

修士論文

水素化アモルファスシリコンの表面酸化のための SiOH 系原子間ポテンシャルの開発

2021 年 2 月 8 日提出

指導教員 泉 聡志 教授

37-196249 矢野 和也

水素化アモルファスシリコンの表面酸化のための SiOH 系原子間ポテンシャルの開発

学生氏名：矢野 和也, 指導教員名：泉 聡志

Keyword: α -Si: H, Molecular Dynamics, Plasma etching, Intrinsic stress, InterAtomic Potential

1. 序論

水素化アモルファスシリコンを用いた半導体は、薄膜トランジスタや太陽光電池等に広く応用されているが、素子の寸法が 100 nm を下回ったとき、素子のパターンが座屈のようなうねり現象を引き起こすことが確認されている。半導体製造過程のプラズマエッチングに注目した先行研究[1]では、分子動力学法でエッチングシミュレーションを行うことにより、水素化アモルファスシリコン(以下、 α -Si: H)内部に座屈を引き起こし得るほど大きな真性応力が働くことを確認した。しかしながら、分子動力学法で用いたポテンシャルは、O-H 間の引力が考慮されておらず、その影響は検討されていない。本研究では SiOH 系の原子間ポテンシャルを作成し、先行研究と同様のプラズマエッチングシミュレーションを行うことで、O-H 間の引力が α -Si: H 内部の真性応力及びシリコンのエッチングに及ぼす影響を考察することを目的とする。

2. ポテンシャル関数系

2.1 高本ポテンシャル

本研究では、高本・熊谷らが開発した原子間ポテンシャル[2]を用い、分子動力学法によりプラズマエッチングシミュレーションを行う。その関数系は以下の(1)式で示される。

$$E = \sum_i \phi_i^{Self}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [\phi_{ij}^{lon}(r_{ij}, q_i, q_j) + \phi_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + \phi_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i)] \quad (1)$$

ϕ_i^{Self} は i 番目の自己エネルギー、 ϕ_{ij}^{lon} 、 ϕ_{ij}^{Rep} 、 ϕ_{ij}^{Cov} はそれぞれ、 i - j 原子間のイオン結合、反発力、共有結合を表わす。また、 r_{ij} 、 q_i 、 q_j はそれぞれ、 i - j 原子間の距離、 i 番目の電荷、 j 番目の電荷を表す。高本・熊谷ポテンシャルは電荷を考慮する事ができる上、 Tersoff ポテンシャルの配位数に相当する項をベクトル化することで、結合が状況に応じてスイッチするような振る舞いをするという特徴を持つ。

2.2 ポテンシャルパラメータのフィッティング

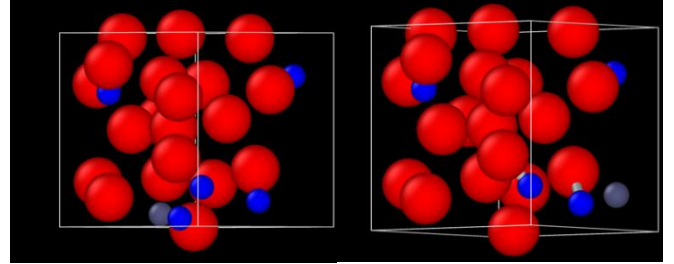
高本のポテンシャル関数はイオン結合の考慮やボンドオーダー項のベクトル化を行っているため、多数のパラメータが1つの結合に寄与することになる。これにより、ポテンシャルパラメータの探索空間が広がるため、高本らが考案したロバストなポテンシャル作成の枠組み[2]を使用し、ポテンシャルパラメータの選定を行う。具体的には、DFT 計算で算出された力や凝集エネルギーなどの物性 $P_i^{fit}(i = 1, 2, 3, \dots, N)$ を教師データとし、その値と分子動力学法(以下、MD)で算出される物性 $P_i^{pot}(i = 1, 2, 3, \dots, N)$ に重みを掛けた評価関数(2)が最小になるようにパラメータ選定を行う。

$$\sum_i^N f_i (P_i^{pot} - P_i^{fit})^2 \quad (2)$$

3. 教師データ

α -Si: H のプラズマエッチングに特化した原子間ポテンシャルを作成するため、Fig. 2 のような α -Si: H の水素原子の近くに OH 基を配置したような構造や、O 原子を配置したような構造を系14パターン作り、DFT で構造緩和計算を行った。それら

の構造を教師データとして学習させるとともに、 α -Si: H の水素含有量や密度を変えた構造に対し、酸素含有量を変えつつ多様な構造を作成し、教師データとした。



(a) α -Si: H vicinity OH

(b) α -Si: H vicinity oxygen atom

molecule

Fig. 1: Example of teacher data used for potential parameter fitting

4. プラズマエッチング

4.1 概要

作成した原子間ポテンシャルを用いて、 α -Si: H のプラズマエッチングシミュレーションを行った。 α -Si: H のバルク作成はメルトクエンチ法で行い、作成する際は適切なアニール温度を選定した。また、構造評価の際、バルクの空間分割を行った後、各原子がその空間に含まれる割合を算出し、原子数分布、酸化膜の厚さ、応力分布を算出した。酸化膜の厚さは、酸素原子数の半値幅で算出を行った。

4.2 メルトクエンチ法による α -Si: H の作成

現実において、 α -Si: H の作成はモノシラン等の原料ガスをグロー放電分解するなどして作成するが、分子動力学法で実装される時間スケールはピコ秒単位となるため、現実のタイムスケールで作成するのは困難である。分子動力学法によりアモルファス構造を作成する手法の1つにメルトクエンチ法があり、この方法は系を 10000K 等の高温状態にし内部にある物質を融解させた後、 3.0×10^{14} [K/s] といった速度で急冷する事によりアモルファス構造を作成する。しかしながら、高速で冷却したことで系内が十分に構造緩和されず、格子欠陥の多い状態となっているため、適切な温度でアニールを施し系内を構造緩和する必要がある。アニール温度は高すぎると結晶化してしまい、低すぎるとアニールが進まないため、適切なアニール温度を選定する必要がある。そこで 800K, 1000K, 1200K, 1400K でアニールを行い最適なアニール温度の検証を行った。格子サイズは $27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA}$ 、水素含有量は 12.5 at. % のものを用いた。その結果、1000 K において、4 配位のシリコン原子の割合が 91% を占め、ダングリングボンドが最も少なくなっていることが分かった。したがって本研究においては、最適なアニール温度を 1000 K と定めた。

4.3 プラズマエッチングの結果

作成したバルク構造を z 軸方向に 3 倍した構造を用いて α -Si: H のプラズマエッチングシミュレーションを行った。Fig. 3 は 12.5 at. % の水素含有量を持つ α -Si: H に対して酸素原子を 1000 個入射させるまでのスナップショットを先行研究[1]の結果とともに示している。(A), (b), © が持つ数字はそれぞれ、その原子数だけ酸素が打ち込まれたことを意味する。本研究で作成したポテンシャルを用いてエッチングを行った結果、先行研

究では見られなかった酸素原子の入射個数が少ない段階から、シリコン原子のエッチングが見られた。Fig. 4はある酸素原子流入後のシリコン原子数を示している。先行研究において、エッチングによるシリコン原子の減少量は、酸素原子が2000個ほど入射した後でも100個程度であったのに対し、本研究においては、600個となり先行研究よりもエッチングが早まる様子が見られた。この理由として、先行研究[1]においては酸素流入量が少ないとき、 α -Si:Hの表面に SiO_2 アモルファスの酸化膜が形成されることで、酸素原子が安定して存在していたのに対し、本研究ではFig.5に示すようなSi-O-Siの鎖構造や SiO_2 のアモルファスシリコンがOH基で終端されたりOH-Si-Oといった構造が見られ、完全な SiO_2 アモルファス構造よりも不安定になったことが原因と考えられる。そのため、高速で入射してきた酸素原子により、表面の鎖構造が脱離し、シリコン原子の脱離が促されたと考える。Fig. 6は系の内部に働く応力とz方向に2 Åずつ空間を分割したとき、その領域に含まれる各原子の個数をプロットしている。この結果、圧縮応力は、シリコン原子数と酸素原子数がおおよそ1:2になっている層ではなく、酸素、シリコン、水素原子が混在した領域において働くことが分かった。これは先行研究の結果と一致するが、圧縮応力の絶対値に関しては、先行研究よりも、1.0 GPaほど小さく算出された。この理由としては、本ポテンシャルのシリコンのヤング率が先行研究の約6/7倍となっていることが原因の1つと考えられる。

また、本ポテンシャルにおいては水素含有量がない場合でも、先行研究[3]の結果と違いが見られた。水素がない場合でも本研究ではプラズマエッチングの過程で、Si-O-Siの鎖構造が生じる様子が見られ、表面が先行研究よりも疎になる様子が見られた。このため、表面がエッチングされやすくなったと考えられる。またFig. 4で示される通り、水素含有量が極端に多く含まれると、シリコン原子のエッチングがより進む様子が見られる。これは、水素化アモルファスシリコンの表面がより疎になったため、表面の全エネルギーが小さくなりエッチングされやすくなったと考えられる。

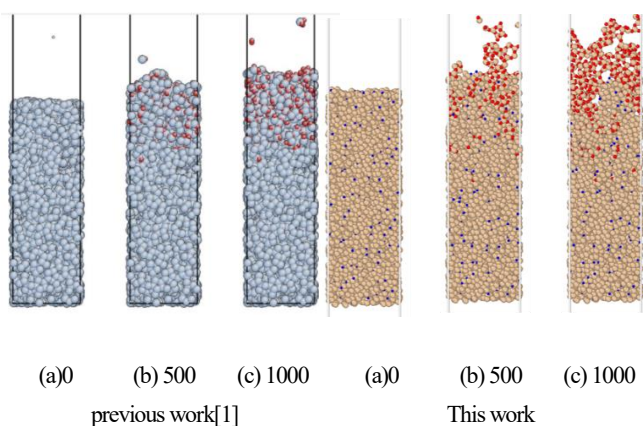


Fig.3: comparison of the process during plasma etching between previous work and this work after some incident atom were added.

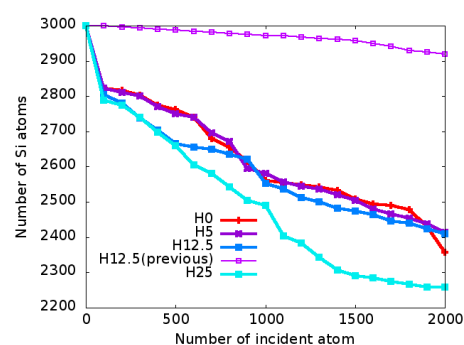


Fig.4: Number of silicon atom until 2000 incident atom were added in each α -Si:H. Purple line: previous work; Other lines: This work.

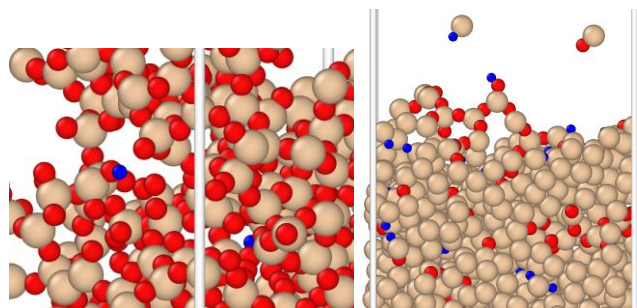


Fig.5: Snapshots of surface condition during plasma etching. Blue atom: hydrogen, Red atom: oxygen, Beige atom: silicon.

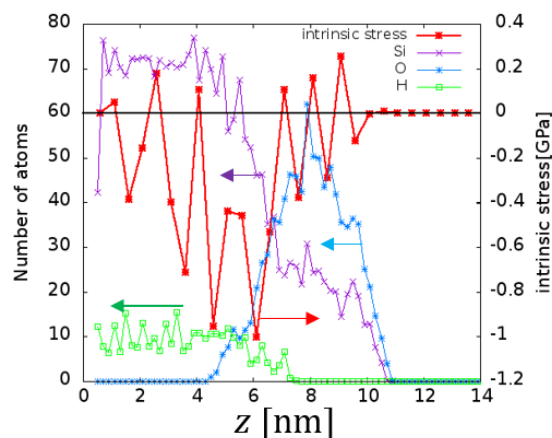


Fig.6: Intrinsic stress and number of atoms until 2000 incident atom were added in 12.5 at. % α -Si:H.

5. 結論

Si-O-H 間の原子間ポテンシャルを開発し、O-H 間の原子間引力を考慮した α -Si:Hのプラズマエッチングシミュレーションを行った。その結果、プラズマエッチングの過程において Si-O-Si の鎖構造が形成され、表面が疎になり、先行研究よりも、シリコン原子のエッチングが頻繁に見られた。

参考文献

- [1] 田村陽平 東京大学工学部卒業論文, 2016.
- [2] 高本聡, 東京大学大学院工学系研究科博士論文, 2016.
- [3] 井上優 東京大学工学部修士論文, 2014

目次

1	序論	9
1.1	研究背景	10
1.2	半導体デバイス製造プロセス	11
1.3	先行研究	12
1.3.1	半導体素子パターン内部に働く座屈応力の予測	12
1.3.2	プラズマエッチングシミュレーション	12
1.4	目的	14
1.5	本論文の構成	14
2	解析手法	15
2.1	ポテンシャル関数	16
2.2	ポテンシャルパラメータの選定方法	18
2.3	ポテンシャルパラメータ学習の構造作成の指針	19
2.4	高本ポテンシャルの再フィッティング	19
3	SiOH 系原子間ポテンシャルパラメータの選定結果	21
3.1	Si-O 系のポテンシャルフィッティング	22
3.1.1	使用した教師データ	22
3.1.2	作成した原子間ポテンシャルの物性の再現性	24
3.1.3	SiO ₂ アモルファスシリコンの再現性	29
3.1.4	Si の熱酸化プロセスシミュレーション	32
3.1.5	Si-O 系のフィッティングまとめ	35
3.2	Si-H 系のポテンシャルフィッティング	37
3.2.1	合わせこむ教師データ	37
3.2.2	作成した原子間ポテンシャルの物性の再現性	38
3.2.3	α -Si: H の部分動径分布関数	40
3.2.4	α -Si: H 内の Si-H 結合	42
3.2.5	α -Si: H 中の H クラスタ	43
3.2.6	Si-H 系のフィッティングのまとめ	43
3.3	O-H 系のポテンシャルフィッティング	44
3.3.1	教師データ	44
3.3.2	作成した原子間ポテンシャルの物性の再現性	45
3.4	Si-O-H 系のポテンシャルフィッティング	47
3.4.1	合わせこむ教師データ	47
3.4.2	ポテンシャルパラメータのフィッティング	51
3.4.3	Si-O-H 系のフィッティングのまとめ	51
4	α -Si: H のプラズマエッチング	53

4.1	α -Si:H のバルク作成	54
4.1.1	メルトクエンチ法	54
4.1.2	α -Si:H の表面モデル作成とプラズマエッチングの再現手法	54
4.2	プラズマエッチングの構造評価	56
4.3	アニール温度の選定	57
4.4	プラズマエッチングで使用する α -Si: H	59
4.5	プラズマエッチングの結果	59
4.5.1	水素を含まないプラズマエッチング	59
4.5.2	12.5 at. % の水素含有量を持つ α -Si: H のプラズマエッチング	62
4.5.3	プラズマエッチングにより生じる応力と先行研究との差異	66
4.5.4	酸化膜の検証	68
4.5.5	12.5 at. % の水素含有量を持つ α -Si: H のプラズマエッチングのまとめ	70
4.6	水素含有量を変えた α -Si: H のプラズマエッチング	71
4.7	プラズマエッチングのまとめ	74
5	結論と課題	75
5.1	結論	76
5.2	課題	76
	謝辞	77
	付録	78
	参考文献	82

図目次

Fig. 1-1 Schematic illustrations from photolithography to plasma etching.....	11
Fig. 3-1 used structures for potential fitting between Si and Si.....	22
Fig. 3-2 used structures for potential fitting between Si and O . Red atom: silicon. Black atom: oxygen.....	23
Fig. 3-3 used structures for potential fitting between O and O	24
Fig. 3-4 These figures show the difference between the value calculated by DFT and the value calculated by our developed potential. (a) shows energy, (b)shows force and (c) shows charge in Si-O.	25
Fig. 3-5 Partial RDF for amorphous SiO ₂ . Purple line: ab initio, green line: This potential. (a) shows partial RDF of O-O, (b) shows partial RDF of Si-Si and (c) shows partial RDF of Si-O. All ab initio data are replot referring to ab initio data in [42]......	30
Fig. 3-6 Bond angle distribution function for amorphous SiO ₂ . Green line: Ab initio [42]; gray line: Experiment [43]; purple line: This potential value. All ab initio and experiment data are replot referring to ab initio and experiment data in [42, 43].	31
Fig. 3-7 the initial state of thermal oxidation process to make a film on a silicon wafer.....	32
Fig. 3-8 terminal state of thermal oxidation process to make film on a silicon wafer.	33
Fig. 3-9 charge distribution along the z-axis obtained by oxidation simulation	33
Fig. 3-10 radial distribution function for Si-O and angle distribution function for Si-O-Si and O-Si-O obtained by thermal oxidation process.	34
Fig. 3-11 Snapshots of the c-Si/c-SiO ₂ interface structure after oxygen molecule insertion. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms.....	36
Fig. 3-12 Si-H teacher data for potential fitting. Red atom: silicon, Blue atom: hydrogen.	37
Fig. 3-13 These figures show the difference between the value calculated by DFT and the value calculated by our potential. (a) shows energy, (b)shows force and (c) shows charge in Si-H	39
Fig. 3-14 partial radius distribution functions for Si-Si and Si-H in α -Si: H. Purple line: the rdf calculated by this potential, Green line: the rdf calculated by ab initio and Black line: the rdf by experiment. All data are replot referring to the data in Ref. [44]......	41
Fig. 3-15 teacher data used for O-H interatomic potential parameter. Black atom: oxygen, Blue atom: hydrogen. Each teacher datum is 5H ₂ O molecules, one H ₂ O molecule, melted 8H ₂ O molecules, OH molecule, one H ₂ O ₂ molecule respectively.	44
Fig. 3-16 These figures show the difference between the value calculated by DFT and the value calculated by our potential. (a) shows energy, (b)shows force and (c) shows charge in O-H.	46
Fig. 3-17 structural relaxation dynamics by DFT used various structures including α -Si: H and α -SiO ₂ . Red atom: silicon, Blue atom: hydrogen, Black atom: oxygen.	49

Fig. 3-18 additional teacher data used to determine the parameter of Takamoto potential among Si, O and H.....	50
Fig. 3-19 Cluster analysis of energy, force and charge in Si-O-H. (a) shows energy, (b)shows force and (c) shows charge. These figures show the difference between the value calculated by DFT and the value calculated by our potential.	52
Fig. 4-1 An image of a created model for a-Si:H plasma etching.....	55
Fig. 4-2 The definition of oxide film thickness.....	56
Fig. 4-3 α -Si: H containing 5 at. %, 12.5 at. %, 25.0 at. % hydrogen. Beige atom: silicon; Blue atom: hydrogen.....	59
Fig. 4-4 Comparison of the number of silicon atom between this work and previous work. Purple line: this work; Green line: previous work.....	60
Fig. 4-5 Comparison of plasma etching between this work and previous work.	61
Fig. 4-6 the process of plasma etching. Beige atom: silicon, Blue atom: hydrogen, Red atom: oxygen in this work while Gray atom: silicon, White atom: hydrogen, Red atom: oxygen in previous work. a~(e) shows the condition of α -Si: H after some O atoms were added in the 12.5 at. % α -Si: H.....	63
Fig. 4-7 Number of each atom after some incident atoms were added in 12.5 at. % α -Si: H. (a) shows the result in this work; (b) shows the result in previous work.	65
Fig. 4-8 Snapshots of surface and oxygen film during plasma etching. Blue atom: hydrogen, Red atom: silicon, Beige atom: silicon.....	66
Fig. 4-9 intrinsic stress and the number of each atom along z axis containing 12.5at. % α -Si: H. These intrinsic stress are measured by split space at 5Å while the number of each atom is measured by split space at 2Å. (b) figure is referred to previous plasma etching research [11]......	67
Fig. 4-10 (a)Partial RDF between Si and O. (b)Partial ADF for Si-O-Si. (c)Partial ADF for O-Si-O. Green line: ab initio, purple line: created SiO ₂ during plasma etching. Gray line: Experiment. All ab initio and experiment data are replot referring to ab initio and experiment data in [42, 43].	69
Fig. 4-11 Number of O atom after some incident atom were added. Purple line: 5.0at. % α -Si: H, Green line: 12.5at. % α -Si: H, Blue line: 25.0at. % α -Si: H.	71
Fig. 4-12 The thickness of each α -Si: H oxide film after 1700 incident atom were added. Blue grid shows the value of previous work and Red grid shows the value of this work.	72
Fig. 4-13 comparison of maximum intrinsic stress for each α -Si: H. Blue grid shows the value of previous work and Red grid shows the value of this work.	73
Fig. 4-14 Number of silicon in 4 hydrogen concentration during plasma etching.....	73

表目次

Table 3-1: Lattice constants ($\text{\AA}$) of Si and SiO ₂ polytypes. (a) and (c) refer to the a-axis.....	27
Table 3-2: Cohesive energy of Si and SiO ₂ calculated by Ab initio, this potential and Experiment.....	27
Table 3-3: Bulk Modulus(GPa) of Si and SiO ₂ calculated by this potential and Experiment. 28	
Table 3-4: the property of O atom calculated by this potential	28
Table 3-5 Calculation condition for creating bulk model	29
Table 3-6 Calculation condition of thermal oxidation process to make a film on a silicon wafer.	32
Table 3-7 Si-H bond in α -Si: H containing various atomic percentage of H atom.	42
Table 3-8 bond length and cohesive energy calculated by this potential	45
Table 4-1 Calculation condition for creating α -Si: H by melt-quench method.....	58
Table 4-2 coordination number of α -Si: H made by melt-quench method with annealing temperature being 800 K, 1000 K, 1200 K, 1400 K.	58
Table 4-3 density ratio between Si crystalline and α -Si: H and total energy made by melt-quench method with annealing temperature being 800 K, 1000 K, 1200 K, 1400 K.	58
Table 4-4 cohesive energy of amorphous structures and Si-O chain.	60

1 序論

1.1 研究背景

パソコン, スマートフォン, タブレット端末などの電子デバイスは私たちの生活必需品であり, その性能は, インテル創業者のムーアが「半導体の集積率は 18 ヶ月で 2 倍になる」というスケーリング則 [1]を提唱した通り, 指数関数的な進歩を遂げている. その背景には, 文字通り半導体素子の小型化・高集積化があり, その集積化技術の向上が電子デバイスの性能向上ひいては現在の情報化社会を発展させてきたと言っても過言ではない. 半導体材料としては, 現在ゲルマニウムやシリコン等が広く利用されているが, 中でも水素化アモルファスシリコン(以下, α -Si:H と呼称)を用いた半導体は, 薄膜トランジスタや太陽電池などに広く応用されている. その理由としてエネルギーギャップが大きさ, 吸光係数の高さ, 安価で大面積の薄膜を作製できるなどの特徴を有することが挙げられる [2]. 水素化アモルファスシリコンはアモルファス構造で有しながら半導体特性を示し, α -Siのタンダリングボンドを水素で終端することで, アモルファスシリコンの構造欠陥を減少させる役割を果たし構造を安定化させることが知られている. しかしながら, α -Si:H 半導体は100 nmを下回った半導体素子のパターンが内部応力により座屈する現象に直面しており [3], これが半導体素子の歩留まり向上を妨げている.

半導体がうねり現象を引き起こす要因として, 薄膜内部にある残留応力が挙げられる. 残留応力は熱応力と真性応力に分けられる. 熱応力は基板と薄膜の線膨張係数の違いに起因する応力であり, 真性応力は熱応力以外の残留応力のことを指す [4]. 真性応力を引き起こす要因として, ナノボイドの崩壊や薄膜内部へのプラズマイオンの入り込みが示唆されており [5, 6, 7, 8, 9, 10], 中でもプラズマイオンの入り込みが, パターン内部の圧縮応力の要因の1つであると言われている. α -Si:H 半導体を生成する際には, シリコン基板に酸化膜を生成した後, 誘電体層とマスク層を成膜し, プラズマエッチングをすることで半導体素子のパターンを形成する工程を踏む. このプラズマエッチング過程においてマスク層が酸化し, 座屈しうるほど大きな圧縮応力を生じることが先行研究によって確認されている [4, 11]. この研究では, 熊谷 [12]らが考案したポテンシャル関数系を用い, 分子動力学法で α -Si:H のプラズマエッチングシミュレーションを行うことで, 半導体素子に発生する最大応力発生位置と大きさを算出している. しかしながら, このシミュレーションは O-H 間の原子間力を無視したポテンシャル系を使用しており, 実際のプラズマエッチングにおいては Si-H, Si-O の他に O-H 間の分子間力が真性応力や酸化膜形成速度に影響を及ぼしている可能性は否定できない. 本研究では, 高本ら [13]が考案した Si-O-H 間の相互作用力を考慮することが可能なポテンシャル関数系を用い, そのポテンシャルパラメータを高本らが考案した方法によりフィティングを行うことで, α -Si:H のプラズマエッチングに特化したポテンシャルを作成する. これにより, Si-O-H 間のすべての原子間相互作用力を考慮した, プラズマエッチング過程における半導体パターンのマスク層の酸化が真性応力に及ぼす影響を考察

する。

1.2 半導体デバイス製造プロセス

半導体デバイスは大まかに以下のプロセスを経て製造される。

1. 高純度の Si をウェーハ形状に加工する。
2. 作成したウェーハを高温で酸化させ、SiO₂ の酸化膜を成膜させる。その上に誘電体層として SiN 等、マスク層として水素化アモルファスシリコン(α -Si:H)等を成膜する。
3. レジスト剤をウェーハに塗布し、回路パターンが描画されたマスクを通して UV 光を当て、ウェーハにパターン模様を転写する。
4. 現像液を吐出し、露光されたマスク層を溶かした後、プラズマエッチング等により、形成されたパターンに従って膜を削る。
5. 電気抵抗を下げるために、リンなどの不純物を素子に添加した後に配線処理を施す。

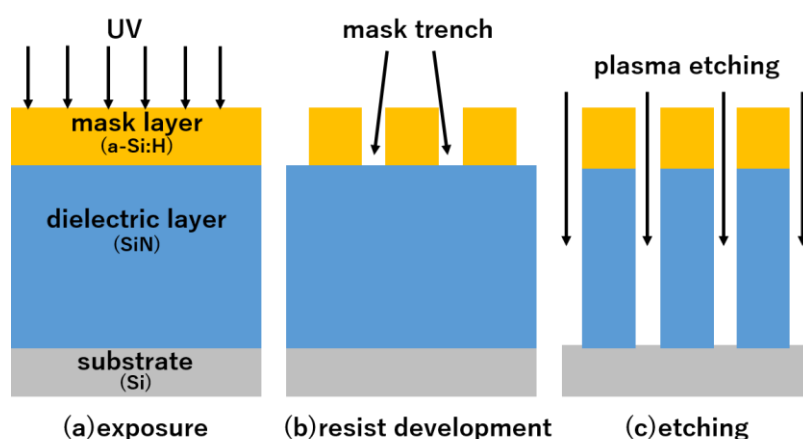


Fig. 1-1 Schematic illustrations from photolithography to plasma etching.

Fig. 1-1 は半導体デバイス製造プロセスにおけるリソグラフィ(回路パターンを半導体素子に転写する工程)からエッチングまでの工程の流れを図示している。

現像液を吐出されたマスク層は削られ、作成されたパターンに沿って誘電体層のエッチングが施される。エッチング手法は大きく分けて、ウェットエッチングとドライエッチングに分類される。ウェットエッチングは硫酸、硝酸、リン酸等の薬液で腐食作用を利用し膜を削る手法で、ドライエッチングよりコストが安い反面、等方的にエッチングが進むためアンダーカットが生じやすく、現在の微細なパターン形成手法としてはあまり用いられてはいない。現在の主流なエッチング手法は、異方性に優れるドライエッチングであり、近年微細化が急速に進む半導体パターンの製造手法として適するが、ウェットエッチングよりもコストがかかるという問題もある。ドライエッチングの手法の1つにプラズマエッチ

ングがあり, Si やSiO₂をエッチングする際には, O₂ガスが添加されることが行われる. これは Si のエッチング速度を加速する目的があり, これは Mogab ら [14]のデータによって示されている [15]. 本研究ではこのO₂プラズマガス付与による半導体素子のパターンの酸化の影響を考察する.

1.3 先行研究

1.3.1 半導体素子パターン内部に働く座屈応力の予測

日高らは真性応力に起因する半導体パターンの座屈応力を理論式により直接推定しようとした [3]. 具体的には Föppl-von Kármán の薄膜理論を拡張し, 誘電体層とマスク層に生じる応力が既知で一様に作用する場合において理論的に座屈解を導出し, 形状のみに依存する無次元応力を評価することで, 実験データの結果とよく一致する座屈予測が可能であることが示された. しなしながら, 実験データよりも小さな応力で座屈するケースも見られ, その要因としてマスク層の酸化, 誘電体層の真性応力の影響等を挙げている. マスク層の酸化に関して, 薄膜理論解導出の際は考慮されていなかったが, シリコン表面は室温でも空气中に放置することで酸化膜が形成されることが知られている [3, 16, 17, 18, 19]. 日高らはこの表面酸化の影響に注目し, 酸化前と酸化後のマスク層の密度比からマスク層に応力値を概算し, 有限要素法 (Finite Element Method, FEM) で算出した座屈応力と比較することで, 実際にそのオーダーが座屈を引き起こしうるほど大きいことを確認した. 誘電体層の真性応力に関して, 日高らは誘電体層に作用する真性応力はマスク層に作用する真性応力と比較して十分小さいものしていたが, FEM 解析により, マスク層に真性応力が働かない場合でも誘電体層に起因する真性応力により, 座屈が引き起こされ得ることを確かめた. 以上のように, パターンに作用する真性応力が一様で既知の場合に関しては, 実験値のデータと精度よく合致する一方で, 座屈応力を理論式で統一的に算出するには考慮すべき要因が多様で難解であり, パターンの座屈応力予測を理論式から行うためには, さらなる座屈因子の特定や理論式の拡張等が必要があると考えられる.

1.3.2 プラズマエッチングシミュレーション

理論式による座屈応力予測等がなされる一方で, 古典分子動力学法 (Molecular dynamics, MD) による座屈因子の特定と座屈メカニズムの解明についても様々な研究がなされてきた. 井上ら [4]の研究では, プラズマエッチングによるアモルファスシリコン(以下, α -Si と呼称)の酸化の影響を熊谷ら [12]が考案した Si-O 系の原子間ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションを行うことで, 考察を行っている. MD のソフトウェアとしては大規模並列計算用分子動力学シミュレータである LAMMPS [20]を用いている. そのプロセスは簡易的に以下ようになる. まず, 始めにメルトクエンチ法により $27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA}$ のセルサイズを持つアモルファスシリコンを作成し, 適切なアニール温度を配位数, 結合角偏差,

結晶シリコンとのエネルギー差、密度比を使って定めている。これは LAMMPS を用いた分子動力学で扱えるタイムスケールが現実系よりも大幅に小さいため、メルトクエンチ法によって作成したアモルファス構造は格子欠陥を大量に含んでしまい、構造緩和を行う必要があるからである。構造緩和後、セルを z 軸方向に3倍に拡張し、底面はバルクを模擬するために固定する。そして、もう片方の z 軸は自由境界条件を適用することで、マスク層の α -Si を再現している。この後、自由表面の α -Si の上空から酸素原子をランダムに導入し、酸素の入射エネルギーと入射角を変化させながら初速度を与えエッチングを行い、 α -Si に働く応力分布、酸化膜厚さ、原子配位数、原子間分布などの評価を行った。その結果、 α -Si のプラズマエッチングによる酸素の入射エネルギーは酸化膜厚さに影響を及ぼすが、最大応力値と発生位置には影響しないこと、 α -Si のプラズマエッチングによる最大応力発生場所はサブオキサイド層(空間に酸素は含まれるが、シリコンと酸素の原子数の比が $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ となっていない領域)で発生することが分かった。

田村ら [11]は井上らが行った同様のシミュレーションを α -Si:H で行っている。ポテンシャル関数系は、熊谷らが考案したポテンシャル関数系 [12]と大平らが考案したポテンシャル [21]を組み合わせたものを用いており、O-H 間の引力は考慮しない設定となっている。井上らが行ったエッチングシミュレーションと同様に、モデルの作成の際はまず初めに、 α -Si:H の適切なアニール温度を配位数、密度比、全エネルギーを算出し選定している。そして、 $27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA} \times 81 \text{ \AA}$ のセルサイズを持つ片側表面の α -Si:H の $z = 121 \text{ \AA}$ 程度の位置から、酸素原子を、 x, y 座標はランダムに1つ生成し初速度を与えた後、 0.7 ps の間 NVE アンサンブル計算、 0.3 ps の間 300 K の NVT アンサンブル計算を行うことで、構造緩和を行いつつ、エッチングを行っている。エッチングの際に、表面から脱離したとみなされた原子は削除している。このプロセスを酸素原子が 2000 個打ち込まれるまで繰り返し行うことで、水素含有量を変化させても SiO_2 酸化膜の厚さは変化しないこと、 SiO_2 酸化膜が形成された領域には水素原子がほとんど存在しないこと、系に働く最大応力はサブオキサイド層で働き、そのオーダーは数 GPa程度であるという結果を得た。また、先行研究ではサブオキサイドで応力の最大値が発生する理由について、 SiO_2 酸化膜では構造が膨張することで高エネルギーの酸素原子が入射したことによる格子のひずみが開放されるが、サブオキサイド層では高エネルギーで入射した酸素が α -Si:H 層に無理に配位し、十分に構造緩和させることなく結合していることに起因するとしている。また、先行研究 [3]と比較することで、数GPa程度の圧縮応力は実際に座屈を引き起こし得る程大きい事を確かめた。

しかしながら、この α -Si:H のプラズマエッチング過程では O-H 間の引力項が考慮されておらず、実際に完全な SiO_2 の酸化膜が生じるのかどうかは明らかにはされていない。 SiO_2 の酸化膜内部の Si-O の O 原子が H で終端された構造や Si-H の結合が維持されたまま、H-Si-OHのような構造が生じ、 SiO_2 のアモルファス酸化膜形成の際、酸化膜形成速度に影響を与えたり、完全な SiO_2 のアモルファス構造にならない可能性がある。これにより、 SiO_2 酸化膜やサブオキサイド層に密度が疎な構造が生まれ、応力が緩和するために十分な空間が

でき、最大応力値に影響を及ぼす可能性がある。

1.4 目的

本研究では、高本らが開発したポテンシャル関数系 [13]を用い、Si-O-H 系の原子間ポテンシャルを作成することで、 α -Si:H のプラズマエッチング過程における Si-O-H 間の原子間引力が半導体素子パターン内部の最大応力値に与える影響を考察することを目的とする。

また、ポテンシャルのパラメータは高本らが考案した手法によりフィッティングを行い、半導体素子のプラズマエッチングに特化したポテンシャルを作成する。

1.5 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第 1 章「序論」

本研究の背景、先行研究、研究の目的について述べた。

第 2 章「解析手法」

本研究では計算手法に分子動力学計算(Molecular Dynamics Method, 以下 MD)を使用する。ポテンシャル関数系は高本らが考案したものをを用いる。この章では、その関数系とポテンシャルパラメータセットの選定手法について述べる。

第 3 章「SiOH 系原子間ポテンシャルパラメータの選定結果」

本研究で選定した SiOH 系の原子間ポテンシャルパラメータとポテンシャル関数で再現される Si, O, H の物性について記す。

第 4 章「 α -Si:H のプラズマエッチング」

まず、半導体パターンのエッチング時に生じる酸化膜形成シミュレーションを MD で実装する手法について合わせて記述する。その後、本研究で使用する酸化シミュレーションモデルを作成した結果と、 α -Si:H の最適なアニール温度について考察する。また、実際に α -Si:H の酸化シミュレーションを行った結果を考察する。

第 5 章「結論と課題」

本研究で得られた結論及び課題について述べる。

2 解析手法

2.1 ポテンシャル関数

本研究では高本らが考案したポテンシャル関数系(以下, 高本ポテンシャルと呼称)を用いる. 高本らはシリコン酸化膜の酸化過程や SiC 上のグラフェン成長の過程を分子動力学法で再現するために電荷移動の表現が可能な関数系を作成した. これは熊谷の提案した Hybrid Tersoff 関数 [22]をもとにして実現されている. また, Tersoff のボンドオーダーをベクトル化する拡張を行い, グラフェンや直鎖構造等の複数の結合性を表現することを可能にした. 以下に高本ポテンシャルの概要について説明する. 高本ポテンシャルは以下の関数系で表現される.

$$E = \sum_i \phi_i^{Self}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [\phi_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_i, q_j) + \phi_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + \phi_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i)], \quad (2-1)$$

$$\phi_i^{Self} = \chi q_i + \frac{1}{2} \left[J - 2 \frac{\text{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(R_c^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] q_i^2, \quad (2-2)$$

$$\phi_{ij}^{Ion} = \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + C r_{ij} + D \right] \quad (r_{ij} < R_c), \quad (2-3)$$

$$\phi_{ij}^{Rep} = f_c(r_{ij}) \sum_m^3 A_m \exp(\lambda_{A_m} r_{ij}), \quad (2-4)$$

$$\phi_{ij}^{Cov} = -f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b_{ij}'^{\sum_m^3 B_m \exp(\lambda_{B_m} r_{ij})}. \quad (2-5)$$

ϕ_i^{Self} は i 番目の自己エネルギー, ϕ_{ij}^{Ion} , ϕ_{ij}^{Rep} , ϕ_{ij}^{Cov} はそれぞれ, $i-j$ 原子間のイオン結合, 反発力, 共有結合を表す. また r_{ij}, q_i, q_j はそれぞれ, $i-j$ 原子間の距離, i 番目の電荷, j 番目の電荷を表す. $\chi, J, \gamma, e, \epsilon$ はそれぞれ電気陰性度, クーロン反発力に相当する量, 短距離原子間でのクーロン力補正項, 電荷素量, 真空中の誘電率に相当する.

α, R_c は Wolf の方法による電荷の短距離化に関するパラメータであり [23, 24], α が短距離化の強さ, R_c がカットオフ距離である.

カットオフ関数 $f_c(r_{ij})$ は以下の関数系で表現される.

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{\exp[-B_c(R_{c2} - r_{ij})^{-1}]}{\exp[-B_c(R_{c2})^{-1}]} & (0 \leq r_{ij} < R_{c2}) \\ 0 & (R_{c2} \leq r_{ij}) \end{cases} \quad (2-6)$$

この関数は $r = 0$ で 1, $r = R_{c2}$ で 0 を取るような関数になっており, $0 \leq r \leq R_{c2}$ の間で滑らかに変化する. 従来のカットオフ関数は $\cos$ の場合にはカットオフ関数が 2 回微分で連続でなかったため, 関数の不連続性に起因する問題を生じる事があった. 一方で高本ポテンシャルは無限回微分可能なカットオフ関数となっているのでこの問題が解決されている. しかし, 従来のカットオフ関数よりも長距離なカットオフ距離となるため, 多数のパラメータが一つの結合に寄与することになり, 必然的にシンプルな構造を使って各パラメータを一つずつ合わせていくような, ポテンシャルパラメータの選定が難しくなってしまう. これを解消するために, 本研究では高本らが開発したポテンシャルパラメータの選定手法を用いる [13].

共有結合項 ϕ_{ij}^{cov} は以下の式で表される.

$$U_{ij}^{cov} = f_c(r_{ij})f_q(q_i)b_{ij}B\exp(\lambda_B r_{ij}), \quad (2-7)$$

$$f_q(q_i) = \frac{N(q_i)(N^0 - N(q_i))}{N(0)(N^0 - N(0))}, \quad (2-8)$$

$$N(q_i) = N^{Neutral} - q_i \quad (2-9)$$

この式には $f_q(q_i)$ として, 電荷の偏りの相当する項を導入し, 電荷移動により共有結合が弱められる効果を表現している. $N^{Neutral}$, N^0 はそれぞれ価電子の数, 価電子殻に含められる最大の電子数に対応する量である. この関数は電子の局所状態密度を長方形近似することで定式化されている. $q_i = 0$ の時は $f_q = 1$ となり, これは電荷の偏りが無い状態を意味する. $q_i = N^{Neutral}$ または $q_i = N^{Neutral} - N^0$ の際には $f_q = 0$ となり, これは電子が無い状態, もしくは軌道が埋まり共有結合を持たない状態をそれぞれ意味する.

最後に共有結合項 ϕ_{ij}^{cov} が有するボンドオーダー b_{ij}' について説明する. 高本ポテンシャルのボンドオーダーは以下のように表現される.

$$b_{ij}' = f(\zeta_{1ij}, \zeta_{2ij}) = G \left[\left(g_1 + \zeta_{1ij}^{n_1} \right)^{-p} + \left(g_2 + \zeta_{2ij}^{n_2} \right)^{-p} \right]^{\frac{1}{2\sigma p}}, \quad (2-10)$$

$$\zeta_{xij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r^{ik}) \left\{ c + d(h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\} \exp \left(p \left[(r^{ij} - R_e^{ij}) - (r^{ik} - R_e^{ik}) \right]^q \right), \quad (2-11)$$

式(2-10)中の $g_1, g_2, n_1, n_2, \sigma, p$ はパラメータであり, G は b_{ij}' の最大値が 1 となるように規格化するための定数である. 従来の Tersoff ポテンシャルのボンドオーダー

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^n \right)^{-\frac{1}{2\sigma}}, \quad (2-12)$$

と比較すると, ζ_{ij}^n に相当する項がベクトル化されていることが分かる. この ζ_{ij} がパラメータ p を通して加算されるようになっており, これにより, 結合が状況に応じてスイッチするような振る舞いをすることを可能にしている.

2.2 ポテンシャルパラメータの選定方法

前章で述べたように、高本ポテンシャルはカットオフを長距離まで考慮する事ができるため、多数のポテンシャルパラメータが一つの結合に寄与することになり、ポテンシャルパラメータの探索空間が大きい。そのため本研究では、高本らが開発したロバストなポテンシャル作成の枠組み [13] をポテンシャルパラメータの選定手法として採用し、パラメータ探索を行った。この手法は、まず初めに古典 MD で代表的な結晶構造、アモルファス構造等の多様な構造を作成することから出発する。その後、作成した各々の構造に対して DFT 計算を行い、DFT で計算された凝集エネルギー、格子定数、力などの物性値を算出する。そして、DFT で算出した物性値 P_i^{fit} ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) としたとき、 N 個の合わせ込む物性値 P_i^{pot} (MD のポテンシャルで再現される物性値) との誤差に重み付けをした以下の関数

$$\sum_i^N f_i (P_i^{pot} - P_i^{fit})^2, \quad (2-12)$$

が最小になるようにパラメータの探索を行う。算出されたポテンシャルパラメータを用いて、上記の過程を繰り返し行うことで DFT で算出された物性値を再現するポテンシャルパラメータを選定する。

評価関数の最適化手法としては、L-BFGS-B (Limited-memory BFGS Algorithm) 法と遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm, GA) の 2 つを併用した。L-BFGS-B は評価関数の勾配を用いた最適化手法であり、評価関数がなめらかで、多数の局所最小点を持たないような場合に有効である。一方で、極小点が最適解である保証はないため、関数の勾配に頼らない最適化手法である GA も併用した。GA は生殖、淘汰、突然変異といった進化の仕組みに着想を得たアルゴリズムである。L-BFGS-B と比較して多点からパラメータ探索を行うため、局所最適解からの脱出が容易であるという特徴を持つ。本研究では、Si-O 系などの教師データの多い系 (物性値が 800,000 に及ぶ系) に対しては GA で計算を行った。これは、合わせ込む物性値の数が膨大で、評価関数の局所最適解が多くなると予想したためである。L-BFGS-B は Si-H 系や O-H 系で使用し、局所最適解に落ち抜け出すことができなくなった場合は、適宜 GA を適用した。

2.3 ポテンシャルパラメータ学習の構造作成の指針

ポテンシャルパラメータを学習させるための構造は出鱈目に作ればよいというわけではなく、ある程度の指針が存在する。本研究で使用する手法は高本らが開発した第一原理計算と MD を用いた連携学習法であるが、最初に合わせ込む構造として安定な結晶系が存在するならば、まず第一に組み込むべき指標としてフィッティングするのが望ましい。例えばシリコンのポテンシャルが再安定構造であるダイヤモンドを表現することができない不安定なポテンシャルになっている場合、他の構造をいくら合わせたとしても精度が上がらないうえに、ポテンシャル自体の信頼性も低下してしまうからである。したがってシリコンの原子間のポテンシャルパラメータをフィッティングの際は、再安定構造であるダイヤモンド構造の凝集エネルギー、配位数、結合角、格子定数等の情報を中心に学習させ、また BCC, FCC, SC, グラファイトといった準安定の結晶構造の凝集エネルギーを合わせ込みに同時に用いることを行う。これを行うことで、シリコンのポテンシャルはこれらの構造の凝集エネルギーを学習し、ダイヤモンド構造が再安定な構造であることを再現できるようになる。また、再安定構造は格子定数とエネルギーが99%以上合うことが望ましいとされている。

更にロバスト性の高いポテンシャルを作りたいと思われる時は、振動フィッティング法とメルトクエンチ法を使う。これらはそれぞれ、合わせ込む系の安定構造を熱振動させた構造、メルトクエンチ法でアモルファス構造を作ること、多様な構造状態を多量に作成し、教師データとすることで、ロバスト性の高いポテンシャルを作成することを目的とする手法である。これらの手法を併用することで、再安定構造を精度よく再現し、再現したい現象にロバストに対応する事ができるポテンシャルを作成することができる。

2.4 高本ポテンシャルの再フィッティング

本研究では、高本 [13]がフィッティングしたポテンシャルパラメータを流用せずに、パラメータの再フィッティングを行う。その理由は、Tersoff ポテンシャルが作られた物理的な背景と思想をより反映させること、DFT 計算を交換相互作用ポテンシャルは GGA、全電子法は PAW 法で再計算することの2つが挙げられる。前者の理由を説明するために、Tersoff ポテンシャルの配位数に相当する項について簡単に説明する。Tersoff ポテンシャルのボンドオーダー項 η, δ は Tersoff ポテンシャルでは 1/2 程度になるが、これは配位数が増えた時に最外殻電子が減り、新たな結合が作りにくくなる効果を表している [25]。高本ポテンシャルは、Tersoff ポテンシャルのボンドオーダー項の思想を反映し、ボンドオーダー項をベクトル化しているので、本研究では、式(2-10)の n_1, n_2, σ 項において

$$\frac{n_1}{2\sigma} = \frac{n_2}{2\sigma} = \frac{1}{2} \quad (2-13)$$

式(2-13)が成り立つように固定した。

後者の理由について、高本は電荷の計算の際 Voronoi 電荷を使っていたが、本研究では電荷計算の精度向上を目的に Bader 電荷を採用した。Bader 電荷を利用する際、ある程度内核までの電子考慮する必要があるため、全電子法は PAW 法を用いた。また、GGA を使用した理由として、一般的に LDA よりもエネルギーの精度が良いためである。以上の理由から、本研究では、DFT 計算を GGA, PAW で計算を行った。

3 SiOH 系原子間ポテンシャルパラメータの選定結果

3.1 Si-O 系のポテンシャルフィッティング

3.1.1 使用した教師データ

前章で説明した高本らが考案した手法を用いて、Si-O 系の原子間ポテンシャルパラメータの選定を行った。使用した教師データは高本 [13]が作成した教師データを交換相互作用ポテンシャルは GGA, 全電子法は PAW 法で再計算されたものを流用した。計算条件は、波動関数のカットオフエネルギーは 36.0 Hartree, 電荷密度のカットオフエネルギーは 324.0 Hartree, SCF 計算の収束判定は原子 1 個あたりのエネルギーを基準に 1.0×10^{-8} Hartree, 力の収束判定は力の最大値を 5.0×10^{-4} Hartree/Bohr としている。k 点はダイヤモンド構造の 8 bohr に 3 点を基準に選定してある。Fig. 3-1 は Si-Si 間で使用した教師データを示している。

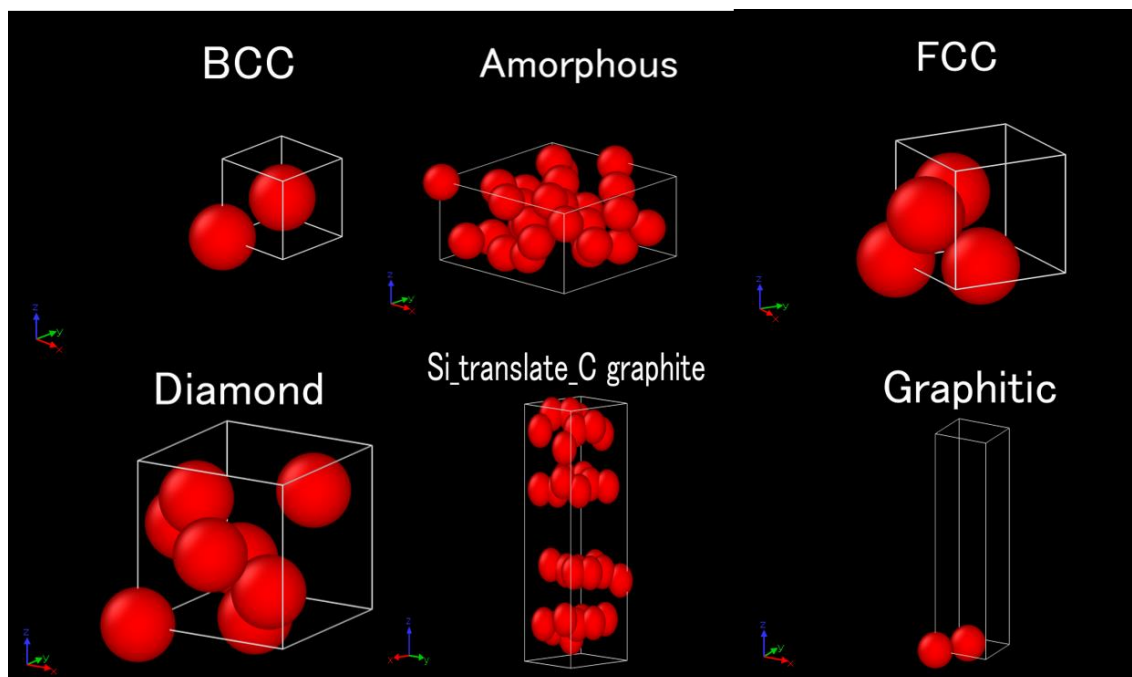


Fig. 3-1 used structures for potential fitting between Si and Si

ダイヤモンド, FCC, BCC といった結晶構造や, アモルファス構造, 炭素のグラファイト構造を Si 原子に置き換えたような構造を Si-Si 間のポテンシャルフィッティングに用いている。

一方 Si-O 系の教師データとしては、以下の Fig. 3-2 のような構造を用いた。Si-O 系も Si-Si と同様に、代表的な結晶、 α -quartz, β -quartz, α -cristobalite, β -tridymite といった構造を安定系のフィッティングに使用し、その他高本らが半導体のシリコン酸化膜のプロセスシミュレーションを再現するために作成した構造等も教師データとして流用している。これは例えば、Fig. 3-2 の SiO2_O2, SiO2_Si 構造が該当する。シリコンの熱酸化プロセスシミュレーションにおいて引き起こされる Si の酸化は、Si の表面から侵入した O₂ 分子が界面まで O₂ 分子の状態のままどおり着き、SiO₂ と Si の界面で乖離し取り込まれることで酸化が進行するが [13]、これらの構造は、この過程を再現するために作成された。実際、これらの教師データを用いてフィッティングされたポテンシャル系を用いて高本は熱酸化プロセスシミュレーションを行い、従来のポテンシャルでは表現できなかった、Si-SiO₂ 界面近傍で、O₂ 分子が取り込まれる様子を再現している。

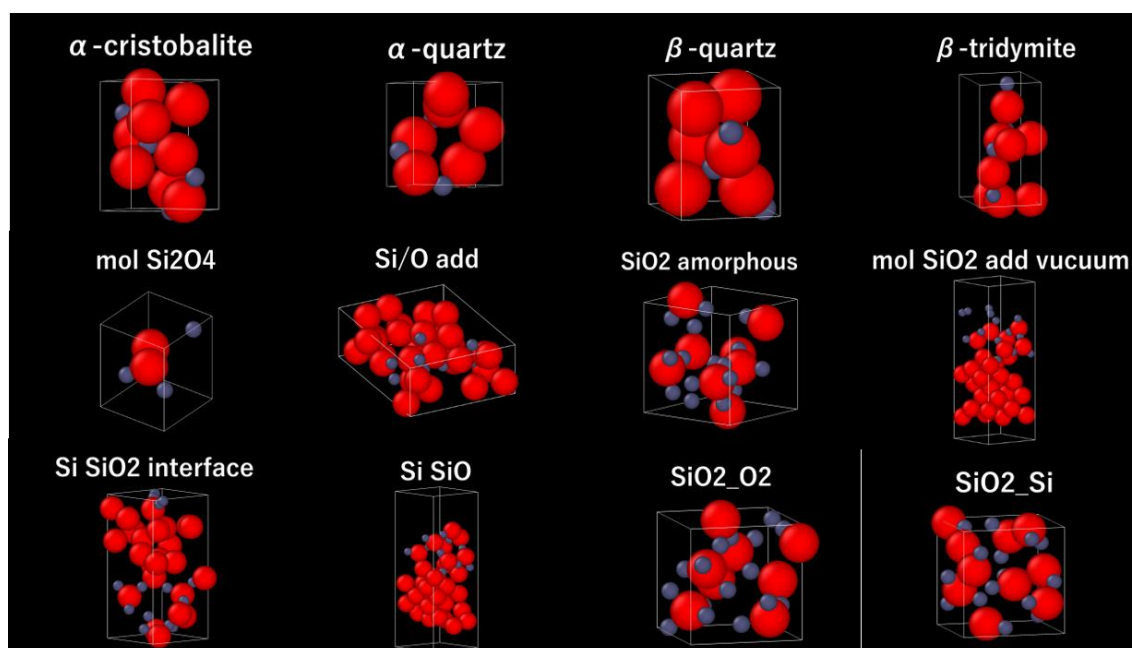


Fig. 3-2 used structures for potential fitting between Si and O . Red atom: silicon.

Black atom: oxygen.

O-O 系のフィッティングの際使用した教師データは以下の Fig. 3-3 に示す。これらは O の 2 対項のパラメータのフィッティングのため、O の 2 原子間の距離を少しずつずらしたような構造、オゾンとオゾンを熱振動させたような構造である。以上の教師データを用いて Si-O 系のポテンシャルパラメータのフィッティングを行った。

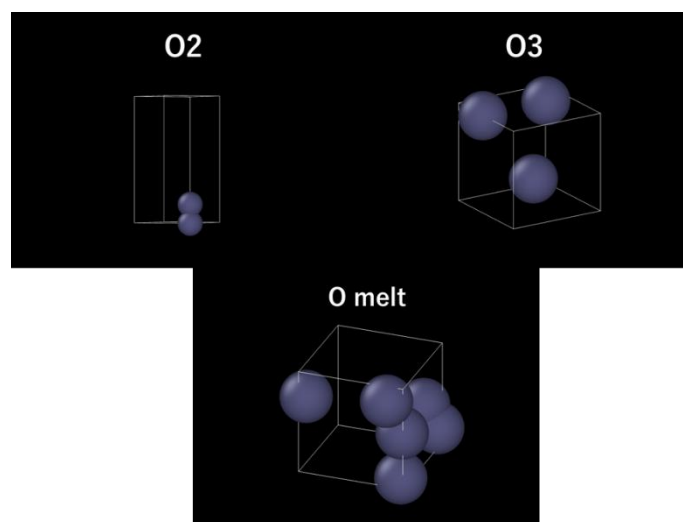


Fig. 3-3 used structures for potential fitting between O and O

3.1.2 作成した原子間ポテンシャルの物性の再現性

Fig. 3-4 は合わせこんだ DFT の凝集エネルギー, 力, 電荷の値を横軸に, MD で計算された凝集エネルギー, 力, 電荷の値を縦軸にプロットしたものである。(a), (b), (c)はそれぞれ, 凝集エネルギー, 力, 電荷を表している。また内部にある r は, 相関係数を表している。(a), (b) から分かるように, 力, エネルギーに関しては概ね MD で計算された値が $y = x$ の直線状にのっており, DFT 計算で求められた物性値を再現する事ができていることが分かる。しかし, 電荷に関しては, DFT 計算の値よりも小さめに再現されていることが分かる。これは 3.1.4 で行う熱酸化プロセスシミュレーションの際, 電荷を DFT 計算の値に近づけすぎると高配位の SiO_2 のアモルファスシリコンを生じたり, また界面が分離するといった現象が観察されたからである。そのため, Si-O 系のポテンシャルフィッティングではあまり電荷が出ないようにフィッティングを行った。

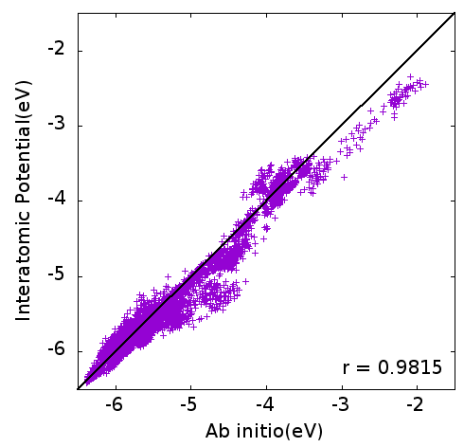
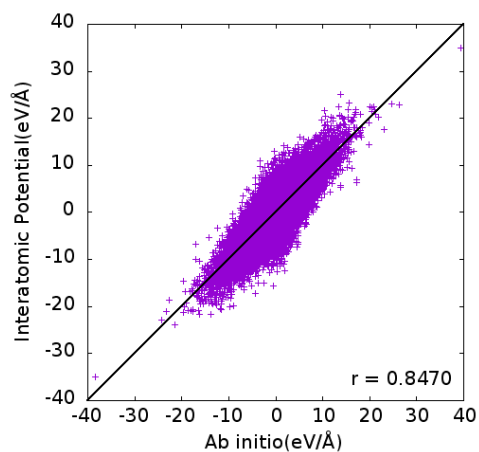
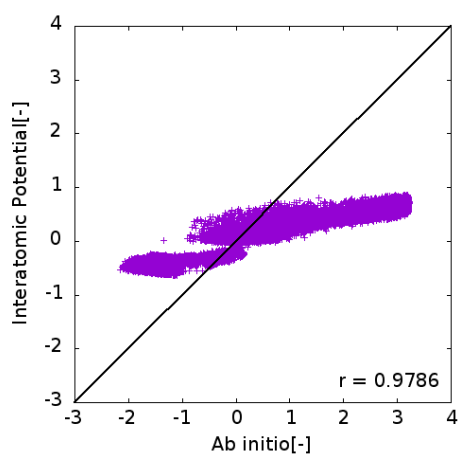
(a) SiO₂energy(b) SiO₂force(c) SiO₂charge

Fig. 3-4 These figures show the difference between the value calculated by DFT and the value calculated by our developed potential. (a) shows energy, (b) shows force and (c) shows charge in Si-O.

以下の Table 3-1 は本ポテンシャルから再現される Si, SiO₂の格子定数を示している. Si に関しては再安定系のダイヤモンド構造の格子定数の値を, SiO₂に関しては4つの代表的な結晶系の格子定数を示している. また, Si のダイヤモンド構造, SiO₂の α -quartz, α -cristobalite, β -quartz, β -tridymiteの格子定数に関して DFT 計算の値, 実験値も同時に記載している. この結果より, 本ポテンシャルで再現される格子定数は DFT 計算の値を誤差2 %の精度で再現できることが分かった.

Table 3-2 に本ポテンシャルで計算された凝集エネルギーの値を格子定数のときと同様に Si のダイヤモンド構造, SiO₂の α -quartz, α -cristobalite, β -quartz, β -tridymiteに関して算出した. 再現されたエネルギーは概ね第一原理計算の値に対して誤差1 %程度の精度で再現できていることが分かる. しかしながらSiO₂の結晶構造のエネルギーの序列に関しては再現することができていない. SiO₂の最安定構造は DFT 計算時から, α -cristobaliteが最安定構造になっており, SiO₂の α -quartzが最安定であることが表現できていない. 本ポテンシャルはこの DFT 計算で算出されたエネルギーの序列をそのまま反映するような結果となっている. GGA で DFT 計算を行ったときに, α -quartzよりも α -cristobaliteの方が安定になるという傾向は, 先行研究 [26]においても確認されており, 実際, SiO₂結晶の凝集エネルギーを求めたとき α -cristobaliteの凝集エネルギーが小さく算出されている. これは, HSE06 [27]のようなハイブリット汎関数を使うことで正しい序列でSiO₂の結晶構造のエネルギーを算出することが可能になることが知られている [28]が, ハイブリット関数を使うと計算コストが膨大になるという問題が生じてしまう. 本研究では, SiO₂結晶が生成されるようなシミュレーションを行わないこと, また, SiO₂結晶の α 状態の方が β 状態よりも凝集エネルギーが小さく安定という一般的な傾向に関しては再現できていることから, ハイブリット汎関数を使用することは行わず, GGA による DFT 計算を行っている. また, 本ポテンシャルでは, Si の融点は約1450 K程度となった. 一般に, MD で融点を求める際は, 結晶の温度を上昇させても過熱状態になりやすく, また, 液体を冷却させても核生成が起こりづらいため, 融点を求めるのは難しい. 本研究では, 分子動力学法の著書 [25]に記載されている個層と液相を持つ界面モデルを作成し, 界面の移動から融点を算出する方法を用いた. シリコン半導体の酸化被膜形成温度が約1100 K~1400 Kであるので, 本ポテンシャルで再現される Si は, シリコン半導体の酸化被膜形成に耐え得る程度の温度である.

Table 3-3 は Si のダイヤモンド構造, SiO₂の α -quartz, α -cristobalite, β -quartz, β -tridymiteの体積弾性定数を本ポテンシャルで算出した値と実験値を示している. SiO₂の体積弾性率は実験値よりも大きめ算出されており, 逆に Si の体積弾性定数は小さめに算出されている. 特に, α -cristobaliteの弾性定数のズレが大きい. 本来, GGA, PAW 法で DFT で算出された弾性定数と比較するべきであるので一概に合わせ込めていないというわけではないが, SiO₂の α -quartz, α -cristobalite, β -quartz, β -tridymiteの格子定数, 凝集エネルギーが高精度で再

現できている点、 α -cristobaliteの弾性定数が直接影響を及ぼすようなシミュレーションを本研究では行わないという点から、体積弾性定数の合わせ込みある程度許容することにした。また、Table 3-4 に本ポテンシャルで再現される酸素の物性について記した。O 原子の結合長に関しては、実験値、DFT 計算の値と近い値を取ることが分かった。しかし、凝集エネルギーの値が DFT 計算の値が実験値よりも小さい値が算出されていることが分かる。この傾向は先行研究 [29]においても同様に確認されており、GGA で O_2 分子の結合エネルギーを計算したとき、 -6.02 eVと過小評価されている事が分かる。GGA, PAW で計算した本研究においても、この傾向が出現している。

Table 3-1: Lattice constants ($\text{\AA}$) of Si and SiO_2 polytypes. (a) and (c) refer to the a-axis and c-axis of the unit cell, respectively. This Work means the lattice constant calculated by this potential.

		This Work	Ab initio	Experiment
Si	(a)	5.477	5.465	5.429 [30]
α -quartz	(a)	5.081	5.008	4.916 [31]
	(c)	5.522	5.495	5.405 [31]
α -cristobalite	(a)	5.082	5.070	4.96 [32]
	(c)	7.081	7.064	6.89 [32]
β -quartz	(a)	5.080	5.096	5.01 [33, 34]
	(c)	5.523	5.584	5.47[34, 35]
β -tridymite	(a)	5.366	5.270	5.03 [34, 35]
	(c)	8.766	8.604	8.22[35, 36]

Table 3-2: Cohesive energy of Si and SiO_2 calculated by Ab initio, this potential and Experiment.

	This Work	Ab initio	Experiment
Si	4.556	4.564	4.63 [30]
α -quartz	6.394	6.380	6.41 [36, 37]
α -cristobalite	6.415	6.387	6.40 [36, 37]
β -quartz	6.376	6.376	6.393 [36, 37]
β -tridymite	6.322	6.372	—

Table 3-3: Bulk Modulus(GPa) of Si and SiO₂ calculated by this potential and Experiment.

	This Work	Experiment
Si	84.50	97.8 [38, 39]
α -quartz	59.5	38.3 [40]
α -cristobalite	39.5	16.3 [40]
β -quartz	59.4	54.0 [40]
β -tridymite	28.75	

Table 3-4: the property of O atom calculated by this potential

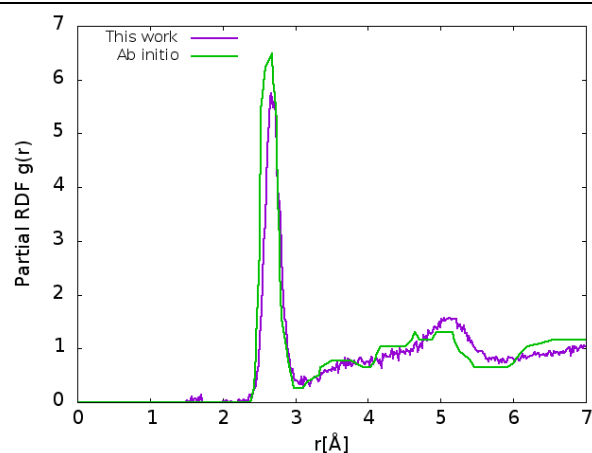
	This Work	DFT	Experiment
Bond Length	1.211	1.221	1.207 [41]
Cohesive Energy	3.119	3.119	2.558 [41]

3.1.3 SiO₂ アモルファスシリコンの再現性

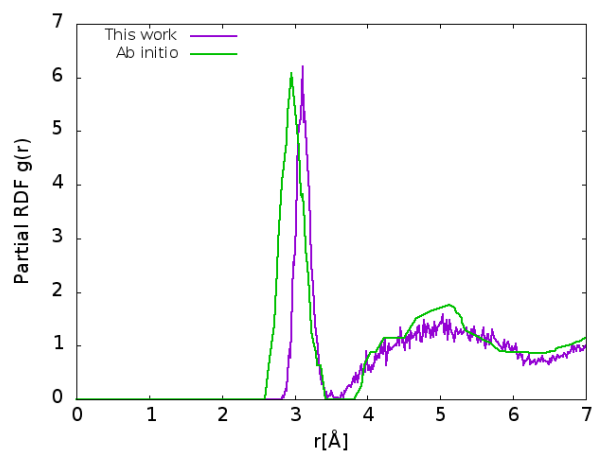
本ポテンシャルにおいて α -SiO₂をどれほど再現することができるのか、検証を行った。計算条件は以下の Table 3-5 の通りである。また、Fig. 3-5 は本ポテンシャルで計算された部分動径分布関数の値を示している。(a),(b),(c)はそれぞれ O-O, Si-Si, Si-O 間の部分動径分布関数の値を示しており、緑線が DFT で α -SiO₂を作成したときの部分動径分布関数の値、紫線が本ポテンシャルで α -SiO₂を作成したときの部分動径分布関数の値をそれぞれ表している。酸素の部分動径分布関数(a)を見ると第一近接、第二近接の距離は概ね DFT 計算の値を再現することができている様子が見られる。また、Si-Si の部分動径分布関数(b)に関しては第二近接距離が DFT 計算の値に近いことが確認できるが、一方で第一近接距離に関してはピーク距離が右に少しシフトしていることが分かる。これは DFT 計算とのアニール条件の違いによるものであると考えられる。DFT 計算により行われたメルトクエンチはアニール温度が3000 Kと高温である上に、アニール時間も3 psとなっており本研究のアニール時間よりも少し短い。したがって、構造緩和不足が生じ、本ポテンシャルで計算されるピークよりも第一近接距離が短くなったと考えられる。実際、Fig. 3-6 で Si-O-Si の結合角度分布を見ると、DFT で算出されたピーク値は実験値よりも左にシフトしていることが確認できる。Si-O-Si の結合角が小さいと Si-Si の距離は短くなるので、この影響により本ポテンシャルの Si-Si の部分動径分布関数の第一近接距離は、DFT で算出された値よりも長くなったと考えられる。Si-O の部分動径分布関数(c)に関しては第一近接距離、第2近接距離ともに DFT 計算に近い値をとっている様子が見られた。

Table 3-5 Calculation condition for creating bulk model

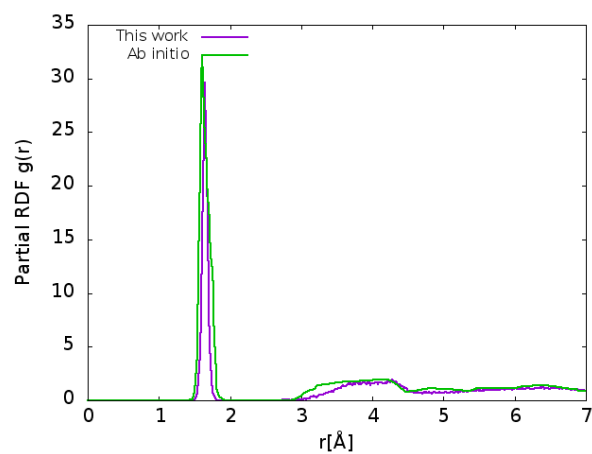
Ensemble	Melting and Quenching: NVT
	Annealing: NPT
Quenching Temperature	8000K
Annealing Temperature	1000K
Quenching Time	3ps
Annealing Time	7.5ps
Time Step	0.5fs
Number of Atoms	Si: 1536, O: 3072



(a) O-O RDF

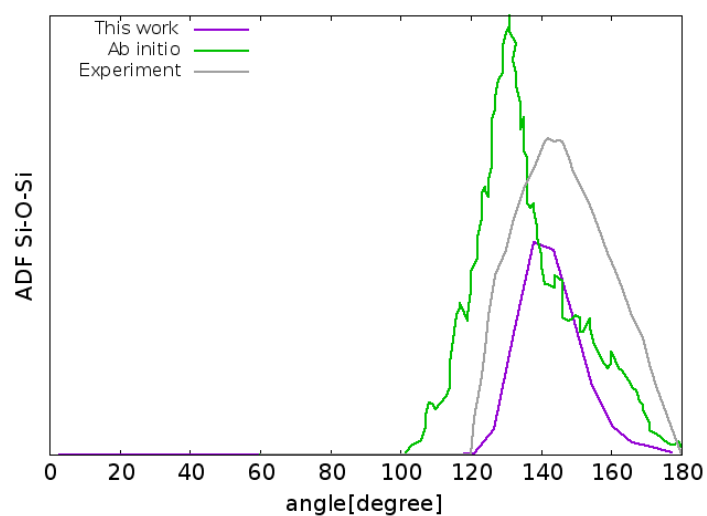


(b) Si-Si RDF

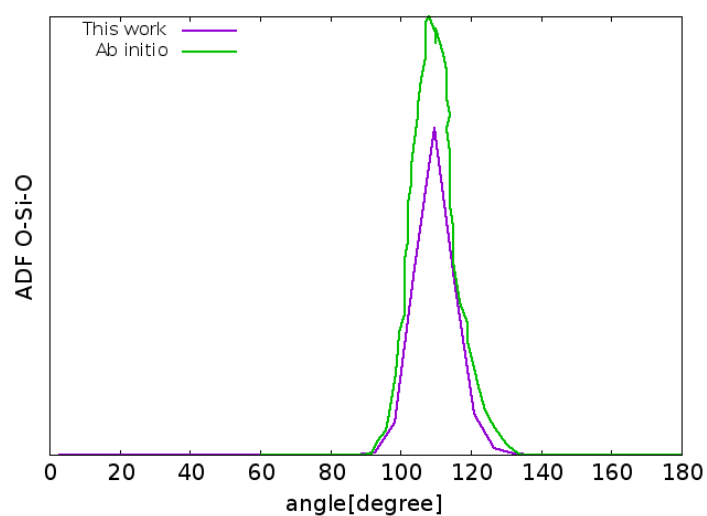


(c) Si-O RDF

Fig. 3-5 Partial RDF for amorphous SiO_2 . Purple line: ab initio, green line: This potential. (a) shows partial RDF of O-O, (b) shows partial RDF of Si-Si and (c) shows partial RDF of Si-O. All ab initio data are replot referring to ab initio data in [42].



(a) Si-O-Si RDF



(b) O-Si-O RDF

Fig. 3-6 Bond angle distribution function for amorphous SiO_2 . Green line: Ab initio [42]; gray line: Experiment [43]; purple line: This potential value. All ab initio and experiment data are replot referring to ab initio and experiment data in [42, 43].

3.1.4 Si の熱酸化プロセスシミュレーション

本研究では DFT 計算を GGA, PAW 法で再計算された教師データを用いてフィッティングを行ったため, 高本 [13]が行った Si の熱酸化プロセスシミュレーションを同様にを行い, Si-O 系ポテンシャルの包括的な検証を行った. 具体的には, 半導体の製造過程においてシリコン基板を酸化させ, SiO_2 アモルファスシリコン(以下 $\alpha\text{-SiO}_2$ と称)を被膜させる過程があり, このプロセスを再現することができるのかを検証した. 計算条件は以下の Table 3-6 通りである. バルクの底面は約2 Åに相当する厚さを固定し, 上面は自由境界となっている. 初期状態においては, シリコン結晶の表面が酸素原子で終端された構造をとっており, Fig. 3-7 のようになっている. 濃い青色で示される物質は, Si 原子と結合している O 原子を表しており, 濃い赤色で示される物質は, O 原子と結合している Si 原子を表している. また O 原子と結合していない Si の結晶は緑で示されている. 各物質を表示する際に使用している物性は各原子の電荷の値である. このモデルに対して1.25 ps経過するごとに酸素原子をバルク上部にランダムに生成し, 1200 Kの NVT アンサンブルで計算する処理を繰り返し行うシミュレーションを行った.

Table 3-6 Calculation condition of thermal oxidation process to make a film on a silicon wafer.

Bulk Size	30.53 Å × 30.53Å × 69.8 Å
Boundary Condition	x, y: Periodic, z: free
Ensemble	NVT: 1200 K
Time Step	0.5fs
Simulation Time	2.5ns
Number of Atoms in an initial state	Si: 1136, O: 176

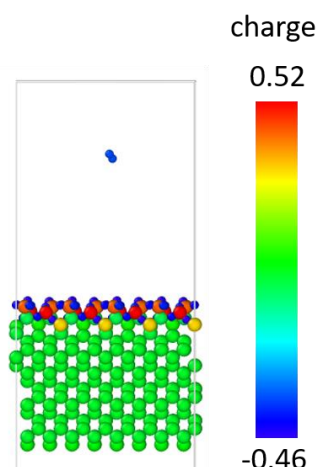


Fig. 3-7 the initial state of thermal oxidation process to make a film on a silicon wafer.

2.5 ns経過後の終状態の系の様子を Fig. 3-8 に示す. シリコン結晶の上部に α -SiO₂が作成された後, α -SiO₂内部にO₂分子が内部に入り込むような様子が見られた. また, Fig. 3-9 において, z軸に沿った Si と O 原子の電荷の値を示した. Si/SiO₂の境界z方向30Å付近の charge の値と見ると, Si 原子, O 原子ともに2本のバンドが見られる. Si 原子が電荷0.6 eV~0.9 eV を帯びているものは, α -SiO₂になっている Si 原子を示しており, 逆に負の電荷-0.45 eV~-0.3 eVを帯電している O 原子は α -SiO₂状態になっている O 原子を表している. これらの値から, α -SiO₂の電荷がおおよそ2:-1となっており, Si とSiO₂における Si の電荷の偏り具合が表現できていることが分かった. また, Fig. 3-10 に Si-O 間の部分動径分布関数, Si-O-Si, O-Si-O 間の角度分布関数を示した. 概ね動径分布関数のピーク位置が DFT 計算に近い値をとること, 角度分布関数においても, Si-O-Si, O-Si-O ともに DFT 及び実験値に近い値をとることが分かった. 以上より, Si の熱酸化プロセスシミュレーションを行った結果, シリコン基板上に α -SiO₂構造が製膜される様子が再現された.

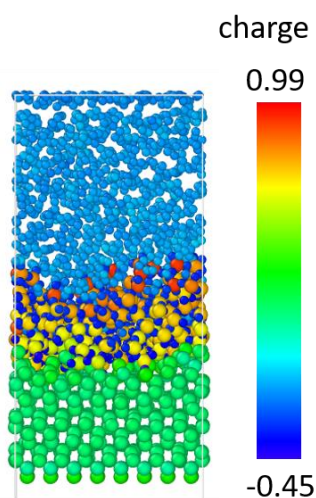


Fig. 3-8 terminal state of thermal oxidation process to make film on a silicon wafer.

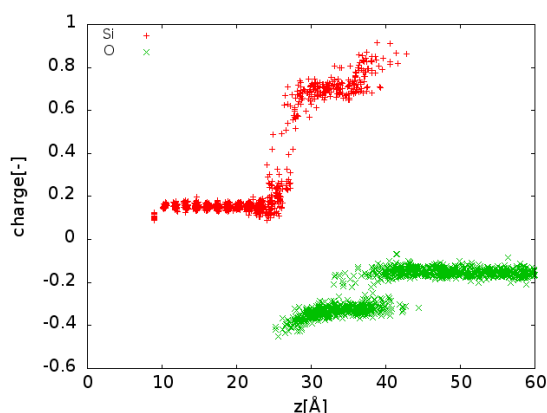
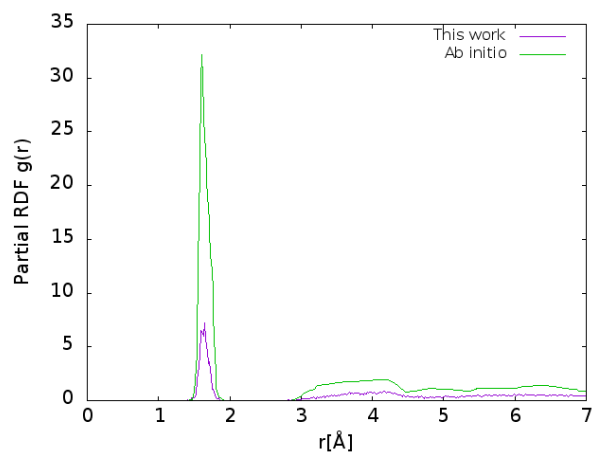
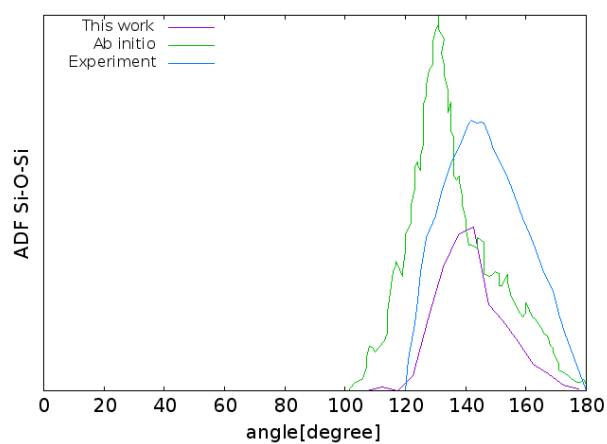


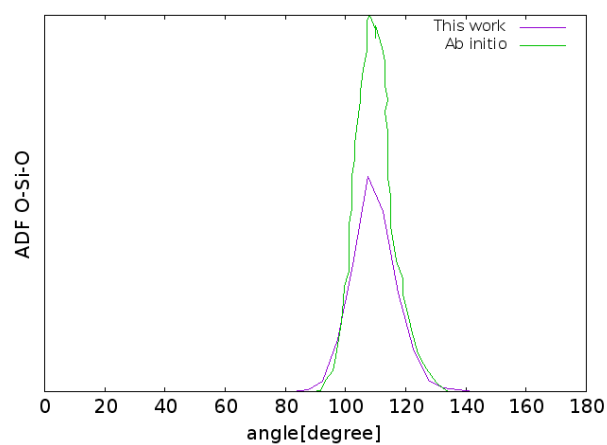
Fig. 3-9 charge distribution along the z-axis obtained by oxidation simulation



(a) Si-O RDF



(b) Si-O-Si ADF



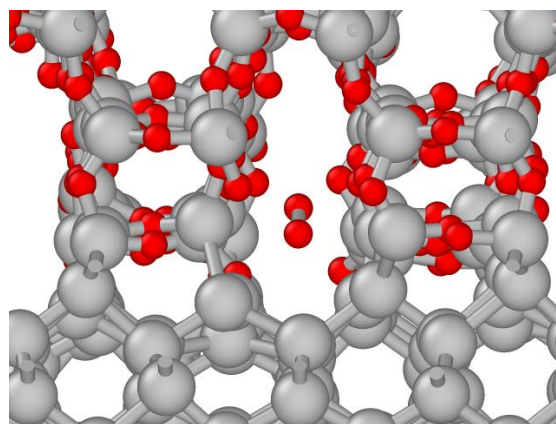
(c) O-Si-O ADF

Fig. 3-10 radial distribution function for Si-O and angle distribution function for Si-O-Si and O-Si-O obtained by thermal oxidation process.

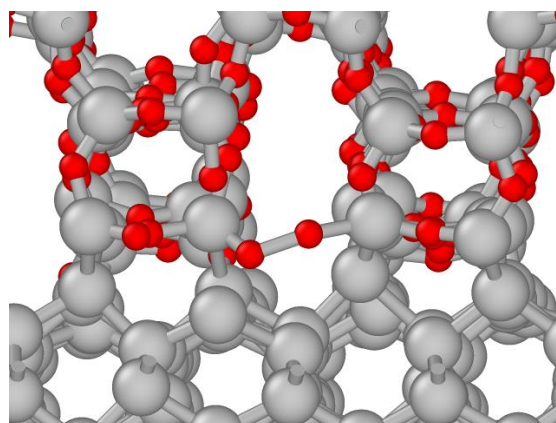
次に、 O_2 分子の Si/SiO₂界面での挙動を調べるために、高本 [13]と同様の Trymidite 的な構造に Si 結晶を接続した構造を用いて、 O_2 分子の乖離プロセスを検証した。Fig. 3-11 にその様子を示す。その結果、高本と同様に O_2 分子が Si-O-O-Si のネットワークを形成し、Si のネットワークに取り込まれる様子が見られた。(a)は53 fs 経過後の界面近傍の O_2 分子の様子を図示している。(b)の60.5 fs 経過後、界面付近の Si 原子に O_2 分子が取り込まれ Si-O-O-Si ネットワークが構築される。(c)の61 fs 経過後は O_2 分子が乖離し、Si のネットワークに取り込まれている様子が見られる。

3.1.5 Si-O 系のフィッティングまとめ

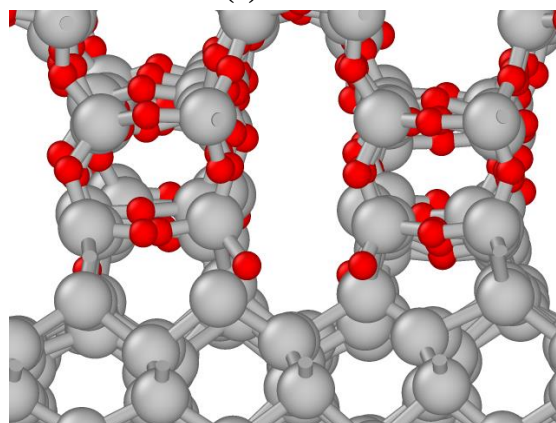
本ポテンシャルで再現される、SiO₂アモルファスシリコンの部分動径分布関数や結合各分布関数を DFT 計算の結果や実験値と比較し、良い一致を示すことが分かった。また熱酸化プロセスシミュレーションを行うことで、先行研究で確認されていたような、 O_2 分子の界面における乖離が本ポテンシャルにおいても再現できることが分かった。



(a) 53 fs



(b) 60.5 fs



(c) 61.0 fs

Fig. 3-11 Snapshots of the c-Si/c-SiO₂ interface structure after oxygen molecule insertion. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms.

3.2 Si-H 系のポテンシャルフィッティング

3.2.1 合わせこむ教師データ

Si-H 系のポテンシャルパラメータの選定において、 α -Si:H を精度良く再現することができるといえるようなポテンシャルを作成することが求められる。そのため、教師データとしては α -Si:H の密度や原子数を変えたような構造を用い、またシラン化合物のような分子も教師データとして用いることで、Si-H の原子間距離や電荷の合わせこみを行った。これら構造は、Si の結晶構造を H で終端したもの以外はすべて高本 [13] が先行研究において作成した構造であり、本研究では交換相互作用ポテンシャルは GGA、全電子法は PAW 法で再計算されたものを流用している。計算条件は、Si-O 系と同様に、波動関数のカットオフエネルギーは 36.0 Hartree、電荷密度のカットオフエネルギーは 324.0 Hartree、SCF 計算の収束判定は全エネルギーを基準に 1.0×10^{-8} Hartree、力の収束判定は力の最大値を 5.0×10^{-4} Hartree/Bohr としている。 k 点はダイヤモンド構造の 8bohr に 3 点を基準に選定してある。Fig. 3-12 に実際に使用した教師データの例をいくつか示す。

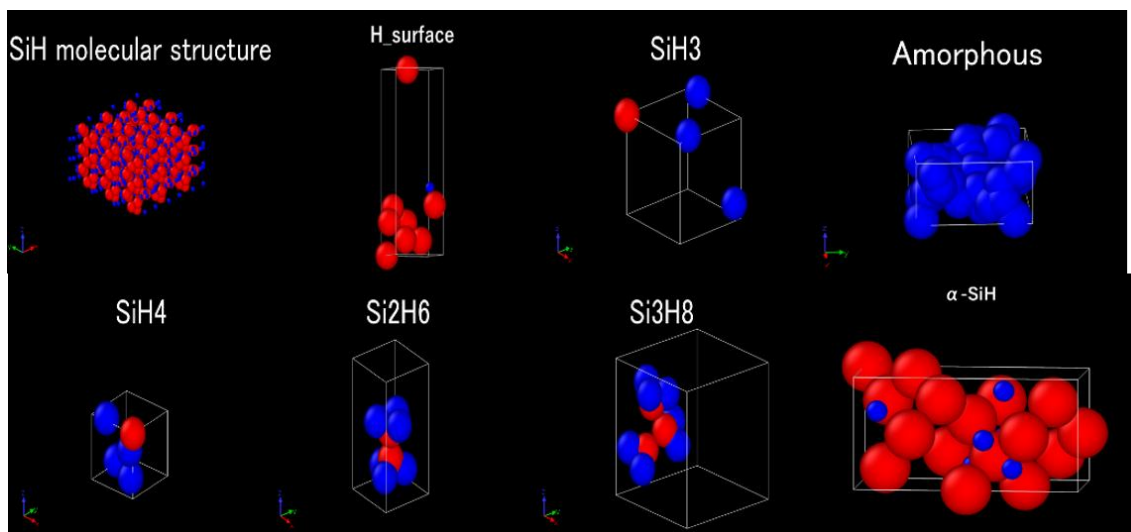
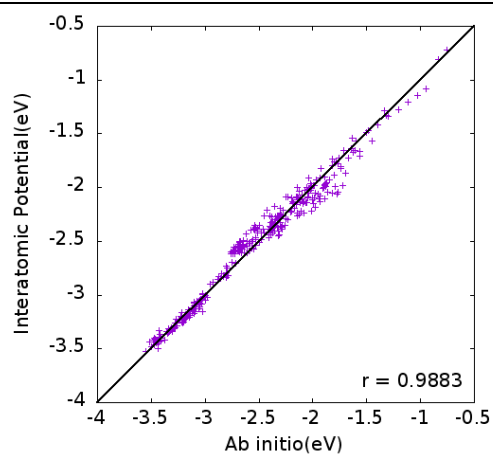


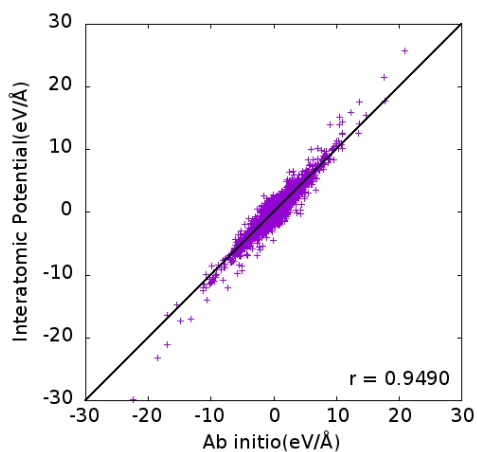
Fig. 3-12 Si-H teacher data for potential fitting. Red atom: silicon, Blue atom: hydrogen.

3.2.2 作成した原子間ポテンシャルの物性の再現性

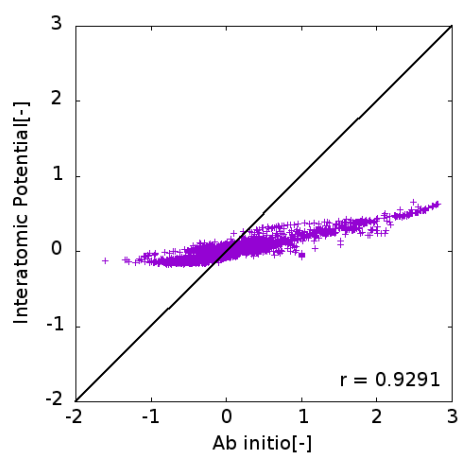
Si-O 系でのポテンシャルフィッティングと同様に、DFT 計算の物性値を本ポテンシャルでどれほど再現することができるのかを検証するために、DFT 計算の物性値を横軸に MD の物性値を縦軸にプロットした。結果は以下の Fig. 3-13 の通りである。(a), (b), (c) はそれぞれエネルギー、力、電荷の DFT 計算の値と MD で計算された値を表している。エネルギー、力はともに概ね $y = x$ 軸上にのっており第一原理計算の値を再現することができている。力では DFT 計算の値から外れているものがエネルギーの絶対値が大きい領域に存在するが、これらは Si 原子と H 原子が密に集まった構造である。そのため、Si-H 間の反発力が大きい原子が存在し、それらの力を MD では良い精度で再現することができないことを意味している。また電荷に関しては Si-O 系と同様にあまり出ないようなフィッティングとなっている。電荷の値が大きく出る構造はモノシラン系の化合物であり、本研究では分子系を扱うことは想定していない。 α -Si:H は電荷があまり出ないので、エッチングシミュレーションを行う上では、Si-H 系の電荷をあまり出さなくてもよいと考える。



(a) SiH energy



(b) SiH force



(c) SiH charge

Fig. 3-13 These figures show the difference between the value calculated by DFT and the value calculated by our potential. (a) shows energy, (b) shows force and (c) shows charge in Si-H

3.2.3 α -Si:Hの部分動径分布関数

本研究で行う α -Si:Hのエッチングシミュレーションを行うためには、本ポテンシャルで再現される α -Si:Hが実験や DFT 計算での物性値とよい一致を示す必要がある。まず、DFT で算出された部分動径分布関数と本ポテンシャルで作成された部分動径分布関数を比較する。以下の Fig. 3-14 がその結果を示している。(a)は α -Si:H中にある Si-Si 間部分動径分布関数を表しており、(b)は α -Si:H中にある Si-H 間部分動径分布関数を表している。グラフ中には、DFT 計算の値 [44], neutron-diffraction data による実験値から算出された値 [45]と本ポテンシャルで計算された部分動径分布関数の値を示している。この図より、本ポテンシャルで再現される α -Si:Hの部分動径分布関数は Si-Si 間に関してはピークをとる距離が DFT 計算の値と近い値をとることが分かる。一方で、Si-H 間に関しては DFT 計算の値よりもピーク距離が左にシフトしており、実験値に近い値をとっていることが分かる。これは DFT 計算において、Si が 64 個、H が 8 個とかなり H の個数が少ない系で算出されたことが原因と考えられる。また、DFT [44]において用いられた H の擬ポテンシャルでは、結合伸縮頻度が10%程度過小評価されるということが示唆されており、そのことも実験値からの乖離を生じさせたと考えられる。以上より、本ポテンシャルから求められた部分動径分布関数は、Si-H に関しては実験値とピーク距離が良い一致を示し、Si-Si に関しては DFT 計算の値と良い一致を示すことが分かった。

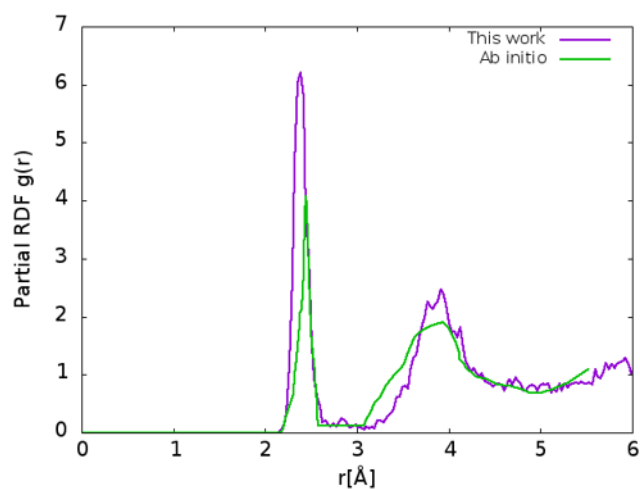
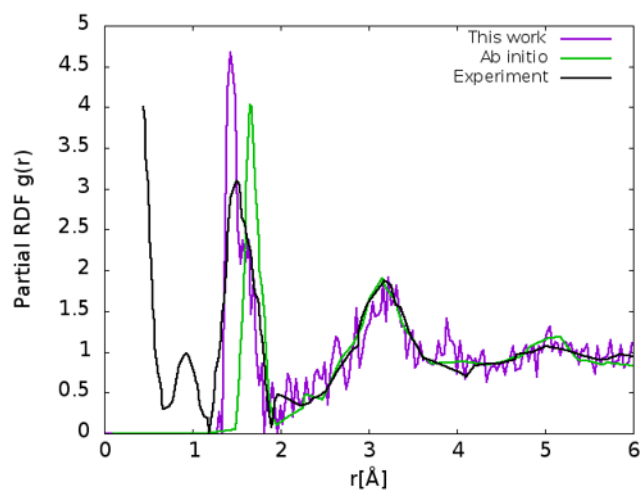
(a) Si-Si RDF in α -Si: H(b) Si-H RDF in α -Si: H

Fig. 3-14 partial radius distribution functions for Si-Si and Si-H in α -Si: H. Purple line: the rdf calculated by this potential, Green line: the rdf calculated by ab initio and Black line: the rdf by experiment. All data are replot referring to the data in Ref. [44]

3.2.4 α -Si: H内の Si-H 結合

DFT 計算の結果 [44]や赤外分光法 [46]の結果から、8~20at. %の H 原子をもつ α -Si: H の Si 原子は、Si 同士で3配位結合し、残り 1 つの結合手は H 原子と配位する結合が支配的となることが知られている。また、20at. %以上の H 原子を持つ α -Si: H内部にはSi-H₂、Si-H₃、([Si - H₂]_n)などの結合が増加することも同時に確認されている。[44]の DFT においては Si 原子が64個、H 原子が8個の12.5 at. %系を扱っており、この場合、Si-H₂、Si-H₃、([Si - H₂]_n)などの結合は見られず、Si 原子と結合している H 原子はすべてSi-H₁結合となっている。本研究でも Si 原子1000個、H 原子を125個含んだ12.5 at. %の系において Si 原子と結合している H 原子はすべてSi-H 結合となっていることが分かった。また、Table 3-7 において、様々な H 原子数を含む α -Si: Hで、Si 原子が H 原子と何配位で結合しているのかを検証した。その結果赤外分光法による結果と同様に、8~20at. %の H 原子数をもつ α -Si: Hにおいて Si-H 間の結合はモノハイドライド結合が支配的になること、20 at. %以上の H 原子を持つ α -Si: H内部にはSi-H₂、Si-H₃、([Si - H₂]_n)などの結合が増加する傾向が見られた。また、 α -Si: H の Si-Si 実効配位数は、 3.9 ± 0.1 となることが実験 [47]により知られているが、本ポテンシャルの12.5 at. %の H 原子数を持つ α -Si: Hは Si-Si の実効配位数 3.85となり、その傾向が一致することが分かった。

Table 3-7 Si-H bond in α -Si: H containing various atomic percentage of H atom.

	5.0%at. %	12.5%at. %	20.0%at. %	25.0%at. %	30.0%at. %
Si-H ₁	100%	100%	100%	98.52%	96.32%
Si-H ₂	0%	0%	0%	0.30%	0%
Si-H ₃	0%	0%	0%	0.59%	2.55%
Si-H ₄	0%	0%	0%	0.59%	1.13%

3.2.5 α -Si:H 中の H クラスター

α -Si:H の中には Si-H 結合を形成している H が水素結合のような形でクラスター形状をとることが確認されている。これらは、[44]の DFT 計算の結果と、Multiple Quantum NMR(MQNMR)法による実験 [48]において確認されている。MQNMR 法とは、原子核スピンの情報からメソスコピックなスケールの次元解析を行う手法のことである。しかしながら、この現象を本ポテンシャルにおいては再現することができていない。この現象は水素結合に起因するものと考えられる。MD を使って水素結合を再現するためには高本ポテンシャルの更なる拡張、あるいは別のポテンシャル系を扱う必要性が生じるため、本研究ではこの効果は取り扱わないことにする。本研究において目的とするところはあくまで、Si-O-H 系の原子間力が α -Si:H のプラズマエッチングに与える影響を考察することであり、 α -Si:H のすべての性質を再現することを主眼においていない。本ポテンシャルにおいては、 α -Si:H の部分動径分布関数が実験値や DFT 計算で算出された値とよい一致を示すこと、8~20 at.% の H 原子をもつ α -Si:H において Si-H のモノハイドライド結合が支配的になること、20 at.% 以上の H 原子を持つ α -Si:H 内部には Si-H₂, Si-H₃, ([Si-H₂]_n)などの結合が増加するという赤外分光法による実験結果を再現することができていることから α -Si:H 中の H クラスター効果は扱わずに、プラズマエッチングを行うことにする。

3.2.6 Si-H 系のフィッティングのまとめ

α -Si:H の部分動径分布関数、 α -Si:H 中の配位数、Si-H 結合様式を本ポテンシャルの結果と DFT、実験の結果と比較し、ある程度の α -Si:H 系の性質を再現することができることが分かった。

3.3 O-H 系のポテンシャルフィッティング

3.3.1 教師データ

Si-O 系 Si-H 系と同様に O-H 系のフィッティングを行った。使用した教師データは、 H_2O や H_2O_2 といった分子や O 原子と H 原子が多数ランダムに配列した構造や H_2O を大量に含んだ系、および、 H_2O を大量に含んだ系を熱振動させたような構造を教師データとして使った。これらは、既存の GGA により算出された教師データに対して GGA, PAW 法により再計算を行い、O-H 系の教師データとして用いた。計算条件は、Si-O, Si-H 系と同様に、波動関数のカットオフエネルギーは 36.0 Hartree, 電荷密度のカットオフエネルギーは 324.0 Hartree, SCF 計算の収束判定は全エネルギーを基準に 1.0×10^{-8} Hartree, 力の収束判定は力の最大値を 5.0×10^{-4} Hartree/Bohr としている。k 点はダイヤモンド構造の 8bohr に 3 点を基準に選定してある。以下の Fig. 3-15 が実際に使用した教師データの一例である。一列目右側の教師データは H_2O 分子が多量に集まった構造を示している。

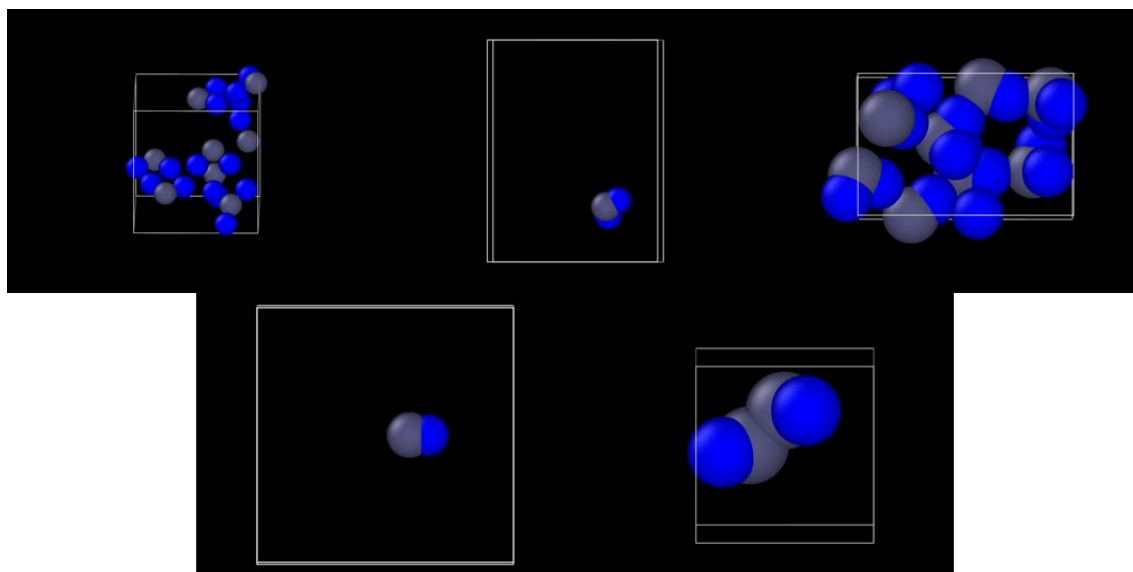


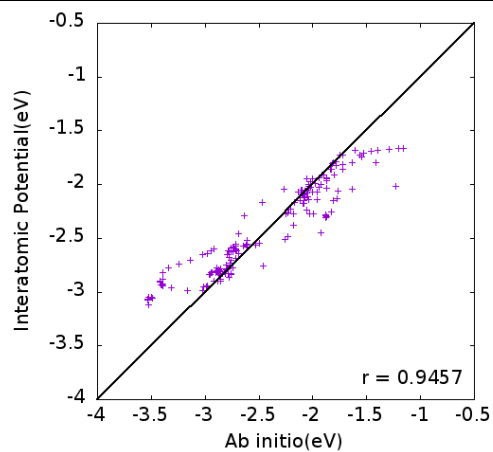
Fig. 3-15 teacher data used for O-H interatomic potential parameter. Black atom: oxygen, Blue atom: hydrogen. Each teacher datum is 5 H_2O molecules, one H_2O molecule, melted 8 H_2O molecules, OH molecule, one H_2O_2 molecule respectively.

3.3.2 作成した原子間ポテンシャルの物性の再現性

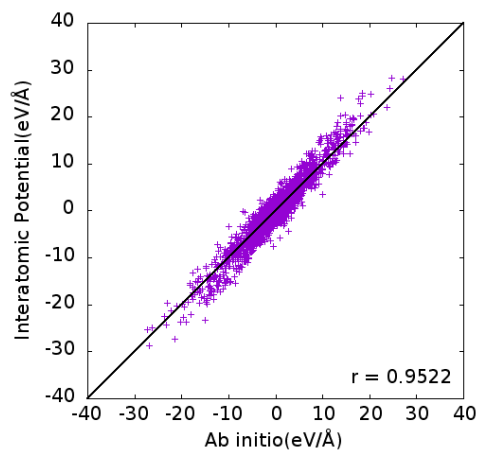
Si-O 系, Si-H 系と同様に DFT で算出された物性の再現性の検証を行った. その結果を以下の Fig. 3-16 示す. エネルギー, 力, 電荷ともにほとんどの教師データが $y = x$ の直線にのっており, 概ね DFT 計算の値を再現することができていることが分かる. また, Table 3-8 に本ポテンシャルで再現できる OH 基の結合長, 凝集エネルギーと合わせて水の凝集エネルギーを DFT 計算, 実験値とともに記した. また, DFT と MD で計算された誤差を最後の Error に記載している. OH 基の結合長と凝集エネルギーが概ね DFT の値と近い値をとるのに対して, H_2O の凝集エネルギーのずれが大きくなっている. これは, 水の結合乖離エネルギーが 1 つ目と 2 つ目で 15 % 程度異なるため, MD で再現することが難しいからである. 本研究では, O-H 系の分子を単独で扱うようなシミュレーションを行わないため, H_2O の合わせこみに関しては, 重要視せず, 基本的な OH 基の性質を再現することができる程度に O-H 間のポテンシャルパラメータの合わせこみを行った. また, 電荷に関しても H_2O などが含まれるような系を扱わないため, 電荷に関してはあまり出ないようなフィッティングとなっている.

Table 3-8 bond length and cohesive energy calculated by this potential

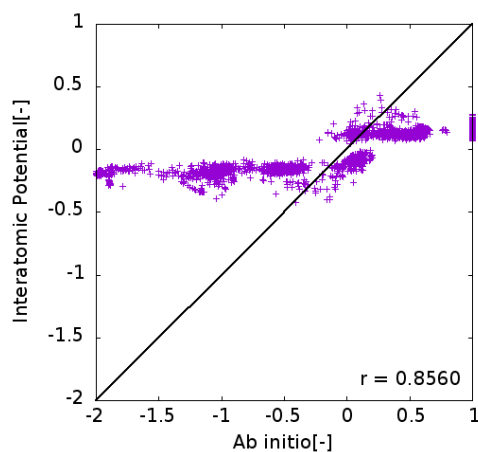
	This potential	DFT	Experiment [41]	Error(DFT-MD)
(OH)bond length	0.960	0.950	0.971	1.0%
(OH)cohesive energy	2.173	2.092	2.205	3.8%
(H_2O)cohesive energy	2.989	3.392	2.550	11.8%



(a)OH energy



(b)OH force



(c)OH charge

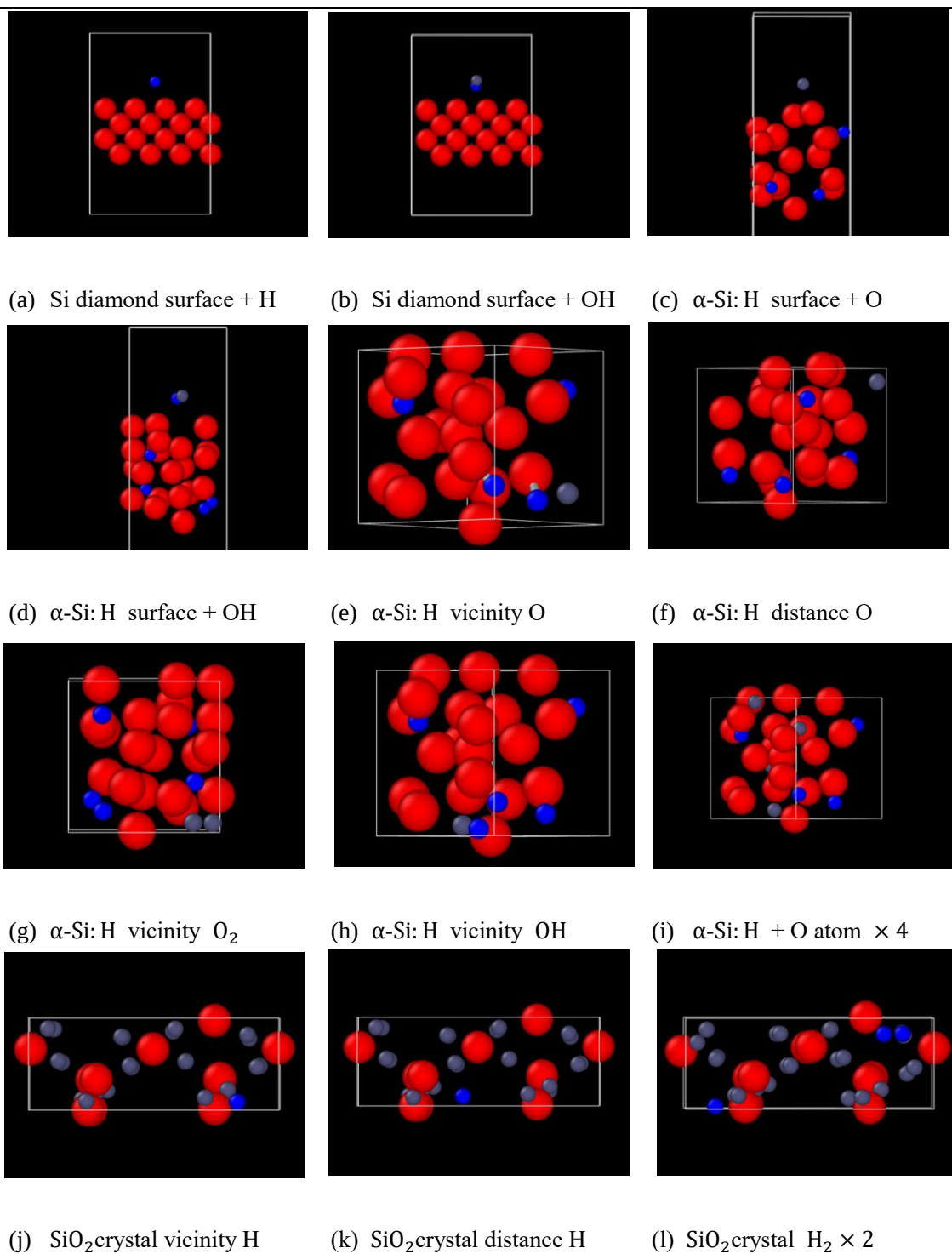
Fig. 3-16 These figures show the difference between the value calculated by DFT and the value calculated by our potential. (a) shows energy, (b) shows force and (c) shows charge in O-H.

3.4 Si-O-H 系のポテンシャルフィッティング

3.4.1 合わせこむ教師データ

本研究の目的として、 α -Si: H のプラズマエッチングを行うポテンシャルを作成することが最優先事項であり、プラズマエッチングにおいては、 α -Si: H に O 原子が入り込むことによる Si-H-O 間の相互作用力を教師データとして学習させる必要がある。そのため、以下 Fig. 3-17 の 14 パターンの初期構造を用いて GGA, PAW 法の構造緩和計算を行った。計算条件は、Si-O, Si-H, O-H 系と同様に、波動関数のカットオフエネルギーは 36.0 Hartree, 電荷密度のカットオフエネルギーは 324.0 Hartree, SCF 計算の収束判定は全エネルギーを基準に 1.0×10^{-8} Hartree, 力の収束判定は力の最大値を 5.0×10^{-4} Hartree/Bohr としている。k 点はダイヤモンド構造の 8 bohr に 3 点を基準に選定してある。

これらの構造は順に、Si の結晶表面に H 原子が付加された構造、Si の結晶表面に OH 基が付加された構造、 α -Si: H の表面に O 原子が付加された構造、 α -Si: H の表面に OH 基が付加された構造、 α -Si: H の H 原子の近くに O 原子が存在する構造、 α -Si: H の H 原子の遠くに O 原子が存在する構造、 α -Si: H 近辺に O_2 分子が存在する構造、 α -Si: H 近辺に OH 基が存在する構造、 α -Si: H 系にランダムに O 原子を添加したような構造、 SiO_2 結晶の近辺に H 原子が存在する構造、 SiO_2 結晶の遠くに H 原子が存在する構造、 SiO_2 結晶近辺に H_2 分子が 2 つ存在する構造、 α - SiO_2 内部に H 原子が存在する構造、 α - SiO_2 内部に H_2 分子が存在する構造である。これらの初期構造はすべて MD により作成した。これらの初期状態と、構造緩和終了後の構造を教師データとして用いることで、 α -Si: H のプラズマエッチングで想定される系のポテンシャルパラメータを選定していく。さらに、Fig. 3-18 のように、MD 計算により、 α - SiO_2 に水素含有量を変えた多様な構造や、 α -Si: H の水素含有量や密度を変化させた構造を多量に作成し教師データとすることで、 α -Si: H のプラズマエッチングに特化したポテンシャルパラメータの選定を行った。



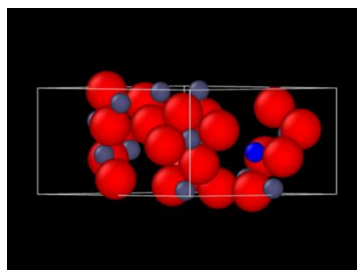
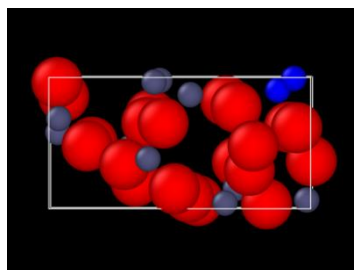
(m) $\text{SiO}_2\text{amorphous} + \text{H}$ (n) $\text{SiO}_2\text{amorphous} + \text{H}_2$

Fig. 3-17 structural relaxation dynamics by DFT used various structures including $\alpha\text{-Si:H}$ and $\alpha\text{-SiO}_2$. Red atom: silicon, Blue atom: hydrogen, Black atom: oxygen.

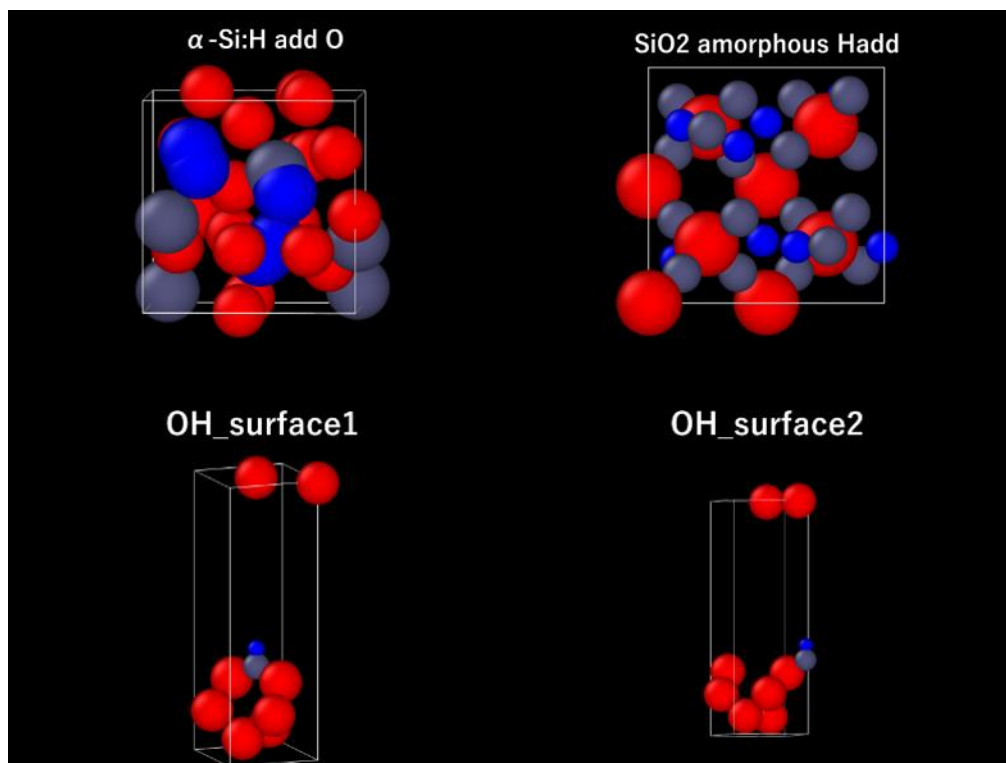


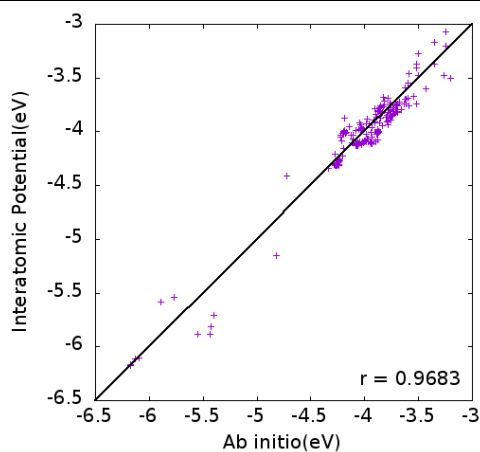
Fig. 3-18 additional teacher data used to determine the parameter of Takamoto potential among Si, O and H.

3.4.2 ポテンシャルパラメータのフィッティング

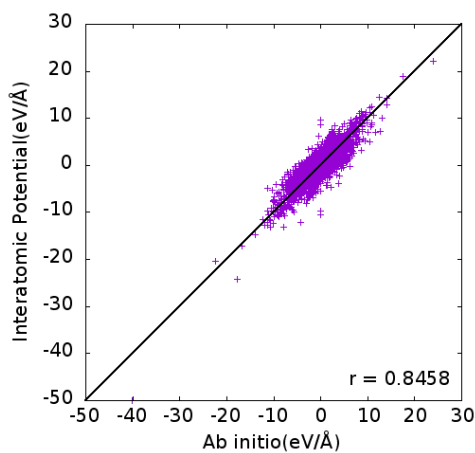
今までの Si-O, Si-H, O-H 系と同様にフィッティングしたポテンシャルの DFT の物性値の再現性を検証した。エネルギーに関して、 $-4.0\text{eV} \sim -3.0\text{eV}$ の範囲に存在する教師データは主に、 $\alpha\text{-Si:H}$ に関するエネルギーの値である。これらは、概ね $y = x$ の直線上にのっており、DFT 計算の値を良い精度で再現することができていることが分かる。一方で $-6.5\text{eV} \sim -4.5\text{eV}$ に位置する値は $\alpha\text{-SiO}_2$ や SiO_2 の結晶に関する教師データである。ずれが少し大きいのが、 $\alpha\text{-SiO}_2$ の H 原子を 5 つ添加した構造、 $\alpha\text{-SiO}_2$ の H 原子を 1 つ添加した構造、 SiO_2 の結晶に H_2 分子を添加した構造であった。力に関しては、ほとんどすべての教師データの値が $y = x$ 上に乗っており DFT 計算の値と良い一致を示した。電荷に関しては $-1.0\text{eV} \sim -1.0\text{eV}$ の範囲に MD 計算の値が分布しており、電荷は Si-O, Si-H, O-H 系と同様にあまり出ないようなフィッティングとなっている。

3.4.3 Si-O-H 系のフィッティングのまとめ

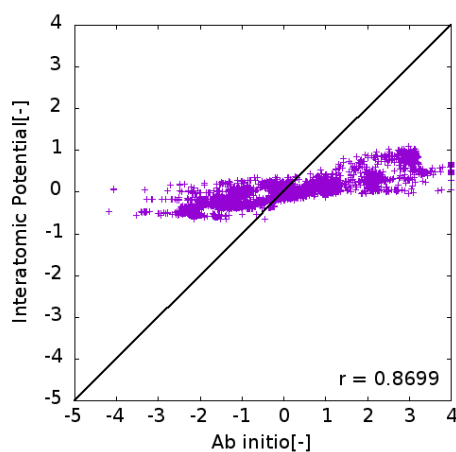
$\alpha\text{-Si:H}$ のプラズマエッチングシミュレーションを行うために、想定され得る構造を MD で作り、各々の構造に関して DFT 計算で構造緩和を行うことで、Si-O-H 系の教師データを作成した。作成した教師データでポテンシャルパラメータのフィッティングを行った結果、ほとんどすべて教師データの力、エネルギーを再現する事ができていることが分かった。



(a) SiOH energy



(b) SiOH force



(c) SiOH charge

Fig. 3-19 Cluster analysis of energy, force and charge in Si-O-H. (a) shows energy, (b) shows force and (c) shows charge. These figures show the difference between the value calculated by DFT and the value calculated by our potential.

4 α -Si: Hのプラズマエッチング

4.1 α -Si:H のバルク作成

4.1.1 メルトクエンチ法

α -Si:H のプラズマエッチングシミュレーションを行うために、まず α -Si:H を分子動力学法により作成する必要がある。現実において、 α -Si:H はモノシラン等の原料ガスをグロー放電分解するなどして作成するが、分子動力学法で実装される時間スケールは金属ユニットの場合、ピコ秒(10×10^{-12})を単位とする非常に小さなスケールである。したがって、現実のタイムスケールで、分子動力学法により α -Si:H を作成するのは計算量の観点から現実的ではない。分子動力学法により、アモルファス構造を作成する手法の1つに Melt-Quench 法 [49, 50]が存在する。この方法は、系を10000 Kといった高温状態することで内部にある物質を融解状態にし、 3.0×10^{14} [K/s]といった速度で急冷する事によりアモルファス構造を作成する。しかしながら、高速で冷却したことで系内が十分に構造緩和されず、格子欠陥の多い状態となっているため、適切な温度でアニールを施し系内を構造緩和する必要がある [51, 52]。アニール温度は高すぎると結晶化してしまい、低すぎるとアニールが進まないため、適切なアニール温度を選定する必要がある。本研究では、 α -Si:H を作る際は、まず初めに適切なアニール温度を系の全エネルギー、結晶シリコンと α -Si:H の密度比、配位数を比較することで選定する。

4.1.2 α -Si:H の表面モデル作成とプラズマエッチングの再現手法

メルトクエンチ法で作成した α -Si:H をz軸方向に3倍に複製した後、z軸方向の片面を自由境界に設定し、もう片面を底面から5 Å固定することで、無限にバルク構造が連続するような状態を模擬する。z軸方向に自由境界条件を適用したことで、表面には多数の構造欠陥が生じる。このため、表面作成後は系を300 Kで NVT 計算を行うことで構造緩和を行う。Fig. 4-1 An image of a created model for a-Si:H plasma etching Fig. 4-1 は実際に作成した α -Si:H の表面モデルを図示している。

プラズマエッチングを行う方法としてまず初めに、酸素原子を $z = 122$ Åの位置、 x, y を $0 \text{ Å} \leq x, y \leq 27 \text{ Å}$ の範囲でランダムに生成する。そして、酸素原子に50 eVに相当する速度をz方向に付加した後、0.7 psの間 NVE アンサンブルで計算、0.3 psの間300 Kで NVT アンサンブルで計算を続けて行う。この際、表面から脱離した原子は110 Åを超えた場合削除する。この過程を1セットに酸素原子を2000個表面に打ち込むまで繰り返し行うことでプラズマエッチングを再現する。また、50 eVに相当する速度を酸素に付加する際は以下の式 (4-1)を用いて変換する。

$$E[\text{eV}] = \frac{1}{2}mv^2 \times (6.421 \times 10^{18}), \quad (4-1)$$

この式では、酸素原子入射の際、入射エネルギーはすべてz方向に変換されるものとして

速度を定めている．実際のプラズマエッチングではイオンが入射されるが，イオンはシリコン表面に入射すると電荷を放出して中性になるため [53]，シミュレーションでは中性の原子として扱う．加えて，このシミュレーションでは現実の現象と比べて高頻度に原子を打ち込んでいるため，酸化膜内の構造が十分な構造緩和をしきれず，格子欠陥が多くなることが予想される．したがって，0.3 psの構造緩和を行った．

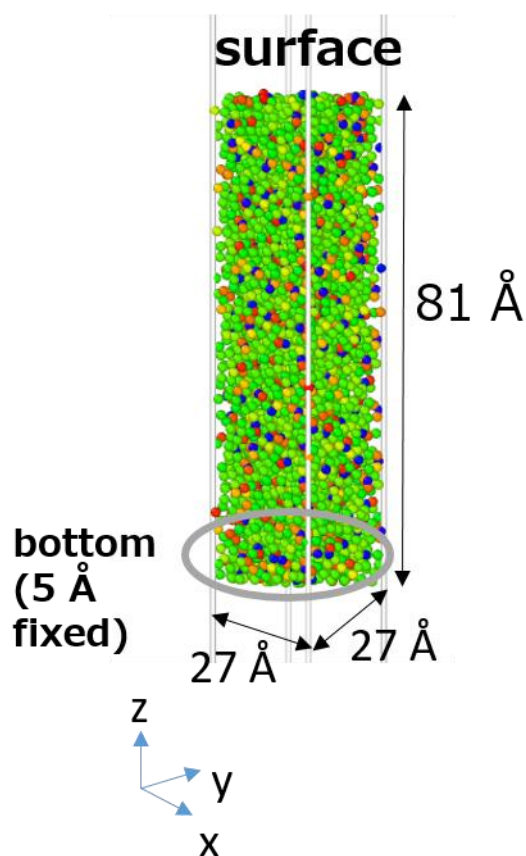


Fig. 4-1 An image of a created model for a-Si:H plasma etching

4.2 プラズマエッチングの構造評価

プラズマエッチングを行った後の構造を評価する指標として以下の物性に注目する．これは先行研究の井上 [4]，田村ら [11]の評価指標と同様である．

1. 酸化膜厚さ，および各原子の原子数分布
2. SiO_2 層，サブオキサイド層の応力分布
3. 動径分布関数(Radial Distribuion function, RDF)

酸化膜厚さは α -Si:H の表面から2 Åずつの領域を分割し，それぞれの領域に含まれる酸素原子の数を計算し，酸素原子の原子数分布を求める．そして，先行研究の井上 [4]と同様に酸素原子数分布の半値幅(Full Width at Half Maximum, FWHM)を酸化膜厚さと定義し，算出する．以下の Fig. 4-2 は，定義した酸化膜の厚さを図の FWHM に示している．系内に働く応力分布に関しては，表面から5 Åずつ領域を分割し，各領域の応力値のアンサンブル平均をとったものを応力分布とする．酸化膜厚さの時よりも領域の分割数を広めにとっている理由として，応力のアンサンブル平均をとる原子数が少ない場合，応力値のばらつきが大きくなるからである．最後に， α -Si:H の表面がプラズマエッチングにより， SiO_2 アモルファスにどれほど近づいているのか判断するために，動径分布関数を用い考察する．以上の構造評価指標を用いて，プラズマエッチング後 α -Si:H 構造が受ける影響を考察する．

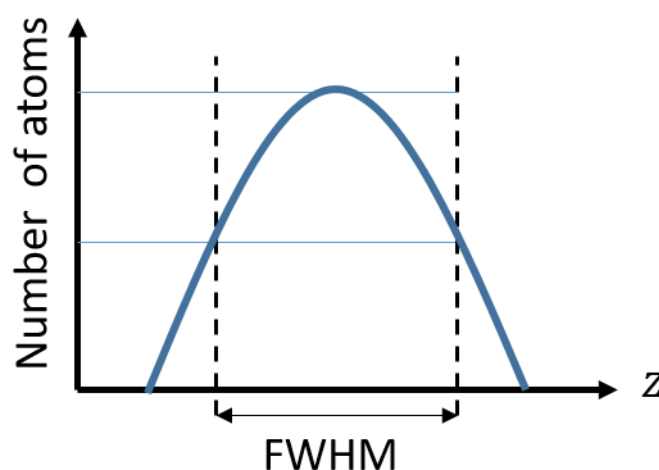


Fig. 4-2 The definition of oxide film thickness

4.3 アニール温度の選定

前述の通り、 α -Si:H を作成すると構造緩和が不十分となるため、適切な温度でアニールを行う必要がある。また、一般的にシリコン半導体において用いられる α -Si:HのH原子の割合は8~20 at.%であることが知られているので、最適なアニール温度を求める際は、12.5 at.%の原子数を持つ α -Si:Hで選定を行った。メルトクエンチ法の計算条件は以下のTable 4-1の通りである。アニール温度は800 K, 1000 K, 1200 K, 1400 Kの4通りで行い、それぞれのアニール温度で作成された α -Si:HのSiの配位数、密度比、全エネルギーを比較する。Table 4-2はアニール温度800 K, 1000 K, 1200 K, 1400 Kで作成された α -Si:HのSiの配位数とその配位数の割合を示している。なお、配位数を選定するときに用いたカットオフ距離は、Si-Si間で2.6 Å, Si-H間で1.8 Åである。これらの値はFig. 3-14で示した α -Si:Hの部分動径分布関数の第一近接距離である。800 K, 1000 Kでアニールされた α -Si:Hは4配位のSiが多くなり、ダングリングボンドが少ない構造になっていることが確認できる。さらに1000 Kにおいては2配位の原子や5配位の原子数が比較的少なくなっており、不安定な構造がより少ない構造となっていることが確認できる。Table 4-3はSi結晶の密度と α -Si:Hの密度比と系の全エネルギーを示している。Si結晶との密度比が大きいほど、また全エネルギーが小さいほど系が安定な構造となっていることを意味する。アニール温度800 K, 1000 K, 1200 K, 1400 Kで比べると、800 K, 1000 Kでアニールされ作成された α -Si:Hが比較的、Si結晶との密度比が大きく、全エネルギーも小さくなっておりより安定な構造となっていることが分かる。

以上より、800 K, 1000 Kでアニールした場合が α -Si:Hのダングリングボンドをより少なくし、安定な構造であることが確認できた。800 K, 1000 Kのアニールのどちらを採用するかにおいては、1000 Kが最もシリコン原子のダングリングボンドを減らすこと、また、計算をより加速させるため、1000 Kでのアニールが最適であると考えた。

Table 4-1 Calculation condition for creating α -Si: H by melt-quench method

Ensemble	Melting and Quenching: NVT
	Annealing: NPT
Quenching Temperature	10000K
Annealing Temperature	800,1000,1200,1400K
Melting Time	2ps
Quenching Time	3ps
Annealing Time	500ps
Time Step	0.2fs
Number of Atoms	Si: 1000, H: 125
Lattice Size	$27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA}$
Boundary condition	periodic $\times$ periodic $\times$ periodic

Table 4-2 coordination number of α -Si: H made by melt-quench method with annealing temperature being 800 K, 1000 K, 1200 K, 1400 K.

Coordination number	800 K	1000 K	1200 K	1400 K
2	0.7%	0.3%	0.2%	0.5%
3	6.3%	6.4%	8.2%	8.5%
4	90.8%	91.1%	89.1%	88.5%
5	2.1%	2.2%	2.5%	2.5%

Table 4-3 density ratio between Si crystalline and α -Si: H and total energy made by melt-quench method with annealing temperature being 800 K, 1000 K, 1200 K, 1400 K.

	800 K	1000 K	1200 K	1400 K
Density ratio	0.941	0.940	0.944	0.945
Total energy[eV]	-5084.47	-5082.94	-5069.88	-5067.74

4.4 プラズマエッチングで使用する α -Si:H

以上の手法で作成を行った α -Si:Hの表面モデルに対して、先行研究 [11]において確認された値と比較を行うために、 α -Si:Hの水素含有量を0 at.%, 5.0 at.%, 12.5 at.%, 25.0 at.%の合計4パターンでプラズマエッチングを行う。そして、算出された酸化膜厚さ、動径分布関数、応力を先行研究との比較を交えて、Si-O-H間の相互作用力が α -Si:Hのプラズマエッチングに及ぼす影響を考察する。以下の Fig. 4-3 は使用する α -Si:Hの一例であり、左から順に水素含有量5 at.%, 12.5 at.%, 25.0 at.%となっている。

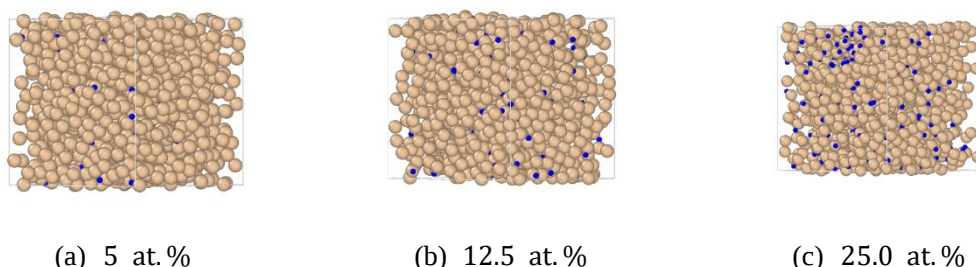


Fig. 4-3 α -Si:H containing 5 at.%, 12.5 at.%, 25.0 at.% hydrogen. Beige atom: silicon; Blue atom: hydrogen.

4.5 プラズマエッチングの結果

4.5.1 水素を含まないプラズマエッチング

本件研究では水素含有量がないアモルファスシリコンのプラズマエッチングを実装したところ、井上らが行った先行研究 [4]よりもシリコンのエッチングが進む様子が見られたので、その原因を考察する。以下の Fig. 4-4 に系内に含まれるシリコン原子の数を先行研究の値とともに示している。縦軸に初期のシリコン原子数に対する、ある個数の酸素原子入射後のシリコン原子数の割合を示している。先行研究と比較して、本研究においてシリコン原子の減少率が大きくなる様子が見られる。この理由の1つとして、井上らが行った先行研究よりもバルクの大きさが小さいことが原因として考えられる。先行研究では、 $43 \text{ \AA} \times 43 \text{ \AA} \times 109 \text{ \AA}$ のバルクサイズなのに対して、本研究では $27 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA} \times 81 \text{ \AA}$ のバルクを用いている。このためシリコンの原子数はおよそ先行研究の1/2倍になっており、また、 $0 \text{ \AA} \leq x, y \leq 27 \text{ \AA}$ の範囲でランダムに酸素原子を入射しているため、先行研究の $0 \text{ \AA} \leq x, y \leq 43 \text{ \AA}$ の範囲よりもより狭い定義域で酸素を入射していることになる。これにより、高頻度で酸素原子が流入する領域が増えたことがシリコンのエッチングをより促したと考えられる。また、Fig. 4-5 に先行研究と本研究におけるプラズマエッチングの過程で得られた構造のスナップ

ショットを示している．先行研究では，酸素原子が2000個入射した後でも，シリコン原子の脱離はほとんど見られず，また酸素原子もほとんどすべて系内に取り込まれている．一方で本ポテンシャルのプラズマエッチングでは，Si-O-Si の鎖構造がアモルファスシリコンの表面に形成され，この鎖構造がプラズマエッチングによって脱離する様子が見られた．この構造が形成された要因を検証するためにアモルファスシリコン， SiO_2 アモルファスシリコン，鎖構造の凝集エネルギーを DFT と本ポテンシャルの算出値を比較した．その結果，以下の Table 4-4 のようになった．鎖構造はアモルファスシリコンと SiO_2 アモルファスシリコンの間に位置する凝集エネルギーを持つことが分かる．これにより， SiO_2 アモルファスシリコンを形成するために十分な酸素量がない状態では，この鎖構造が安定的に存在したと考えられる．また，Fig. 4-4 を見ると酸素原子の流入量がおおよそ1000個を超えたあたりでシリコン原子の減少量が鈍化する様子が見られる．これは，シリコン原子の表面に徐々に SiO_2 アモルファスシリコンを形成されていき，酸素原子が系内に取り込まれたことが原因と考えられる．そして酸素原子の流入量がおおよそ1800個を超えたところで，シリコン原子の減少量が再び増加する様子が見られた．これは，表面のシリコン原子の配位数の過飽和が引き起こされ，表面が不安定になったことでシリコン原子が脱離しやすくなったことが原因と考えられる．

Table 4-4 cohesive energy of amorphous structures and Si-O chain.

	DFT	MD
Si-H amorphous[eV]	-3.4 ~ -3.2	-3.4 ~ -3.2
Amorphous Si[eV]	-4.0 ~ -3.8	-4.0 ~ -3.8
Si-O chain[eV]	-5.027	-4.348
SiO_2 amorphous[eV]	-6.0 ~ -5.7	-6.0 ~ -5.7

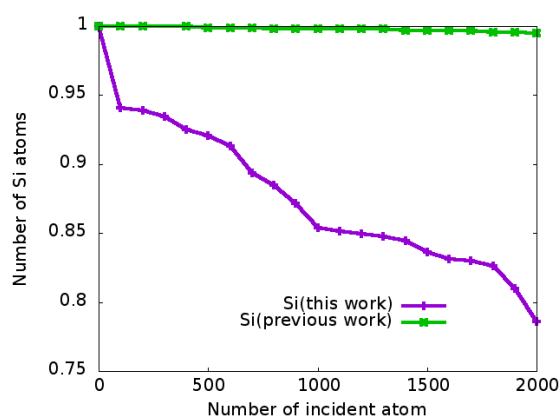


Fig. 4-4 Comparison of the number of silicon atom between this work and previous work. Purple line: this work; Green line: previous work.

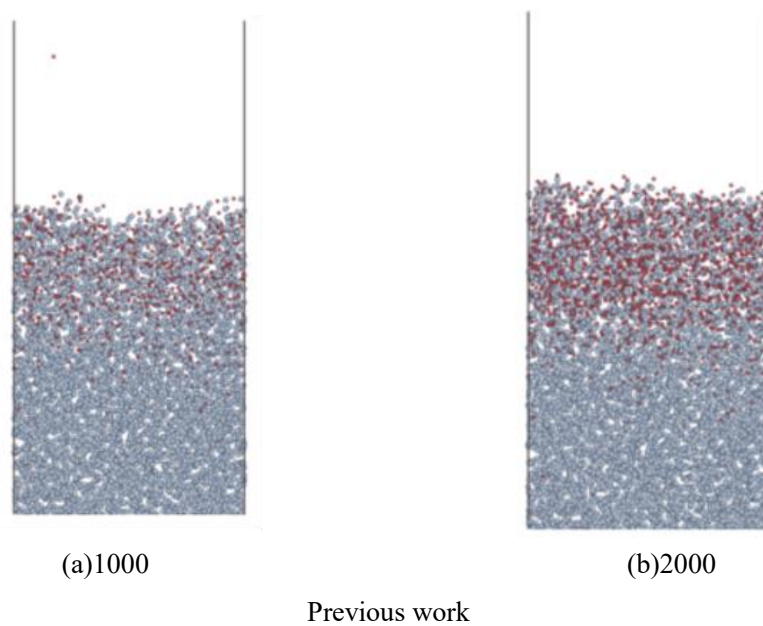
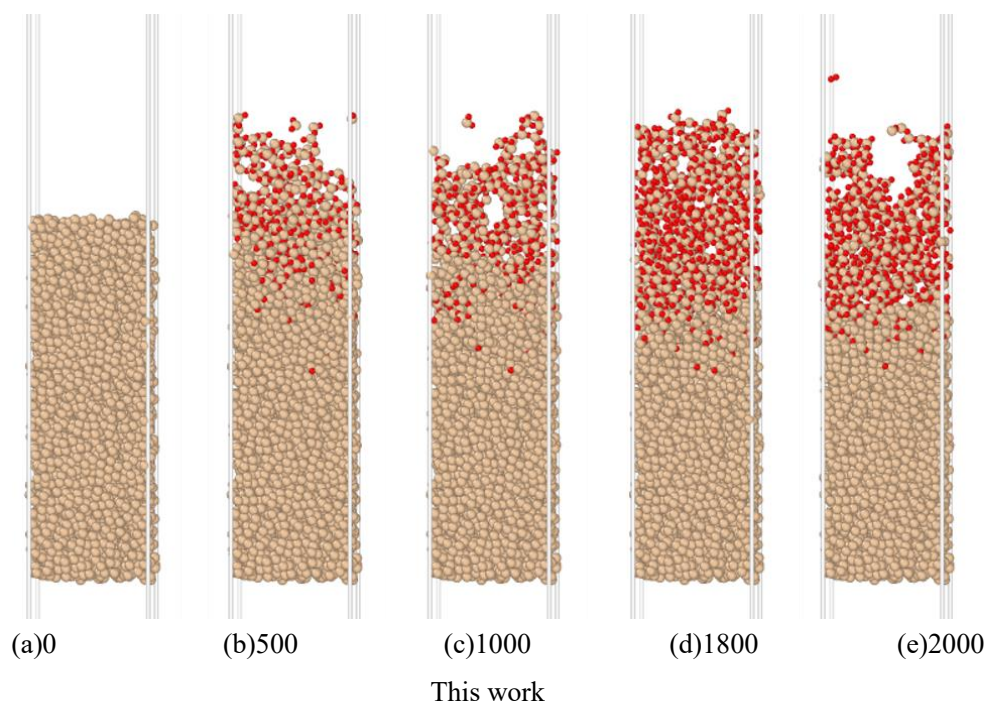


Fig. 4-5 Comparison of plasma etching between this work and previous work.

4.5.2 12.5 at. %の水素含有量を持つ α -Si:Hのプラズマエッチング

Fig. 4-6は12.5 at. %の水素含有量を持つ α -Si:Hに対してプラズマエッチングを行った時のスナップショットを先行研究の結果 [11]とともに示している. (a)~(e)が持つ数字は, 酸素原子がその数字の数だけ α -Si:Hに打ち込まれたことを意味する. 本ポテンシャルにおいて, 酸素原子が500個打ち込まれた後の(b)の様子を見ると, 高速で入射してきた酸素原子により, エッチングが進んでいる様子が見られる. また, 表面が疎になっており, 水素含有量がない場合のプラズマエッチングと同様に表面には Si-O-Si の鎖構造が形成されていた. 一方で, 先行研究では本ポテンシャルで観察された Si-O-Si の鎖構造が見られず入射した酸素原子はほとんどすべて表面に取り込まれる様子が見られた. 酸素原子が1000個打ち込まれた後の(c)の様子を見ると, 酸素原子が α -Si:Hの表面からさらに深いところまで潜り込んでいる様子が見られ, また, 表面右側に少し酸化膜のようなものが形成されている様子が見られる. この傾向は先行研究の傾向と一致する. 酸素原子が1500個, 2000個打ち込まれた後の(d), (e)の様子を見ると, 徐々に酸素原子が過飽和状態になり, 表面が疎になっていることが分かる. この傾向は, 先行研究の結果と類似する.

酸素原子の流入量が少ない状態のプラズマエッチングで違いが見られた理由として, 水素含有量がない場合で検証したように鎖構造が本ポテンシャルでは安定して存在したことが原因と考えられる. これにより, 高速で入射してきた酸素原子により表面にある配位数の少ないシリコン原子の Si-Si 結合が切断されやすくなり, 表面から脱離したことが原因と考えられる.

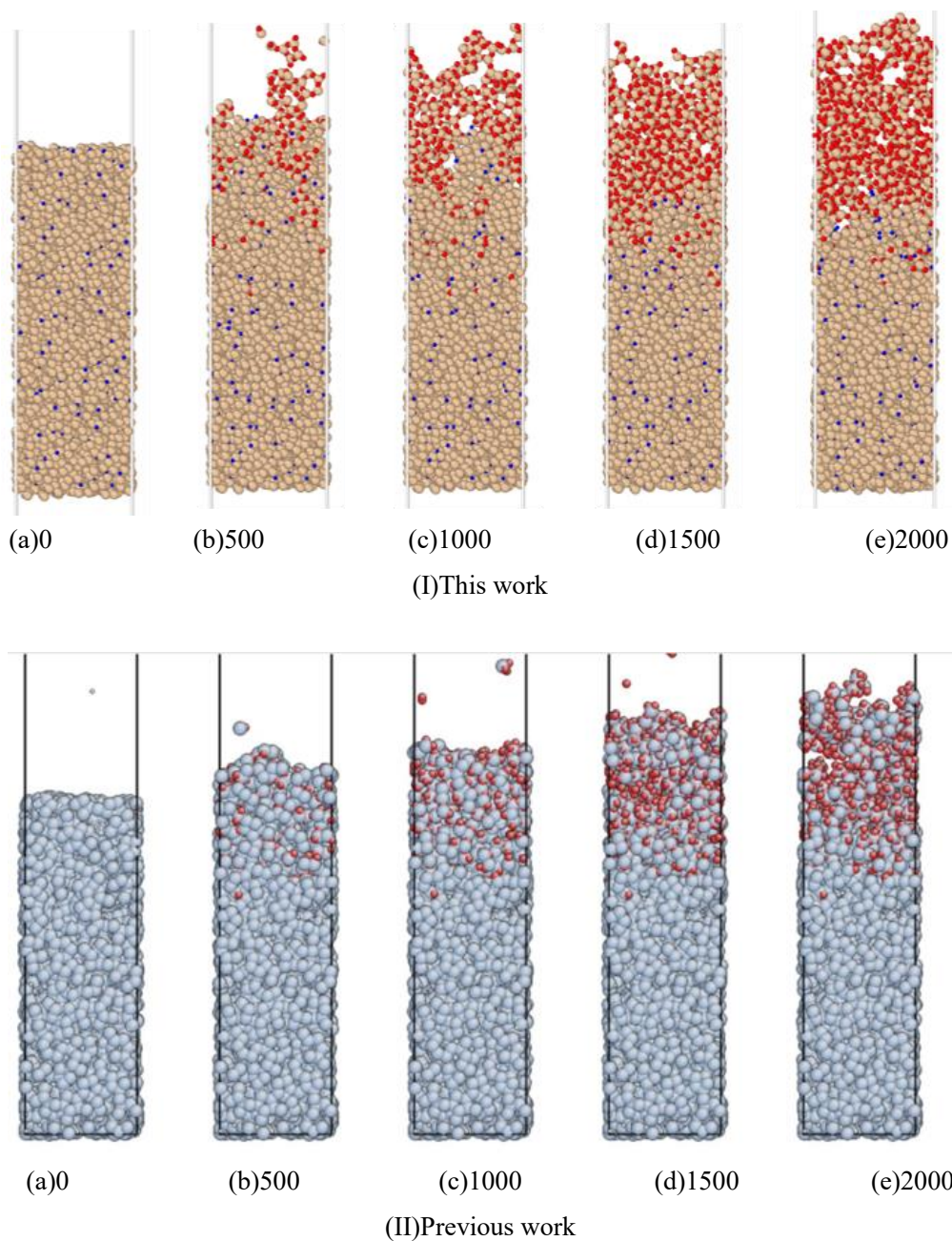
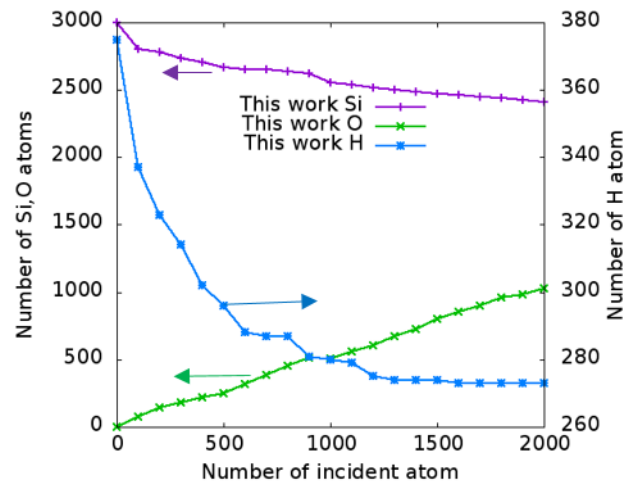


Fig. 4-6 the process of plasma etching. Beige atom: silicon, Blue atom: hydrogen, Red atom: oxygen in this work while Gray atom: silicon, White atom: hydrogen, Red atom: oxygen in previous work. (a)~(e) shows the condition of α -Si:H after some O atoms were added in the 12.5 at. % α -Si:H.

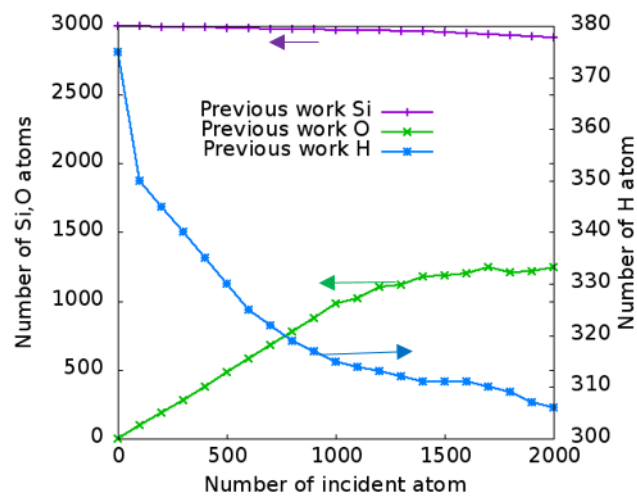
以下の Fig. 4-7 に系の各原子数の時間推移を示した。(a)は本ポテンシャルで得られた結果を示しており、(b)は先行研究で得られた結果を示している。左側のy軸はある酸素原子数が打ち込まれた後の系内のシリコン原子と酸素原子の数を、右側のy軸はある酸素原子数が打ち込まれた後の系内の水素原子の数を表している。シリコン原子数に注目すると、本ポテンシャルにおいて、打ち込まれる酸素原子の数が増えるほどシリコン原子数が減少していくことが分かった。先行研究においても同様の傾向が見られるが、本ポテンシャルでは水素がないときのプラズマエッチングと同様に、シリコン原子の減少量が大きいことが分かる。これは前述の通り、Fig. 4-8 のように高速で入射した酸素原子により、表面にある配位数の少ないシリコン原子の Si-Si 結合が切断され、Si-O-Si-H あるいは Si-O の形態で表面から脱離したことが原因と考えられる。また、酸素流入量が多くなると、Fig. 4-8 のように、シリコン原子の結合手が酸素ではなく OH 基で終端されている様子が見られた。これにより酸化膜がSiO₂アモルファスよりも不安定になり、先行研究よりもシリコン原子のエッチングがより進んだと考えられる。

水素原子に関しては酸素流入量が1200個を超えたあたりで、減少量が鈍化する様子が見られた。これは、表面に Si-O の鎖構造が形成され、流入した酸素原子と衝突することで入射エネルギーが減少し、サブオキサイド層に到達する酸素原子数が減少したことで酸化膜形成速度が減少したことが原因と考えられる。先行研究においては、酸素流入量が1400個を超えたところで水素原子の減少量が鈍化しており、酸素流入量が1800個を超えたところで、再び水素原子の減少量が増加している様子が見られる。これは、系の表面に蓄えられる酸素原子数が飽和したことで、表面のシリコン原子や酸素原子の過飽和を引き起こし、表面が不安定になり、エッチングの作用が強まったことが原因と考えられる。

酸素原子に関しては、先行研究において、酸素が1700個打ち込まれたあたりで、原子数の増加率が鈍化していく様子が見られる。一方で、本ポテンシャルではこの傾向は見られない。これはシリコン原子のエッチングが進んだことで酸化膜の形成が遅れ、酸化膜の形成が完了せずに2000個酸素が打ち込まれた後でも、系内にまだ酸素原子が取り込まれて続けていることを意味していると考えられる。

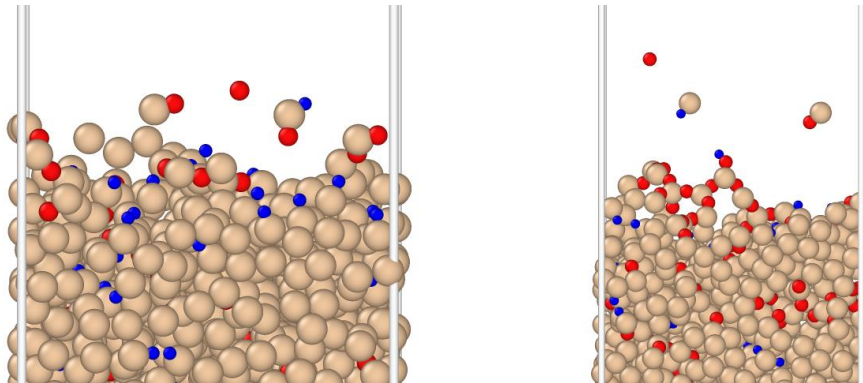


(a) This work



(b) Previous work

Fig. 4-7 Number of each atom after some incident atoms were added in 12.5 at. % α -Si:H. (a) shows the result in this work; (b) shows the result in previous work.



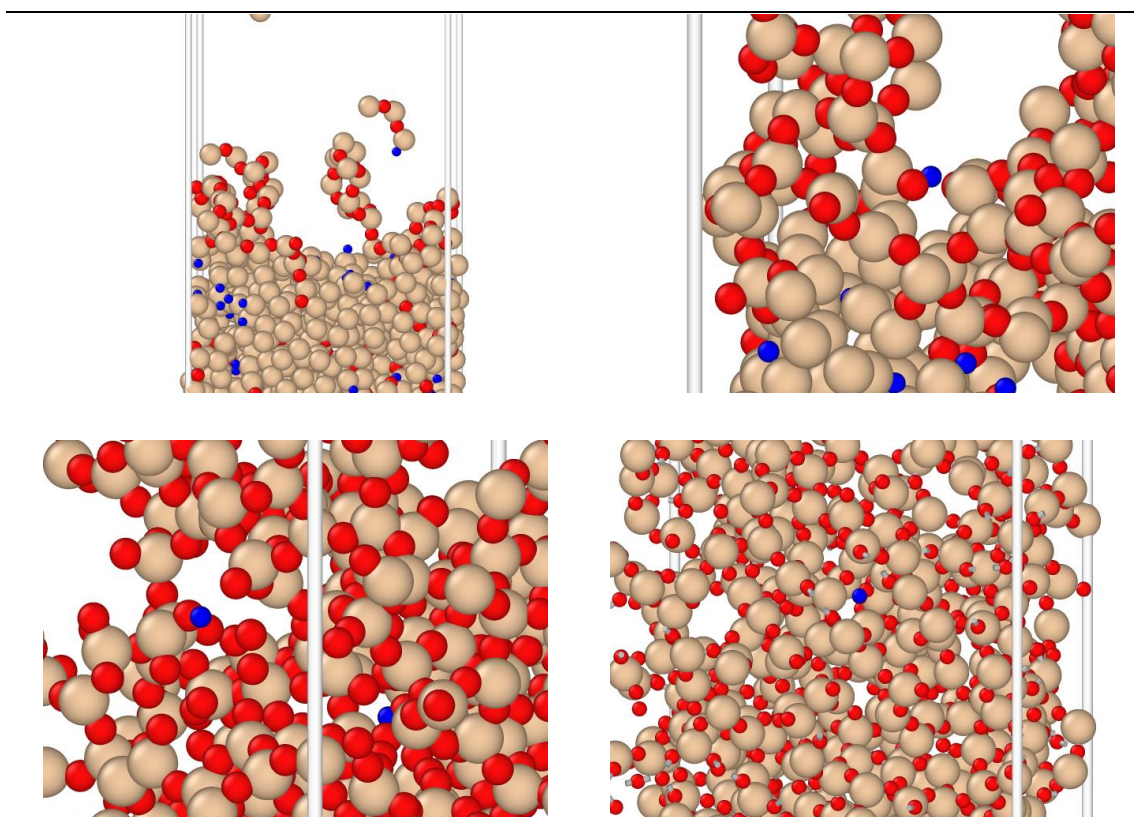
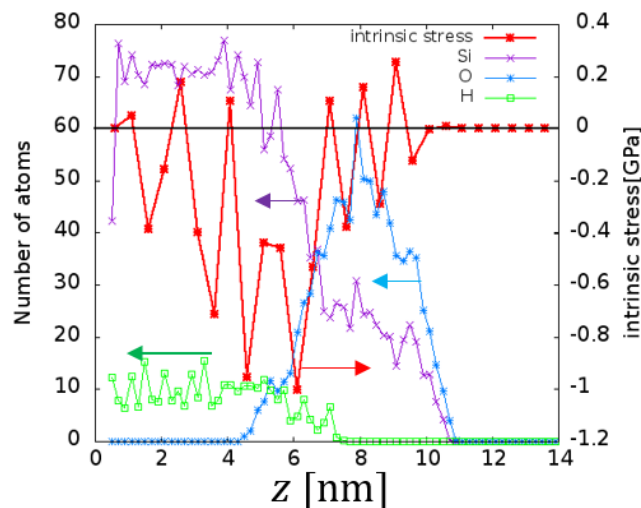


Fig. 4-8 Snapshots of surface and oxygen film during plasma etching. Blue atom: hydrogen, Red atom: silicon, Beige atom: silicon.

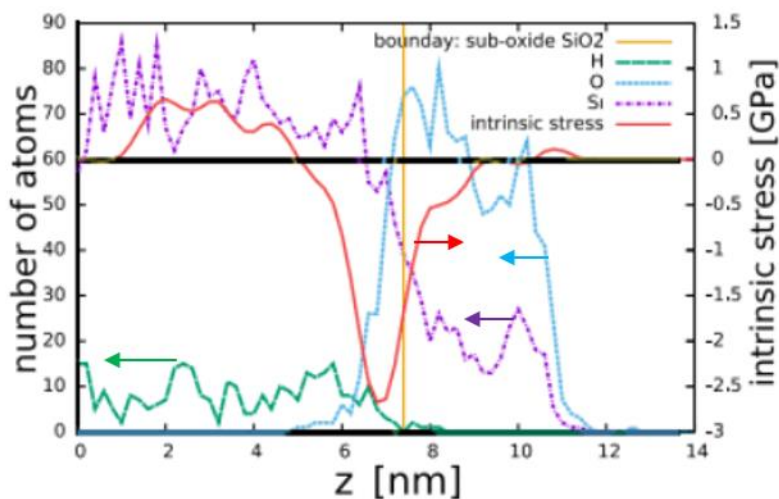
4.5.3 プラズマエッチングにより生じる応力と先行研究との差異

Fig. 4-9 の(a)に1700個の酸素原子が打ち込まれた後、系に生じる応力を z 軸に沿って $5\text{\AA}$ ごとに区切り算出した結果を示す。また、Fig. 4-9 の(b)に先行研究の応力を z 軸に沿って $2\text{\AA}$ ごとに区切り算出した結果を示す。先行研究よりも応力算出の分割幅を大きめにとった理由として、応力はアンサンブル平均を取る原子数が少ないとばらつきが大きくなるためである。また、各分割領域に含まれる原子数は先行研究と本研究ともに $2\text{\AA}$ ごとに算出を行っている。この結果、先行研究、本件研究ともに圧縮応力はサブオキサイド層(空間に酸素は含まれるが、シリコンと酸素の原子数の比が $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ 以下となっていない領域)で働くことが分かる。サブオキサイド層で圧縮応力が働く要因として、入射した酸素原子により、 Si-O-Si 結合が形成され体積場膨張する一方で、 x, y 方向は領域長さが固定されているため圧縮力が作用したことが原因と考えられる。しかしながら、その値はおよそ -1.0GPa 程度となり、先行研究よりも圧縮応力の絶対値がおおよそ 1.5GPa 程度小さくなった。その原因としてサブオキサイド層に存在する酸素原子が先行研究と比較して、少ないことが原因と考えられる。これは、酸素原子をランダムに入射させているため、表面に密な層と疎な層が形成され密な層に酸素原子が入射することでサブオキサイド層に到達する酸素原子数が減少

したことが原因と考えられる，これにより，サブオキサイド層で作られる Si-O-Si 結合が先行研究よりも少なくなり，サブオキサイド層で膨張した体積が小さくなったことが原因と考えられる．また，本研究において，シリコンのヤング率が先行研究の約6/7倍になっていることも原因と考えられる．圧縮応力の算出は x,y 軸方向の応力の平均値を2で割った値で算出しており，ヤング率が小さくなったことで，同じひずみが生じていても発生する応力が小さくなるので，これも圧縮応力が小さくなった原因の1つと考えられる．



(a) This work

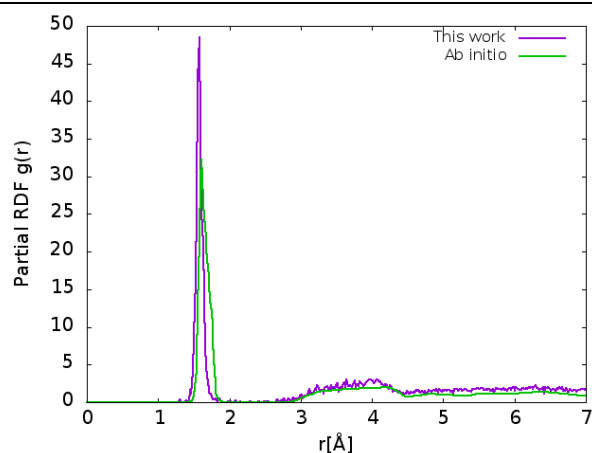


(b) Previous work

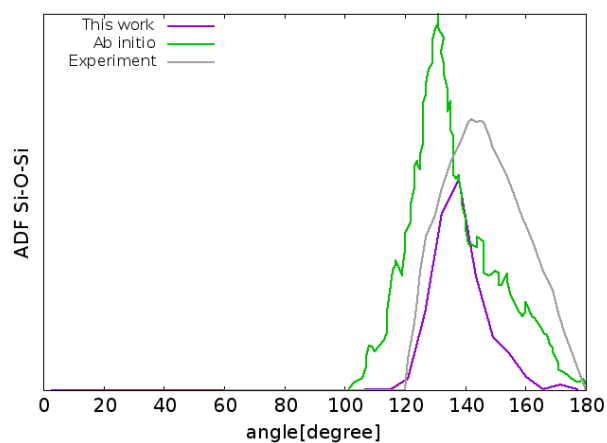
Fig. 4-9 intrinsic stress and the number of each atom along z axis containing 12.5at. % α -Si:H. These intrinsic stress are measured by split space at $5\text{\AA}$ while the number of each atom is measured by split space at $2\text{\AA}$. (b) figure is referred to previous plasma etching research [11].

4.5.4 酸化膜の検証

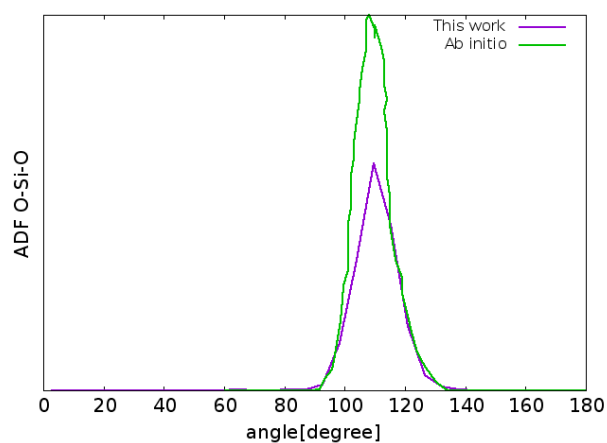
Fig. 4-9 より，酸化膜ではシリコン原子と酸素原子の比がおおよそ1:2になっており， SiO_2 のアモルファス構造が形成されていると考えられる．これを検証するため，Fig. 4-10 に SiO_2 のアモルファス構造の部分動径分布関数と角度分布関数を，酸素原子を1700個打ち込んだ後に生成された SiO_2 構造とを比較した．その結果アモルファス SiO_2 とピーク位置が良い一致を示した．この結果は田村らが行った先行研究の結果 [11]と一致する．

4 α -Si:Hのプラズマエッチング

(a) Partial rdf for Si-O



(b) Partial rdf for Si-O-Si



(c) Partial rdf for O-Si-O

Fig. 4-10 (a)Partial RDF between Si and O. (b)Partial ADF for Si-O-Si. (c)Partial ADF for O-Si-O.

Green line: ab initio, purple line: created SiO₂ during plasma etching. Gray line: Experiment. All ab initio and experiment data are replot referring to ab initio and experiment data in [42, 43].

4.5.5 12.5 at.%の水素含有量を持つ α -Si:Hのプラズマエッチングのまとめ

以上の結果を踏まえて、本研究における12.5 at.%の水素含有量を持つ α -Si:Hのプラズマエッチングプロセスについてまとめる。まず、打ち込まれる酸素原子が少ない酸素原子の入射数が1 ~ 1000個の範囲で Fig. 4-7 を見るとシリコン原子、水素原子の減少量ともにが大きくなることが分かった。この傾向は先行研究 [11]では確認されていなかった特徴である。先行研究では、酸素原子が1700個打ち込まれるまでシリコン原子のエッチングはあまり観測されてはいなかった。一方で、本研究ではエッチングの際表面において、Fig. 4-8 のような α -Si:Hの表面が SiO_2 の酸化膜を形成する途中でOH基で終端されたり、O-Si-OH, Si-O-Si-Hのような構造を形成する様子が見られた。このように、 α -Si:Hの表面の SiO_2 アモルファスの酸化膜がOH基で終端されることで完全な SiO_2 アモルファスよりも不安定な構造ができ、シリコン原子が表面から脱離しやすくなったと考えられる。酸素原子の流入量が多くなると、水素化アモルファスシリコンの表面に SiO_2 アモルファスの酸化膜が形成されていく。この傾向は先行研究の結果と一致する。また、先行研究と比較したとき、水素原子の減少量が酸素流入量が増えた場合でも、ほとんどない減少しなくなる様子が見られる。これは、水素原子が酸素原子が流入してもSi-O-Si-OHのような形で酸化膜内で結合し、脱離まで行かなかったことを意味すると考えられる。さらに多くの酸素原子が入射すると、表面のシリコン原子や酸素原子の過配位や配位数欠陥を引き起こし表面がエッチングされやすくなり、先行研究のように水素原子が減少していくと考えられる。

4.6 水素含有量を変えた α -Si:Hのプラズマエッチング

水素含有量を変えたとき、 α -Si:H表面に形成される酸化膜の厚さ、系の酸素数、応力の大きさを検証する。まず、系の水素含有量5.0 at.%, 12.5 at.%, 25.0 at.%の3つで算出された結果を以下の Fig. 4-11 に示す。この図から、水素含有量5.0 at.%の水素化アモルファスシリコンは、酸素数が1900を超えたところで α -Si:Hの酸素原子数が増加しなくなる事が分かる。これは水素含有量がない場合のプラズマエッチングと同様に、ある酸素原子数を超えたとき、系内存在する酸素原子が飽和したと考えられる。表面に SiO_2 のアモルファスのシリコン原子の配位数が飽和し、表面の酸素原子が過剰になることで、新たに入射してくる酸素原子と入れ替わるような形で、表面の不安定な酸素原子が脱離したことが原因と考えられる。この傾向は先行研究 [11]の結果と一致する。系の水素含有量12.5 at.%, 25.0 at.%の場合は、酸素原子の飽和が起きている様子は見られない。これは、水素含有量が多くなるほど表面が疎になり、そこへ酸素原子が入射することで、シリコンのエッチングがより進み、シリコン原子がより多く脱離したことが原因と考えられる。

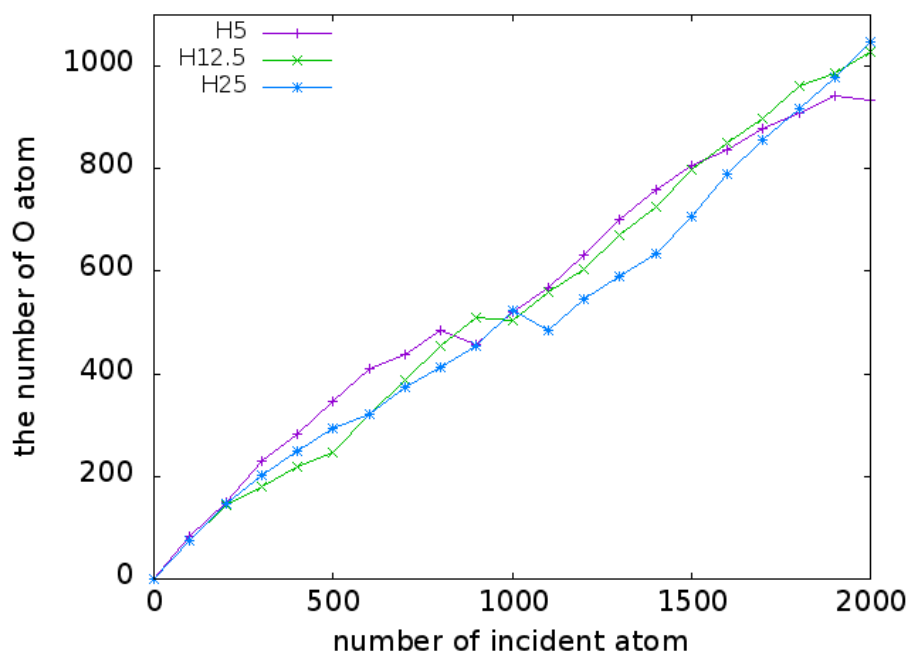


Fig. 4-11 Number of O atom after some incident atom were added. Purple line: 5.0 at. % α -Si: H, Green line: 12.5 at. % α -Si: H, Blue line: 25.0 at. % α -Si: H.

Fig. 4-12 に α -Si:Hの水素含有量を0 at. %, 5.0 at. %, 12.5 at. %, 25.0 at. %と変え, 合計4パターンでプラズマエッチングを行ったときに形成された酸化膜の厚さを先行研究の結果とともに示す. この図から水素含有量を変えたとしても, 酸化膜厚さには相関がない様子が見られた. 酸化膜厚さは $28\text{\AA}$ ~ $36\text{\AA}$ 程度で推移しており, 0 at. %の水素含有量のときに酸化膜厚さが最も大きくなり, $36\text{\AA}$ となっている. しかしながら, 水素含有量が多くなればなるほど酸化膜厚さが大きくなる, あるいは小さくなるといった比例関係にはないことが分かった. この傾向に関しても先行研究 [11]の結果と一致することが分かった.

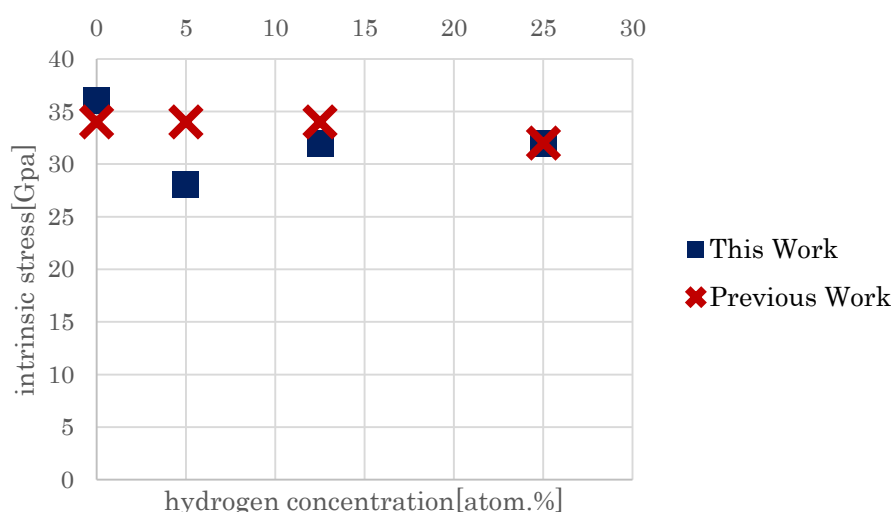


Fig. 4-12 The thickness of each α -Si:H oxide film after 1700 incident atom were added. Blue grid shows the value of previous work and Red grid shows the value of this work.

Fig. 4-13 に α -Si:Hの水素含有量を0 at. %, 5.0 at. %, 12.5 at. %, 25.0 at. %と変え, 合計4パターンでプラズマエッチングを行ったときに発生する圧縮応力の値を先行研究の結果 [11]とともに示す. 本研究においては, 圧縮応力は -1.57 GPa ~ -1.0 GPa あたりで推移している事が分かる. 日高らが行った先行研究 [3]では, 厚さ1 nmの酸化膜に数 Gpa程度の圧縮応力が生じると微細パターン座屈を引き起こす要因になり得るとしており, この大きさは, 実際に座屈を引き起こし得るほど大きなものであることが分かった. また, 先行研究 [11]における圧縮応力の最大値は, 水素含有量が大きくなるほど, 小さくなる傾向があり, 本研究でも同様の傾向が見られた. これは, 水素含有量が多いほど構造が疎になるため, バルクのヤング率が小さくなったことが原因と考えられる.

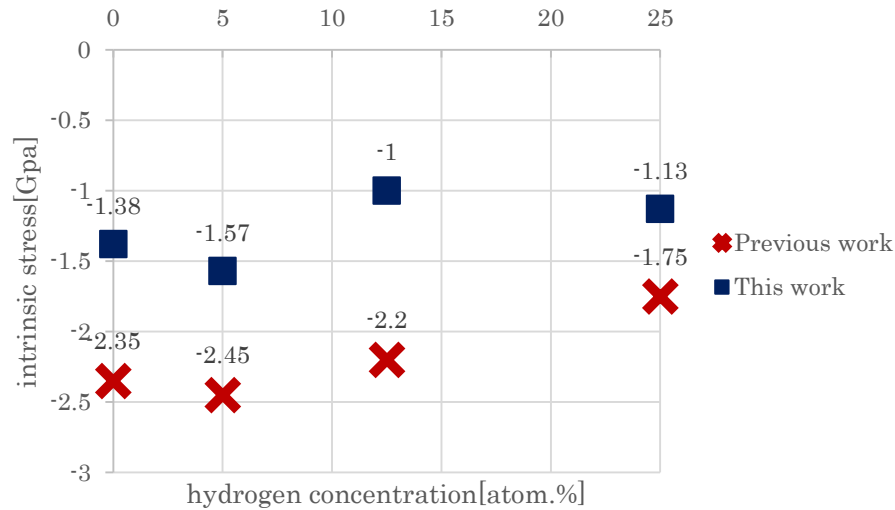
4 α -Si:Hのプラズマエッチング

Fig. 4-13 comparison of maximum intrinsic stress for each α -Si:H. Blue grid shows the value of previous work and Red grid shows the value of this work.

Fig. 4-14 は、水素含有量を0 at. %, 5.0 at. %, 12.5 at. %, 25.0 at. %と変えたとき、酸素流入量に対する系内に含まれるシリコン原子の数を先行研究の水素含有量12.5 at. %の結果 [11]とともに示している。水素含有量が含まれない場合は、前述の通り、表面のシリコン原子の配位数が飽和することで、酸素原子が1800個入射したあたりでエッチングがさらに進む様子が見られ、その影響を反映している。水素含有量が極端に大きくなった25.0 at. %のとき、シリコン原子の減少量が0 at. %, 5.0 at. %, 12.5 at. %のときよりも増加する様子が見られる。これは、水素含有量が多いほど、表面が疎になりシリコン原子がエッチングされやすくなったことが原因と考えられる。

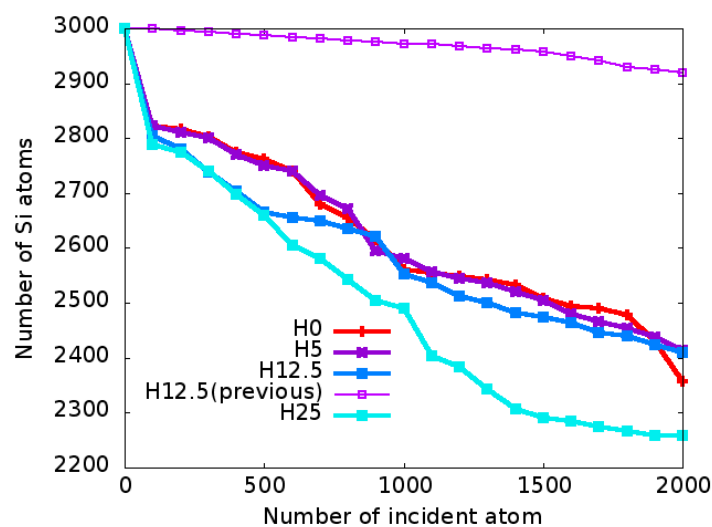


Fig. 4-14 Number of silicon in 4 hydrogen concentration during plasma etching.

4.7 プラズマエッチングのまとめ

α -Si:Hの水素含有量を0 at. %, 5.0 at. %, 12.5 at. %, 25.0 at. %と変え, 合計4パターンでプラズマエッチングを行った. その結果, 水素含有量によらず酸化膜厚さはおよそ, 28 Å ~ 36 Åで推移すること. また, 圧縮応力は, -1.57 GPa ~ -1.0 GPaで推移することが分かった. この圧縮応力の大きさは, 先行研究 [3]で算出された座屈応力と比較したとき, 実際に座屈を引き起こしうる程大きなものであることが分かった. 一方で圧縮応力の値は1.0 GPa程度先行研究 [11]の値も小さくなる傾向が見られた. この理由として, 先行研究よりも本ポテンシャルのヤング率が小さいことが原因として挙げられる. また, シリコン原子がエッチングにより脱離する傾向が先行研究 [11]と比較した時に見られ, これは, エッチング時にSi-O-Siの鎖構造や, Si-O-Si-H, OH-Si-Oのような構造が作成されたことにより, SiO₂構造表面よりも不安定な系となり, シリコンがエッチングされやすくなったことが原因と考えられる.

5 結論と課題

5.1 結論

本研究では、水素化アモルファスシリコンの表面酸化における真性応力を算出することを目的に、高本らが開発したポテンシャル関数系を用いて、分子動力学法によりプラズマエッチングシミュレーションを行った。その際に使用するポテンシャルパラメータを水素化アモルファスシリコンのプラズマエッチングシミュレーションに特化させるため、Si-O-H系の教師データを作り、教師データに組み込んだ。プラズマエッチングを行った結果、田村らが行った先行研究 [11]と同様に、水素化アモルファスシリコンには座屈を引き起こし得る程大きな圧縮応力が働くことが分かった。また、田村らと同様に、圧縮応力の最大値はサブオキサイド層で働くこと、酸化膜厚さは水素含有量によらず、ある範囲で推移することが分かった。一方で、エッチングによりシリコン原子が脱離する数と圧縮応力の値においては先行研究と違いが見られた。本研究においてシリコンのエッチングは酸素入射数が少ない場合でも確認されており、この傾向は先行研究においては確認されていない。

本研究では酸素原子の流入量が少ない時に、O-Si-Oの鎖構造、O-Si-OH、OH-Si-Hのような表面構造が確認され、これにより完全なSiO₂のアモルファスよりも不安定な構造が作られたことが原因と考えられる。また、圧縮応力の最大値が小さく算出された理由として、本ポテンシャルのシリコン原子のヤング率が先行研究よりも小さいことが原因と考えられる。

5.2 課題

シリコン原子のエッチング初期に見られた鎖構造をDFTのMD計算等で解析することで妥当性を検証する必要があると考えられる。また、本ポテンシャルは電荷の値がDFTの値よりも小さく合わせこまれている。電荷をDFT計算に近い値でフィッティングしたとき、プラズマエッチングに与える影響を解析し、電荷がない時の違いとして考察するのが望ましいと考えられる。また、プラズマエッチングの速度やバルクの大きさ、アニール時間を変えたとき、プラズマエッチングに与える影響を検証することが課題として挙げられる。

謝辞

本研究は東京大学工学系研究科機械工学専攻の泉聡志教授のご指導のもとで行われました。泉聡志教授には、分子動力学法についてほとんど無知であった私に対して、懇切丁寧なご指導をいただき、また、とても興味深いを研究させていただきました。日々の生活においても、時事問題の面白いトピックをお話ししてくださりととても楽しかったです。ありがとうございました。

波田野明日可講師には、TA で分からないところがあった時に非常に助けていただきました。私は大学院から東京大学に来たので、TA をやるにも授業等を受けたことがなかったため、TA の流れ等が分からず、大変ご迷惑をおかけしてしまったかと思います。しかしながら、波田野講師をおかけで TA の業務を果たすことができました。ありがとうございました。

榊間大輝助教には、ポテンシャルフィッティングの知識や、第一原理計算の手法など研究に関する様々なノウハウを教えていただきました。私の研究は榊間助教のお力がなければ、成し遂げることができなかったです。ありがとうございました。

同期の小林君には、ポテンシャルフィッティングに関する深淵な知識や分子動力学法に関するあらゆるノウハウを教えていただきました。小林くんの助言のおかげで研究が進むことが度々あり、本当に力になっていただきました。ありがとうございました。

また、日々共に研究に取り組んだ同期の青木君、金子君、小林君、長岡君、渡部君、および先輩、後輩方のおかげで、楽しい研究生活を送ることができました。ありがとうございました。

さらに、いろいろな事務手続きを行う際に、徳山順子秘書、荒井美智子秘書には大変お世話になりました。ありがとうございました。

最後に、現在までの生活を懸命に支えてくれた家族に多大なる感謝をいたします。

付録

本研究で使用した Si-O-H 系のポテンシャルパラメータを記す.

	Si	O	H
χ	1.9	12.59336486	3.983698972
J	10.36801747	20.08499168	18.5
N^0	4	4	1
$N^{Neutral}$	8	6	2

	Si-Si	Si-O	Si-H	O-O	O-H	H-H
A_1	1695.327204	4039.803317	810.58584	1240.124998	6421.292865	97.94278
A_2	2.027441205	2.11E+02	91.35252042	1792.434476	19.22111835	0
A_3	109.7086672	11.670607	86.88220644	99.86356672	38.7589753	0
B_1	25.17946896	63.78186158	17.81586671	325.6786354	0.104860729	44.93613
B_2	0	77.85747575	58.31149463	20.75569447	42.00707823	0
B_3	0	55.14681694	12.8704585	23.53006769	23.51967958	0
λ_{A_1}	3.182698112	4.760541868	4.862707017	5	9.601903203	3.895313
λ_{A_2}	0.399094952	3.151763386	3.516493263	5	3.591229759	0
λ_{A_3}	3.181073462	2.031089521	4.305068835	2.602513792	2.51243866	0
λ_{B_1}	0.580668364	1.971853376	1.075385524	2.476313996	0.869132508	1.978553
λ_{B_2}	0	1.996881214	11.18183193	2.478308662	2.442641594	0
λ_{B_3}	0	1.541724575	0.992053967	2.479050917	1.768893264	0
n_{1ij}	1.20164519	2.019560759	1.512696692	1.200388705	2.671102954	1.64689
n_{2ij}	1.20164519	2.019560759	1.512696692	1.200388705	2.671102954	1.64689
σ_{ij}	1.20164519	2.019560759	1.512696692	1.200388705	2.671102954	1.64689
n_{1ji}	1.20164519	3.003385943	1.876478783	1.200388705	1.606680264	1.64689
n_{2ji}	1.20164519	3.003385943	1.876478783	1.200388705	1.606680264	1.64689
σ_{ji}	1.20164519	3.003385943	1.876478783	1.200388705	1.606680264	1.64689
p_{ij}	1.987046711	1.893228148	2.2	2.001411262	2.2	2.199715
p_{ji}	1.987046711	1.906395829	2.124677215	2.001411262	2.167026693	2.199715
g_{1ij}	1.202627417	1.545037624	1.322445621	1.054919678	0.3	2.999973
g_{2ij}	1.078804163	1.984961574	0.102138072	0.5	1.595877699	1.605983
g_{1ji}	1.202627417	4.95E-01	0.5	1.054919678	1.510699915	2.999973
g_{2ji}	1.078804163	1.94E-01	1.687984939	0.5	0.449810921	1.605983
f	0	0	0	0	0	0
R_1^e	2.351	1.609	1.479967401	1.272726476	0.960003749	0.77
R_2^e	2.351	1.609	1.479991847	1.096525073	0.96000473	0.77

R'_{c2}	2.7	2.7	2.7	2.542006725	2.9019711	2.7
B'_c	1.4	1.4	1.4	1.44604983	1.233234307	1.4
α	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
Rc	9	9	9	9	9	9
γ	0.838365757	0.562689129	0.9	0.979500727	0.5	0.872615

	$p[\text{\AA}^{-3}]$	c	d	h
Si-Si-Si/1	0.548486	0.744208	0.272832	-0.89462
Si-Si-Si/2	1.753464	0.31317	1.480715	-0.40834
Si-Si-O/1	3.597542	3.35E + 00	4.356821	-0.53198
Si-Si-O/2	3.554962	2.31E + 00	2.296715	-0.39177
Si-O-Si/1	2.116292	2.259826	3.289273	-0.62351
Si-O-Si/2	3.122284	0.170305	2.565587	-0.11949
Si-O-O/1	0.779455	3.046989	0.399229	-0.45698
Si-O-O/2	3.094942	0.415706	3.349677	-0.36848
O-O-Si/1	0.576901	0.479764	1.526116	-0.28681
O-O-Si/2	2.550913	0.499336	0.021711	-0.59759
O-Si-O/1	4.554956	4.91E - 01	2.378263	-0.91629
O-Si-O/2	4.658448	3.244499	0.085169	-0.36164
O-Si-Si/1	2.545841	0.868739	4.857268	-0.57227
O-Si-Si/2	2.399952	0.585631	1.013686	-0.5761
Si-Si-H/1	1.802219	1.00E - 05	3.037754	0
Si-Si-H/2	1.888871	0.08307	1.755629	-0.50143
Si-H-Si/1	1.766882	0.455334	1.802197	-0.30021
Si-H-Si/2	0.527161	5.41E - 01	0.026811	-0.43555
Si-H-H/1	1.301722	1.00E - 05	5	-0.25743
Si-H-H/2	1.048559	5.00E + 00	4.96686	0
H-H-Si/1	1.407342	0.734812	0.198117	0
H-H-Si/2	2.329341	3.488042	2.621021	-0.43532
H-Si-H/1	4.195939	5	4.920579	-1
H-Si-H/2	4.207465	4.747818	3.289878	-0.10306
H-Si-Si/1	3.113397	3.843772	1.459094	-0.33397
H-Si-Si/2	2.626799	1.83821	2.708538	-0.52202
O-O-O/1	0.53702	3.152215	1.647108	-4.11E - 02
O-O-O/2	5	0.609172	0.74697206	-0.19422

O-O-H/1	0.909923	0.001	0	$-4.11\text{E} - 02$
O-O-H/2	2.60169	0.228566	1.713853	-0.36436
O-H-O/1	2.686173	0.589117	3.568789	-0.40583
O-H-O/2	2.944174	0.951758	1.913959	0
O-H-H/1	3.21193	0.001	0.862533	-0.31259
O-H-H/2	1.604555	1.680024	1.832497	-0.0022
H-H-O/1	1.52291	1.849241	2.534408	-1
H-H-O/2	0.1	2.744105	0.672314	0
H-O-H/1	3.535305	1.178114	0.599406	-0.17675
H-O-H/2	4.41465	0.001	0.000587	-0.28267
H-O-O/1	2.619886	0.857082	1.864045	-0.42408
H-O-O/2	2.427747	0.001	0	-0.28206
H-H-H/1	3.999994	1.962122	2.905249	-0.40057
H-H-H/2	2.910517	1.473357	4.329065	-0.99997
Si-O-H/1	0.00E + 00	4.233342	4.010367	-0.46017
Si-O-H/2	1.432453	0.43314	3.443132	-0.49226
Si-H-O/1	0.183213	1.00E - 06	5	0.257196
Si-H-O/2	0.00E + 00	5.00E + 00	5	1
O-Si-H/1	0	1.00E - 06	0.579279	-0.33619
O-Si-H/2	2.064992	5.26E - 03	0.603906	0.13427
O-H-Si/1	2.465827	5.11E - 01	0.781278	-0.72166
O-H-Si/2	0.00E + 00	1.480409	0	-0.06667
H-Si-O/1	1.30119	5	5	1
H-Si-O/2	1.651841	5	0.484309	1
H-O-Si/1	4.478203	4.90E + 00	4.139502	-1
H-O-Si/2	1.118043	1.00E - 06	0.00E + 00	0.101779

参考文献

- [1] R. H. G. F. H. Y. N. H. R. V. L. B. E. a. L. A. R. Dennard, “Design of Ion-Implanted MOSFET’s with Very Small Physical Dimensions,” 第 9 卷, pp. 256-268, (1974).
- [2] 佐. 真一郎, “水素化アモルファスシリコン半導体の,” 京都大学 博士 (工学) 学位論文, 2012.
- [3] 日高貴弘, “真性応力に起因する半導体微細パターン構造の弾性安定問題の解明,” 東京大学大学院工学系研究科 修士論文, 2014.
- [4] 井上優, “分子動力学法によるアモルファスシリコン酸化膜の真性応力評価,” 東京大学大学院工学系研究科, 修士論文, 2015.
- [5] B. S. H. a. G.-S. M. Jalali-Jafari, “On the residual stress developed in the nanostructure of computer simulated thin films,” *Physica Status Solidi (B)*, 第 244 卷, pp. 3620-3638, 2007.
- [6] K. H. Müller, “Stress and microstructure of sputter-deposited thin films: Molecular dynamics investigations,” *Journal of Applied Physics*, 第 62 卷, pp. 1796-1799, 1987.
- [7] C. A. Davis, “A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment,” *Thin Solid Films*, 第 226 卷, pp. 30-34, 1993.
- [8] F. M. a. H. J. M. E. D’heurle, “Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering,” *Thin Solid Films*, 第 171 卷, pp. 81-92, 1989.
- [9] E. e. a. Johlin, “Structural origins of intrinsic stress in amorphous silicon thin films,” *Physical Review B*, 第 85 卷, p. 075202, 2012.
- [10] R. B. e. a. Wehrspohn, “Relative importance of the Si-Si bond and Si-H bond for the stability of amorphous silicon thin film transistors,” *Journal of Applied Physics*, 第 87 卷, pp. 144-154, 2000.
- [11] 田村陽平, “水素化アモルファスシリコンの表面酸化起因真性応力の分子動力学解析,” 東京大学大学院工学系研究科, 修士論文, 2016.
- [12] 熊谷知久, “固体系における原子間ポテンシャル作成のための枠組みの提案 -共有結合・金属結合系への適用-,” 東京大学大学院 博士論文, 2006.
- [13] 高本聡, “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の開発と酸化メカニズムの解明,” 東京大学大学院工学系研究科 博士論文, 2016.

-
- [14] A. J. Mogab, *J.Appl.Phys*, 第 巻 49, p. 3796, 1978.
- [15] 奥. 三宅 潔, “ドライエッチング法による微細加工,” *DENKI KAGAKU*, 第 巻 50, 第 7, p. 1982, 1982.
- [16] M. O. T. H. E. K. M. a. O. M. Morita, “Growth of native oxide on a silicon surface,” *Journal of Applied Physics*, 第 巻 68, pp. 1272-1281, 1990.
- [17] M. O. T. H. E. K. M. a. S. K. Morita, “Control factor of native oxide growth on silicon in air or in ultrapure water,” *Applied Physics Letters*, 第 巻 55, pp. 562-564, 1989.
- [18] F. Lukeš, “Oxidation of Si and GaAs in air at room temperature,” *Surface Science*, 第 巻 30, pp. 91-100, 1972.
- [19] H. M. K. T. Y. a. I. T. Ohsaki, “Structure of the Natural Oxide of Amorphous Silicon,” *Japan Journal of Applied Physics*, 第 巻 25, pp. 1773-1777, 1986.
- [20] S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics,” *Journal of Computational Physics*, 第 巻 117, p. 1-19, 1995.
- [21] O. U. M. N. T. Ohira, “Fundamental processes of microcrystalline silicon film growth: a molecular dynamics study,” *Surface Science*, 第 巻 458, pp. 216-218, 2000.
- [22] S. I. S. H. a. S. S. T. Kumagai, “Development of a charge-transfer interatomic potential for Si/SiO₂ systems,” *In Extended Abstracts of International Conference on Computational Methods*, 第 2004, p. 75.
- [23] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot and J. Eggebrecht, "Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 17, pp. 8254-8282, 1999.
- [24] J. a. E.T.C.Vogt, “Semi-empirical atomic charges for use in computational chemistry of molecular sieves,” *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 第 巻 134, 第 1, pp. 63-77, 1998.
- [25] 増. 泉聡志, 実践 分子動力学シミュレーション, 森北出版株式会社, 2013.
- [26] “Ab initio parameterization of a charge optimized many-body forcefield for Si - SiO₂ : Validation and thermal transport in nanostructures,” *The Journal of Chemical Physics*, p. 104705, 2016.
- [27] G. J. Heyd, *J.Chem.Phys.*, 第 巻 118, p. 8207, 2003.
- [28] B. C. a. P. U. M. Catti, “J. Phys. Chem. B,” 第 巻 104, p. 7259, 2000.
- [29] T. M. a. G. C. *. Lei Wang, “Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework,” *PHYSICAL REVIEW B*, 第 巻 73, p. 195107, 2006.
- [30] T. H. a. W. A. T. H. Balamane, “Comparative study of silicon empirical interatomic potentials,”
-

-
- Physical Review B*, 第 巻 46, 第 4, p. 2250, 1980.
- [31] C. T. P. a. D. J. W. L. Levien, “Single-crystal X-ray study of quartz at pressure,” *American Mineralogist*, 第 巻 65, p. 920, 1980.
- [32] J. V. S. a. J. F. J. J. Pluth, “Crystal structure of low cristobalite at 10,293, and 473 K: variation of framework geometry with temperature.,” *Journal of Applied Physics*, 第 巻 57, 第 4, pp. 1045-1049, 1985.
- [33] R. W. G. W. a. R. W. G. Wyckoff, “Crystal structures,” *Interscience NewYork*, 第 4, 1974.
- [34] A. F. W. a. M. S. Lehmann., “The structure of quartz at 25 and 590 °C determined by neutron diffraction,” *Journal of Solid State Chemistry*, 第 巻 36, 第 3, pp. 371-380, 1981.
- [35] K. Kihara., “Thermal change in unit-cell dimensions, and a hexagonal structure of tridymite.,” *Zeitschrift f ur Kristallographie-Crystalline Materials*, 第 巻 148, 第 3-4, pp. 237-254, 1978.
- [36] Y. B. L. D. J. P. P. a. C. T. P. Richet, “Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K.,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 第 巻 46, 第 12, pp. 2639-2658, 1982.
- [37] Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 第 64, 1983.
- [38] E. K. Hellwidge, “5]Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series,” 第 巻 17 and 22, 1979.
- [39] A. S. W. Y. A.B. Chen, “Mechanical Properties of Semiconductors and Semimetals,” *Academic Press*, 第 巻 37, 1992.
- [40] E. G. WILLI PABST, “ELASTIC PROPERTIES OF SILICA POLYMORPHS,” *Ceramics - Silikáty*, 第 巻 57, 第 3, pp. 167-184, 2013.
- [41] “Summary Tables of Calculated and Experimental Parameters of Diatomic, Triatomic, Organic, Silicon, Boron,Aluminum and Organometallic Molecules,Exemplary Results on Condensed Matter Physics,One-Through Twenty-Electron Atoms, Excited States of Helium,g Fact, ” [オ ン ラ イ ン]. Available: <http://www.millsian.com/summarytables/SummaryTables022709S.pdf>. [アクセス日: 28 1 2021].
- [42] A. P. a. R. C. J. Sarnthein, “Model of vitreous SiO₂ generated by an ab initio molecular-dynamics quench from the melt,” *Physical Review B*, 第 巻 52, 第 17, p. 12690, 1995.
- [43] R. L. M. a. B. E. Warren, “The structure of vitreous silica,” *Journal of Applied Crystallography*, 第 巻 2, 第 4, pp. 164-172, 1969.
- [44] G. L. C. R. C. M. P. F. Buda, “Structure of hydrogenated amorphous silicon from ab initio molecular dynamics,” *Pys. Rev. B*, 第 巻 44, 第 11, pp. 5908-5911, 1991.
-

-
- [45] P. D. A. Menelle, thesis, Universite Pierre et al Marie Curie(Paris VI), 1987.
- [46] R. J. N. a. J. C. K. G. Lucovsky, *Phys. Rev. B*, 第 卷 19, p. 2064, 1979.
- [47] F. E. M. B. S. M. a. C. R. A. Filipponi, *Phys. Rev. B*, 第 卷 40, p. 3936, 1989.
- [48] K. K. G. A. P. A. N. G. J. A. J. Baum, “Multiple-Quantum NMR Study of Clustering in Hydrogenated Amorphous Silicon,” *Phys. Rev. Lett.*, 第 卷 56, p. 1377, 1986.
- [49] J. R. R. a. A. R. M. D. Kluge, “Amorphous-silicon formation by rapid quenching: A molecular-dynamics study,” *Physical Review B*, 第 卷 36, 第 8, pp. 4234-4237, 1987.
- [50] S. M. a. T. M. M. Ishimaru, “Generation of amorphous silicon structures by rapid quenching: A molecular-dynamics study,” *Physical Review B*, 第 卷 56, 第 23, pp. 15133-15138, 1997.
- [51] M. Ishimaru, *J. Appl. Phys.*, 第 卷 91, p. 686, 2002.
- [52] S. H. T. K. a. S. S. S. Izumi, *Comput. Mater. Sci.*, 2004.
- [53] H. D. Hagstrum., “Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond Type Semiconductor,” *Physical Review*, 第 卷 122, 第 1, pp. 83-113, 1961.

以上

修士論文

水素化アモルファスシリコンの表面酸化のため
の SiOH 系原子間ポテンシャルの開発

p.1 — p.85 完

2021 年 2 月 8 日

指導教員 泉 聡志 教授

37-196249 矢野 和也