修士論文

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の 表面極性が与える影響の解明

<u>令和3年2月8日提出</u> <u>指導教員 波田野 明日可講師</u> <u>37196179 青木 凌介</u>

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

37196179 青木 凌介 指導教員: 波田野 明日可 講師

Keywords: Tungsten, Molecular dynamics, Surface polarity, 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)膜 を成膜する際に膜内に応力が発生することが課題となって いる.W薄膜の下部にはバリアメタルとして窒化チタン (TiN)が積層されており、応力の発生機構を解明する上では TiNバリアメタルについても考慮する必要がある.TiNは NaCl型の結晶構造であり、TiNの{111}面の上にBCC構造の Wが{110}面配向で積層していることが実験結果から判明し ている[1].TiNの{111}面には表面極性がありTi面,N面の2種 の構造が存在するが,応力の発生メカニズムは成膜初期の構 造が影響すると考えられるため,本研究においてはTiNの表 面極性とWの成膜初期構造の関係について古典MD法を通 して調査する.

2 W-TiN 系原子間ポテンシャルの開発

2.1 緒言

本研究で行う数値解析には W-TiN 系の原子間ポテンシャ ルが必要となる.本研究では先行研究で用いられたポテンシ ャルをパラメータフィッティングにより改良し作成した.関 数形としては Tersoff[2]の提案した形の派生形を用いた.また, フィッティング手法としては第一原理計算により得られる 種々の物性値を再現するパラメータを探索する高本らの手 法[3]を用いた.

2.2 TiN 系ポテンシャルの作成

{111}Ti 面,{111}N 面の2種の表面について表面特性の違いから議論を行うため,これらの表面特性を正しく表現できるポテンシャルの作成を行った.教師データとしてはバルクのデータの他,{111}Ti,{111}N 面を露出したデータ等を用いた.横軸に第一原理計算,縦軸に得られたポテンシャルでの種々の構造の凝集エネルギー計算結果をFig.1に示す.



Fig. 1 TiN energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potential. ((both) means it includes both {111}Ti and {111}N.)

2.3 W-TiN 系ポテンシャルの作成

次に,W-TiN 系ポテンシャルの作成を行った.教師データ として霜村[4]の用いたものに加え,{111}Ti,{111}N面上にW 原子を配置した系を追加した.Fig. 2 に凝集エネルギーにつ いて TiN の表面ごとに分類したものを示す.



Fig. 2 W-TiN energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potential.

3 W 原子の TiN 表面上の拡散径路解析

3.1 手法

TiN の{111}面上には直下に原子が存在するサイトと存在 しないサイトがある.本研究では前者を HCP サイト,後者を FCC サイトと呼称する.2 種のサイトは別種のサイトとのみ 隣接しており,W 原子が表面上を拡散する際は2種のサイト を交互に酔歩することとなる.本章ではサイト間移動の活性 化エネルギーを NEB 計算により算出した.{111}Ti,{111}N両 面とも HCP サイトを始状態,FCC サイトを終状態とした.

3.2 DFT における結果

{111}Ti,{111}N 面の DFT での計算結果を Fig. 3 に示す.レ プリカ数は計 8 個とした.{111}Ti 面では活性化エネルギー は HCP から FCC サイトへの移動時は現れず,逆反応では約 0.25eV となった. 一方、{111}N 面では活性化エネルギーは HCP から FCC サイトへの移動時は約 1.6eV,逆反応では約 2.8eV となった.



(a) {111}Ti surface (b) {111}N surface Fig. 3 NEB energy trajectory of W atom moving on {111} surface.

4 TiN 表面上の W 原子の拡散解析

本章では{111}Ti 面,{111}N 面の表面上に W 原子を配置 し,700 K, 1000 K, 1400 K の 3 通りの温度で 500 ps 熱計算し, 拡散の様子を観察した.解析モデルは Fig. 4 に示すとおりで ある.



Fig. 4 Simulation model for W diffusion on TiN surface {111}Ti 面においてはW原子が表面上を拡散する様子を観察することができた.Fig. 5 にW原子が辿った軌跡を示した図を掲載する.また,Table. 1 に温度ごとの拡散係数を示す.



(a) 700 K (b) 1000 K (c) 1400 K Fig. 5 Trajectory line of W atom on {111}Ti surface. Table. 1 Diffusion coefficient of W atom on {111}Ti surface

	Diffusion coefficient [m ² /s]	
700 K	2.01×10^{-10}	
1000 K	9.47×10^{-10}	
1400 K	2.17×10^{-9}	

この値からアレニウスの式に基づき活性化エネルギーを算 出すると0.29eVとなり,第4章で求めた値と概ね一致する.

{111}N 面においては W 原子の拡散が起こらず,初期のサイト上で熱振動するのみであった.

5 W の積層解析

本章では{111}Ti 面と{111}N 面の表面上に W を積層させ る過程を模擬した解析を行った.解析モデルは Fig.6 に示す とおりである.W 原子 10 個を 1 eV のエネルギーで入射させ 1000 K の温度で 20 ps 間 NVT 緩和を行うという行程を 1 サ イクルとして計 90 サイクル行った.



Fig. 6 Simulation model for W deposition on TiN surface

{111}Ti 面においては表面上で W 原子が拡散と凝集を繰り 返し成長していく様子が観察された(Fig. 7).また,{111}N 面 に関してはW原子がN面上で拡散せずにサイトに吸着し,W がサイトを覆いつくすとその上をクラスタとなって拡散す る様子が観察された(Fig. 8).また,クラスタが拡散する途上で サイトから W 原子を奪い,空となったサイトに新たな W 原 子が吸着するという過程が見られた.最終的な構造は Fig. 9 に示す.









Fig. 9 Bird's-eye view of W deposited on TiN surface.

6 結言

本研究では W 薄膜の成膜初期構造に注目し、W 原子の拡 散・凝集から積層に至る過程を調査した.第4章・第5章を 通じて Ti 面上では W 原子が拡散しやすく、N 面上では拡散 しないということが分かった.また,第6章を通じて拡散係数 の違いによって Ti 面と N 面で異なる成長モードとなった.

参考文献

[1] T. Corporation, "W 薄膜の内部応力に対する 残留 F 濃 度の影響評価," pp. 1–14, 2017.

[2] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988.

[3] S. Takamoto *et al.*, "Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-oxidation growth process of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 16, 2016.

[4] 霜村祐作, 東京大学大学院工学系研究科修士論文, 2019.

目次

第1章 序論	6
概要	7
1.1 研究背景	7
1.1.1 半導体素子の微細化[2][3][4]	7
1.1.2 半導体素子の材料としてのタングステン[5]	7
1.1.3 バリアメタル材料としての窒化チタン	8
1.1.4 タングステンと窒化チタンの構造・配向について	8
1.2 関連する研究	9
1.3 本研究の課題および目的	11
1.3.1 MD 解析に用いるポテンシャルの作成	11
1.3.2 W の成膜初期における構造	11
1.3.3 TiN バリアメタルの表面極性	12
1.4 本論文の構成	13
第2章研究手法	14
概要	15
2.1 第一原理計算[20]	15
2.2 古典分子動力学法[22]	15
2.2.1 Tersoff ポテンシャル	15
第3章 W-TiN 系原子間ポテンシャルの作成	17
3.1 緒言	18
3.2 既存のポテンシャルの課題	
3.2.1 W 系ポテンシャル	18
3.2.2 TiN 系ポテンシャル	18
3.3 TiN 系ポテンシャルの作成	19
3.3.1 フィッティングに用いた教師データ	20
3.3.2 フィッティング結果	21
3.3.3 TiN の物性値の再現	24
3.4 W-TiN 系ポテンシャルの作成	
3.4.1 フィッティングに用いた教師データ	
3.4.2 フィッティング結果	31
3.5 本章の結論	
第4章 TiN 表面上のW原子の拡散径路解析	
4.1 緒言	
4.2 計算手法	35
4.2.1 DFT における NEB 計算	
4.2.2 MD における NEB 計算	
4.3 計算結果	
4.3.1 {111}Ti 面	

4.3.2 {111}N 面	43
4.4 考察	46
第5章 MD 法による TiN 表面上の W 原子の拡散解析	. 48
5.1 緒言	. 49
5.2 計算条件	. 49
5.3 計算結果	50
5.3.1 {111}Ti 面	50
5.3.2 {111}N 面	54
5.4 本章の結言	55
第6章 Wの積層解析	56
6.1 緒言	57
6.2 計算条件	57
6.3 計算結果	. 58
6.3.1 {111}Ti 面	. 58
6.3.2 {111}N 面	. 63
6.4 考察	. 69
第7章 結論と展望	. 70
7.1 結論	.71
7.2 今後の展望	71
謝辞	72
参考文献	73

义	1-1 基板上の積層構造	8
义	1-2 金属膜の成長モード	9
义	1-3 原子拡散・核生成のメカニズム	12
义	1-4 W の{110}面および TiN の{111}面の表面構造	12
义	2-1 式(2-1)中 <i>i</i> , <i>j</i> , <i>k</i> 番原子の位置対応	16
义	3-1 霜村のポテンシャルにおける Ti-N 二体項	19
义	3-2 TiN パラメータのフィッティングに用いた教師データの模式図(灰色原子が	
	Ti,青色原子が N である)	21
义	3-3 本研究で得られたポテンシャルにおける Ti-N 二体項	22
义	3-4 得られた TiN ポテンシャルと第一原理計算における凝集エネルギーの比較	
	({111} surface(both)は{111}Ti 面と{111}N 面が両方露出している系を指す)	23
义	3-5 得られた TiN ポテンシャルと第一原理計算における力の比較	24
义	3-6 表面エネルギー計算に用いた系の模式図(灰色原子: Ti, 青色原子: N)	25
义	3-7 バルク TiN と{111}両面のエネルギーダイアグラム	26
义	3-8 {111}両面と{111}N面のエネルギーダイアグラム	27
义	3-9 {111}両面と{111}Ti面のエネルギーダイアグラム	27
义	3-10 TiN バルク,{111}Ti 面,{111}N 面露出時のエネルギーダイアグラム	28
义	3-11 構造緩和による表面近傍の面間距離の変化の模式図	29
义	3-12 W-TiN パラメータのフィッティングに用いた教師データの模式図(紫色原-	子
	が W,灰色原子が Ti,青色原子が N である)	30
义	3-13 得られた W-TiN ポテンシャルと第一原理計算における凝集エネルギーの	比
	較	32
义	3-14 得られた W-TiN ポテンシャルと第一原理計算における力の比較	33
义	4-1 {111}面の HCP サイト,FCC サイトの模式図	35
义	4-2 {111}表面に W 原子を配置した計算モデル	37
义	4-3 {111}Ti 表面の(a)HCP サイト,(b)FCC サイトに W 原子を配置した時の D]	ŦΤ
	におけるエネルギーの計算結果	37
义	4-4 {111}N 表面の(a)HCP サイト,(b)FCC サイトに W 原子を配置した時の DFT	
	におけるエネルギーの計算結果	38
义	4-5 DFT-NEB 計算に使用した系のモデル	39
义	4-6 MD-NEB 計算に使用した系のモデル	40
义	4-7 {111}Ti 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの DFT による NEB 計算	〔結
		41
义	4-8 {111}Ti 面上でのサイト間移動の MEP 上でのスナップショット(図中の距離	は
—	ブリッジの境界の両端をなす原子間の距離)	41
図	4-9 {111}Ti 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの MD による NEB 計算	結
⊢ →		42
凶	4-10 {111}/Ti 面上でのサイト間移動の MEP 上でのスナップショット(図中の距	雒
	はフリッシの境界の両端をなす原子間の距離)	42

図目次

义	4-11 {111}Ti 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの DFT と MD による	
	NEB 計算結果の比較(図中の MD_IP とは MD の結果を補間したもの)	43
义	4-12 {111}N 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの DFT よる NEB 計算紙	結
	果	44
义	4-13 {111}N 面上でのサイト間移動の MEP 上でのスナップショット(図中の距离	惟
	はブリッジの境界の両端をなす原子間の距離)	44
义	4-14 {111}N 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの MD による NEB 計算	結
	果	45
义	4-15 {111}N 面上でのサイト間移動の MEP 上でのスナップショット(図中の距离	惟
	はブリッジの境界の両端をなす原子間の距離)	45
义	4-16 {111}N 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの DFT と MD による	
	NEB 計算結果の比較(図中の MD_IP とは MD の結果を補間したもの)	46
义	4-17 W 原子のサイト間移動のモデル	47
义	5-1 W 原子の{111}表面上拡散解析の計算モデル	49
义	5-2 {111}Ti 表面上を拡散する W 原子の軌跡(紫線)	50
义	5-3 MSD のデータ切り出しの手法	51
义	5-4 W 原子の MSD の時刻歴(点線は最小二乗法で求めた近似直線)	52
义	5-5 {111}Ti 面上の W 原子の拡散係数のアレニウスプロット(点線は最小二乗法)	で
	求めた近似直線)	53
义	5-6 {111}N 表面上を拡散する W 原子の軌跡	54
义	6-1 積層解析の計算モデル	58
义	6-2 {111}Ti 面上の W 成膜解析の最終結果	60
义	6-3 BCC-W の{110}面構造	60
义	6-4 {111}Ti 面上の W の厚さコンター図	61
义	6-5 W/{111}Ti 界面の原子配置	62
义	6-6 {111}面上における W 原子の凝集過程	63
义	6-7 {111}N 面上の W 成膜解析の最終結果	65
义	6-8 {111}N 面上の W の厚さコンター図	66
义	6-9 W/{111}N 界面の原子配置	67
义	6-10 HCP サイトから FCC サイトへ移動する W 原子	68
义	6-11 W クラスターの形成とサイト上原子の剥離	68
义	6-12 {111}Ti 面と{111}N 面の 1.0 ns 時スナップショット	69

表目次

表	3-1 第一原理計算,Juslin ポテンシャル,今泉ポテンシャルによる W の物性値の	計
	算結果	18
表	3-2 MD,第一原理計算,実験における TiN の物性値の比較	.24
表	3-3 第一原理計算,MD による TiN の表面エネルギーの比較	.28
表	3-4 構造緩和による表面近傍の面間距離の変化	.29
表	4-1 DFT-NEB 計算の解析条件	. 38
表	4-2 MD-NEB 計算の解析条件	. 39
表	5-1 W 原子の{111}表面上拡散解析の計算条件	.49
表	5-2 {111}N 面上における W 原子の運動エネルギーの最大値	54
表	6-1 W 積層解析の解析条件	57

第1章	序論
	1 J. HUD

序論

概要

「産業の米」とも呼称される半導体素子の一つに,半導体メモリがある.半導体メモリは データの記憶,読み取り,書き出しといった部分を担っており,近年はデータの大容量化に伴 い構造の大規模化及び立体化が進んでいる.半導体素子は一般的にウェーハ上に絶縁膜や 電極などの薄膜を積層させることで作成されている.この膜の一つである電極にはタング ステン(W)が広く用いられており,主に化学気相蒸着(CVD: Chemical Vapor Deposition) 法により成膜されている[1].しかしこのタングステンの成膜過程において内部応力が発生 する問題が予てより報告されており,内部構造の大規模化に伴い顕在化している.

1.1 研究背景

1.1.1 半導体素子の微細化[2][3][4]

1958年,米国のJack Kilby が半導体基板上に複数の回路素子を配置することで電子回路 を構成する半導体集積回路を開発し,ICの基本特許となった.また,翌年には Robert N.Noyce が Si ウェーハ上に複数の回路素子を配置して SiO2 膜,Al 膜による回路形成を行 い,こちらも半導体分野の基本特許となった.1965年に Moore が「ある一定の期間で半導体 内に集積されるトランジスタの数は 2 倍になる」という Mooreの法則を提唱し,現在に至 るまで半導体メモリは集積するトランジスタ数の増加を続けている.そうした背景もあり, 半導体素子は微細化,高密度化を続け,近年では内部構造を三次元化する技術も用いられる ようになっている.しかし,その一方で薄膜に発生する内部応力に起因する薄膜の反りや剥 離といった機械的不良,通電不良や素子の断線といった電気的不良などが顕在化している こともあり,応力の発生機構の解明が課題となっている.

1.1.2 半導体素子の材料としてのタングステン[5]

半導体の内部構造は様々な材料からなる積層構造からなることは前述の通りであるが, その中で広く用いられる材料の一つにタングステンがある.タングステンが素子に用いら れる理由として大きく二点が挙げられる.一点目は,成膜プロセス上の理由である.タングス テン膜は通常,化学気相蒸着法が用いられるが,これはガスの化学反応を用いて成膜を行う 方法であり,高アスペクト比の孔や凹凸形状といった複雑な構造に対しても成膜すること が可能である.二点目は,タングステンはエレクトロマイグレーション(電気的ストレスに よる材料欠損)を起こしにくいことである.従来は電極の材料としては抵抗値の低いアルミ ニウムが主流であったが,近年では上記の理由や融点及び硬度の高いことからタングステ ンが用いられることが多い.

タングステンは 1980 年代ごろから広く用いられるようになってきたが,膜の内部応力の 発生自体は当時より報告されていた.この応力は引っ張り応力であり時に数 Gpa[6]に達す ることもあるとされているが,低応力化に向けて成膜条件の検討などの試みがなされてお り,現在もなおそうした研究が続けられている.近年,内部構造が微細化するにつれこうした 応力の問題は顕著に表れるようになり,そうした研究の重大性が増しつつあるといえる. 1.1.3 バリアメタル材料としての窒化チタン

半導体の製造プロセスでは,通常下地として電極膜の成膜前にバリアメタルと呼ばれる 金属膜を成膜する.図 1-1 は基板上方の積層構造を示したものであり,バリアメタルは基板, 絶縁層の上方に成膜されている.これは電極膜の剥離や原子の過度な拡散を防ぐ目的によ るものである.タングステンの下地のバリアメタルに用いられる材料の一つとして窒化チ タン (TiN, チタンナイトライド)が挙げられる.窒化チタンは金色のセラミクス材料であ り,産業分野で全体では切削道具や医療用インプラントなど,用途は多岐にわたっている.バ リアメタルとしての窒化チタンは通常原子層堆積法 (ALD: Atomic Layer Deposition) に より成膜される[7][8].これは膜を構成する原子層を1層ずつ成膜していく方法である.

序論



1.1.4 タングステンと窒化チタンの構造・配向について

タングステンがガスを用いた CVD 法により成膜されることは前述の通りである.このガ スとして広く六フッ化タングステン(WF6)が用いられ,これを H2や SiH4によって還元する ことで成膜される.この反応の式は以下である[1].

$WF_6(g) + 3H_2(g) \rightarrow W(s) + 6HF(g) \tag{1-1}$

これにより成膜されたタングステンは BCC 構造 (α-W) を主とした多結晶構造となること が知られている.BCC の他には主に A15 構造 (β-W) と FCC 構造 (γ-W) が挙げられる.BCC 構造がタングステンの結晶構造として最安定なものであり,準安定構造として A15 構造が ある.A15 構造のタングステンは BCC 構造のものと比較して電気抵抗値が大きいためタン グステンを電極や配線材料として用いる場合に A15 構造が多く含まれていると品質が下 がってしまう.低温低圧環境で成膜を行うと A15 構造が表れやすくなるが,成膜後にアニー ルすることで BCC 構造に相変態することが知られている FCC 構造は BCC 構造 より不安定な構造で,スパッタリングによる成膜時に一部含まれる.また,結晶中に含まれる BCC 構造について,<110>配向で成長していることが TEM (Transmission Electron Microscope: 透過型電子顕微鏡) による撮影結果[9]より判明している.

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

一方,窒化チタンは NaCl 型の結晶構造を持っており,すなわち配位数 6 の Ti と N 原子が 交互に配列している.バリアメタルとしての窒化チタンは<111>配向で成膜されており,こ の面上にタングステンがエピタキシャルに成長する.このように異なる材料がエピタキシ ャル成長することをヘテロエピタキシャル成長と呼び,材料間で格子定数が異なっている 場合,格子の不整合(ミスフィット)が応力の要因になることが知られている.

1.2 関連する研究

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

本研究の共同研究先であるキオクシア株式会社[9]によって得られたいくつかの実験結 果について述べる.前述の通り,タングステンは成膜時に六フッ化タングステンのガスを還 元することで成膜される.このとき,分離したフッ素原子は通常は水素原子と結びつきフッ 化水素となり構造からは抜けていく.しかし,一部のフッ素原子は水素と結びつくことなく 構造中に残存してしまうことが報告されている.この残存フッ素原子の濃度が大きくなる につれ,発生する応力も大きくなるという実験結果が得られている.また,このフッ素原子が 存在する構造中の環境についていくつかの可能性が示されているが,そのうちタングステ ンの粒内に存在していた場合,タングステンが格子収縮を起こし,格子定数が小さくなるこ とも報告された.そのほか,成膜時の温度と発生する応力との関連についても調査され,こち らは温度が高いほど応力が小さくなるという結果が報告された.

一般的に CVD 法のような蒸着による金属膜の成長に関して,大きく分けて以下に示す 3 つの成長モードが存在する[10][11].図 1-2 はそれぞれの成長モードの模式図である.

- (a) 基板上に 2 次元核による膜が形成され、これが成長することによる成膜
 Frank-van der Merwe(FM)型
- (b) FM 型のような膜は見られず,3 次元的な島状膜(Island) による成膜 Volmer-Waber(VW)型
- (c) 一定の膜厚まで2次元核による成長を遂げ,その後は3次元的な島による成膜 Stranski-Krastanov(SK)型



これらのモードのうちどのモードを示すかは基本的には以下の二つの要因によって決 定される.

・基板,成膜層の表面エネルギー及び両者の界面エネルギー

・ 基板, 成膜層の格子定数の不整合

Rozenblat[12]らは TiN 基板上におけるタングステン成膜の初期段階を SEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡)像および TEM 像より観察する実験を行った. この結果,タングステン膜は成膜時に Island を形成しつつ成長し,これが下部の基板を覆いつくすことで成膜されるということが明らかになった.これは上記で言えば基本的には VW 型の成長となることを示唆している.また,4種の成膜温度で観察を行ったことでこの Island は成膜温度が高温であるほど成長速度が大きくなることがわかった.また,上記の キオクシア株式会社の調査の結果と併せ,Island の粒径が大きいほど応力値が小さくなる ことも明らかになった.

Zhang[13]らは TiN 基板上に様々な条件下で成膜されたタングステン膜の抵抗値と応力 を計測した.その結果,応力と抵抗値には正の相関があり,成膜時の温度が低いほど応力 が大きくなることが判明した.また,膜厚に依らず W/TiN 界面付近にフッ素が多く存在す ることが明らかにされた. Zhang らはフッ素の濃度と応力の間には何らかの関係があると 思われるが,その因果については不明としている.

今泉[14]は古典分子動力学(以下 MD: Morecular Dynamics と呼称)法を用いて素子や バリアメタル中に含まれる不純物が応力に及ぼす影響を探った.フッ素はタングステンの 構造中で存在している場合,2種の形態が考えられる.タングステンの構造間にフッ素原子 の入り込む侵入型と構造中の本来タングステンの存在した箇所にフッ素原子が置き換わる 置換型である.この2種の形態について第一原理計算によるエネルギー計算を用いて置換 型の方が侵入型に比べエネルギー的に安定であることを示した.また置換型としてタング ステン構造中に存在している場合に結晶の格子定数が減少するというキオクシアによる実 験結果を第一原理計算および古典 MD の結果より再現し,基板は固定されており変形でき ないながらもタングステン構造の安定な格子定数が小さくなるために膜に引張応力が生じ る,というプロセスを示唆した.

霜村[15]は一般的に知られる薄膜の応力発生メカニズム[16]のうち大きく 2 つの要因に 注目し,それぞれの要因の影響を探った.まず一点目の要因として窒化チタンとタングステ ンの格子のミスフィットに着目した.膜がヘテロエピタキシャル成長する場合,その構造や 格子定数が異なる場合には界面で格子の不整合により膜中に応力が発生することが知られ ている.この応力は通常ミスフィット応力と呼ばれる.今泉はフッ素が置換型としてタング ステン粒内に存在することで格子が収縮することを示唆していたが,霜村は第一原理計算 及び MD 法による解析からフッ素の存在位置は粒界や界面が主であるとしてこれを否定し た.また,フッ素原子による格子収縮のない場合のタングステンと窒化チタンのミスフィッ ト応力についても MD 法による解析を行った.結果としては実験値が約 2~3 GPa[17][18] であるのに対し解析では-0.06 GPa という値になった.値が負になったのはモデルの表面 張力の影響であると考えられ,霜村はミスフィット応力のタングステンの引張応力への寄 与は無視できるとしている.二点目として着目したのは Island の衝突により発生する応力 である.上記の VW 型成長の場合は Island が成長することで成膜が行われるが,成長した Island 同士が接合する際に応力が発生することが知られている.霜村は MD 法による解析 を用いて Island 衝突による応力を見積もり,結果として 3 GPa 前後の引張応力が得られた. これは先ほどの実験値におよそ合致するものであり,この結果を基に応力の発生機構とし て主なものは Island 衝突によるものであるとした.また,先行研究において示唆されている 残存フッ素濃度と応力の関係性についてはどちらについても成膜温度との因果関係が根底 にあり,この両者については直接の因果関係はないとした.これは成膜温度が上がると,粒径 が大きくなり発生応力が下がること,フッ素が構造中から抜けやすくなり濃度が下がるこ との両者が起こることを意味する.

1.3 本研究の課題および目的

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

1.3.1 MD 解析に用いるポテンシャルの作成

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

本研究では TiN の表面極性を考慮した議論を行うため,MD 解析を行う際には TiN を含 んだ系のモデリングを行う必要がある.そのためには、バリアメタルとしての TiN,積 層する W,不純物としてタングステン薄膜中に存在する F の4元素を含むポテンシャル が必要となる.しかし本研究において使用できる W-F-TiN 系のポテンシャルは現在公開 されていないため、ポテンシャルを作成する必要がある.

1.3.2 Wの成膜初期における構造

タングステン膜が Island となって成長して衝突することで応力が発生すること,その応 力値が粒径と相関関係を持っていることは前述の通りである.一般的な VW 型成長のモデ ルとしては図 1-3 のように原子が下地膜の表面上を分離・吸着を繰り返して拡散し,次第 に凝集することでクラスターを形成していくことが知られている[19].小規模なクラスタ ーが拡散・凝集を続けていくことで最終的には Island として下地膜上に定着すると考え られるが,成膜初期に現れる原子数個〜数十個で構成されるクラスターの形状や TiN 上で の振る舞いなどは現時点では明らかになっていない.そのためそれらのファクターが Island としての粒径に及ぼす影響については議論がなされていない.本研究では,タングス テン原子の拡散および凝集の過程について解析を行い,成膜初期の段階で起こりうる現象 についての考察及び応力への影響の評価を行う.



1.3.3 TiN バリアメタルの表面極性

下地として<111>配向の窒化チタンが存在し,その上方に<110>配向タングステンがエピ タキシャルに成長するのは前述の通りである.この時,W/TiNの界面では{111}面の窒化チタ ンと{110}面のタングステンが接合している.両者の表面構造を図 1-4 に記す.



W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

序論

窒化チタンの<111>配向は Ti 原子のみを含む層と N 原子のみを含む層が交互に積層され ており,これは{111}面には表面極性が存在することを意味する.本研究においては Ti のみ の層を露出している場合の表面を{111}Ti 面,N のみの層を露出している場合は{111}N 面と 呼称する.霜村は W/TiN 界面でのミスフィットなどを考慮する際に{111}Ti 面が露出され ていると仮定して解析を行ったが,実際には{111}N 面など異なる表面を露出している可能 性が高く,実際の W/TiN 界面での現象を再現できていなかった可能性が高い.本研究では {111}Ti 面,{111}N 面の表面特性の違いが応力に与える影響についても考慮する.

1.4 本論文の構成

第1章において本研究の背景および関連する研究について述べ,現時点での課題および本 研究における目的を提示した.

第2章では本研究において用いた分子動力学法,第一原理計算について述べる.

第3章では本研究において用いる TiN 系および W-TiN 系原子間ポテンシャルを開発した. 第4章では TiN 表面上のタングステン原子の拡散について DFT 計算と第3章で得られた ポテンシャルを用いた MD 計算の両者で反応径路解析を行い,結果を比較した.

第5章では第3章で作成した W-TiN 系原子間ポテンシャルを用いて{111}Ti, {111}N 両面 について W 原子の拡散を観察した.

第6章では第3章で作成した W-TiN 系原子間ポテンシャルを用いて{111}Ti, {111}N 両面 にW原子を積層させ表面特性の違いによる起こる現象の差異を観察した.

最後に,第7章において本研究において得られた結果について考察を行い,明らかになった課題および今後の展望について述べる.

研究手法

第2章 研究手法

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

概要

この章では,本研究で主に用いた第一原理計算と古典分子動力学法について簡潔に触れ, 本研究の目的である応力発生メカニズムに対してどのようなアプローチを行うか提示する.

2.1 第一原理計算[20]

上述の MD 法が原子間ポテンシャルを必要とするのに対し,原子レベルにおける物理法 則を表す量子力学に則って物質の状態を計算する手法を第一原理計算(Ab initio calculation)という.ここでの第一原理計算とは Schrödinger 方程式に則って系の電子 状態を計算する第一原理バンド計算のことを指す.第一原理計算には様々な計算法が存在 しているが本研究では密度汎関数法(以下 DFT: Density Functional Theory)を用いる. 第一原理計算においては系の電子が基底状態と呼ばれる最も安定な状態,すなわち系の持 つエネルギーを最低にするような状態を探索することを目的としている.Schrödinger 方 程式は電子数に応じて次数が増大していくため,実際には Schrödinger 方程式の厳密解 を求めることは現実的でない.ある関数を変数として一つの値が定義されるような関数の ことを汎関数と呼ぶが,系の持つエネルギーを電子密度分布関数の汎関数として表現して 計算を行うことを DFT と呼称している.本研究においては計算ソフトとして PHASE/0[21]を用いる.

2.2 古典分子動力学法[22]

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

本来原子および分子間の相互作用は量子的効果であり、量子学的な計算法としては前述 の第一原理計算がある.第一原理計算は古典 MD より計算精度は高いものの、計算コスト が高く、また複雑・巨大な系の計算には適用困難であるため、そのような系には一般に古 典 MD が用いられる.本研究においても扱う系が大きいため、実際の系の計算手法として は古典 MD を用いる.本研究においては計算ソフトとして LAMMPS[23]を用いる.

2.2.1 Tersoff ポテンシャル

今回, W-F-TiN系ポテンシャルの作成において用いている関数形である.本研究にお いてはJuslin[24]の作成したW単元系ポテンシャルを拡張し,電極として用いるW,バリ アメタルとして用いるTiN,不純物として含まれるFの4元素を含むW-F-TiN系ポテンシャ ルの作成に向けた研究を行う.JuslinのポテンシャルではTersoff[25]によって提案された ボンドオーダー型の関数形が用いられている.Tersoffの提案した関数形は角度依存の三

研究手法

体項を含んでおり,配位数などが異なる様々な構造を再現することが可能となる.このような配位数や角度等の周囲の環境によって結合力が変化するポテンシャルは経験的ボンドオーダーポテンシャル(EBOP: Empirical Bond Order Potential)と呼ばれる.本研究ではTersoffの提案した関数形の派生形である熊谷らのポテンシャル形[26]をMurty[27]および今泉[14]が変形したものを用いた.以下式(2-1)に実際に本研究において用いた関数形について記載する.

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

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

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

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik})g(\theta_{ijk}) \exp(p_{ijk} \{ (r_{ij} - R_{e_{ij}}) - (r_{ik} - R_{e_{ik}}) \})$$

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

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} - R_{ij}) \\ 1 & (r_{ij} \leq R_{ij} - D) \\ 0 & (R_{ij} - D \leq r_{ij} \leq R_{ij} + D) \\ 0 & (R_{ij} + D \leq r_{ij}) \end{cases}$$

$$(2 \cdot 1)$$

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



図 2-1 式(2-1)中*i*, *j*, *k*番原子の位置対応

第3章 W-TiN 系原子間ポテンシャルの作成

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

3.1 緒言

古典 MD 計算を行うためには,対応する原子間ポテンシャルが必要になる.本研究で扱う タングステンの成膜時の現象を MD 法により模擬するには W-F-TiN 系のポテンシャルが 必要となる.本研究では今泉・霜村により Tersoff 型の関数形で作成された既存のポテンシ ャルを改良し,より本研究で対象とする系に適切なものとした.

3.2 既存のポテンシャルの課題

3.2.1 W系ポテンシャル

既存のW系ポテンシャルとしてはJuslinの作成したもの[24]と今泉が作成したもの[14] があり,先行研究では今泉のものを使用してきた.DFT 計算,Juslin のポテンシャル,今泉の ポテンシャルにより得られる BCC 構造,A15 構造,FCC 構造の凝集エネルギーと格子定数 を表 3-1 に示す.なお,A15 構造と FCC 構造の凝集エネルギーの値は BCC 構造における値 を基準にした差分で表示している.この計算結果より,DFT 計算では BCC 構造と A15 構造 のエネルギーの差が 0.122 eV/atom であると算出されたのに対し,今泉のポテンシャルに おいては 0.027 eV/atom と低い値を見積もっていることがわかる.実際に今泉のポテンシ ャルを MD 法で用いても A15 構造が現れやすいという欠点があった.本研究では,より BCC 構造を安定に表現できるポテンシャルとして Juslin のものを採用することとした.

		\wedge		
		DFT[14]	Juslin	Imaizumi
$\mathbf{PCC}(\alpha, \mathbf{W})$	Ec [eV/atom]	-8.47	-8.89	-8.89
DCC(u ² W)	a [Å]	3.175	3.165	3.173
A15(6-W)	$\Delta E [eV/atom]$	0.122	0.443	0.027
	a [Å]	5.07	5.070	5.047
ECC(W)	$\Delta E [eV/atom]$	0.49	0.346	0.316
FUU(Y-W)	a [Å]	4.03	4.006	3.964

表 3-1 第一原理計算,Juslin ポテンシャル,今泉ポテンシャルによる W の物性値の計算結

3.2.2 TiN 系ポテンシャル

従来の研究においては TiN 系ポテンシャルとして霜村が開発したもの[15]を用いていた. しかし,このポテンシャルは関数形のうち Ti-N 二体項の部分に問題があることが判明して いる.Ti 原子と N 原子を 1 原子ずつ用意し横軸に原子間距離,縦軸に 2 原子間の凝集エネル ギーをとりプロットしたものが図 3-1 である.通常一定距離以上原子が近づくと反発力が 強くなることで凝集エネルギーは大きくなっていくが,このポテンシャルでは減少してい く一方である.これはこのポテンシャルにおいては Ti 原子と N 原子が引き合い続けること を意味している.



図 3-1 霜村のポテンシャルにおける Ti-N 二体項

また、このポテンシャルでは Ti 面の N 面の表面構造が正しく再現できていない可能性があ るという問題もある.霜村の研究においては $\{111\}$ 面として Ti 面と N 面を平均化した表面 エネルギーが掲載されているのみで、それぞれの表面に対しての正確性は保証されていな い.また、実際に使用する際にも、N 面側は表面の N 原子が N₂ 分子となって表面から抜けて いくという現象が見られるなど本研究の使用には不適切と思われる点が見られた.その他 の既存の TiN 系ポテンシャルとしては Sangiovanni[28]らが作成した MEAM 関数形のも のも挙げられるが、こちらについても N 原子が N₂ 分子になり表面から抜けていく現象[29] が確認されることや W-F-TiN 系への拡張が現時点で容易でないことから本研究では採用 を見送った.以上の議論を踏まえ、本研究では霜村の作成した Tersoff 型でのポテンシャル を改良することを目指す.

3.3 TiN 系ポテンシャルの作成

本研究では{111}Ti面と{111}N面の表面特性の差を考慮した MD 解析を行うため,両者の 表面構造・特性を正しく表現できる TiN 系原子間ポテンシャルの開発を行った.原子間ポ テンシャルとは 2.2.1 節にて示したような関数群であり,ポテンシャルの開発とはこの関数 の適切なパラメータを探索することである.ベースとして前述の霜村のポテンシャルを用 い,以下に示す高本らの手法[30]を用いてパラメータフィッテイングを行った.具体的な手順は以下に示すとおりである.これは教師データとして学習させたい構造について第一原理計算を行い,その結果として得られるエネルギーや力などのデータを再現できるポテンシャル中のパラメータセットを探索する,という手法である.

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

3.3.1 フィッティングに用いた教師データ

本研究では霜村の用いた教師データに{111}Ti 面のみ,{111}N 面のみを露出したデータを 追加し,{111}面の表面構造の学習を行った.最終的には教師データとして以下のような構造 を用いた.なお,一部教師データについて霜村の用いたものを使用している.第一原理計算に おいては擬ポテンシャルとしては GGAPBE,カットオフエネルギーは 680eV,k 点は以下図 図 3-2 (a)に示した完全結晶を等方的に膨張・圧縮した系については 4×4×4 とし,その他 の系については 2×2×2 とした.

- ・完全結晶の格子サイズを等方的に膨張および圧縮させた系(図 3-2(a))
- ・等方的な格子の変形を許し NPT アンサンブルにより熱振動を行った系(図 3-2(b))
- ・非等方的な変形を許し NPT アンサンブルで熱振動した系
- ・1~4 個の空孔を作成した系
- ・{100}面を露出させ,NVT アンサンブルで熱振動を行った系(図 3-2 (c))
- ・{110}面を露出させ,NVT アンサンブルで熱振動を行った系(図 3-2 (d))
- ・{111}Ti面と{111}N面を片方ずつ露出させ,NVTアンサンブルで熱振動を行った系
- ・{111}Ti 面のみを露出させ NVT アンサンブルで熱振動を行った系(図 3-2 (e))
- ・{111}N 面のみを露出させ NVT アンサンブルで熱振動を行った系(図 3-2 (f))

図 3-2 は以上のデータの模式図である.



(d) {110} surface(e) {111}Ti surface(f) {111}N surface図 3-2 TiN パラメータのフィッティングに用いた教師データの模式図(灰色原子が Ti,青
色原子が N である)

3.3.2 フィッティング結果

最初に 3.2.2 節で課題として述べた Ti-N 二体項について図 3-3 に示す.Ti 原子と N 原子が一定の距離以上に近付くとエネルギーが増加することが確認でき,これにより二体項は修正できたものと考えられる.



図 3-3 本研究で得られたポテンシャルにおける Ti-N 二体項

前節で述べたフィッティングに用いた構造の凝集エネルギーについて,教師データにして 用いた第一原理計算の結果と得られたポテンシャルでの計算結果を以下の図 3-4 に示 す.{111}なお,横軸は第一原理計算により得られた凝集エネルギーであり,縦軸は得られた ポテンシャルで計算された凝集エネルギーである.学習が適切に行われていれば第一原理 計算の結果と得られたポテンシャルでの計算結果が一致するはずであるから,プロットさ れた点がy = xの直線上に載っているのが理想的である. W-TiN 系原子間ポテンシャルの作成



図 3-4 得られた TiN ポテンシャルと第一原理計算における凝集エネルギーの比較({111} surface(both)は{111}Ti 面と{111}N 面が両方露出している系を指す)

{111}Ti 面のみ,{111}N 面のみを露出させた構造についてはやや DFT の結果と合わないという結果になってしまったが,次の3.3.3節で触れる表面構造が維持できることを以て本研究で対象となる現象を再現できるポテンシャルであると判断した.また,構造中の原子に働く力についても同様に図3-5に掲載する.こちらは得られたポテンシャルの値がDFTにより得られた値と一致しており,DFT の結果を再現できた.



図 3-5 得られた TiN ポテンシャルと第一原理計算における力の比較

以上のプロット結果からエネルギー,力について第一原理計算での結果を再現するポテン シャルが作成できたと言える.

3.3.3 TiN の物性値の再現

(a) 格子定数, 弹性定数

得られたポテンシャルについて,基本的な物性値,表面エネルギーについて実験値や第一 原理計算の結果をどれほど再現できるか本項にて確認する.まず,格子定数および弾性定数 について実験値や第一原理計算の結果と比較したものを表 3-2 に掲載する.

表 3-2 MD,第一原理計算,実験における TiN の物性値の比較

	MD (This work)	MD	Ab	Exp. [34][35]
		(MEAM)[31]	Initio[32][33][34]	
a [Å]	4.246	4.256	4.23-4.26	4.238
C11 [GPa]	512	607	585-735	625
B [GPa]	280	294	265-318	318

得られたポテンシャルはこれらの物性について第一原理計算の結果や実験値をよく再現し

ていると言える.格子定数は W/TiN 界面のミスフィットを表現する上で重要であり,このポ テンシャルではそれを表現できるものと考えられる.

(b) 表面エネルギー

本研究では{111}Ti 面,{111}N 面の表面特性にも焦点を当てて議論を行うため,これら の表面のエネルギーについても一定の再現性を確保することを目標とした.表面エネルギ ーについては通常は以下に示すような方法により算出する.最初に図 3-6 (a)に示すような 構造のバルクエネルギーを算出し,その後図 3-6 (b)のように真空部を設け全エネルギー を計算する.ここでの全エネルギーとはバルクエネルギーと構造の上下二面分の表面エネ ルギーの和である.すなわち,この全エネルギーの値から初めに算出したバルクエネルギー を引き,露出している表面積で除すれば,得られた値が表面エネルギーということになる.



(a) 初期構造

(b) 表面あり構造

図 3-6 表面エネルギー計算に用いた系の模式図(灰色原子: Ti, 青色原子: N)

なお、{111}面には Ti 面,N 面の 2 種類が存在していることは前述の通りであるが、本研 究では両者の特性の違いが発生する応力に与える影響を調査することを目的とするため、 両者の表面エネルギーについて個別に計算を行う.しかし,通常は今回のように極性を持っ た表面構造の場合,バルクのみのモデルと表面を露出したモデル間で原子の個数を揃えら れないため,表面エネルギーを構造ごとに個別で計算することは難しい.本研究では Gall[36]らが DFT 計算を用いて行った算出法を採用し,表面構造ごとの表面エネルギーを 計算した.その手順を以下に示す.

1. TiN バルクのエネルギー, Ti 面と N 面を両端にそれぞれ露出させた構造のエネルギー

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

を上記の方法により算出する (図 3-7).2 種の表面を片方ずつ露出させた構造であれ ば両者の原子数をそろえることが可能であるため,この方法で算出可能である.

- 2. 手順1. で計算した表面構造に対して N 層を1 層追加した構造および N 層を1 層剥が した構造のエネルギーを計算する
- 手順 2.の N 層を追加した構造のエネルギーから N2 の結合エネルギーを引いたもの (図 3-8),N 層を剥がした構造のエネルギーに N2 の結合エネルギーを加えたもの(図 3-9)のエネルギーを計算する.この結果と手順 1.で求めた両端に Ti 面,N 面それぞれを 露出する構造とのエネルギー差を求める.
- 4. 手順3. で求めた2構造についてそれぞれ手順1. において算出したバルク構造とのエ ネルギー差を求める
- 5. 手順4. で求めた2構造のエネルギー差について表面積で除する



図 3-7 バルク TiN と{111}両面のエネルギーダイアグラム



図 3-9 {111}両面と{111}Ti面のエネルギーダイアグラム

図 3-7~9を集約すると,手順 5.で求めたものが図 3-10 に記したエネルギーダイアグラム に相当する.左方の矢印は{111}Ti 面の表面エネルギーであり,同様に右方は{111}N 面の表 面エネルギーである.この値を Gall らの論文に掲載されていた DFT による計算結果と比 較する.上記の方法が Gall らの方法を再現できているか,本研究においても別途 DFT 計算 を行ったのでその結果についても記載する.



図 3-10 TiN バルク,{111}Ti 面,{111}N 面露出時のエネルギーダイアグラム

この方法は N₂雰囲気下を仮定しており,雰囲気中の N₂が解離して TiN 表面上に吸着する, スパッタリングなどの成膜法であれば N₂雰囲気下であることが予想され,この仮定が妥当 といえる.よってこの計算により得られる結果を基に表面エネルギーの評価を行った.その 結果を表 3-3 に掲載する.なお,この表の値はすべて構造緩和計算を行った後の値として掲 載している.

		Surface er	nergy [J/m ²]	
	DF	T	Ν	ſD
	This work	Gall[36]	This work	Shimomura
{100}	1.23	1.36	1.67	2.01
{111}Ti	5.25	5.54	6.03	7.90
{111}N	1.99	1.30	1.62	0.08

表 3-3 第一原理計算,MD による TiN の表面エネルギーの比較

本研究でも Gall と同様の方法により第一原理計算による表面エネルギー計算を行い,概ね 同様の値を得た.本研究で得られたポテンシャルについては,霜村のものと比較して表面エ ネルギーに対しての再現性が上がったことがわかる.{100}面と{111}N面とのエネルギーの 大小が逆転していたが,実際の使用で相変態を起こしやすくなるほどの差ではないと判断 し,本研究において使用できるポテンシャルであると考えた.

また,Gall らの計算により表面を露出した状態で構造緩和を行うと図 3-11 に示すよう に最表面層がバルク側に引き寄せられ,2層目が表面側へ引き寄せられることで最表面と 2 層目の面間距離が縮まることもわかっている.Gall らの計算と本章で得られたポテンシャ ルでの計算で表面の構造緩和による面間距離の変化を表したものを表 3-4 に示す.

W-TiN 系原子間ポテンシャルの作成



図 3-11 構造緩和による表面近傍の面間距離の変化の模式図

	Gall[36]	This work
{111}Ti	-0.12Å	-0.28Å
{111}N	-0.45Å	-0.37Å

表 3-4 構造緩和による表面近傍の面間距離の変化

数値にやや差はあるが,{111}N 面を露出していた場合に特に面間距離が縮まりやすい傾向 については Gall らの結果を本研究で作成したポテンシャルにおいても再現することがで きた.

以上の議論から,本研究でフィッティングした TiN 系ポテンシャルが基本的な物性をよ く再現し,本研究で対象とする系についても第一原理計算の結果と一致することを確認し た.

3.4 W-TiN 系ポテンシャルの作成

W 単元系のポテンシャルは 3.2.1 節で触れたとおり Juslin のものを用い,TiN 系については 3.3 節において得られたものを用いるため,W-TiN 間の相互作用についても再フィッティングを行った.

3.4.1 フィッティングに用いた教師データ

今回は{111}Ti,{111}N 面の二種の表面構造に特に注目し,図 3-12 のようなこれらの表面 とのインタラクティブが現れる構造を既存の教師データに追加した.最終的には教師デー タとして以下のような構造を用いた.4 つ目に記載した教師データは霜村の使用したものを 用いている. ・{111}Ti および{111}N 面上に平面方向座標を変えながら W 原子を 1 個配置した系(図 3-12 (a))

・{111}Ti および{111}N 面のサイト中心上方に高さ方向座標を変えながら W 原子を 1 個配置した系(図 3-12 (b))

・{100},{110},{111}Ti,{111}Nの4種の表面上にランダムでW原子を1個配置しNVT アンサンブルで熱振動を行った系(図 3-12 (c))

・{100},{110},{111}Ti,{111}Nの4種の表面上にランダムでW原子を3~10個配置し NVTアンサンブルで熱振動を行った系(図 3-12(d))

・第4章に記載した DFT-NEB 法計算の結果として得られたレプリカのデータ



(a) W atom on {111}N surface

(b) W atom on hollow sight of {111}N surface





(c) W1 on {111N} surface
 (d) W8 on {100} surface
 図 3-12 W-TiN パラメータのフィッティングに用いた教師データの模式図(紫色原子が W, 灰色原子が Ti,青色原子が N である)

3.4.2 フィッティング結果

前節で述べたフィッティングに用いた構造の凝集エネルギーについて,教師データにして用いた第一原理計算の結果と得られたポテンシャルでの計算結果を以下の図 3-13 に示す.なお,(a)に記載したものは表面上に配置した W 原子の個数で分類し,(b)は配置した TiN の表面構造で分類している.

31



図 3-13 得られた W-TiN ポテンシャルと第一原理計算における凝集エネルギーの比較 また,構造中の原子に働く力についても同様に図 3-14 に掲載する.

(b)



図 3-14 得られた W-TiN ポテンシャルと第一原理計算における力の比較

凝集エネルギーについては教師データに用いた構造の大半が Ti 原子及び N 原子であるため,この結果のみを以て W/TiN 界面のエネルギー評価とするのは難しいことに注意する必要がある.力についても,タングステン原子などに著しくy = xの直線から逸脱したものは見当たらず,概ね第一原理計算の結果を再現できていると言える.以上のプロット結果からエネルギー,力について第一原理計算での結果を再現するポテンシャルが作成できたものと考える.

3.5 本章の結論

本章において,MD 計算で使用する W-F-TIN 系ポテンシャルのうち W-TiN 系ポテンシャルを作成した.TiN の基本的な物性,{111}Ti 面,{111}N 面の表面極性に対応したエネルギーについて再現でき,これを使用することとした.W-TiN 系についても{111}Ti,{111}N 面の教師データを増やしたことでこれらの表面に対応したポテンシャルとなった.
第4章 TiN 表面上のW 原子の拡散径路解析

4.1 緒言

第1章で述べた通り,過去の研究によりタングステン膜は TiN 膜上で Island を形成しな がら成長していくことが判明している.一般的には Island を形成するまでには 1.3.2 節に て触れたように基板表面上に吸着した原子が拡散し,他の原子と凝集してクラスターとな る過程が存在すると言われている.そのため,課題となっているタングステンの成膜初期の 現象を解明するためには表面上の拡散について分析することが必要であると言える.原子 の表面上の拡散の起こりやすさには様々な要素がかかわっていると考えられるが[37][38], 本研究では下地の表面構造に目を向ける.一般的に,下地との強力が結合である場合,その結 合を切断するために大きなエネルギーを要するために活性化障壁が高くなり,拡散が起き にくくなると考えられる.本研究では{111}Ti 面と{111}N 面の2種についてタングステン原 子の拡散の起こりやすさを検討する.

4.2 計算手法

TiN の{111}面は正三角形状のサイトが敷き詰められることで構成されている.このサイトには 2 種類の構造があり,それらが交互に並んでおり同種のサイトが隣接することはない.{111}N 面の場合を基に考えると,図 4-1 に示すようにサイト中央部の下方に Ti 原子が存在しているサイトと存在していないサイトが存在している.一般に,前者を HCP サイト,後者を FCC サイトと呼ぶ.また,2 つのサイトの境界線をブリッジと呼称する[39][40].



図 4-1 {111}面の HCP サイト,FCC サイトの模式図

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

TiN 表面上のW原子の拡散径路解析

TiN 表面上の原子の拡散は基本的にはこの 2 種類のサイトを交互に移動していくことであ ると考えられるため,本研究では HCP サイトから FCC サイトまでの反応径路を NEB (Nudged Elastic Band) 計算により探索し,活性化エネルギーについても算出した.な お,FCC サイトから HCP サイトまでの移動は逆反応に当たるため,終状態側からの活性化 エネルギーを見れば FCC 側からの拡散についても議論が行える.NEB 法とはある系の状 態遷移過程の始状態・終状態から最小エネルギー径路 (MEP: Minimum Energy Path)を 求める手法である.NEB 法においては原子系の状態を 3N 次元状態空間における特定の 1 点であるとみなし,始状態と終状態を端点とみなす.そして 2 端点の中間に Replica と呼ば れる点を定め,それらを仮想的なばねで接合してばねに働く力と中間点が受けるポテンシ ャルカの合力を最小化することで MEP を求める.本研究においては HCP サイト上にタン グステン原子がいる状態を始状態,FCC サイト上にいる状態を終状態とし,この 2 つの状態 間の MEP を探索した.

4.2.1 DFT における NEB 計算

本研究では初めに第一原理計算で HCP サイトから FCC サイトへの反応径路解析を行った.以下この計算を DFT-NEB 計算と呼称することにする.手順としては以下のように行った.

- 1. それぞれのサイト上でのタングステン原子の安定な表面からの距離を第一原理 MD に より概算
- 2. 1. で得られた安定構造を始状態・終状態の構造として用い NEB 計算を実行

手順 1. を行う上で初めに図 4-2 に示すようにそれぞれのサイトの中心部から上方 H = 0.5Å~3.0Åの距離にタングステン原子を配置して第一原理計算を行い,W 原子と TiN 表面との距離ごとにエネルギーを調べ,エネルギー的に安定なタングステン原子と表面の 距離の見当をつけた.そのうちで最もエネルギーの低い距離のものを構造緩和し,得られた 構造を NEB 計算の始状態及び終状態として用いた.



図 4-2 {111}表面に W 原子を配置した計算モデル

{111}Ti 面,{111}N 面両者での W 原子-TiN 表面間距離と構造のエネルギーを HCP サイト,FCC サイトごとにプロットした結果をそれぞれ図 4-3,図 4-4に掲載する. なお,縦軸は W 原子を無限遠に置いた場合のエネルギーを基準に規格化した値を表示している.



 (a) HCP hollow sight
 (b) FCC hollow sight
 図 4-3 {111}Ti表面の(a)HCP サイト,(b)FCC サイトに W 原子を配置した時の DFT にお けるエネルギーの計算結果



 (a) HCP hollow sight
 (b) FCC hollow sight
 図 4-4 {111}N 表面の(a) HCP サイト,(b) FCC サイトに W 原子を配置した時の DFT にお けるエネルギーの計算結果

この結果を基に,{111}Ti 面については両サイトとも表面から 2.0 Å, {111}N 面については両 サイトとも表面から 1.0 Å の地点から第一原理 MD 計算を行い,得られた構造を NEB 計算 の始状態,終状態として用いることとした.

手順 2. では上記で得られた構造を HCP サイトを始状態,FCC サイトを終状態として用いて第一原理計算による NEB 計算を行った.具体的な解析条件は以下の表 4-1 に示すとおりである.また,モデルは図 4-5 に示したもので,W 原子と TiN の表面 2 層を可動とした.

k 点数	$2 \times 2 \times 2$
カットオフエネルギー	25.0 [Hartree]
レプリカ毎の収束判定条件	Energy tolerance = 1.0^{-9} [Hartree]
レプリカ数(始状態と終状態を含む)	8
NEB 収束判定条件	Force tolerance = 0.001 [Hartree/Bohr]
最小化法	Inertial relaxation engine(FIRE)

表 4-1 DFT-NEB 計算の解析条件

TiN 表面上のW原子の拡散径路解析



図 4-5 DFT-NEB 計算に使用した系のモデル

計算結果については 4.3 節で掲載する.

4.2.2 MD における NEB 計算

本研究では,第3章で作成した原子間ポテンシャルを用いた MD においても DFT と同様 に行い結果を比較した.この計算は以下では MD-NEB 計算と呼称とする.手順は DFT-NEB 法とほぼ同様で,それぞれのサイト上に W 原子を配置し,構造緩和計算を行った結果を NEB 計算における始状態,終状態として用いた.

MD-NEB 計算でも同様に上記で得られた構造を始状態,終状態として用いて NEB 計算 を行った.モデルのサイズは 31Å×30Å×15Å とし,z 座標下方の 2 層を固定している.具体 的な解析条件は以下の表 4-2,用いたモデルを図 4-6 に示す.

レプリカ数(始状態と終状態を含む)	14
NEB 収束判定条件	Force tolerance = $0.05 [eV/Å]$
最小化法	Inertial relaxation engine(FIRE)

表 4-2 MD-NEB 計算の解析条件



図 4-6 MD-NEB 計算に使用した系のモデル

計算結果については 4.3 節で掲載する.

4.3 計算結果

以下にそれぞれ{111}Ti 面および{111}N 面の DFT-NEB 計算と MD-NEB 計算における 計算結果を示す.

4.3.1 {111}Ti 面

図 4-7 に{111}Ti 面での DFT-NEB 計算の結果を掲載する.また,始状態,終状態及び始状態を含め4番目と5番目のレプリカの構造を図 4-8に示す.図 4-7中に示した(a)-(d)の表記が図 4-8の同じものに対応している.



図 4-7 {111}Ti 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの DFT による NEB 計算結果



 (a) Initial
 (b) 4th
 (c) 5th
 (d) Final
 図 4-8 {111}Ti 面上でのサイト間移動の MEP 上でのスナップショット(図中の距離はブリ ッジの境界の両端をなす原子間の距離)

DFT では反応径路上に活性化障壁が現れず,HCP サイトから FCC サイトへ向けエネルギーは単調減少となっていた.両サイトにおけるエネルギーを比較すると HCP サイト側が約 0.27 eV ほど高いという結果を得た.反応途中に HCP サイトと FCC サイトの境界(ブリッジ)の端点の Ti 原子の間隔が広がっており,初期状態ではその距離は 2.855 Å,終状態では 2.864 Å であったが,ブリッジ上に W 原子が差し掛かった時は 2.874 Å となっていた.

次に,図 4-9 に{111}Ti 面での MD の結果を掲載する.また,始状態,終状態及び始状態を含め4番目と8番目のレプリカの構造を図 4-10に示す.橙点がレプリカでのエネルギーであり,橙線はレプリカ間の径路を補間したものである.補間の方法としては各レプリカのエネルギー,およびレプリカに働く反応径路の接線方向成分の力を用いた3次曲線補間法[41]を

用いた.



図 4-9 {111}Ti 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの MD による NEB 計算結果



(a) Initial(b) 4th(c) 8th(d) Final図 4-10 {111}Ti 面上でのサイト間移動の MEP上でのスナップショット(図中の距離はブリッジの境界の両端をなす原子間の距離)

MDでは約0.12 eV と低いながらも活性化障壁が現れた.HCP サイトと FCC サイト間のエネルギー差は約0.28 eV となり,DFT 側での計算結果と一致した.また,反応径路の途中でブリッジの Ti 原子が広がる様子が DFT の結果同様に確認された.



最後に,図 4-11 に図 4-7 と図 4-9の結果を重ねて表示する.

図 4-11 {111}Ti 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの DFT と MD による NEB 計 算結果の比較(図中の MD_IP とは MD の結果を補間したもの)

活性化障壁の有無という違いが出たものの,両サイトからの活性化エネルギーの値につい てはおおよそ DFT の結果と MD の結果が一致した.DFT 計算において HCP サイトから FCC サイトへの移動について活性化障壁が現れなかったのは始状態,終状態の計算が正し く行えていなかったことが要因として考えられる.特に HCP サイト側ではよエネルギーの 低い位置が存在している可能性がある.

4.3.2 {111}N 面

図 4-12 に{111}N 面での DFT-NEB 計算の結果を掲載する.また,始状態,終状態及び始状態を含め4番目と5番目のレプリカの構造を図 4-13に示す.



図 4-12 {111}N 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの DFT よる NEB 計算結果



(a) Initial(b) 4th(c) 5th(d) Final図 4-13 {111}N 面上でのサイト間移動の MEP 上でのスナップショット(図中の距離はブ
リッジの境界の両端をなす原子間の距離)

Ti 面と異なり,N 面側では活性化障壁が現れた.始状態側からの活性化エネルギーは約 1.57 eV,終状態側からは約 2.75 eV という結果となった.また,両サイトにおけるエネルギーを比 較すると HCP サイト側が約 1.17 eV ほど高いという結果を得た.活性障壁の頂点付近では HCP サイトと FCC サイトの境界 (ブリッジ)の端点の N 原子の間隔が大きく広がってお り,初期状態ではその距離は 2.855 Å,終状態では 2.825 Å であったが,ブリッジ上に W 原子 が差し掛かった時は 3.210 Å となっていた.Ti 面ではブリッジの原子の間隔は 0.02 Å ほど 広がる程度だったが,N 面では 0.35 Å 広がった. 次に,図 4-14 に{111}N 面での MD-NEB 計算の結果を掲載する.また,始状態,終状態及び 始状態を含め4番目と8番目のレプリカの構造を図 4-15 に示す.



図 4-14 {111}N 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの MD による NEB 計算結果



(a) Initial
 (b) 5th
 (c) 8th
 (d) Final
 図 4-15 {111}N 面上でのサイト間移動の MEP 上でのスナップショット(図中の距離はブリッジの境界の両端をなす原子間の距離)

こちらも始状態側から見て約 1.7 eV の活性化障壁が現れた.HCP サイトと FCC サイト間 のエネルギー差は約 0.66 eV となった.始状態と終状態周辺でややエネルギーが下がって

しまっているのはこれらの状態を作成する前段階として行った構造緩和計算が十分に行え ていなかったためと考えられる.径路上のブリッジの広がりは約 0.08 Å であった.DFT では 約 0.35 Å であったため,DFT の結果ほどは広がっていなかった.一方で,Ti 面の MD での結 果は約 0.02 Å の広がりであったため,MD においても N 面の方がよりブリッジが広がると いう傾向については再現することができた.

最後に,図 4-16 に図 4-12 と図 4-14 の結果を重ねて表示する.



図 4-16 {111}N 面上でのサイト間移動の活性化エネルギーの DFT と MD による NEB 計 算結果の比較(図中の MD_IP とは MD の結果を補間したもの)

始状態,終状態の近傍でやや MD の結果の方がエネルギー変化が大きいという傾向が見ら れた.活性化エネルギーの値についてはおおよそ DFT の結果と MD の結果が一致した.

4.4 考察

DFT において,Ti 面では両サイト間の移動の活性化エネルギーが 0.5 eV 未満,N 面では 1.5 eV を超えるという結果を得た.このことから,{111}Ti 面は W 原子が拡散しやす く,{111}N 面では拡散しにくいと考えられる.これは N 面と W 原子は Ti 面と比較して強く 結合しているためにサイトの頂点の N 原子との結合が切れにくく,またより表面に近い箇 所に存在するためにブリッジの N 原子を乗り越えるのが困難になっているからであると 考えられる.図 4-17 に示すようにサイト間を W 原子が移動する際にブリッジの両端の原 子が押し出されて間隔が広がるという現象が Ti 面,N 面いずれでも確認されたが,N 面の方 がより広がるということが DFT,MD の両者で確認された.

TiN 表面上の W 原子の拡散径路解析



第5章 MD 法による TiN 表面上の W 原子の拡散 解析

5.1 緒言

第4章では,NEB 計算を通して W 原子の Ti, N 面それぞれの HCP サイト,FCC サイト 間移動の活性化エネルギーを算出した.その結果,Ti 面が活性化エネルギーが低く N 面は高 くなっていることが判明した.また,今回作成した MD ポテンシャルにおいても活性化エネ ルギーについて同様の結果を再現できていることを確認した.本章では,{111}Ti 面,{111}N 面それぞれの表面について W 原子を配置し温度条件ごとに拡散の様子を確認した.

5.2 計算条件

初めに{111}Ti 面及び{111}N 面を露出させた TiN 単結晶を構造緩和したのち 1000 K の NVT で表面緩和し,TiN をモデリングした.次に中央の HCP サイト上に W 原子 1 個を吸着 させて構造緩和し,今回の解析に用いる系の初期構造を作成した.系のサイズは 42 Å×42 Å ×15 Å であり,原子個数は TiN 計 2688 個,W1 個である.また,z 座標下方の 2 層を固定した. 計算時間は 0.5 ns とし,アンサンブルは NVT,温度は 700 K,1000 K,1400 K の 3 通りで行った. 解析条件を表 5-1,解析に使用したモデルを図 5-1 に示す.

Ensemble	NVT		
Temperature [K]	700, 1000, 1400		
Timestep [fs]	0.2		
Simulation time [ns]	0.5		

表 5-1 W 原子の{111}表面上拡散解析の計算条件



図 5-1 W 原子の{111}表面上拡散解析の計算モデル

5.3 計算結果

5.3.1 {111}Ti 面

{111}Ti 面について,W 原子の解析中に辿った軌跡を紫線で示したものを図 5-2 に示 す.(a)から順に 700 K, 1000 K, 1400 K における結果である.また,図には TiN のうち表面近 傍の 2 層のみを抽出して表示している.



(a) 700 K



(b) 1000 K



(c) 1400 K



温度が上がるにつれ W の辿った軌跡が長くなり,表面上を拡散していることがわかる.また,W 原子は HCP サイトと FCC サイト間をブリッジを通じて移動するのみで,表面の Ti 原子の上方に移動するなどの現象は見られなかった.次に,それぞれの温度ごとに平均二乗変位 (MSD:Mean Square Displacement)を測定し,拡散係数を算出した.平均二乗変位 (r(t))²と拡散係数Dについて,以下の式(5-1)が成り立つことが知られている[42].

$$\langle \boldsymbol{r}(t) \rangle^2 = 2dDt \tag{5-1}$$

なお,dは系の次元数,tが起点となる時刻からの経過時間である.今回はTiN 平面上の原子の

拡散であるため,d = 2とすると,式(5-1)は以下の式(5-2)のようになる.

$$D = \frac{\langle \boldsymbol{r}(t) \rangle^2}{4t} \tag{5-2}$$

ここで,熱活性化過程にある原子は周辺部をランダムに移動しながら徐々に初期位置から 遠ざかる動きをすることに注意する必要がある.そのため,通常 MSD は非常に揺らぎの激 しいデータとして出力され,その勾配を正確に求めることは困難である.この揺らぎを抑え るためには多くのデータを用意して平均をとる必要がある.今回は実施した計算の中から 図 5-3 に示すような初期位置の違う複数の時系列データを抜き出して平均化する方法を 用いた[22].この方法は,元データのうち初期時刻を t_{shift} ずつシフトさせた長さ t_{total} のデー タを n_s 個抜き出し,それぞれを平均化することで揺らぎの影響を抑えるということである. ただしデータの個数 n_s が小さいと十分な数のデータを取得できないことやタイムシフト t_{shift} が短いと同じ部分のデータを大量にとってしまいランダムウォークの影響を十分に 無視できなくなることには留意する必要がある.今回は t_{shift} = 0.4 ps, t_{total} = 15 ps, n_s = 1000 とした.なお,この結果は上記の値を変更した数パターンでも調査し,同様の MSD を得 ている.



図 5-3 MSD のデータ切り出しの手法

温度ごとの MSD の時刻歴を以下図 5-4 に掲載する.



MD 法による TiN 表面上の W 原子の拡散解析

図 5-4 W 原子の MSD の時刻歴(点線は最小二乗法で求めた近似直線)

最小二乗法により算出された MSD の近似曲線の傾きは 700 K では 0.0803 Å²/ps, 1000 K では 0.3787 Å²/ps, 1400 K では 0.8659 Å²/ps となった.式(5-2)からこれらの傾きの値を 4 で割ることにより以下のように拡散係数を算出できる.

700 K	:	0.0803 Ų/ps / 4 =	2.01	×	$10^{-10} m^2/s$
1000 K	:	0.3787 Ų/ps / 4 =	9.47	×	$10^{-10} \ m^2\!/s$
1400 K	:	0.8659 Ų/ps / 4 =	2.17	×	$10^{-9} \ m^2/s$

拡散係数と温度を結びつける式として式(5-3)に示したアレニウスの式が挙げられる [43][44][45].ここで, ΔE は反応の活性化エネルギー, D_0 は頻度因子と呼ばれる定数である. *R* は気体定数である.

$$D = D_0 \exp(-\frac{\Delta E}{RT}) \tag{5-3}$$

この式は粒子 1 mol あたりの式として書かれているため 1 原子あたりの式に直すと以下の式(5-4)のようになる.なお, k_B はボルツマン定数であり, $k_B = 8.6171 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ である.

MD 法による TiN 表面上の W 原子の拡散解析

$$D = D_0 \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T}) \tag{5-4}$$

式(5-4)の両辺の対数をとることで以下の式(5-5)のように書き換えることができる.

$$\ln D = -\frac{\Delta E}{k_B} \times \frac{1}{T} + \ln D_0 \tag{5-5}$$

式(5-5)は拡散係数の対数が温度の逆数の 1 次関数で表現されることを示している.そこで この式に則り温度の逆数 1/T を横軸,拡散係数の対数表示lnDを縦軸にとり上記の結果につ いてプロットを行ったものが図 5-5 である.このようなプロットの形式は一般にアレニウ スプロットと呼ばれ,この近似直線から頻度因子D₀および活性化エネルギーΔEが求まる.



図 5-5 {111}Ti 面上の W 原子の拡散係数のアレニウスプロット(点線は最小二乗法で求めた近似直線)

図 5-5 および式(5-5)より, $D_0 = \exp(-17.505) = 2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Delta E = 3353 \times (8.6171 \times 10^{-5}) = 0.289 \text{ eV}$ と算出される.第4章において MD の結果から得られた HCP サイトから FCC サイトへの移動の活性化エネルギーが約 0.12 eV,FCC サイトから HCP サイトへの移動のエネルギーは約 0.4 eV であったため,本章の結果は第4章で得られた値 と一致したといえる.

5.3.2 {111}N 面

{111}Ti 面と同様に,{111}N 面についても W 原子の軌跡を描いたものを図 5-6 に示す.







(b) 1000K



(c) 1400K
 図 5-6 {111}N 表面上を拡散する W 原子の軌跡

{111}N 面については,W 原子が 1400K であっても一切のサイト間移動が起こらず,W 原子 は全く拡散しないという結果を得た.

ある化学反応において,反応に寄与するのはその反応が持つ活性化エネルギーを超える 運動エネルギーを持つ粒子に限られる.すなわち今回の解析では,第 4 章において求めた {111}Ti 面および{111}N 面での活性化エネルギーをW原子の運動エネルギーが超える場合 にのみ拡散が起こる.そこで,{111}N 面上でのW原子の運動エネルギーについて考察する. 表 5-2 に解析時間 500 ps での運動エネルギーの最大値を記す.

	Max kinetic energy (eV)		
700 K	0.563		
1000 K	0.829		
1400 K	1.159		

表 5-2 {111}N 面上における W 原子の運動エネルギーの最大値

MD 法による TiN 表面上の W 原子の拡散解析

第4章において, $\{111\}$ N面上でのHCPサイトからFCCサイトへの活性化エネルギーは約 1.7 eV,FCCサイトからHCPサイトでは約 2.4 eV となっていた.このことから, $\{111\}$ N面上で拡散が起きる可能性は極めて低く,解析における結果を支持するものとなった.

5.4 本章の結言

上記の結果から,W 原子は{111}Ti 面上では非常によく拡散し,{111}N 面上は全く拡散し ないという結果を得た.{111}Ti 面については拡散係数のアレニウスプロットより原子拡散 の活性化エネルギーについて算出し,第4章における NEB 計算の結果と一致する結果を得 た. Wの積層解析

第6章 Wの積層解析

6.1 緒言

第5章までの結果から,Ti面上であればW原子が拡散し,N面上では拡散しないという ことが分かった.そこで,実際にWを成膜する際の様子を模擬した積層解析を行い,第5章 までで判明した拡散の起こりやすさの違いがWを積層する際にどのように表れるか調査 する.

6.2 計算条件

今回も{111}Ti 面及び{111}N 面を露出させた TiN 単結晶を構造緩和したのち 1000 K の NVT で表面緩和し,これを初期構造とした.解析に使用したモデルを図 6-1,解析条件を表 6-1 に示す.系の大きさは 45 Å×46 Å×15 Å であり,z 座標下方の 2 層については固定とし ている.初期構造の原子個数は TiN 計 3240 個である.解析は以下の手順を 1 サイクルとし, 計 90 サイクル行った.なお,熱計算中に膜に跳ね返されて上方に戻ってきた原子は z 方向の 上端において跳ね返されるよう設定したため,z 方向は自由境界条件となっている.x,y 方向 については周期境界条件である.

- 1. 表面の上方に W 原子を 10 個作成しそれの原子に leV の運動エネルギーを付与して入 射させる.なお,W 原子の図の x 座標,y 座標をランダムに決定している.
- 2. 入射中のW原子のみ運動エネルギーを保持するためNVEアンサンブル,その他の原子 については1000KでのNVTアンサンブルとして 4.0 ps の熱計算を行う
- 3. 全ての原子を 1000 K での NVT アンサンブルとして 20 ps の熱計算を行う
- 4. 表面から脱離した原子を削除

Ensemble	NVE, NVT
Temperature [K]	1000 (NVT)
Timestep [ps]	0.001
Simulation time [ps]	$24~ imes~90~{ m cycles}$

表 6-1 W 積層解析の解析条件

Wの積層解析



図 6-1 積層解析の計算モデル

なお,上記に記した手順 2.は x,y 座標をそれぞれランダムに決定しているため,原子の作成 位置が偏っていた場合は解析途中に見られる現象や最終的な結果に影響を及ぼしてしまう 恐れがある.本研究ではランダム座標の作成する際の seed 値を変更したものを 3 パターン 用意して解析を行った.

6.3 計算結果

6.3.1 {111}Ti 面

{111}Ti 面上に積層させた上記 3 つのサンプルの最終的に得られた結果を z 軸正方向から観察したものを図 6-2 に示す.

Wの積層解析



(b) sample 2

Wの積層解析



(c) sample 3 図 6-2 {111}Ti 面上の W 成膜解析の最終結果

いずれのサンプルにおいても,図 6-3 に示す BCC{110}様の構造が確認できる.また,入射時 に W 原子が表層から Ti 原子を脱離させる場面が見られた.これは W 原子に与えた入射エ ネルギーが高かったこと,NVE アンサンブルにより運動エネルギーが保持されたまま TiN 表面に衝突したことが原因と考えられる.

0000				
1 1 1 1		 		
		 · · ·	· · ·	
	* * * *	 		
	* * * *	 + + +		
	* * * *	 		
· · · ·		 		
5 4 4 4		 		
		1 1 1	111	
			1 1 1	
1	\cdots	 1 1 1		
1	\cdot	 		
	* * * *	 		
	* * * *	 		

図 6-3 BCC-Wの{110}面構造

また,図 6-2 に示した結果を W の厚さでのコンター図で出力したものが以下の図 6-4 である.







全てのサンプルで最も厚い箇所が概ね 10 Å となっており,また W が層状に積層されていることがわかる.

この結果のうち最も TiN に近い層のみを切り出して表示したものを以下図 6-5 に掲載する.



図 6-5 W/{111}Ti界面の原子配置

{111}Ti 面の FCC サイトに W が存在していることがわかる.これは第4章の結果から見て も整合性が取れていると考える.

Ti面上では図 6-6に示すようにW原子が拡散し,凝集して小規模なクラスターを形成する様子が確認できた.





6.3.2 {111}N 面

{111}Ti 面同様,{111}N 面上に積層させた上記 3 つのサンプルの最終的に得られた結果を z 軸正方向から観察したものを図 6-7 に示す.なお,今回は見やすくするために鳥瞰図で掲 載した.





(b) sample 2



Wの積層解析

(c) sample 3 図 6-7 {111}N 面上の W 成膜解析の最終結果

いずれのサンプルにおいても,直径 20Å 前後の W のクラスターが形成されている.また,{111}Ti 面同様に入射時に W 原子が表層から N 原子を脱離させる場面が見られた. また,図 6-7 に示した結果を W の厚さでのコンター図で出力したものが図 6-8 である.





クラスターを形成した部分の厚さは約 20Å に達する一方で,その他の部分についてはほぼ 積層がないという結果になった.これは N 面上では W が拡散しないために W が近づいた サイトから順に吸着していき,すべてのサイトが埋まったのちに W 面上を拡散したためと 考えられる.

この結果のうち最も TiN に近い層のみを切り出して表示したものを図 6-9 に掲載する.



(c) sample 3
 (d) (a)中の赤枠部の拡大図
 図 6-9 W/{111}N 界面の原子配置

{111}N 面の FCC サイトに W が存在していることがわかる.解析の初期段階では HCP サイトに吸着する W 原子も存在していたが,周囲に W が吸着した FCC サイトが増えてくる と HCP サイト上にいた W 原子は図 6-10 に示すように隣に W 原子がいない FCC サイト が存在すればそこへ移動するといった現象が見られた.

Wの積層解析



(a) 移動前
 (b) 移動後
 図 6-10 HCP サイトから FCC サイトへ移動する W 原子

また,W 原子によってサイトが埋め尽くされた場所においては図 6-11 に示すように W 原 子がクラスターを形成し表面上を移動する様子が観察された.また移動の際にクラスター が N 面のサイトに存在する W 原子を巻き込むことで成長し,一方で W 原子を奪われたサ イトが空になるという現象も併せて観察された.



(a) クラスター形成前





(c) クラスター形成,移動後
 図 6-11 W クラスターの形成とサイト上原子の剥離

6.4 考察

結果として、{111}Ti面上では拡散を繰り返してW原子が凝集して成長していく過程が観察された.一方、{111}N面においてはW原子が最初期は表面に接近した際にHCP,FCCを問わず最寄りのサイトに吸着され、WがTiN表面を覆いつくした後はWがクラスターを形成して成長していく様子が観察された.{111}Ti面と{111}N面における凝集の違いを鮮明化するため、時刻1.0 ns時のスナップショットを図 6-12に示す.



(a) {111}Ti 面 sample1





(b) {111}Ti 面 sample2





(c) {111}Ti 面 sample3



(d) {111}N 面 sample1
 (e) {111}N 面 sample2
 (f) {111}N 面 sample3
 図 6-12 {111}Ti 面と{111}N 面の 1.0 ns 時スナップショット

{111}Ti 面では W 原子が吸着していない部分が広範囲に表れており,{111}N 面では 1 層の み W 原子が存在する部分が広範囲に表れている.このことから,拡散係数の違いが成膜初期 に{111}Ti 面であれば W の凝集によるクラスター形成,{111}N 面であればサイトを W 原子 が埋め尽くすというステップを置いたのちのクラスター形成といったモードとして現れた と考えられる.

なお,{111}Ti 面では最大でも高さ 10 Å ほどの平坦なクラスターとなっていたのに対 し,{111}N 面では高さ 20 Å に及ぶ球状のクラスターとなっていた.これは用いた原子間ポ テンシャルでは下層に N 原子が存在する際の W-W 結合力が弱かったことに起因するもの とみられる.これが実現象に即しているかは別途検討の必要があり,この解析をより長時間 継続した場合にどのような挙動をするか観察することが求められる.
結論と展望

第7章 結論と展望

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

7.1 結論

第3章において本研究で古典 MD 法による解析を行う W-TiN の系に適したポテンシャルのパラメータ探索を行った.TiN については表面特性について第一原理計算から得られる結果を再現し,W-TiN についても TiN 表面上の W 原子の所在位置によるエネルギー,力の傾向の違いを再現することができた.

第4章において NEB 法による{111}Ti,{111}N 面上の W 原子のサイト間移動時の挙動に ついて調査した.その結果,{111}Ti 面の方が{111}N 面に比べ W 原子の吸着力が弱く表面に 近付かないこと,活性化エネルギーが低くサイト間移動を起こしやすいことが分かった.

第5章において第3章にて作成した原子間ポテンシャルを用いた TiN 表面上で W 原子の拡散を観察した.{111}Ti 面では W 原子が拡散する様子が観察され,得られた拡散係数から求められた活性化エネルギーが第4章における値とよく一致した.一方で,{111}N 面では拡散は全く見られなかった.

第6章ではW原子をTiN表面上に積層させる解析を行った.その結果,第5章までで議論した{111}Ti面と{111}N面上でのW原子の拡散係数の違いが成膜時の挙動に影響を及ぼし,全く異なる成長モードが確認された.{111}Ti面ではW原子の拡散・凝集を繰り返して 膜が成長する様子が観察された.一方,{111}N面では拡散・凝集といった現象は初期には起こらず,W原子が表面のサイトを覆いその後Wの原子層上でWがクラスターとなって成長していく様子が観察された.

7.2 今後の展望

第3章において,W-TiN系原子間ポテンシャルを作成した.TiNの表面エネルギーについて DFTの結果とやや乖離があり,W-TiN系のエネルギーについてもこの乖離の影響を受けている恐れがあり,更なる改善が展望として挙げられる.また,W原子を複数配置した教師データが少なくW原子のクラスターが形成された際の表現力は信頼性が高くないといえる.

第4章において, DFT 計算では{111}Ti 面上における W 原子の HCP サイトから FCC サイトへの移動の活性化エネルギーが 0 eV という結果になった.これは始状態,終状態のいず れかの安定な位置を正しく求められていないことに起因する可能性が高く,計算条件を見 直す必要がある.

第6章の{111}N面にWを積層させる解析において,Wのクラスターが球状になってW 原子層上を拡散する様子が観察されていた.実際に球状であるのか,どれほどの速度で拡散 するのか,別途MD計算により検証を行う必要がある.

謝辞

本研究は泉聡志教授,波田野明日可講師の指導の下に行われました.ご指導いただき感謝 するとともに私の至らなさにより多々迷惑をおかけしましたことをお詫びいたします.

秘書の徳山順子さん,荒井美智子さんにはこの研究室で快適に過ごせるよう手助けをしていただきました.お二方の力があったからこそ「行きたくなる研究室」を維持できていたのだと思います.大変ありがとうございました.

助教として学部時代より 1 年半ご指導いただいた高本聡氏,高本氏の離職後に主にご指 導いただいた榊間大輝助教にも厚い感謝の念を述べさせていただきます.誠にありがとう ございました.お二人の助力なくしては私は途中で心が折れてしまっていたかもしれませ ん.

霜村祐作さんには,学部時代にお世話になったのみならず就職後に一度研究室に寄って いらしたときにも質問にお答えいただき感謝しております.この研究の土台を築いていた だき,大変助かりました.

博士課程の平能敦雄さんには身近にいらっしゃる何でも相談できる先輩として大変頼 りにさせて頂きました.至らない私ではありましたが,度々質問にお答えいただき大変感謝 しております.

研究室の同期 M2 の 5 人にも感謝の意を述べたいと思います.皆と研究室で語り合った り笑いあったりした日々は私の大切な宝物です.これから歩む道は分かれますが,お互いに 頑張りましょう.

研究室の後輩の皆さんも今年は会える時間は少なかったのが残念ですが,この研究室で の日々をともに過ごせてよかったと思います.ありがとうございました.

最後に,これまでの人生をサポートして下さった家族に最大級の感謝を述べて締めとさ せていただきます.ここまで育ててくれて,支えてくれてありがとうございました.

> 2021年2月8日 青木 凌介

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明

参考文献

- T. Nakajima, K. Watanabe, and N. Watanabe, "Preparation of Tungsten Nitride Film by CVD Method Using WF 6," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, no. 12, pp. 3175– 3178, 1987.
- [2] A. N. Saxena, "Monolithic concept and the inventions of integrated circuits by Kilby and Noyce," 2007 NSTI Nanotechnol. Conf. Trade Show - NSTI Nanotech 2007, Tech. Proc., vol. 3, pp. 460–473, 2007.
- [3] R.N.Noyce, "US Patent 2,981,877," 1961.
- [4] 前田和夫, "VLSIとCVD-半導体デバイスへのCVD技術の応用-." 槇書店, 1997.
- [5] 伊藤隆司, 中村宏昭, and 石川元, "電子材料シリーズ VLSIの薄膜技術.pdf." 丸善, 1986.
- [6] 生地文也,"薄膜の力学的特性評価技術 –トライボロジー・内部応力・密着性." リアラ イズアドバンステクノロジ, 1992.
- [7] J. Musschoot, Q. Xie, D. Deduytsche, S. Van den Berghe, R. L. Van Meirhaeghe, and C. Detavernier, "Atomic layer deposition of titanium nitride from TDMAT precursor," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 1, pp. 72–77, 2009.
- [8] A. Shearrow *et al.*, "Atomic layer deposition of titanium nitride for quantum circuits," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 21, 2018.
- [9] "キオクシア株式会社提供データ.".
- [10] 上羽牧夫,"結晶成長のしくみを探る."共立出版,2002.
- [11] M. H. Grabow and G. H. Gilmer, "Thin film growth modes, wetting and cluster nucleation," Surf. Sci., vol. 194, no. 3, pp. 333–346, 1988.
- [12] 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.
- [13] S. L. Zhang, R. Palmans, J. Keinonen, C. S. Petersson, and K. Maex, "Influence of hydrogen on chemical vapor deposition of tungsten on sputter-deposited TiN layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. December 2018, p. 2998, 1995.
- [14] 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. 2017.
- [15] 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,"東京大学大学院工学 系研究科修士論文, 2019.
- [16] E. Chason and P. R. Guduru, "Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 19, 2016.
- [17] G. J. Leusink, T. G. M. Oosterlaken, G. C. A. M. Janssen, and S. Radelaar, "The

evolution of growth stresses in chemical vapor deposited tungsten films studied by in situ wafer curvature measurements," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 6, pp. 3899–3910, 1993.

- [18] A. Mouroux et al., "An experimental study of chemical vapour deposition of tungsten on Ti/TiN adhesion bilayers: Mechanical properties," Surf. Coatings Technol., vol. 99, no. 3, pp. 274–280, 1998.
- [19] C. Ratsch and J. A. Venables, "Nucleation theory and the early stages of thin film growth," J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., vol. 21, no. 5, pp. S96– S109, 2003.
- [20] D. S. Sholl and J. A. Steckel, "密度汎関数理論入門 理論とその応用(佐々木泰造,末 原茂共 訳)." 吉岡書店, 2014.
- [21] "NIMS Nano-simulation Software PHASE System Software." 2021.
- [22] 泉聡志増田裕寿, "機械・材料設計に生かす実践 分子動力学シミュレーション."森北出版, 2013.
- [23] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," Journal of Computational Physics, vol. 117, no. 1. pp. 1–19, 1995.
- [24] 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.
- [25] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988.
- [26] 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.
- [27] M. V. R. Murty and H.A.Atwater, "Empirical interatomic," vol. 51, no. 8, pp. 4889– 4893, 1995.
- [28] D. G. Sangiovanni, D. Edström, L. Hultman, V. Chirita, I. Petrov, and J. E. Greene,
 "Dynamics of Ti, N, and TiNx(x=1·3) admolecule transport on TiN(001) surfaces," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 15, pp. 1–11, 2012.
- [29] 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,"東京大学工学 部卒業論文, 2019.
- [30] S. Takamoto *et al.*, "Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-oxidation growth process of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 16, 2016.
- [31] D. G. Sangiovanni, B. Alling, P. Steneteg, L. Hultman, and I. A. Abrikosov,
 "Nitrogen vacancy, self-interstitial diffusion, and Frenkel-pair formation/dissociation in B1 TiN studied by ab initio and classical molecular dynamics with optimized potentials," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 91, no. 5, pp. 1–17, 2015.
- [32] M. Marlo and V. Milman, "Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, pp. 2899–2907, 2000.

- [33] J. Kim and S. Kang, "Elastic and thermo-physical properties of TiC, TiN, and their intermediate composition alloys using ab initio calculations," *J. Alloys Compd.*, vol. 528, pp. 20–27, 2012.
- [34] R. F. Zhang and S. Veprek, "Metastable phases and spinodal decomposition in Ti1xAlxN system studied by ab initio and thermodynamic modeling, a comparison with the TiN-Si3N4 system," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448, no. 1–2, pp. 111–119, 2007.
- [35] J. O. Kim, J. D. Achenbach, P. B. Mirkarimi, M. Shinn, and S. A. Barnett, "Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 5, pp. 1805–1811, 1992.
- [36] D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, and J. E. Greene, "Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: an ab initio study," J. Appl. Phys., vol. 93, no. 11, pp. 9086–9094, 2003.
- [37] Q. Deng, X. Yang, and J. Zhang, "Study on a new correlation between diffusion coefficient and temperature in porous building materials," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 12, pp. 2080–2083, 2009.
- [38] M. Bowker, "Surface structure and reactivity," *Cohes. Struct.*, vol. 4, no. C, pp. 285–352, 1995.
- [39] C. Dogan Vurdu, M. Serdar Cavus, and F. Kandemirli, "Investigation of H(2H) -Pt(111) Interaction System: using Density Functional Methods," no. 111, pp. 144– 148, 2015.
- [40] A. Z. S. Pattuinan, "Introduction to Density Functional Theory Calculations SPECIAL PROJECT Adsorption on Surfaces : Comparison of H and N Chemisorption on fcc Os (111) surface," vol. 2, no. 111, pp. 2–4.
- [41] G. Henkelman and H. Jónsson, "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points," J. Chem. Phys., vol. 113, no. 22, pp. 9978–9985, 2000.
- [42] T. Giorgino, "Computing diffusion coefficients in macromolecular simulations: the Diffusion Coefficient Tool for VMD," *J. Open Source Softw.*, vol. 4, no. 41, p. 1698, 2019.
- [43] Y. Du *et al.*, "Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical evaluation and correlation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 363, no. 1–2, pp. 140–151, 2003.
- [44] K. Krynicki, C. D. Green, and D. W. Sawyer, "Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 66, pp. 199–208, 1978.
- [45] A. D. Le Claire, "The theory of D0 in the Arrhenius equation for self-diffusion in cubic metals," Acta Metall., vol. 1, no. 4, pp. 438–447, 1953.

修士論文

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の 表面極性が与える影響の解明

p.1 - p.75 完

2020年2月8日

指導教員 波田野 明日可 講師

37-196179 青木 凌介

W 薄膜の真性応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明