によって(111)N 面を最表面とした $\langle 111 \rangle$ TiN と F 原子の距離を徐々に離していくことによって、エネルギーの面での影響を解析した。また、作成したポテンシャルによる古典 MD 計算と第一原理計算を比較することによってポテンシャルの妥当性を確認する。

#### 4.2.1 最表面の N 原子の上に F 原子を 1 つ配置した構造の計算条件

第一原理計算によって、凝集エネルギーを計算する系として、 $\langle 111 \rangle$ 配向の TiN である(111)Ti 面を 2 層、(111)N 面を 2 層交互に重ねたモデルを用意し、最表面である(111)N 面から F 原子 1 つを  $0.5 \text{ \AA}$  ずつ離して  $7 \text{ \AA}$  離れるまで計算を行った。この時の N 原子は 36 個、Ti 原子も 36 個である。実際に使用したモデルを以下に示す。このモデルは最表面にある N 原子の真上、つまり y 座標と z 座標の値は N 原子と等しく F 原子が配置されるようにしたモデル(Nup と表現する)である。灰色が Ti 原子、青色が N 原子、緑色が F 原子である。左の図が横から見た様子で、右の図が概形である。ここで F 原子は x 軸と並行に動かす。第一原理計算の計算条件は擬ポテンシャルとしてウルトラソフト擬ポテンシャルを使用し、交換相関関数は GGAPBE、k 点は  $2 \times 2 \times 2$  とし、カットオフエネルギーは  $25.0 \text{ Hartree}$ (約  $680 \text{ eV}$ )とした

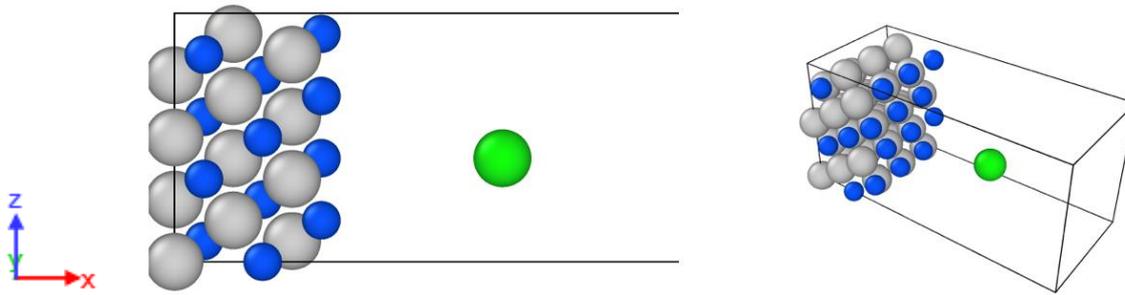


図 4-1 使用するモデルの概形(Nup)

#### 4.2.2 最表面の N 原子の上に F 原子を 1 つ配置した構造の計算結果

図 4-2 のグラフは系の全エネルギーと<111>配向の TiN の(111)N 面と最表面にある N 原子の真上にある F 原子の距離の関係を示したものである。最も離れたデータである 7 Å のデータとの変化量で全エネルギーを確認した。ただし、0.5 Å のエネルギーが飛び値となっていて概形が見づらくなるため、最大値を設けた。その結果を古典 MD 計算によって求めたデータと比較したのが図 4-2 である。

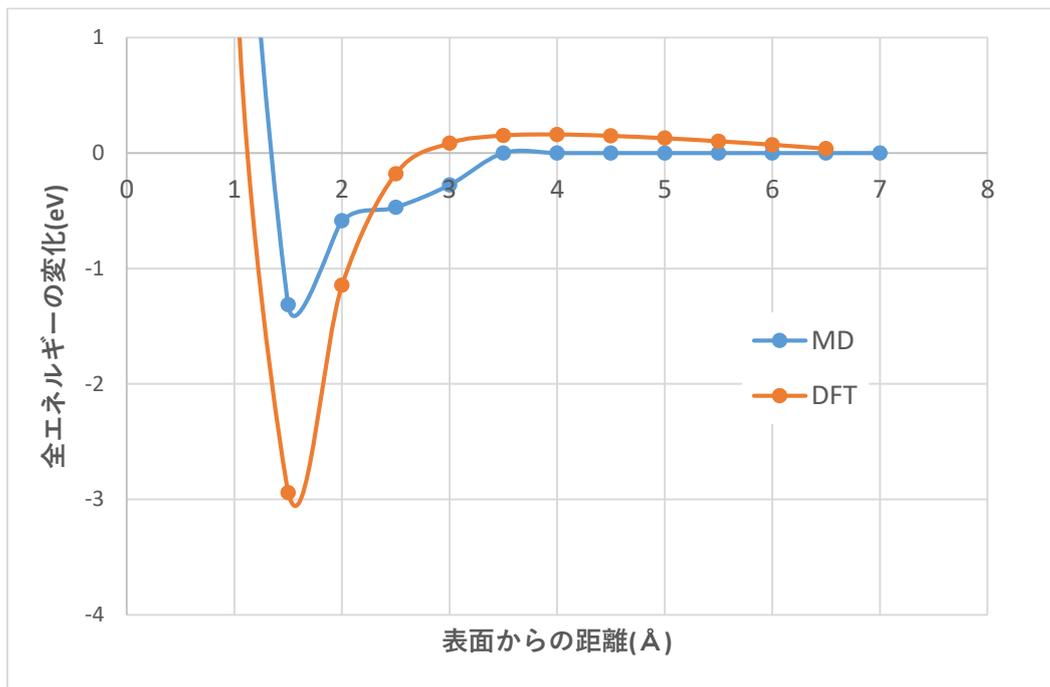


図 4-2 F 原子と TiN 表面からの距離と、第一原理計算と古典 MD 計算による全エネルギーの変化量の関係の比較(Nup)

図 4-2 に着目すると、距離が近づきすぎると反発する様子が観察でき、距離が近づいていくとエネルギーが大きく低くなる様子を見ることができた。F 原子が表面から離れているデータと最もエネルギーが低い 1.5 Å のデータを比べると 2.9 eV ほどの差があった。これによって表面に F 原子が引き寄せられるということがわかる。また、古典 MD 計算と比

較すると特に 1.5 Å のデータに大きく乖離がある。

#### 4.2.3 F 原子 1 つを FCC サイトと HCP サイトに配置した構造の計算条件

次に, 4.2.1 と同じ計算条件において F 原子の y 座標と z 座標を二層目の Ti 原子と合わせ, 4.2.2 と同様に x 軸と並行に F 原子を動かした場合(HCP サイト)と, F 原子の y 座標と z 座標を三層目の N 原子と合わせ, 4.2.2 と同様に x 軸と並行に F 原子を動かした場合(FCC サイト)の二つの場合を考えた. 今回動かす距離は 4.2.2 の結果と比較するためのグラフであり, 図 4-3 の結果から 0.5 Å から 3.5 Å まで動かせば十分であると考えたため, 範囲を 0.5 Å から 3.5 Å までとした. この解析で使用したモデルを以下に示す. 形式は 4.2.2 のモデルと同様である.



図 4-3 使用するモデルの概形(HCP サイト)



図 4-4 使用するモデルの概形(FCC サイト)

#### 4.2.4 F 原子 1 つを FCC サイトと HCP サイトに配置した構造の計算結果

図 4-5 に示したグラフが HCP サイトに存在する F 原子と  $\langle 111 \rangle$  TiN 表面の (111) N 面に存在する N 原子との z 座標の値の差(これからは TiN 表面からの距離と表す)と, 系の全エネルギーの関係を示したものである. 図 4-6 に示したグラフが FCC サイトに存在する F 原子の TiN 表面からの距離と, 系の全エネルギーの関係をグラフに表したものである. どちらのグラフも比較する際に系の全エネルギーは最も離れた構造のデータ(ここ

では 3.5 Å のデータ) との変化量を使用する。また、どちらのグラフも古典 MD 計算による結果と比較した。

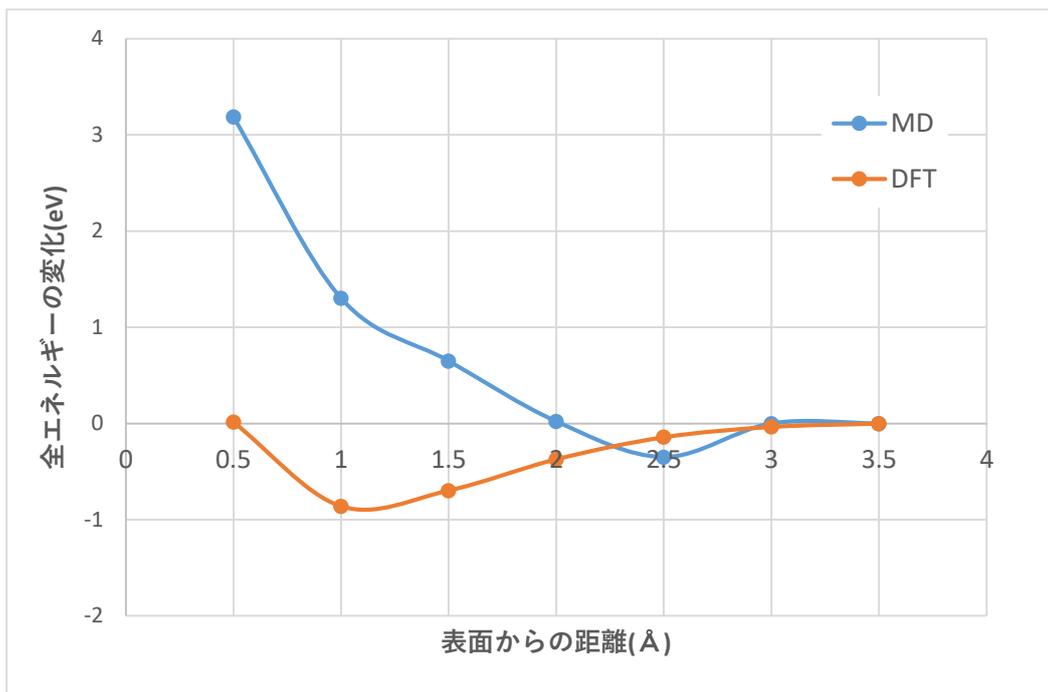


図 4-5 F 原子と TiN 表面からの距離と、第一原理計算と古典 MD 計算による全エネルギーの変化量の関係の比較(HCP サイト)

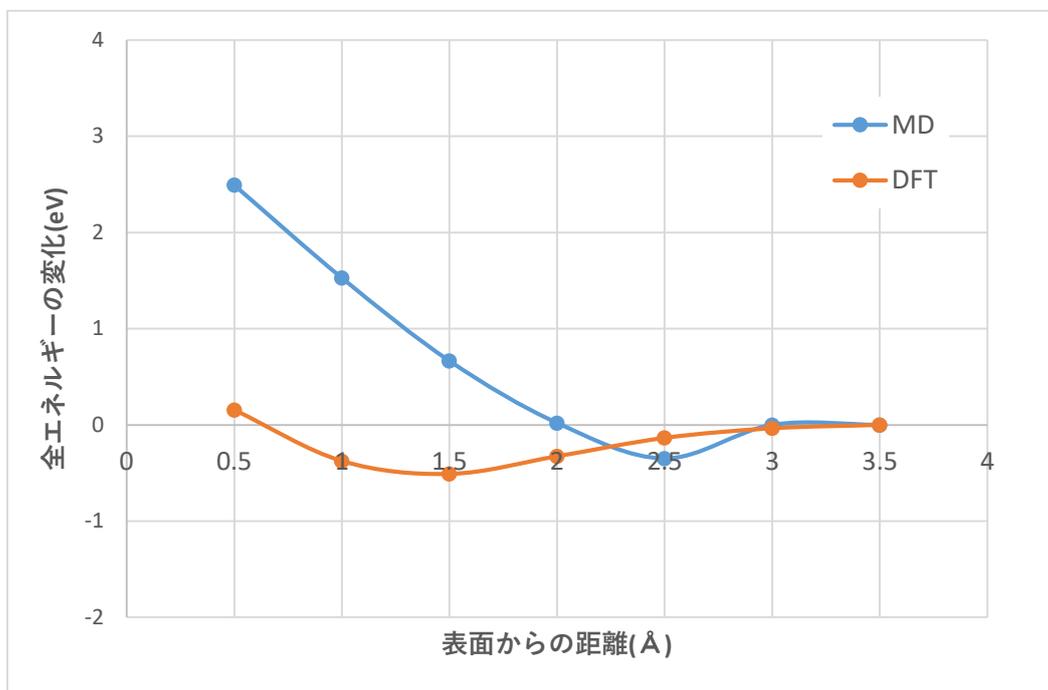


図 4-6 F 原子と TiN 表面からの距離と、第一原理計算と古典 MD 計算による全エネルギーの変化量の関係の比較(FCC サイト)

図 4-5 のグラフに着目する。最もエネルギーが低くなるのは 1.0 Å であり、F 原子が離れ

ているデータと比較すると、0.86 eV ほどの差があった。グラフの概形に注目すると、距離が近すぎる時は反発するが、距離が近づいていくとエネルギーが下がる様子が確認できた。図 4-6 に着目すると、最もエネルギーが低くなるのは 1.5 Å であり、F 原子が離れているデータと比較すると、0.51 eV ほどの差があった。ここで、古典 MD 計算について考えると再安定となる距離が第一原理計算と大きく離れている結果となった。

#### 4.2.5(111)Ti 面を表面とした際の F の存在位置の解析

(111)N 面を表面とした際と同様の条件で、(111)Ti 面を表面とした場合でも解析を行った。(111)N 面を表面とした際と同様に表面に近づくと、エネルギーが下がっていく様子が見られ、表面に引き寄せられる様子が観察できた。エネルギーの変化値を(111)N 面と比べると、三つの場所の全てで値が(111)Ti 面を表面とした場合の方が大きく、表面の Ti の上に F 原子を配置した構造は 4.9 eV、HCP サイトに配置した構造と FCC サイトに配置した構造はどちらも 5.9 eV であった。よって、(111)Ti 面を表面としたときの方が表面に引き寄せられるという結果を得られた。

#### 4.2.6 4.2 の結果の比較と考察

(111)N 面を表面とした構造のデータの中では一番エネルギーが低くなって安定となるのは、最表面の N 原子の真上に F 原子を配置した構造の F と最表面の距離が 1.5 Å のデータであり、値は 3.0 eV であった。他の場所に置いた際も同様であるが、F 原子は(111)N 面の表面に引き寄せられるということがわかった。振動や衝撃で F 原子が抜けていくことは考えられるが、F 原子は基本的には(111)N 面の表面に付着することが予想できる。

(111)Ti 面を表面とした構造を考えると、(111)N 面よりも大きく引き寄せられることが分かった。

また、古典 MD 計算の結果、現在のポテンシャルでは課題が多いことが判明した。特に、図 4-5 と図 4-6 のグラフを見ると、結合を作りづらいポテンシャルとなっている可能性が高く、さらなるポテンシャルの改善が求められる。

### 4.3 TiN 上の F 原子の分子動力学解析

4.3 で示したように<111>配向の TiN の N 面を最表面とした時、(111)N 面に F 原子が付着したままであるとは考えづらいが、古典 MD 計算を使用して(111)TiN 上に F 原子を降らせることによって F 原子の挙動を解析する。また、4.4.3 では同様の解析を(111)Ti 面を最表面として解析したものと比較する。

#### 4.3.1 計算条件

先行研究と同様にして、この解析では 4 つの領域を用意した。(1)固定領域では z 方向に 2 層分の原子を固定している。実際の基板には Si が用いられることが多いが、この基板は十分に厚く変形しづらい。これを再現するために TiN の下層を固定する。(2)構造緩和領域

では入射させる原子と TiN の相互作用がおこる領域である。(3)入射領域では F 原子に運動エネルギーを垂直に与え, TiN に入射させるための領域である. 想定されるのは CVD 法での成膜なので, 射出エネルギーは十分に小さい 1 eV とした.(4)仮想壁領域で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, 跳ね返すための領域である. 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 の間系の構造緩和を行う. 原子の入射には NVE アンサンブルを用いて入射する原子の運動エネルギーが一定となるようにし, その後 (2)の領域の原子に NVT アンサンブルを用いて温度を 500 K に設定して構造緩和を行った. タイムステップは 0.001 ps とした. 入射させる F 原子は一回の入射につき, 10 個であり, 構造緩和後に表面から大きく離れた F 原子は削除されるようにする.

使用したモデルについて説明する. (111)N 面を表面とした 4860 個の原子を使用したモデルで系のセルサイズは  $w \times h \times d = 44.7\text{\AA} \times 46.5\text{\AA} \times 65.7\text{\AA}$  である. z 方向は自由境界条件, x, y 方向は周期境界条件である.

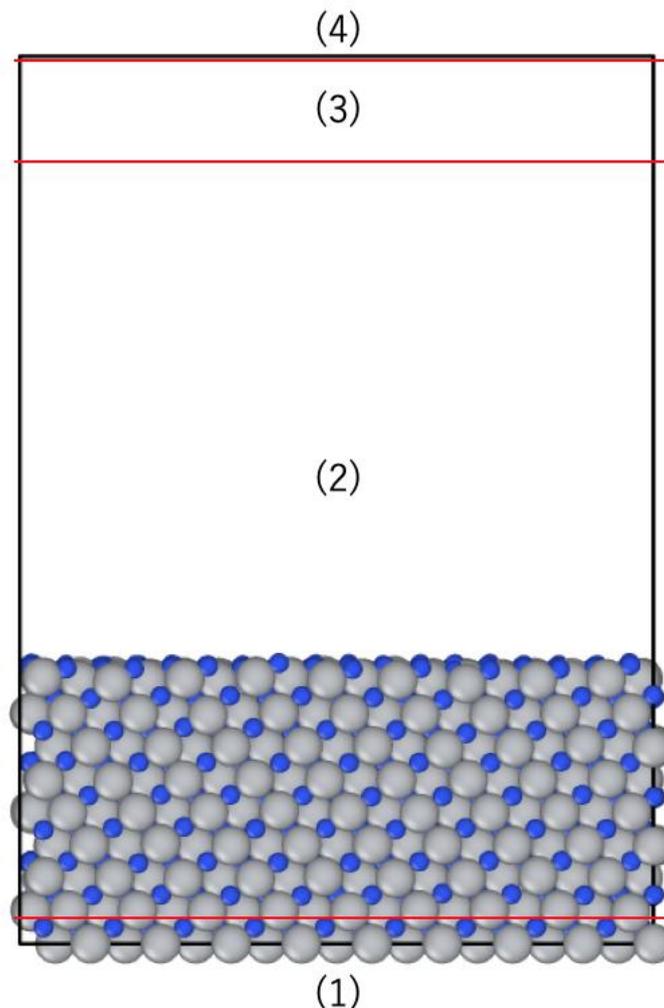


図 4-7F 原子の降下使用する TiN のモデル

#### 4.3.2解析結果

まずは、1回目の入射後に構造緩和した後の様子を図 4-9 に示す。右図が概形、左図が横から見た様子である。F 原子の多くは、Ti 原子が N 面よりも上に析出することで Ti 原子と結びつき表面に残ることがわかった。

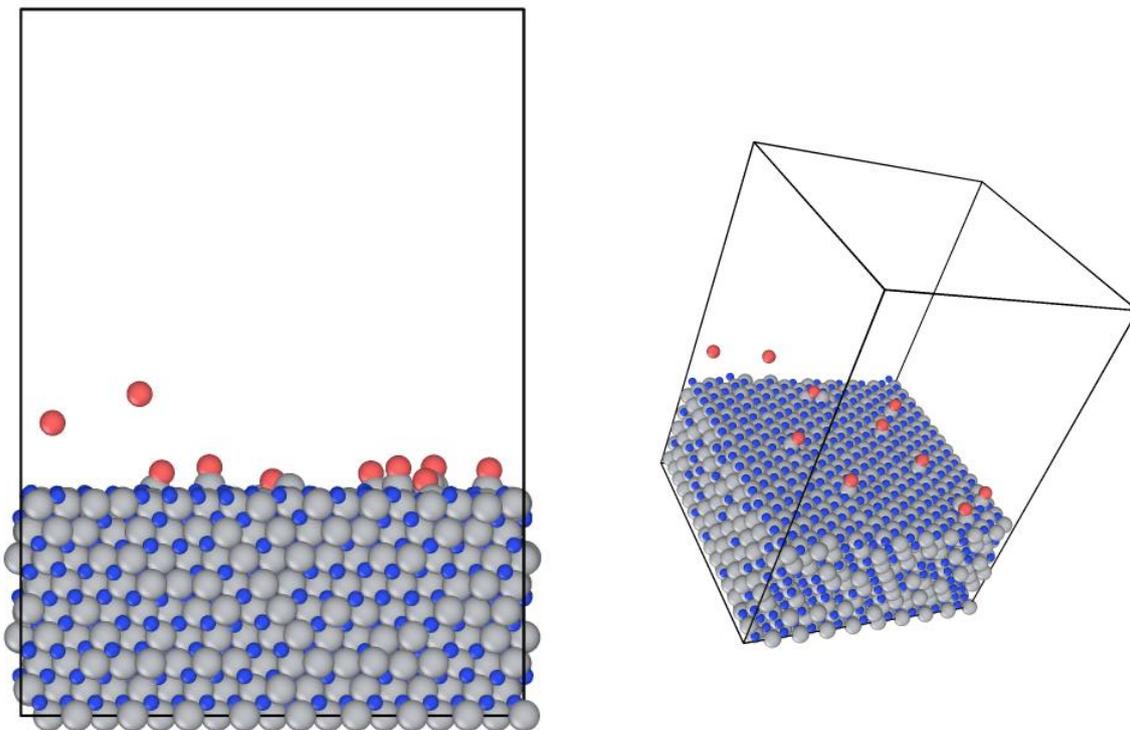


図 4-8 5 ns 後の F 原子降下の TiN モデル

次に、10 回入射させて構造緩和させた後の様子と 20 回入射させて構造緩和させた後の様子を以下に示す。右図が概形、左図が横から見た様子である。表面に存在する F 原子の数は増え、表面近傍にある F 原子の数も増えている。実際に残っている F 原子の数はそれぞれ 91 個、147 個であり、この 50 ns の間に約 60 個の原子が構造緩和領域に残り、約 40 個の原子が抜けていることがわかる。

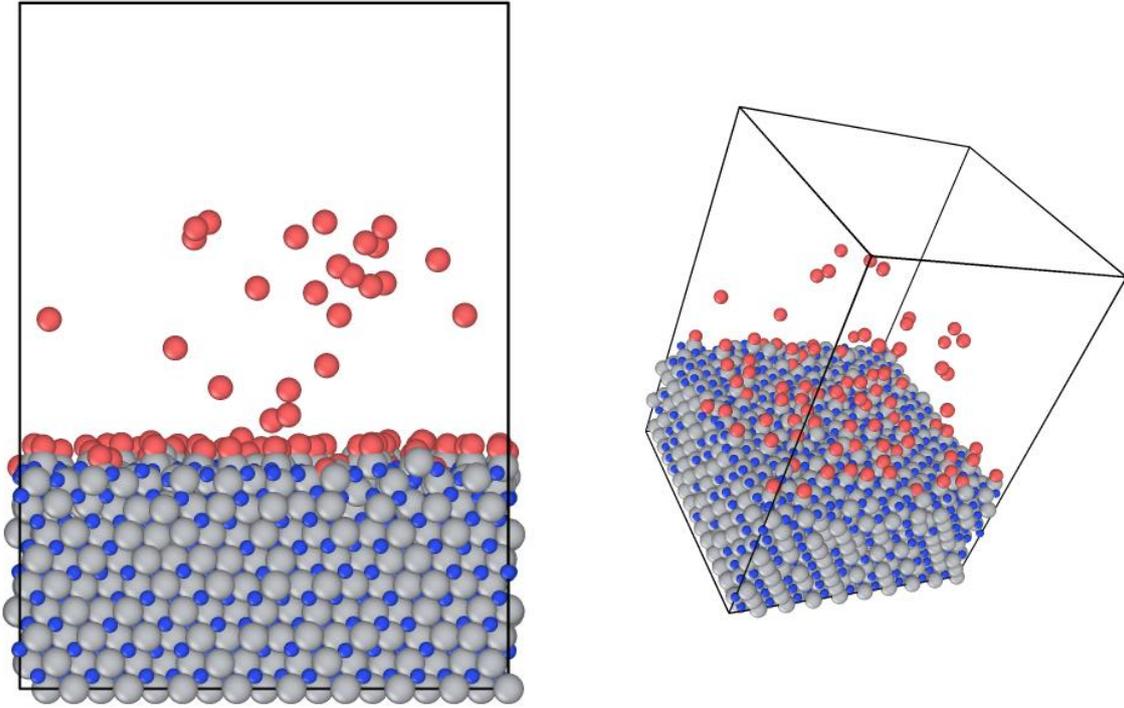


図 4-9 50 ns 後の F 原子降下の TiN モデル

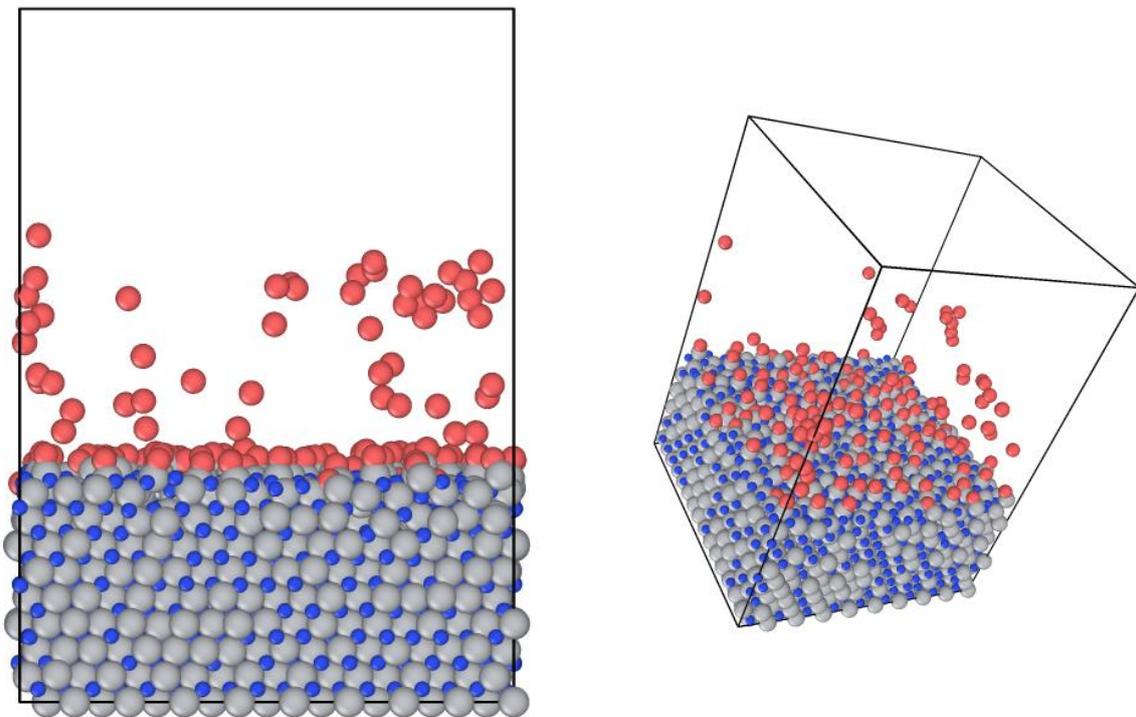


図 4-10 100 ns 後の F 原子降下の TiN モデル

60 回ほど F 原子を入射させた以降は、250 個ほどの F 原子が構造緩和領域に残り、F 原子の数はこれ以上あまり増減しなくなる。その構造を以下に示す。右図が概形、左図が横から見た様子である。図 4-11 から、構造に存在する F 原子には限界があり、表面に存在する F 原子の数もある時点からあまり変化しないことがわかる。

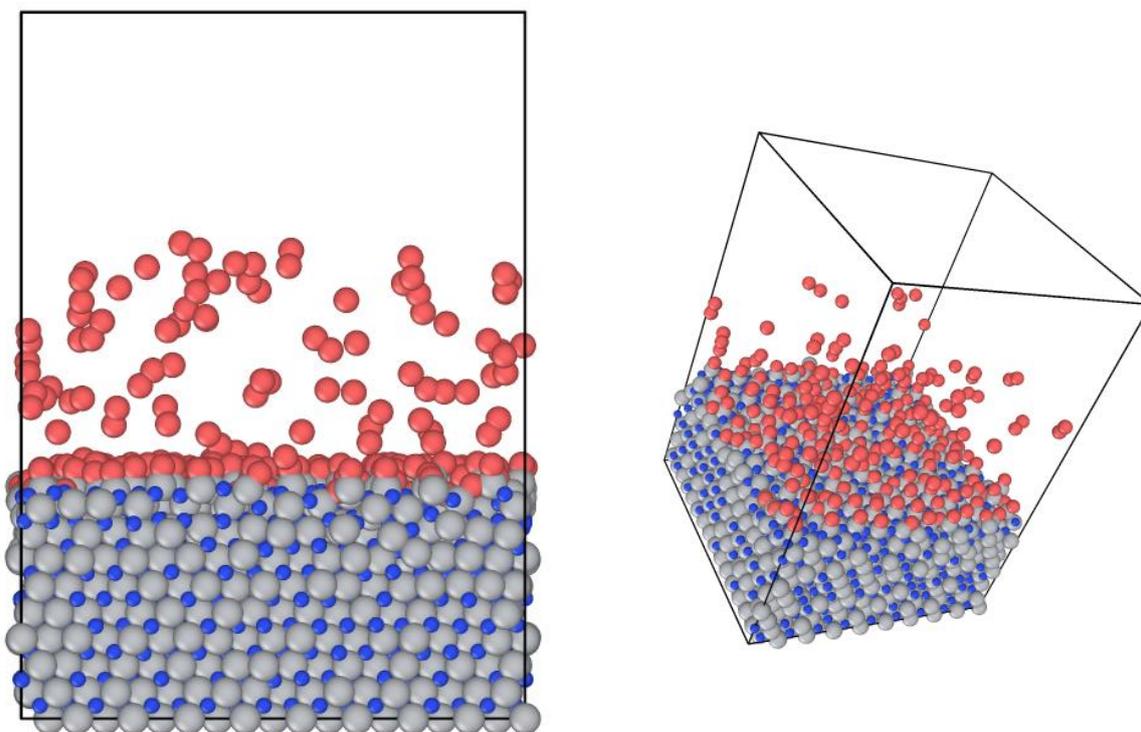


図 4-11 300 ns 後の F 原子降下の TiN モデル

表面に存在している F 原子は Ti 原子と引き合っているということが分かり、表面から離れた F 原子の中には F 原子同士で引き合っている結合し、 $F_2$  となって存在しているものもあることが分かった。

#### 4.3.3(111)Ti 面を表面とした際の F の存在位置の解析

4.4.2 と同様の解析を(111)Ti 面を最表面として行った。計算条件は同様である。Ti 面の方が F と結びつきが強く、1 回目の入射では全ての F 原子が表面に残る結果となった。また、最終的に残る F 原子の数も約 450 個であり、N 面を最表面とした場合と比較しても、200 個ほど多くの F 原子が表面付近に残る結果となった。

#### 4.4 本章の結論

本章では、TiN 上で F 原子の存在位置に関する解析を第一原理計算と古典 MD 計算の両

方で行った。(111)N面を最表面とした際、どちらの解析においても表面に多くのF原子が残るという結論を得ることができ、古典MD計算によってTi原子が表面に析出して結合することによって、F原子が表面に残る可能性も生まれた。

(111)Ti面を最表面とした際、F原子は古典MD計算において表面に多く残るという結果を得ることは出来たが、第3章でも示したように作成したF-TiN原子間ポテンシャルは(111)N面を最表面としたときの結果を多く入れてフィッティングしたため、4.2の結果も考慮するとポテンシャルが適していない可能性も高い。

## 第5章 結論と展望

### 5.1 結論

第3章で W-F と F-TiN のポテンシャルを作成し、W 薄膜の中の F が粒界に集まり粒界にとどまるという結論と、第4章によって最表面が(111)N 面の $\langle 111 \rangle$ TiN に存在する F 原子は表面に多く付着するという結論を得られた。先行研究と同様に W 薄膜のアイランドの初期形状を考えた際、不純物である F 原子が多く表面に残り、W 薄膜の成膜形成を阻害することで、応力が大きくなる可能性はあると考えられる。

### 5.2 展望

第3章でも示した通り、今回作成したポテンシャルには改善の余地が残されている。特に、F-TiN に関しては他にも様々な構造を合わせこむことによって、現在のような特化したポテンシャルではなく、様々な構造にも対応できるポテンシャルを作ることができると思われる。

また、本研究では W-F-Ti-N 系ポテンシャルが完全には完成していないため、4種類の元素を使用した古典 MD 解析をすることは出来ていないが、完成させることができれば、現実により近い形で古典 MD 解析をすることができるため、より正確な解析をすることができるようになると思われる。第4章の古典 MD 解析も W-F-Ti-N 系ポテンシャルが完成していれば、TiN に W と F を降らせる解析をすることができるため、より正確性の高い結果を得ることができたと思われる。また、W と F が混ざった上でのミスフィット応力の解析は行われていないため、その解析も行うことができると考えられる。

本研究では、温度変化を考慮した解析は行っていないため、先行研究を考慮した上で様々な条件の温度で解析を行うことで、F 原子の挙動や存在位置の新たな解析をすることができると思われる。

## 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。関わってくださった皆様本当にありがとうございます。

泉教授には，指導教員として1年間ご指導いただきました。コロナという難しい状況にもかかわらず，研究内容に対する助言はもちろんのこと日常のお話まで含めて色々な面で助けていただきました。ここに感謝いたします。

波田野講師には，ご出産でお忙しいにも関わらず，研究生生活において多くの助言をいただきました。ゼミも含めて本当に楽しい研究生生活をおくることができました。ここに感謝いたします。

榎間助教には研究に関する細かいご指導から，研究に対する姿勢や考え方まで本当に色々なことを教えていただきました。榎間助教のご指導なしには論文は完成していなかったと思います。ここに感謝いたします。

共同研究先のキオクシア株式会社の皆様にはデータの提供だけでなく，未熟である私の研究に対しても真摯に向き合ってくださいました。ここに感謝いたします。

青木さんには本当に様々なことをご指導していただきました。日常生活で仲良くしていただいただけでなく，研究に関するアイデアや研究に必要な資料やコード，知識に至るまで数多くのことを教えていただきました。私が研究を続けていられたのは青木さんの力あつてのことでした。ここに感謝いたします。

日頃の研究生生活では，たくさんの先輩方や同期にお世話になりました。平能さんや長岡さんはいつも気にかけてくださり，昼食の際などいつも楽しく過ごすことができました。小林さんにはその豊富な知識をご指導いただき，研究で行き詰まっていた私を何度も助けていただきました。先輩方の皆様は私と同期たちを温かく研究室に迎え入れてくださり，私たちが研究室に来やすいように優しい言葉をたくさんかけていただきました。ここに感謝いたします。同期たちはいつも明るい雰囲気でお話をしたり，昼食を食べたりすることで研究を一緒に頑張ることができました。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。研究生生活を支えてくださった家族にも多大な感謝をいたします。

最後になりますが，軽い興味から選んでしまった MD という分野で，はじめは本当に何も理解することができず，コロナという厳しい状態のため研究室に来ることもできない状態で，本当に不安だった私を支えてくれた研究室の皆様本当にありがとうございました。今年でこの研究室から離れる私ですが，皆様の多大な活躍を祈っております。

2021年1月  
吉田圭吾

## 参考文献

- [1] ”キオクシア株式会社提供データ”
- [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] G. J. Leusink, T. G. M. Oosterlaken, G. C. A. M. Janssen and S. Radelaar, "The evolution of growth stresses in chemical vapor deposited tungsten films studied by in situ wafer curvature measurement," *J. Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 6, pp. 3389-3910, 1993.
- [4] S.-L. Zhang, R. Palmans, J. Keinonen, C. S. Petersson and K. Maex, "Influence of hydrogen on chemical vapor deposition of tungsten on sputter-deposited TiN layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 20, pp. 2998-3000, 1995.
- [5] 霜村祐作, “タングステン薄膜の応力発生機構の分子動力学解析”, 東京大学工学部機械工学科, 2019
- [6] 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.
- [7] D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, and J. E. Gr, “ Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth” an ab initio study ,2003
- [8] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988.
- [9] 泉聡志, 増田裕寿, “実践分子動力学シミュレーション”, 森北出版, 2013.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] M. V. R. Murty and H.A. Atwater, “Empirical interatomic potential for Si-H interactions,” vol. 51, no. 8, pp.4889–4893, 1995.
- [13] 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.
- [14] S. Takamoto , “Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-oxidation growth process of silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 16, 2016.
- [15] 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” 東京大学機械工学科, 卒業論文, 2019.
- [16] 青木凌介, ” 修士研究” , 2021