卒業論文

Fの影響を考慮した TiN 上の W 薄膜の 応力発生メカニズムの解明

令和4年1月28日提出 指導教員 泉 聡志 教授家 03200223 根本悠司

Fの影響を考慮した TiN 上の W 薄膜の応力発生メカニズムの解明

03200223 根本悠司 指導教員:泉 聡志 教授 Key word: Film stress, Molecular dynamics, Tungsten thin film, Fluorine, Titanium-nitride

1. 緒言

1.1 研究背景

近年、半導体メモリは大容量化に伴い構造の多層化が進んでいる.このような多層構造の半導体の製造過程において、 電極や配線として用いられるタングステン(W)を成膜する 際に、1.5~3.3 GPa 程度の引っ張り応力[1]が発生する.応力 が発生することで基板が反り、半導体の製造不良につながる. そのため薄膜の応力発生機構の解明が求められている.

W 薄膜の応力発生機構として、下地のチタンナイトライド (TiN) と W との格子定数の違いによるミスフィット,及び W の原子塊 (Island) 同士の合体である Island 衝突が考えられる.一方,発生応力と成膜ガス WF₆ に起因する F 濃度には正の相関が報告されている[1].しかしながら応力発生の詳細なメカニズムは明らかになっていない.

1.2 研究目的

本研究の目的は F の影響を考慮した,W 薄膜の応力発生 メカニズムの解明である.CVD(化学気相蒸着)法により成 膜される W 薄膜を対象とし,引っ張り応力発生メカニズム として,先行研究で挙げられた Island 衝突のメカニズムに着 目する.W/TiN 界面や Island 衝突の粒界はナノスケールの構 造であり,実験から詳細な状態は観測できない.そのため本 研究では古典 MD を用いた原子シミュレーションを行い, Island 初期形状と F 濃度による応力変化を検証する.

2.W-F 系原子間ポテンシャルの検討,作成

MD 計算では対象とする原子間の相互作用を規定する原 子間ポテンシャルが必要である.既存のポテンシャル[2]と異 なり,本研究ではF単体のパラメータのフィッティングを行 った.その結果,既存のポテンシャルは2配位のFからなる Chain 構造が最安定であったが,現実に即するようにF₂分子 が最安定となった.また W-F 間についは分子構造を再現す るようにフィッティングを行った.その結果,既存のポテン シャルでは,Wが一原子に対してFが一原子の構造が最安 定になっていたが,現実と同様にWF₆分子が最安定になる ようなポテンシャルを得られた.

3. Island 衝突解析

F 原子の影響を考慮した Island 衝突解析を行う. Island 初期形状として粒径は約 5 nm, Island と下地の角度が 90°, 75°, 55°の3 種類を用いる. Fig.1 に本研究で用いる構造を示す.



Fig. 1 Initial Island model for CVD simulation. The angle between the Island and the substrate is (a) 90 °, $\,$ (b) 75 °, $\,$ (c) 55 ° $\,$

また F 濃度を変更するため, F の結合エネルギーが 2.0~2.8

eV 以下の F 原子をそれぞれ消去した.その結果,消去を行う結合エネルギーが高いほど W 膜中 F 濃度が低くなることを確認した.Fig.2 に薄膜の厚みが 2nm 時点での,構造ごとの応力を示す. 横軸が初期 Island と下地との角度,縦軸が W 薄膜の応力である.その結果 0.9~2.2 GPa の応力が得られた. また下地との角度が大きくくなるごとに応力は大きくなる 傾向が見られた.これは先行研究 [3] とも一致し,Island 衝 突が引っ張り応力発生に大きく寄与すると考えられる.一方、 F 濃度により応力の大きな変化は見られず,実験とは異なる 結果が得られた.



4.Ti-N 系原子間ポテンシャルの検討、作成

Island の粒径や初期形状は下地である TiN に強く影響される.しかし TiN/W 界面の状態は実験による把握は難しい. そのため TiN による W 薄膜への影響を議論するには, TiN-W-F 系ポテンシャルが必要である.しかし青木[4]の Ti-N 系 ポテンシャルは TiN の結晶構造以外を再現できない欠点が あった.そこで Ti, N 単体を再現するとともに, TiN 表面を 再現するようにフィッティングを行った.

Ti 単体としては Plummer[5]が作成したポテンシャルを用 いる.また N 単体は N₂分子構造が最安定となるようなパラ メータとした.さらに TiN の物性値と表面エネルギーを,本 研究のポテンシャルと青木のポテンシャルとで比較した.弾 性スティフネスは青木のポテンシャルよりも悪化したが,表 面エネルギーは第一原理計算と 4%程度の誤差となり,改善 した.

5.結言

W-F 系, Ti-N 系ポテンシャルの改良を行い単体としても 成立するポテンシャルとなった. また W-CVD 薄膜の再現に より適するようにフィッティングを行った.

また Island 衝突解析では、Island 衝突が応力発生の主たる 原因であること、初期形状により応力が異なることを確認した。 今後は F 濃度が Island 形状や粒径に与える影響を検証す る必要がある。

参考文献

[1] 徳田祥典, 応用物理学会春季講演会, (2017), 17a-E206-8 [2] 吉田圭吾, 東京大学卒業論文, (2021)

- [3] X. Zhou, et al., Appl. Surf. Sci., vol. 469, (2019), pp. 537-552
- [4] 青木凌介,, 東京大学大学院工学系研究科修士論文,(2021)
- [5] G. Plummer, et al., Phys. Rev. B, vol. 100, (2019), p. 214114

目次

図目次	3
表目次	4
1. 序論	5
1.1 研究背景	5
1.1.1 半導体素子の材料としてのタングステン薄膜とその成膜方法	5
1.1.2 W と TiN の界面の状態	6
1.1.3 W 薄膜の成長様式	9
1.1.4 応力と F 濃度の関係性	10
1.1.5 W 薄膜の応力発生メカニズム	11
1.2 関連する研究	14
1.3 本研究の目的	15
1.4 論文の構成	15
2. 研究手法	17
2.1 第一原理計算	17
2.2 古典分子動力学	17
2.2.1 Tersoff ポテンシャル	17
3. W-F 系原子間ポテンシャルの作成	19
3.1 緒言	19
3.2 W 単元系ポテンシャルの検討	19
3.2.1 Juslin ポテンシャル, 今泉ポテンシャルの比較	19
3.2.2 Juslin ポテンシャルの 2 体項,角度依存性,配位数依存性	21
3.3 F 単元系ポテンシャルの改良	22
3.4 W-F 系ポテンシャルの改良	25
3.4.1 フィッティングに用いた構造	25
3.4.2 得られた W-F 系ポテンシャルパラメータ	27
3.4.3 フィッティング結果	27
3.4.4 W-F 系ポテンシャルの2体項,角度依存性,配位数依存性	
3.4.5 F の存在位置の再現	
3.5 本章での結論	
4. Island 衝突解析	
4.1 緒言	
4.2 計算条件	
4.2.1 計算モデル	
4.2.2 W 薄膜のモデリング	

4.3 F 濃度と Island 衝突による発生応力	35
4.4 本章の結論	40
5. Ti-N 系原子間ポテンシャルの作成	41
5.1 緒言	41
5.2 Ti 単元系ポテンシャルの検討	41
5.3 N 単元系ポテンシャルの改良	
5.4 Ti-N 系ポテンシャルの改良	46
5.4.1 用いる教師データ	46
5.4.2 得られた Ti-N 系原子間ポテンシャルパラメータ	47
5.4.3 フィッティング結果	
5.4.4 Ti-N 系ポテンシャルの2体項,角度依存性,配位数依存性	49
5.4.5 TiN の物性値の再現	51
5.5 本章の結論	
6. 結論と展望	53
6.1 結論	53
6.2 今後の展望	53
謝辞	
参考文献	

図目次

义	1-1	積層構造の模式図6
义	1-2	薄膜の XPS スペクトラ[5]7
义	1-3	XPS 観測による薄膜表面の W, Ti, N, F の割合[5]7
义	1-4	TiO2上W-ALD 成膜初期のQCM による計測値[6]8
义	1-5	TiO2上の前処理なし(赤), SiH4による前処理(黒), WF6による前処理(青)で W-
		ALD をした際の QCM による計測値[6]8
义	1-6	金属膜の成長様式10
义	1-7	CVD-W 薄膜のフッ素濃度に対する応力[14]11
义	1-8	下地を TiN とする W 薄膜の側面の HRTEM 像と、基板表面方向の回折図形12
义	1-9	下地を TiN とする W 薄膜の側面の HRTEM 像12
义	3-1	粒界エネルギーの比較[40],[41],[42],[43]21
义	3-2	Juslin ポテンシャルの値から求めた 2 体項, b _{ij} の値22
义	3-3	各構造の凝集エネルギーの比較
义	3-4	作成した F ポテンシャルと第一原理計算における力の比較
义	3-5	作成した F 単元系ポテンシャルの値から求めた 2 体項, b _{ij} の値24
义	3-6	W-F 系ポテンシャルのフィッティングに用いた構造の模式図26
义	3-7	作成した W-F ポテンシャルと第一原理計算による凝集エネルギーの比較28
义	3-8	作成した W-F ポテンシャルと第一原理計算による力の比較29
义	3-9	W-F 系原子間ポテンシャルから求めた 2 体項, bij, g(θ)30
义	3-10	第一原理計算と MD による F を含んだ W 結晶の凝集エネルギーの比較31
义	4-1	MD モデルの概要図
义	4-2	Island 初期形状のモデル
义	4-3	Vertical edge モデルでの F 濃度
义	4-4	各モデルでのWの厚みに対する応力の比較38
义	4-5	Vertical edge モデルでの"only_w", "2.8eV"条件のスナップショット39
义	5-1	Plummer ポテンシャルの値から求めた 2 体項, bij43
义	5-2	Nの各構造における凝集エネルギーの比較44
义	5-3	作成したN単元系ポテンシャルと第一原理計算による力の比較44
义	5-4	作成した N 単元系ポテンシャルの値から求めた 2 体項, bij45
义	5-5	Ti-N 系ポテンシャルのフィッティングに用いた構造の模式図47
义	5-6	作成した Ti-N 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49
义	5-7	作成した Ti-N ポテンシャルと第一原理計算における力の比較49
义	5-8	作成した N 単元系ポテンシャルの値から求めた 2 体項, b _{ij} 50
义	5-9	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51

表目次

表 3-1	DFT 計算, Juslin ポテンシャル, 今泉ポテンシャルによる物性値の計算	結果
		20
表 3-2	W-F 系 2 体項ポテンシャルパラメータ	27
表 3-3	W-F 系 3 体項ポテンシャルパラメータ	27
表 5-1	実験値, DFT 計算, MD 計算による物性値の比較	42
表 5-2	Ti-N 系 2 体項ポテンシャルパラメータ	48
表 5-3	Ti-N 系 3 体項ポテンシャルパラメータ	48
表 5-4	TiN 結晶中のカットオフ距離内に含まれる結合	48
表 5-5	TiN の物性値の比較	52

1. 序論

1.1 研究背景

1958年に Jack Kilby によって半導体 IC(集積回路)が開発され、小型、軽量化されたこと から様々な電気製品で IC は幅広く使われるようになった.そして 1965年に Gordon E. Moore が『半導体素子に集積されるトランジスタ数が 1965年まで,1年に2倍の割合で増加した 事実から,1975年には65,000個の素子が集積されるだろう』という予測を発表し、チップ に集積されるトランジスタ数が一定の期間で倍増するというムーアの法則が生まれた.現 在に至るまで半導体素子は、応用分野がラジオや時計から計算機、ゲームなどへと広がると ともに微細化、高密度化を遂げてきた.10 µmから始まったピッチ幅は1980年から90年代 にかけて 1 µmの壁を突破し、2004年には90 nmのプロセッサーが主流となった.フラッシ ュメモリについては2014年に15nm程度まで微細化が進められた[1].しかし製造コストの 高まりや素子特性の劣化などの問題があり、単純な微細化は限界に直面した.この問題を解 決するために新たに3次元フラッシュメモリが考案され[2]、製品に用いられている.現在 ではワード線が170層を超えるような技術も発表されている[3].

このような多層構造の半導体を製造する際に問題になるのが各層の応力である.一般に 成膜された薄膜は成膜条件に応じて応力が発生し,引っ張り応力はクラックを,圧縮応力は 剥離,座屈を引き起こす.結果半導体素子の性能に大きな影響を与えることがある.また最 大の問題点は応力によって基板が反り,リソグラフィーができないことである.これらの理 由から薄膜成膜時の応力制御は半導体製造において非常に重要性である.

1.1.1 半導体素子の材料としてのタングステン薄膜とその成膜方法

半導体同士の電気的な接続には配線や電極が必要であるが、その材料として用いられる のがアルミニウム(Al)、銅(Cu)、タングステン(W)といった金属材料である. Al は銀と銅に 次ぐ低い電気抵抗率を備えていたことや、量産性が良かったため広く用いられていた. しか し微細化技術が発展するとともに Al の配線抵抗が上昇した. さらに Al はエレクトロマイ グレーション(電流が流れた際に生じる材料欠損)を起こしやすく、寿命が短いといった問 題があった. そこで現在は W や Cu が広く用いられている. W は積層に化学気相蒸着 (CVD:Chemical Vaper Deposition) 法を用いることで、微細な孔といったアスペクト比が高 い構造にも積層が行えるという利点を有している.

CVD 法は薄膜を形成する蒸着方法のひとつである. 基板物質上に目的とする薄膜の成分 を含む原料ガスを供給し, 基板表面の化学反応により膜を成膜する. 具体的には, 反応ガス は表面吸着前後に熱分解し, 表面に化学吸着した状態が生まれる. 次に表面の物質がほかの ガスと反応し, 目的の材料だけが表面に残される. この繰り返しによって目的の物質が基板 上に残る. 原料ガスの化学反応で成膜が行われるため, ガスが均一に広がれば凹凸のある基 板上にも成膜することが可能である.しかしその進行は反応環境における原料分子の輸送 速度と表面化学反応の速度に支配され,表面において場所ごとに成膜速度が異なることが ある.

W 薄膜の CVD 法による成膜の具体的な化学反応式は、六フッ化タングステン (WF₆) 雰 囲気下の基板表面での H₂ 還元である(式1-1).

$$WF_6(g) + H_2(g) \rightarrow W(s) + 6HF(g)$$
(1-1)

CVD 法によってできたW薄膜は主に BCC 結晶を主とした多結晶構造を作る.また電極や配線としてW薄膜を成膜する際には、W薄膜の下地としてチタンナイトライド(TiN)をバリアメタルとして使用することが多い.下の図 1-1 は基板上の積層構造を模擬した図である.バリアメタルとは、配線金属が下地や膜中に拡散してデバイス性能が劣化することを防ぐために用いられる金属である.また TiN にはWとの密着性を上げる効果もある.本研究ではこのようなバリアメタル TiN を下地とするW薄膜を対象とする.



図 1-1 積層構造の模式図

1.1.2 W と TiN の界面の状態

一般的に W の成膜において, WF₆ 還元を H₂で行うが, TiN への成膜の初期段階では SiH₄ を還元剤として使用することが多い. これはそれぞれの還元の特性によるものである. H₂還 元では,良いステップカバレッジ(step coverage)を示すのに対して,インキュベーションタ イム(incubation time)が長い. そのため製造時間が長くなりコストが高くなる. 一方 SiH₄ 還 元ではインキュベーションタイムが短く,成膜レートも高い. しかしステップカバレッジが 悪くなるというデメリットが存在する[4]. よって SiH₄ と H₂という 2 種のガスを使い分け ている. なおステップカバレッジとは,薄膜形成における段差形状に対する膜被膜性を指し ており,複雑な形状に対しても平坦に成膜を行う指標である. またインキュベーションタイ ムとは CVD プロセス開始後に,何も成膜されない時間のことを指す.

一方 TiN は W 積層前に空気にさらされるため、表面に酸化膜ができる.図 1-2 は WF6
 と SiH4 により W 薄膜の形成を行った際の、SiH4 を流した直後の薄膜表面を X 線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)により観測した値を示した図[5]である.成膜を行う前は TiO2 が観測されているが、18s を超えたあたりで TiO2 は観測できなくなる.そして TiO2

ではなく、TiN が観測されるようになる.また図 1-3 に XPS 観測による薄膜表面 20Å の W, Ti, N, F の割合を示す[5]. 図 1-3 を見ると、薄膜表面の N の割合は成膜前後で変わってい ない.よって表面 2nm 以内の TiN 層は W の積層によって変化しないと考えられる. 一方 Ti の割合は積層を重ねるごとに減っている. このことから表面の酸化膜 TiO₂ のみがエッチン グされていると考えられる.





このような傾向はほかの研究でも報告されている. Lemaire[6]は様々な表面における W-ALD(Atomic layer doposition)について調査を行った. 図 1-4 は TiO₂上に W-ALD により成膜 を行った際の質量を, QCM(Quartz Crystal Microbalance)で計測した値を示している. 図 1-4 を見ると WF₆を暴露した際に質量が減っており, SiH₄を暴露した際には質量は増えている ことがわかる. このことから WF₆によって TiO₂がエッチングされていると考えられる. また図 1-5 に, TiO₂上の前処理なし(赤), SiH₄による前処理(黒), WF₆による前処理(青)で W-ALD をした際の QCM による計測値を示す. 青の線を見ると, WF₆の前処理を始めた直後 は若干質量が増えており, その後質量は減っている. この初期の質量の増加は, TiF₃, TiOF₂, WO₃ といった不揮発性の物質が生じるためだと考えられる. さらに WF₆ がさらに加わり F

濃度が高まると、揮発性の TiF4や WOF4が生じる.化学反応式は次のように考えられる.

$$TiO_{2}(s) + 2WF_{6}(g) \rightarrow TiF_{4}(g) + 2WOF_{4}(g)$$
(1-2)

この際 W/TiN 界面に F が存在することが、いくつかの研究で報告されている[7]-[9].また キオクシア株式会社[10]から酸素は検出できないほど少ないというデータが得られている. よってすべての不揮発性物質が揮発性の TiF4 や WOF4 に変化するのではく、WFx 種や TiFx 種が存在すると考えられる.







図 1-5 TiO₂上の前処理なし(赤), SiH₄による前処理(黒), WF₆による前処理(青)で W-ALD をした際の QCM による計測値[6]

また SiH4のみの前処理についても触れる. Lemaire[6]は TiO2上に SiH4を 50 回暴露し XPS スペクトラを計測した(図 1-5). すると~4 Åの SiO2層が観測された. SiO2アモルファスの

密度が 2.3 g/cm³の時, SiO₂の1 層は 3.5 Å である. このことから酸化膜表面と Si-O 結合を 作り, Si の単原子層ができていると考えられる. また Herner[11]も SiH₄の前処理によって, Si 単原子層が形成されるとした. TiO₂ではなく Si が表面となることでインキュベーション タイムが小さくなること[6]や,核形成が促進され均一な膜を作ること[11]が報告されている.

これらの結果から界面の状態としては2通り考えられる.1つ目はTiO2がエッチングされTiN上にWFx種やTiFx種が表面に存在する場合,2点目はSiの単原子層が形成されている場合である.しかしキオクシア株式会社[10]での実験では,Siは検出されない程度であるとの報告を受けている.また図 1-5を見るとSiH4処理後に質量が減っていることがわかる.このことから成膜条件によるが,表面のSi単原子層はWF6と反応し,揮発性の物質へ変化すると考えられる.

1.1.3 W 薄膜の成長様式

本項では薄膜の成膜において、3 つの成長様式が存在しW薄膜がどの成長様式に当た るかを述べる.薄膜の成膜では下地となる結晶と同一、あるいは異なった結晶の層を積み 上げる.同一物質を積んでいくことをホモエピタキシ(homoepitaxy),異種の物質を積んで いくことをヘテロエピタキシ(heteroepitaxy)と呼ぶ.今回 TiN 上に異種の物質であるWを 成膜するため、ヘテロエピタキシ成長を主題とする.ヘテロエピタキシ成長では下地と上 に乗る結晶が界面で整合しているかが問題となる.上に乗った結晶と下地とが整合した構 造を持つためには、下地との特定の方位関係が必要とされる.また整合した構造をとると しても、格子間隔が異なるため上に乗る結晶の格子を下地に合わせようとするとひずみが 生じる.ひずみを避けるためにどのような周期で下地との一致を得るかもさまざまであ り、一般には界面には不整転位(misfit dislocation)が導入される.

また上羽[12]は薄膜の成長様式について, 次のように説明している. 界面自由エネルギー から下地との整合の問題を考えると,結晶が下地を完全に濡らし臨界核生成の自由エネル ギーを必要としない場合と,部分的に濡らし自由エネルギーを小さくする場合の2つが区 別される.前者を Frank-van der Merwe(FM)様式,後者を Volmer-Weber(VW)様式の成長と呼 ぶ.FM 様式の成長では結晶となる物質が1層ずつ連続的に成長しそのまま結晶膜が厚くな っていく.これに対し VW 様式の成長では一様な膜はできずに,下地上に多くの微結晶の 核生成が起こり,それぞれ成長していく.また Stransky-Krastnov(SK)様式と呼ばれる成長様 式も存在し,FM 型と VW 型の中間のような成長様式である.一定の膜厚までは FM 型で成 長するが,下地の影響を受けてそのまま成長できずに VW 型に移行する.このように下地 との関係により成長様式に違いが生まれると説明している.図 1-6 に 3 つの成長様式の概 要図を示す。

9



図 1-6 金属膜の成長様式

次にW薄膜がどの成長様式に当たるかを述べる.Suguruら[13]はTiN上におけるW成 膜初期の核生成と成長過程を、マイクロオージェ電子分光法(μ-AES)により観察する実験を 行った.この結果,W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.Island形成はRozenblatら[14]も同 様にSEMによる観測からIslandを形成するとしている.またSuguruらはIslandが形成さ れる前にWが1原子分だけ積層され、その後Islandが発生するとしている.Wが1層の み積層されるこことはμ-AES だけでなく,XPSでも確認された[5].よってW薄膜は1層 Wの単原子層が成膜された後,Islandが発生すると思われる.これは上記で言えば Stransky-Krastanov様式の成長と言える。

1.1.4 応力とF濃度の関係性

CVD-W 薄膜では薄膜中の F 濃度と真性応力の値には正の相関があることが知られている. 図 1-7 は W 薄膜中の F 濃度に対する薄膜の応力値を示している[15]. 図を見ると F 濃度と応力には正の相関が存在し、F 原子が何らかの影響を与えている可能性が存在する. また図 1-7 における各プロットは成膜温度が異なっていることにも注意が必要である. F 濃度の正の相関とは異なり、成膜温度が下がるにつれて応力は上昇するという負の相関が存在する. さらに WF₆の流量と温度を変化させた実験がキオクシア株式会社により行われたが、図 1-7 と同様に温度と薄膜応力の負の相関が確認された. 加えて流量と薄膜応力には正の相関が確認された. このように F 濃度, 温度, 流量と様々なパラメータが応力と相関関係にある.



図 1-7 CVD-W 薄膜のフッ素濃度に対する応力[15]

1.1.5 W 薄膜の応力発生メカニズム

一般的な薄膜の応力は成長速度,材料の種類,温度,粒径などさまざまなパラメータに 依存している.そこでこれらのパラメータが応力にどう寄与するのかを理解するために,現 在様々な応力発生メカニズムが提唱されている.ここではW薄膜に関係すると思われる応 力発生機構のみを述べる.

A.ミスフィット応力

成膜初期から考えられる応力発生メカニズムとして、薄膜とその下地の格子定数の違い によるミスフィット応力が存在する.薄膜は成膜当初,基板と同じ配向と格子定数でエピタ キシ成長する.これによって弾性不整合ひずみが生じ,応力が発生する.ミスフィット応力 による成膜初期段階の応力は式(1-3)のように表される.

$$\sigma = M_f \varepsilon = M_f \left(a_s - a_f \right) / a_f \tag{1-3}$$

ここで a_s, a_f はそれぞれ平衡状態における下地と薄膜の格子定数であり、 $M_f \iota M_f = E_f/(1 - v_f)$ で表される、薄膜の平面方向の応力を算出する際にひずみにかけられる係数で ある(E_f は薄膜のヤング率、 v_f はポアソン比である). ミスフィット応力は薄膜がある厚さ以 上に成長し、弾性ひずみエネルギーが転移導入に必要な仕事を上回れば不整転位が導入さ れ、応力がある程度低減することが知られている[16].

図 1-8 は下地を TiN とする W 薄膜の側面の HRTEM 像と,基板表面方向の回折図形で ある[15].回折図形から,下地は<111>に配向した NaCl 構造 TiN であり,その上に<110>に 配向した α-W が蒸着していることが分かる.図 1-9 は下地を TiN とする W 薄膜の側面の HRTEM 像である[15]. W と TiN の界面の格子像が連続していることが分かる. このように W 薄膜とその下地の TiN は一定の配向を有し, その界面では原子スケールで整合した構造 をとっているため, W は下地の影響を大きく受けていると考えられる. W は BCC 構造, TiN は NaCl 構造であり,両者の界面は同一の結晶構造が連続しているわけではない. その ため W の格子定数(3.165 Å)と TiN の格子定数(4.237 Å)の値を代入することで発生応力を見 積もることはできない. 実験手法では困難な W/TiN 界面の詳細構造の把握,および W/TiN 界面におけるミスフィットについて原子論的な解析が求められている.







図 1-9 下地を TiN とする W 薄膜の側面の HRTEM 像[15]

B. 粒界形成(Island 衝突)による引張応力

薄膜が成長し、Island が衝突して平坦な膜になると、引っ張り応力が発生することが知ら れている.この応力は粒界形成に起因するという説が Hoffman[17]によって提唱された.こ の説では隣り合う Island 同士が間に粒界を形成することで、界面エネルギーが減少すると した.粒界形成は系全体のエネルギーが減少するのならば弾性ひずみが生じても、Island 同 士の間をふさごうとして形成されるものである.各辺の長さをLとする正方形の Island が衝 突した際に発生する引張応力は

$$\sigma_T = 2 \left(\frac{E}{1 - \nu} \frac{\Delta \gamma}{L} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(1-4)

と表される. Δyは粒界の形成に伴う界面エネルギーの変化であり,

$$\Delta \gamma = \gamma_s - \frac{1}{2} \gamma_{gb} \tag{1-5}$$

と表される. γ_s は表面エネルギー, γ_{gb} は粒界エネルギーである.粒径が小さいほど粒界形成により生じる界面の数は多いため,引っ張り応力は大きくなる.

定量的な妥当性は得られていないものの,粒界形成のモデルは薄膜の引っ張り応力発生 のメカニズムの中で広く支持されているモデルである.例えば異なる Island 形状[18],接触 メカニクス[19]による影響の調査の結果では、いずれも粒界の逆数に対する発生応力のべき 乗則依存性がみられている.また古典 MD[20]や有限要素法[21]でも検証されており、引っ 張り応力を発生させる駆動力として最も大きい要素は、粒界形成によるエネルギー減少だ としている.しかしこのモデルから考えられる引っ張り応力は、実測値よりも大きいことが 多い.よって引っ張り応力を相殺、または緩和する他の応力発生機構の影響が考えられる. また表面粗さや接触角などモデル化できていない要素が衝突時の応力を低減する可能性も ある.

C. 粒界への原子挿入による圧縮応力

Island 衝突による粒界形成が引っ張り応力の駆動力として広く受け入れられている一方で、圧縮応力の駆動力については様々な説が議論されている.薄膜が成長するにつれて圧縮応力が発生することがあるが、これは膜の密度が平衡状態よりも高くなることを示している.その原因として Island 衝突以前に減少した格子定数によって、薄膜の密度が平衡状態よりも高くなっているとする説[22][23]がある.つまり Island 衝突が終了し引っ張り応力の発生が終了した後、再び Island 衝突以前の圧縮側の格子定数の影響が現れるとする説である.

このモデルの問題点は、薄膜の成長を中断した際に応力が緩和し、再び成長を始めると応力 が元に戻るという実験結果を説明できないという点である. 粒成長や再結晶による引っ張 り応力の発生を考慮しても応力の可逆変化を説明できない.

もう一つの説として Nix と Clemens[18]が提唱した説が存在する.二人は薄膜の引っ張り 応力を緩和するモデルとして, 粒界への原子挿入を提案した.薄膜は圧縮応力を受けている 状態では平衡状態よりも原子が密に存在する.そのため結晶構造中に侵入型として, 新たな 原子が存在することはエネルギー的に不利である.また原子移動度の高い材料では急速に 排出が行われる.しかし粒界は対象性を崩すことなく原子を追加できる場所であり, 大きな 応力が発生する欠陥が形成される可能性があると考えた.

Chason[24]らも圧縮応力発生の原因として,薄膜成長中の粒界への原子挿入を挙げている.彼らは蒸着中の表面が過飽和した結果,表面上の原子の化学ポテンシャルが上昇し原子が粒界に流れ込むとしている.粒界への原子挿入のモデルでは成膜の中断,再開によって駆動力が変化するため,粒界から原子が流失,流入すると考えられる.よって成膜の中断,再開によって応力が可逆変化する結果を説明できる.

粒界への原子挿入の説は実験や古典 MD でも検証されている. Leib ら[25]は実験により 成膜を中断した際の応力緩和量が粒径の逆数に依存していることや、粒界がないエピタキ シ薄膜では緩和が起きないことを発見した. また Flötotto ら[26]は表面と粒界の拡散係数が 異なる系の研究から、圧縮応力は粒界への原子の拡散に起因するとしている.

1.2 関連する研究

今泉[27]は MD 法を用いて,素子やバリアメタル中に含まれる F が応力に及ぼす影響を 調べた.FはWの構造中に存在している場合,2種の形態が考えられる.Wの構造間にF 原子が入り込む侵入型と,構造中の本来Wの存在した箇所にF原子が置き換わる置換型の 2種である.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.そしてFの置換からW格 子が収縮し,ミスマッチ応力が増大すると考えた.

霜村[28]は応力発生メカニズムのうち、ミスフィット応力、Island 衝突による応力に注目 した.まずミスフィット応力について、霜村は第一原理計算及び MD 法による解析から F の存在位置は粒界や界面が主であるとして、格子収縮は起きないと考えた.また F 原子に よる格子収縮のない場合の W と TiN のミスフィット応力について、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[29]であるのに対し、解析では-0.06 GPa であった. 値が負になったのは表面張力の影響であるとし、霜村はミスフィット応力の W 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.霜村は MD 法による解析を用いて、様々な F 濃度での Island 衝突による応 力を見積もり、結果として 2.8~3.4 GPa の引張応力が得られた.これは実験値におよそ合致 するものであり,霜村は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.しかし MD シミュレーションでは,実験で見られた応力の F 濃度依存性は見られなかった.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,F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で,見かけ上応力に F 濃度依存性がみられるとした.

青木[30]はバリアメタルである TiN 表面の極性に着目した. TiN は Al₂O₃ 上に積層される ことで、<111>配向で積層されることがキオクシア株式会社提供データ[10]からわかってい る. <111>配向ではチタン(Ti)のみを露出する層と、窒素(N)のみを露出する層の両方が考え られるが、W 積層時にどちらの面が露出しているかはっきりとはわかっていない. そのた め両方の面における W の挙動の違いを、MD 法によって調査した. Ti のみを露出した面で は W の拡散が起きたが、N のみを露出した層では拡散は起きなかった. その結果 W の積層 を模擬した解析では、Ti 面では W 原子が拡散、凝集を繰り返して膜が成長したが、N 面で は 1 層だけ積層されたのち、W 上でクラスターとなって成長した.

1.3 本研究の目的

本研究の目的はW薄膜の応力発生メカニズムの解明である.CVD-W薄膜を対象とし、 引っ張り応力発生メカニズムとして先行研究で挙げられた、Island衝突のメカニズムに着目 する.霜村はIslands衝突において、応力がどの程度発生するか古典MDを用いて検証した. Islandの初期形状としては柱状型のみを仮定し検証している.しかし実験から詳しいIsland の形状はわかっていないため、本研究では初期形状を複数用いて初期形状による応力変化 が生じるか確認する.さらにF濃度依存性が実験結果で見られることから、Island衝突にお けるF濃度依存性を検証する.

また古典 MD には原子間ポテンシャルが必要である. 青木は先行研究として W-TiN 系 ポテンシャルを作成した[30]. しかし作成した Ti-N 系ポテンシャルは TiN としては成立し ていたが, Ti や N 単体として成立するポテンシャルではなかった. また吉田[31]は W-F 系 ポテンシャルを作成した. しかし F 単体のポテンシャルに問題があり, また WF₆のような 分子構造を模擬できなかった. そのため W-F, Ti-N 原子間ポテンシャルのフィッティング を行う.

1.4 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する.

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 W-F 系原子間ポテンシャルを開発する.

第4章では第3章で作成したW-F系原子間ポテンシャルを用いて,WのIsland 衝突解析を行い,F濃度依存性やIsland 初期形状の影響を調査する.

第5章では今後バリアメタル TiN を含む系のW成膜プロセスの解析を目的と

した W-F-TiN 系ポテンシャルの作成へ向け, Ti-N 系原子間ポテンシャルのフィッティング を行う.

最後に,第6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.

2. 研究手法

本章では本研究で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.

1.2 第一原理計算

第一原理(first principles)計算とは、電子間、原子核間、および電子-原子核間のクーロン 相互作用から出発し、量子力学に基づいた電子状態理論を使って電子分布を決め、物質の性 質を求める計算である.具体的には Schrödinger 方程式に則って系の電子状態を計算する. Schrödinger 方程式は多電子原子では解析的に解くことは不可能なため、何らかの近似を行 う必要がある.その近似法として本研究では密度汎関数法(以下 DFT: Density Functional Theory)を用いる.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、系の物理量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 と呼ぶ.本研究においては計算ソフトとして PHASE/0[32]を用いる.

2.2 古典分子動力学

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決まり,量子学的な計算法としては前述の第一原理計算が存在する.しかし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.そのため巨大な系には 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[33]を用いる.

2.2.1 Tersoff ポテンシャル

本研究で必要となる原子間ポテンシャルについて説明する.本研究において Juslin[34] の作成したW単元系ポテンシャルを拡張する.Juslinのポテンシャルでは Tersoff[35]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.ボンドオーダー型のポテン シャルは,配位数が増えるごとに1結合あたりの結合エネルギーが減る特徴を持ってお り,共有結合を再現する.また Tersoff の提案した関数形は角度依存の三体項も含んでお り,異なる結晶構造のエネルギー,格子間距離を再現できる.本研究では Tersoff の提案し た関数形の派生形である熊谷ら[36]のポテンシャル形を Murty[37]および今泉が変形したものを用いる.以下式(2-1)に実際に本研究において用いた関数形について記載する.

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

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

$$b_{ij} = [1 + \zeta_{ij}^{\eta_{\alpha_i\alpha_j}}]^{-\frac{1}{2\eta_{\alpha_i\alpha_j}}}$$

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

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

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

ここで、*i*,*j*,*k*は系内に存在する任意の原子のインデックス(以下、インデックスiに対応する原子をi番原子と呼称する)であり、 α_i はi番原子の原子種を表す. 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. ただしパラメータのフィッティングにおいて非線形関数のフィッティングを減らすために、g(θ)については式(2-2)のように変形を行っている.

$$g_{ijk}(\theta_{ijk}) = c_{1,\alpha\beta\gamma} + \frac{c_{2,\alpha\beta\gamma}(h_{\alpha\beta\gamma} - \cos\theta_{ijk})^2}{c_{3,\alpha\beta\gamma} + (h_{\alpha\beta\gamma} - \cos\theta_{ijk})^2}$$
(2-2)

•

なお $A_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}, \lambda_{1,\alpha\beta}, \lambda_{2,\alpha\beta}, \eta_{\alpha\beta}, \delta_{\alpha\beta}$ は二体項, $p_{\alpha\beta\gamma}, c_{1,\alpha\beta\gamma}, c_{2,\alpha\beta\gamma}, c_{3,\alpha\beta\gamma}, h_{\alpha\beta\gamma}$ は三体項の係数を 表している.

3. W-F 系原子間ポテンシャルの作成

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 W の成膜時の応力発生機構を MD 法により模擬するには、W-F 系のポテンシャルが必要 となる.今泉、霜村、吉田により Tersoff 型の関数形で作成された既存のポテンシャルが存 在する.しかし F 単元系についてフィッティングが行われていない点や、WF₆分子のよう な F が多い構造を再現できないという問題点が存在する.そのためより本研究で対象とす る系に適切となるようにポテンシャルをの検討、あるいは作成を行う.

3.2 W 単元系ポテンシャルの検討

3.2.1 Juslin ポテンシャル, 今泉ポテンシャルの比較

既存のWポテンシャルとして,Juslinら[34]が作成したものが存在する.また今泉[27]は Juslin が作成したポテンシャルで検証を行い,A15 構造が最安定になってしまうことや, diamond 構造が DFT の結果より安定になってしまうと考え,独自にポテンシャルを作成し た.しかし今泉はJuslinのポテンシャルを再現する際に,角度依存項の関数形を取り違え, パラメータhの正負を逆にしていた.そこで本研究では正しいJuslin ポテンシャルと今泉が 開発したポテンシャルのどちらを使用すべきかを検討する.

実験値, DFT, Juslin ポテンシャル, 今泉ポテンシャルにより得られる各構造の凝集エネ ルギーと物性値を表 3-1 に示す.なお E_c は凝集エネルギー, a は格子定数, c₁₁, c₁₂, c₄₄ は弾性スティフネスを表す.また A15 構造, Sc 構造, Diamond 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示している.この計算結果により, 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. つまり今泉のポテンシャルは DFT の結果よりも A15 構造を作りやすいことがわかる.一方 Juslin ポテンシャルは DFT の結果よりも BCC が安定となっているため, A15 構造を作りに くいことがわかる.

	Exp.	DFT	Juslin[34]	Imaizumi[27]
BCC(α-W)				
Ec [eV/atom]	-8.9[38]	-8.47	-8.89	-8.89
a [Å]	3.165[38]	3.175	3.165	3.173
B[GPa]	313[39]	320	308	307
c ₁₁ [GPa]	531[39]	552	542	545
c ₁₂	204[39]	204	191	188
C44	163[39]	149	162	173
A15(β-W)				
$\Delta E[eV/atom]$		0.122	0.443	0.052
a[Å]	5.05[38]	5.07	5.07	5.04
Simple Cubic				
$\Delta E[eV/atom]$		1.42	1.614	1.68
a[Å]		2.63	2.671	2.65
Diamond				
ΔΕ		2.71	3.109	0.846
a		5.81	5.94	5.80

表 3-1 DFT 計算, Juslin ポテンシャル, 今泉ポテンシャルによる物性値の計算結果

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

MD 計算において系の大きさの限界があるため、ランダムな粒界について特性を比較す ることは難しい.そのため<110>を軸とする対応粒界について粒界エネルギーを計算す る.Juslin, Imaizumiポテンシャルのほかに,比較用に EAM ポテンシャルによる MD 計 算や,第一原理計算による計算値との比較を行う(図 3-1).Imaizumiポテンシャルは第一 原理計算や EAM ポテンシャルと比べて,いずれも粒界エネルギーが大きい.傾角が大き くなるにつれて粒界エネルギーが大きくなることは再現できているが,定量的にはずれて いる.また Juslin ポテンシャルも傾角が大きくなるにつれて粒界エネルギーが大きくなる ことを再現できている.さらに定量的にも第一原理計算と EAM ポテンシャルとの大きな ずれは見られない.よって BCC 構造を安定的に表現できること,粒界の特徴も表現でき



ていることから、本研究ではJuslin ポテンシャルを使用することとする.

図 3-1 粒界エネルギーの比較[40],[41],[42],[43]

3.2.2 Juslin ポテンシャルの2体項,角度依存性,配位数依存性

Juslin ポテンシャルの2体エネルギー関数, b_{ij}(θ)を図 3-2に示す. (a)は横軸を結合距離, 縦軸を2体の結合エネルギーとした図である.最安定距離は2.3Åである.結合距離3.5Å 付近でエネルギー関数が曲がっているのはカットオフ距離が3.5Åであるためであり,カッ トオフによってエネルギーの急峻な変化は起きていないと考えられる.また(b)は横軸を角 度,縦軸はボンドオーダー項 b_{ij}とした図である.配位数依存性を確認するために,配位数 Z=2,3,4としてそれぞれ計算した.なおr_{ij}とr_{ik}は同じ値を用いているため,結合距離の 影響は受けていない.角度依存性をまず検討する.角度が74°のとき bij は配位数に関係 なく1近くの値をとる.これは結合角が74°付近で安定な構造を取ることを示しており, 角度依存性が見られる.次に配位数依存性を検討する.配位数が増加するごとに b_{ij}は小さ くなる.よってボンドオーダーの考え方である,配位数が増加するごとに1結合あたりの結 合エネルギーが小さくなるということを再現できている.





3.3 F 単元系ポテンシャルの改良

既存のF単元系ポテンシャルとして今泉,霜村らが作成したものがある.しかし,これ らのポテンシャルは単体としてフィッティングを行っていない.そのため Chain 構造が最 安定になってしまうという問題があった.現実ではF単体としては Dimer 構造が最安定で あるから,MD でも Dimer 構造が最安定であるべきである.そこで低配位の構造を教師デ ータに入れることで,dimer が最安定になるようにフィッティングを行う.具体的には Dimer, Chain, Diamond 構造で原子間距離を変えた構造を教師データとし,高本ら[44]の フィッティングの手法によってパラメータ探索を行う.その結果を図 3-3 に示す.図 3-3 は Dimer, Chain, Diamond, Simple cubic(Sc)構造での凝集エネルギーを DFT,本研究で作 成したポテンシャル, 霜村らが作成したポテンシャルで比較したものである. 霜村らが作 成したポテンシャルでは Chain 構造が最安定であったが,本研究で作成したポテンシャル では DFT のように Dimer 構造が最安定になっている.一方 Sc 構造は DFT とはずれた結果 となったが, Dimer 構造が最安定となることは再現できたため大きな問題はないと考えて いる.また構造中の原子に働く力についての結果を図 3-4 に示す.力についても第一原理 計算との大きなずれは見られない.



図 3-3 各構造の凝集エネルギーの比較



図 3-4 作成した F ポテンシャルと第一原理計算における力の比較

また今回作成した F 単元系ポテンシャルの 2 体エネルギー関数, b_{ij}(θ)を図 3-5 に示す. (a)は横軸を結合距離,縦軸を 2 体の結合エネルギーとした図である.最安定距離は 1.4 Å で ある.現実での F 分子の結合距離が 1.43 Å であるから, F 分子を結合距離の観点では再現 できているといえる.また W とは異なり,エネルギー関数はなめらかである.これはカッ トオフ距離が 2.6 Å と W よりも短いが,カットオフ関数がなくとも近距離に力が働くよう なパラメータになっているためだと考えられる.

また(b)は横軸を角度,縦軸はボンドオーダー項 bij とした図である.配位数依存性を確認するために,配位数 Z=2,3,4 としてそれぞれ計算した.なお r_{ij} と r_{ik}は同じ値を用いているため,結合距離の影響は受けていない.角度依存をまず検討する.角度が0~180°と変化しているが b_{ij} はほとんど変化していない.よって角度依存性を持っていないと考えられる.次に配位数依存性を検討する.配位数が増加するごとに bij は小さくなる.よって配位数が増加するごとに 1 結合あたりの結合エネルギーが小さくなる傾向がみられる.



(b)配位数 Z=2,3,4 として計算したボンドオーダーbij の値
 図 3-5 作成した F 単元系ポテンシャルの値から求めた 2 体項, b_{ij}の値

3.4 W-F 系ポテンシャルの改良

W 薄膜中のFの挙動を再現するポテンシャルを作成する.既存のW-F系ポテンシャル である吉田らのポテンシャルは、W 薄膜中のF原子の挙動を調査するために高本らのフィ ッティングの手法によって作成されたものである.その教師データとして、16個のα-W に対して置換型や侵入型でFを1~7個入れた構造を使用している.また実際のW薄膜で は粒界や表面にWが存在する可能性が高いため、W結晶の表面に多量のFを配置した構 造や、結晶同士の間にFが存在する構造も使用されている.しかし既存のポテンシャルで はWF6分子といったFが多い構造を模擬できない.そのため、WとFの原子数が同数 か、もしくはFがより多いいくつかの分子構造を模擬した教師データを増やすことによっ て、ポテンシャルの改良を行う.フィッティングはW、F単体のパラメータを固定して行 う.

3.4.1 フィッティングに用いた構造

最終的にフィッティングに合わせ込んだ構造を全て以下に示す.特に断りがない限り,NPT アンサンブルで計算を行う.

- ・F 原子を置換、もしくは空孔に追加した構造 -α-Wの16原子の1原子をF原子に置換し,熱振動させた構造(図 3-6(a)) -α-Wの16原子の2原子をF原子に置換した構造(図 3-6(b)) -1 つまたは 2 つの空孔をもつ α-W の 1 原子を F 原子に置換した構造(図 3-6(c)) -β-Wの1,2原子をF原子に置換した構造(図 3-6(d)) -Sc 構造の1原子をF原子に置換した構造(図 3-6(e)) -(110)面を表面にもつ α-W の内部の1原子をF原子に置換した構造(図 3-6(f)) -1 つの空孔をもつ α-W の空孔に 2 つの原子を入れ,さらに 1~2 原子を F 原子に置換し た構造(図 3-6(g)) -2 つの空孔をもつ α-W の空孔に 2 つの原子を入れ,さらに 1~2 原子を F 原子に置換し た構造(図 3-6(h)) -3 つの空孔をもつ α-W の空孔に 2 つの原子を入れ,さらに 1~2 原子を F 原子に置換 した構造(図 3-6(i)) -α-W16 原子の 5~7 原子を F 原子に置換した構造(図 3-6(j)) -1 つの空孔をもつ α-W の空孔に 2 つの F 原子を追加した構造(図 3-6(k)) ・Wの表面を露出させ、F原子を表面に置いたもの
 - -α-Wの(110)面表面にF原子を1~4原子追加した構造(図 3-6(l))
 - -α-Wの(110)面表面に F 原子を凝集させて 4~6 原子追加した構造
 - -α-Wの(110)面表面に真空層を作らず, F原子を 10, 15, 20 個ずつ追加した構造

W と F の分子構造

-WF₆分子の原子配置で,原子間距離を変えた構造(図 3-6(m)) -WにFを2原子配置し,原子間距離を変えた構造(図 3-6(n)) -WにFを1原子配置し,原子間距離を変えた構造(図 3-6(o))



図 3-6 W-F 系ポテンシャルのフィッティングに用いた構造の模式図

3.4.2 得られた W-F 系ポテンシャルパラメータ

表 3-2,表 3-3 に W 単元系ポテンシャル, F 単元系ポテンシャルと共に 1, W-F 間ポテンシャルのパラメータを示す.

parameter	W-W	W-F	F-F
А	3401.474424	9699.572916	2724.170693
В	306.4996797	311.970206	753.9609426
λ1	2.719583728	4.352291825	4.142128563
λ2	1.411245889	1.938187645	3.016590821
R	3.5	3.855379307	2.6
Re	2.05	1.77803472	1.42
D	D 0.282467075		0.282467075
η	1	10.00687268	1.223236027

表 3-2 W-F系2体項ポテンシャルパラメータ

表 3-3 W-F系3体項ポテンシャルパラメータ

parameter	W-W-W	W-W-F	W-F-W	W-F-F	F-W-W	F-W-F	F-F-W	F-F-F
р	0.45876	3.892092207	2.736135435	2.04685041	4.366277036	17.61584112	9.690569211	43.90452773
c1	0.00188227	0.003899765	15.21034852	0.000107579	1.032581863	0.000803389	5.36246033	0.968312163
c2	0.296566242	15.43332241	6.827784061	0.370178943	26.80288006	2.366046574	3.966144412	0.363436071
c3	0.029329988	218.8365392	-0.973174103	-0.158420524	-0.632016075	0.122215108	0.396072606	136.2529665
h	0.2778	0.050943075	23.54408294	57.45255037	90.42304811	23.38172162	68.41692672	-0.99

3.4.3 フィッティング結果

図 3-7 に最終的なフィッティングに用いた構造について結果を示す. 横軸を第一原理 計算の凝集エネルギーの値,縦軸を原子間ポテンシャルにより計算された凝集エネルギー としている. プロットされた点が y=x の直線上にあるほど,ポテンシャルが教師データを 再現できているといえる. 凡例"WF1"は W 結晶中に F 原子を1 つ置換や侵入させた構造を 示す. WF の後に続く数字が F 原子の数を示しており,W 原子 7 つまで置換した構造があ るため"WF7"まで凡例が存在する.また凡例 "WFm"は F 原子を密集させた系,"WFb"は W-F 二体の構造の系, "WFb2"は W に F を 2 原子配置した系, "WFb6"は WF₆ 分子を模した 系, "surf'は W 表面を露出した系である.図 3-7 をみると,分子構造である"WFb"や"WFb6" で第一原理計算と作成したポテンシャルにずれが見られる.しかし WF₆ 分子が WF 分子や WF₂ 分子に比べて安定であることを表現できている.また WF₆ 分子の最安定な原子間距離 は DFT では 1.92 nm, MD では 1.93 nm と概ね再現できている.W 結晶内部や表面に F が存 在する構造に加え,分子構造も模擬できていることからこのポテンシャルで不都合がない と判断する.図 3-8 も同様にして各原子に働く力について第一原理計算と原子間ポテンシ ャルの結果を比較した図である. どちらのグラフもフィッティングによって得られたポテ ンシャルは,第一原理計算の結果によく一致していることがわかる.



図 3-7 作成した W-F ポテンシャルと第一原理計算による凝集エネルギーの比較



図 3-8 作成した W-F ポテンシャルと第一原理計算による力の比較

3.4.4 W-F 系ポテンシャルの2体項,角度依存性,配位数依存性

W-F ポテンシャルの2体エネルギー関数, b_{ij}(θ), g(θ)を図 3-9 に示す. (a)は横軸を結合 距離,縦軸を2体の結合エネルギーとした図である.最安定距離は1.8Åである.カットオ フ距離は3.86Åであり,エネルギー曲線に急峻な部分もなく十分に長くとられている.

また(b)は W-W-F 結合において横軸を角度, 縦軸はボンドオーダー項 b_{ij} とした図である. 配位数依存性を確認するために, 配位数 Z=2, 3, 4 としてそれぞれ計算した. なお r_{ij} と r_{ik} はそれぞれ平衡原子間距離を用いている. 図を見ると 90° 付近が最安定である. また配位 数依存性も若干確認できるが, 角度依存性, 配位数依存性ともにかなり弱い. つまり二体項 が強く表れると思われる. さらに(c)は W-F-F 結合の角度依存性である. 100° 付近が最安定 である. これは WF₆分子の結合角である 90° 付近であり, WF₆の安定性を示しているので はないかと思われる.



(c)W-F-F 結合の角度依存項 g(θ)の値



3.4.5 F の存在位置の再現

本項では作成したポテンシャルで、W 結晶中のFの安定構造を確認する. 今泉ら[27]は、 置換型と侵入型のF原子を含む α -Wのエネルギーについて、第一原理計算による比較を行う. ただ置換型と侵入型では原子の数が異なり直接比較をすることができないため、中間構造として空孔を生成した構造を考える. 空孔生成エネルギー E_V は、完全な結晶構造から原子を一つ取り除き、空孔を作るために必要なエネルギーである. 計算では原子 N 個で構成される完全結晶のエネルギーを E^N , 空孔を含む系のエネルギーを E^{N-1}_{defect} とすると、式(3-1)で表される.

$$E_V = E_{\text{defect}}^{N-1} - \frac{N-1}{N} E^N \tag{3-1}$$

また霜村,吉田らも作成したポテンシャルを用いた MD で同様の計算を行い,ポテンシャルの妥当性を検証した.本研究でも同様の計算を行う.W原子 54 個の BCC 結晶を W54 とする. この W54 から 1 つの W原子を取り除き空孔を作った系 W53 とする.そして W54 に 1 つ F原子を侵入させた系を W54+F,W54 中の 1原子を Fに置換した系を W53+F とする.図 3-10 に今泉が第一原理計算で計算した値と,本研究で作成したポテンシャルによる

凝集エネルギーの値を示す.置換型構造と侵入型構造のエネルギー差は,第一原理計算で 0.16 eV, MD で 1.67 eV と定量的には異なっている.これは W の空孔生成エネルギーが第 一原理計算で 3.82 eV であるのに対し, MD では 1.66 eV であるため,W 単体のポテンシャ ルによる差だと考えられる.しかし置換型構造がより安定だということは MD で再現でき ているため大きな問題はないと思われる.また空孔形成エネルギーについても今泉は 3.82 eV としたが,第一原理計算によって 3.36 eV[45]とする研究もある.そのため置換型と 侵入型の凝集エネルギーの差は 0.16 eV ではなくより大きい可能性も存在する.



図 3-10 第一原理計算と MD による F を含んだ W 結晶の凝集エネルギーの比較

3.5 本章での結論

本章では MD 計算で使用する W-F 系ポテンシャルの検討と改良を行った.W,F単体と しても用いることのできるポテンシャルパラメータとなった.また第一原理計算の凝集エ ネルギーと力を基本としながら,Fの存在位置も再現するような原子間ポテンシャルが得ら れた.

4. Island 衝突解析

4.1 緒言

1章に示したように、Island 衝突は金属薄膜の引っ張り応力発生メカニズムとして有力な ものである.一方でWF6の還元により蒸着される CVD-W 薄膜では、以下の観点から F 原 子の影響が見られる.Island 衝突により引張応力が発生する原因として、界面エネルギーの 変化が影響しているとされる.実験結果から W 薄膜内部には界面よりは少ないものの、F が存在する.また F 原子は W 結晶内よりも粒界に存在しやすいことが霜村の研究からわか っている.そのため F が粒界に存在することで、界面エネルギーへ何らかの影響があると 考えられる.また CVD-W 薄膜では応力の F 濃度依存性が報告されていることから、Island 衝突において、W 結晶内部の F の影響が考えられる.そこで本章では 3 章で作成した W-F 系ポテンシャルを用いて、F 原子を考慮した Island 衝突解析を行い、F 原子が与える応力へ の影響を調査する.なお構造の可視化には OVITO[46]を用いる.

CVD-W 薄膜は WF₆の H₂ 還元反応により成膜されるが,MD 計算でこの還元反応を再現 することは難しい.W,F,Hのパラメータを持つ原子間ポテンシャルが存在しないことに 加えて,そもそも MD 計算の時間スケールで還元反応の再現が難しいからである.H₂によ る還元反応は結合の弱いF原子にはたらくと考え,本研究では解析対象の系に存在する全 てのF原子について,人為的に消去した際の消去前後のエネルギー変化がある値以下のF 原子を削除することにより,還元反応を模擬することとする.なお還元反応はW薄膜の内 部のF原子に生じることはないため,内部のF原子が消去されていないかを確認する必要 がある.

4.2 計算条件

4.2.1 計算モデル

成膜シミュレーションでは4つの領域からなるモデルを使用する.図 4-1 にモデルの模 式図を示す.(1) Fixed region ではz方向に3層分の原子を固定する.実際の下地はTiN であ り更にその下には Al₂O₃ などが用いられるが,下地は変形しないと仮定し,Wの下3層を 固定することでこの状態を模擬する.(2) Growth region では入射される原子と,既に成膜さ れている Island の相互作用によって薄膜成長を模擬する領域である.(3) Insertion region で はW,Fの孤立原子に運動エネルギーを垂直に与え,Island に入射させる.このときFが多 すぎるとW同士が結合しにくくなるため,WとFの比率は2:1 として入射させる.また CVD 成膜はガスによる化学反応による成膜法であり,原子を垂直に射出させるわけではな いため,射出エネルギーは十分に小さい1eVとする.(4) Virtual wall は膜に跳ね返されて戻 ってきた原子の運動エネルギーを減衰させずに再び膜の方向に跳ね返すための領域である. これによって成膜シミュレーションの計算コストを削減することができる.

各計算サイクルでは、4.0 ps の間に 100 個の W 原子、50 個の F 原子を入射し、その後 6.0 ps の間系の緩和を行う.原子の入射には NVE アンサンブルを用い、入射原子の運動エネル ギーを一定とする.またその後の緩和計算では NVT アンサンブルを用い、系の温度を 500 K 一定に保つ.さらに H₂ 還元を模擬するため、消去する際の系のエネルギー変化がある値 以下の F 原子の消去を行う.F 原子消去の閾値は F 原子を人為的に抜いた際の消去前後の エネルギー変化として 2.0 eV、2.4 eV、2.8 eV 以下とする 3 パターン(以下各解析名を~ eV と呼称する)の計算を行い、膜中の F 濃度を制御する.総サイクル数は 300 サイクル、解析 時間は 3.0 ns とし、タイムステップは 0.001 ps とする.



Wall

図 4-1 MD モデルの概要図

4.2.2 W 薄膜のモデリング

W 薄膜は完全結晶ではなく、粒界が存在することが知られている.しかしその粒界が具体的にどのような形をとるか実験的には分かっていない.そこで多結晶膜のモデリングを、 Voronoi 法を用いたランダム粒界の生成によって行う.Voronoi 法とはある空間に任意に配置 された複数の点(母点)に対して、どの点に最も近いかによって平面分割する手法である.本 研究ではこの境界線を粒界とすることで実験的に確認されているようなW膜をモデリング する.粒径は実験的に知られている大きさの5nm程度とする[47]. 図 4-2(a)は MD 計算で使用した Island 初期形状のモデルである. 粒界は Voronoi 法によるランダム粒界によりモデリングし,W 結晶は z 方向に<110>配向させ,20 層の積層とする. また,Island 初期形状のモデリングは,z 方向の上半分の 10 層について粒界部分の原子を消去することによって行う.モデルのサイズは w×h×d=100 Å×100 Å×44 Åとし,z 方向は自由境界条件,x,y 方向は周期境界条件とする.また(a)のような柱状の初期形状だけでなく,Island の傾斜角を変えた構造も初期形状として使用する.(b)の構造については傾斜角が約 75°,(c)の構造は約 55°である.それぞれの構造を(a) Vertical edge モデル,(b) Deep groove モデル(c) Shallow groove モデルとする.



図 4-2 Island 初期形状のモデル

4.3 F 濃度と Island 衝突による発生応力

図 4-3 に Vertical edge モデルでの各解析における,W 薄膜中 F 濃度の時刻歴グラフを示す. 横軸が W の厚み,縦軸が Island 部の全原子に対する F 濃度である.ここで W の厚みとは,シミュレーションセル内において増加した W 原子が,理想的な BCC 構造をとると仮定

した際の厚みを指す.また Island 部とは,初期形状において粒界の原子を消去した上層部を 指す.図 4-3 をみると,F原子消去の閾値が大きいものほどF濃度も低くなっていることが 分かる."2.0 eV"でところどころ急激にF濃度が下がっているのは,人為的に 2.0 eV 以下 の結合エネルギーのFを消去するためであり,緩和によって多くのFの結合エネルギーが 下がったためだと考えられる.また図には示していないが,Deep groove モデルや,Shallow groove モデルでもF原子消去の閾値が大きいほどF濃度も低くなることを確認している.



図 4-3 Vertical edge モデルでの F 濃度

図 4-4 に Island 部の応力と stress-thickness 曲線を示す. 実際に LAMMPS で求められる値 は応力と原子の体積の積であり,直接応力を求めることはできない. また原子体積も LAMMPS で求めることは可能だが,計算が煩雑になるため本研究では求めていない. そこ で本研究で原子体積は,Wの格子定数を 3.165 として,BCC 構造をとった際の原子体積と して計算している.またFが薄膜の体積に与える影響は小さいと考え,Fの原子体積は考慮 していない. Island 部のW,F原子1つずつに対してx,y方向応力を求め合計し,原子体 積の総計で割ることでそれぞれの方向の応力が求められる.図にはx,y方向応力の平均を 示している. 凡例"2.0 eV-2.8 eV"はそれぞれF原子消去の閾値を示す.また凡例"only_w"は Fを降らせず,Wのみを"2.0 eV-2.8 eV"と同数降らせた場合の結果である.

stress-thickness 曲線とは横軸に thickness, 縦軸に thickness と stress の積をとるものである. stress だけでなく stress-thickness 曲線も見るのは,実験で明らかにわかるのが stress-thickness であり,高融点金属は~100nm までほぼ一定の傾きをとることが実験からわかっている[48] ためである.

図 4-4 (a), (b), (c)を見ると構造ごとに応力の変化が見られる. (a)が最も応力が大きくなり,最大で 2.45 GPa 程度である. (b)はそれよりも小さく, 1.96 GPa, (c)は最も小さく 1.44 GPa

である. この構造ごとの違いは先行研究でも指摘されており[20], Island の接触面積が小さ くなるために引っ張り応力も小さくなっていると考えられる. 一方 F 原子消去の閾値の違 いによる応力の変化は殆ど見られない. 唯一明確に異なっているのは, (a)Vertical edge 構造 で W のみを降らせた場合, 1.3 GPa を最大応力として、厚みが増えるごとに応力は小さくな っている. これは W のみを降らせた条件で, Island 衝突が Island の上部にしか発生せず, 空洞ができたまま, 上層に W が積層されるためだと思われる. 図 4-5 に Vertical edge モデ ルでの"only_w", "2.8 eV"条件のスナップショットを示す. W のみを降らせた条件では内部 に空洞ができたままであるのに対し, "2.8 eV" でも上層から Island 衝突するのは変わりな いが,空洞ができたままではなく,その内部を埋めるように F や W 原子が移動する. これ は F が空洞内部に入りこむことで F 付近の W の BCC 構造が崩れる. そこで F が取り除か れた際, 熱振動によって界面エネルギーを下げるように Island 同士の間に W 原子が移動す るのではないかと考えられる, Island 衝突において引張応力が発生するのは衝突部である から, (a)Vertical edge モデルの"only_w"条件のみ応力が低くなったのは, 衝突面積が増えな かったためと言える. 現実では W 内部に大きな欠陥ができることは考えにくいため,応力 は 1.3GPa ほど小さくはないと思われる.

また stress-thickness 曲線は(a)Vertical edge の"only_w"を除き、常に正の傾きをとる。(a), (b)モデルではさらに成膜の初期段階を除き、一定の傾きを持つという傾向も見られる. こ れは高融点金属の Volmer-weber 様式の成長に見られるもので,今回のモデルは Stransky-Krastanov 様式をもとに作成しているが,同様の傾向が見られる. 一方で F 濃度による大き な違いは見られず、Island 衝突での応力発生に F 濃度は大きく関わっていないと考えられ る。



図 4-4 各モデルでのWの厚みに対する応力の比較



図 4-5 Vertical edge モデルでの"only_w", "2.8eV"条件のスナップショット

4.4 本章の結論

本章では,実際の CVD-W 薄膜の成長プロセスの再現として F 原子を考慮した Island 衝突解析を行った.発生応力に関しては,F濃度に依らず Island 衝突により 1.4~2.4 GPa の 引張応力が発生することが分かった.また,stress-thickness 曲線は実験的に得られる典型的 な高融点金属のものを描いたことや,応力の解析値が実験的に得られるもの同程度である ことから,Island 衝突が発生応力の主要なメカニズムであると考えられる.

一方でキオクシア提供データ[10]から,W 膜中のF 濃度の増加に伴い内部応力が増える ことがわかっている.しかし今回のシミュレーションでは同様の傾向は得られなかった。 このことから応力のF 濃度依存性は Island 衝突によるものではないと考えられる。

5. Ti-N 系原子間ポテンシャルの作成

5.1 緒言

前章までは W-F 系原子間ポテンシャルの作成を行い, Island 衝突について検討をおこなった.しかし Island の粒径やミスフィットは W/TiN 界面に強く影響されると考えられる. そこで TiN-W-F 系ポテンシャルが必要である.青木によって Tersoff 型の Ti-N 系ポテンシャルは作成されている.しかし TiN の格子定数や弾性定数といった物性値の再現性は良かったが,重要だと思われる表面エネルギーの再現性が悪かった.また Ti や N 単体としてポテンシャルのフィッティングを行っていないため,結晶構造以外の構造には使用することができないポテンシャルであった.そこで本研究では単元系も含めたポテンシャルパラメータの探索を行う.ポテンシャル開発の手法として3章と同様に,高本ら[44]の手法を用いる.

5.2 Ti 単元系ポテンシャルの検討

既存のポテンシャルとして青木らが開発したものが存在する.しかし青木らは TiN の物 性値を再現することに特化していたため, Ti 単体のポテンシャルとしては適さないポテン シャルであった.具体的には Dimer 構造が最安定であり,結晶構造をとらないようなポテ ンシャルであった.そのため Tersoff 型のポテンシャルとしてパラメータが公表されている Plummer[49]のポテンシャルを用いることとする.実験値,第一原理計算, Plummer ポテン シャルによる物性値を表 5-1 に示す.なお a は HCP 構造の格子定数, Ec は凝集エネルギ ー, c₁₁, c₁₂, c₄₄は弾性スティフネス, ΔE は HCP 構造との凝集エネルギーの差を表す.表 5-1 を見ると, Plummer ポテンシャルは格子定数や凝集エネルギーの実験値をよく再現して いる.一方,第一原理計算は凝集エネルギーに関して実験値とは離れた値を示している.凝 集エネルギーが第一原理計算で大きく見積もられる傾向は,Ferrari[50]や Philipsen[51]の論 文でも見受けられる.そのため第一原理計算と実験値が異なることは注意しなければいけ ない点である.

また Plummer ポテンシャルの 2 体エネルギー関数, b_{ij}(θ)を図 5-1 に示す. (a)は横軸を結 合距離,縦軸を 2 体の結合エネルギーとした図である.最安定距離は 2.5 Å となっている. 結合距離が 3.5 Å 付近でエネルギー関数が曲がっているのは,カットオフ距離が 3.58 Å だ からである.カットオフによって若干急峻にエネルギーが切り捨てられているが,問題ない 程度だと思われる.

また(b)は横軸を角度,縦軸はボンドオーダー項 b_{ij} とした図である.配位数依存性を確認 するために,配位数Z=2,3,4としてそれぞれ計算した.なお r_{ij} と r_{ik} は同じ値を用いてい る.角度依存をまず検討する.角度が155°のときbijは配位数に関係なく1近くの値をと る. これは結合角が 155[°] 付近で安定な構造を取ることを示しており,角度依存性が見られる. 次に配位数依存性を検討する. 配位数が増加するごとに bij は小さくなる. よってボンドオーダーの考え方である,配位数が増加するごとに 1 結合あたりの結合エネルギーが小さくなるということを再現できている.

Property	Exp.	Ab initio	MD(Plummer)[49]
НСР			
a[Å]	2.95[52]	2.95[53]	2.92
Ec[eV]	-4.87[54]	-6.69	-4.87
c ₁₁ [GPa]	176[52]	196[53]	177
c ₁₂	87[52]	71[53]	83
C44	51[52]	83[53]	39
BCC			
$\Delta E(eV)$		0.04	0.08
FCC			
$\Delta E(eV)$		0.13	0.11

表 5-1 実験値, DFT 計算, MD 計算による物性値の比較





5.3 N 単元系ポテンシャルの改良

既存のN単元系ポテンシャルとして霜村,青木らが作成したものがある.しかし,これ らのポテンシャルは単体としてフィッティングを行っていない.Dimer 構造が最安定である ことは表現できていたが,凝集エネルギーが -5.33 eV/atom と第一原理計算よりも安定とな っていた.そのためF単元系ポテンシャルと同様に,Dimer 構造,Chain 構造,Diamond 構 造,Sc構造の原子間距離を変えた構造を教師データとする.図 5-2 に各構造における凝集 エネルギーの比較を表す.Sc構造についてはDFT と MD の値が若干異なっているが,Dimer 構造が最安定であることを再現できている.さらに Dimer 構造の凝集エネルギーについて も,第一原理計算が-4.84 eV/atom, MD ポテンシャルで-4.86 eV/atom と第一原理計算の値を 再現できている.また図 5-3 に構造中の原子に働く力についての結果を示す.Dimer 以外は 最安定構造に近い構造を教師データとしているため,図中央の0eV/Å近くにのみプロット されている.Dimer 構造に関しては広い範囲でDFTの結果を再現できており,Nとして問 題のないポテンシャルといえる.



図 5-3 作成した N 単元系ポテンシャルと第一原理計算による力の比較

また今回作成した N 単元系ポテンシャルの 2 体エネルギー関数, b_{ij}(θ)を図 5-4 に示す. (a)は横軸を結合距離, 縦軸を 2 体の結合エネルギーとした図である.最安定距離は 1.1 Å で ある.現実の窒素分子も結合距離は 1.10 Å であるから,最安定距離は妥当な値だと思われ る.また Ti とは異なり,エネルギー関数はなめらかである.これはカットオフ距離が 2.5 Å と Ti よりも短いが,近距離にのみ力が働くようになっており,エネルギーはカットオフ関数によってほとんど切り捨てられていないと考えられる.

また(b)は横軸を角度,縦軸はボンドオーダー項 bij とした図である.配位数依存性を確認するために,配位数 Z=2,3,4 としてそれぞれ計算する.なお r_{ij} と r_{ik}は同じ値を用いているため,結合距離の影響は受けていない.角度依存をまず検討する.角度が0~60°の範囲では bij は一定の値をとる.60°より角度が大きくなると bij は緩やかに小さくなっていく.これは結合角 60°までが安定であり,角度が大きくなるにつれて緩やかに不安定になることを示す.また配位数依存性は弱いながらも確認できる.



(b)配位数 Z=2,3,4 として計算したボンドオーダーb_{ij}の値
 図 5-4 作成した N 単元系ポテンシャルの値から求めた 2 体項, b_{ij}

5.4 Ti-N 系ポテンシャルの改良

TiとNの単元系ポテンシャルを変更したことから,Ti-N間ポテンシャルについても青木が作成したポテンシャルから変更が必要である.そのためTi-N間についてもフィッティングを行う.

5.4.1 用いる教師データ

本研究ではバルクの性質とともに、W との界面である表面を再現できることが重要である. そのため最終的には教師データとして以下のような構造を用いる. なお、教師データについては霜村、青木が作成したものを使用している.

- ・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 5-5(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 5-5(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(図 5-5(c))
- ・ {100} 面を露出させ, NVT アンサンブルで熱振動を行った系(図 5-5(d))
- ・ {110} 面を露出させ, NVT アンサンブルで熱振動を行った系(図 5-5(e))
- ・ {111} 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(図 5-5(f))
- ・ {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 5-5(g))
- ・ {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 5-5(h))



図 5-5 Ti-N 系ポテンシャルのフィッティングに用いた構造の模式図

5.4.2 得られた Ti-N 系原子間ポテンシャルパラメータ

表 5-2, 表 5-3 に Ti 単元系ポテンシャル, N 単元系ポテンシャルと共に Ti-N 間ポテン シャルのパラメータを示す.また本パラメータにおいて, TiN 結晶中に含まれる結合を表 5-4 に示す. Ti-Ti 結合のカットオフ距離は 3.58 Å であり, TiN 結晶の格子定数を 4.25 Å と すると第一近接原子のみ含まれる.また Ti-N 結合のカットオフ距離は 4.0 Å であり,第二 近接原子まで含まれる.一方 N-N 結合のカットオフ距離は 2.5 Å であり, TiN 結晶には影響 を与えないポテンシャルとなっている.表において色がついているのは,TiN 結晶内にて作 ると思われる結合である.第二近接原子まで含まれることから,TiN 結晶に最も寄与するの は本パラメータでは Ti-N 結合だと思われる.

parameter	Ti-Ti	Ti-N	N-N
А	540.866546	825.4464564	8918.682126
В	184.973776	209.9148202	6112.995382
λ1	1.94002	2.967355605	4.225777801
λ2	1.367849	1.501059747	3.784412016
R	3.5809	3	2.5
Re	2.5	1.591764416	1.1
D	0.28246707	0.282467075	0.282467075
η	1	2.565524751	1.025217227

表 5-2 Ti-N 系 2 体項ポテンシャルパラメータ

表 5-3 Ti-N 系 3 体項ポテンシャルパラメータ

parameter	Ti-Ti-Ti	Ti-Ti-N	Ti-N-Ti	Ti-N-N	N-Ti-Ti	N-Ti-N	N-N-Ti	N-N-N
р	0.59096	2.162672264	1.356498274	2.09994397	0.50676415	3.149023161	1.652148654	4.573044048
c1	0.001963	0.757394102	4.87E-20	0.073776923	53.87606329	0.815431766	6.955814704	0.074742615
c2	0.068230445	14.96670979	0.068796464	12.87216403	23.38744694	8.50668856	0.330878199	0.898071107
c3	0.05294601	-0.296022136	-0.066918963	-0.203723715	-0.194286287	-0.44743484	-0.059336513	0.80187762
h	-0.90468	22.26775301	26.45194549	28.85165872	23.68784161	18.36084106	6.473715756	6.512093387

表 5-4 TiN 結晶中のカットオフ距離内に含まれる結合

	cutoff	first	second	third
	distance	proximity	proximity	proximity
Ti-Ti	3.58	3.03(8)	4.29(6)	5.25(24)
Ti-N	4.0	2.145(6)	3.72(6)	4.80(8)
N-N	2.5	3.03(8)	4.29(6)	5.25(24)

5.4.3 フィッティング結果

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,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 5-6 に示す.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.バルク構造について,DFT の結果よりも MD のエネルギーが高くなっている.し かし本研究では表面構造,特に{111}面を露出した構造が重要である.Ti 面については DFT と MD で若干のずれがあるが,極端に異なっているわけではない.そのため本研究で対象 となる系を再現できる思われる.また構造中の原子に働く力についても同様に図 5-7 に示 す.こちらも横軸が第一原理計算,縦軸がポテンシャルにより計算された値である.完全に 第一原理計算の結果を再現できているわけではないものの,極端に外れた構造は見られず 概ね第一原理計算の結果を再現している.







図 5-7 作成した Ti-N ポテンシャルと第一原理計算における力の比較

5.4.4 Ti-N 系ポテンシャルの2体項,角度依存性,配位数依存性

作成した Ti-N 系ポテンシャルの2体エネルギー関数, bij(θ)を図 5-8 に示す. (a)は横軸を

結合距離,縦軸を2体の結合エネルギーとした図である.最安定距離は1.4Åである.また カットオフ距離は4.0Åであり、カットオフによる急峻なエネルギーの切り捨ては起きてい ないように見られる.

また(b)は横軸を角度,縦軸は Ti-N-N 結合のボンドオーダー項 b_{ij} とした図である.配位 数依存性を確認するために,配位数 Z=2,3,4 としてそれぞれ計算した.なお r_{ij} と r_{ik} は結 晶中を想定し,同じ値を用いている.角度依存をまず検討する.角度が 100° 付近で,bij は 配位数に関係なく1 近くの値をとる.これは結合角が 100° 付近で安定な構造を取ること を示しており,角度依存性が見られる.また(c)は N-Ti-Ti 結合の b_{ij} の値である.こちらには 角度依存は見られない.また図には示していないが,ほかの結合にも強い角度依存は見られ ない. TiN 結晶は現実では NaCl型で,Ti-N-N 結合の結合角は 90 度である.安定角に 10° の違いがみられるが,結晶が MD でも NaCl型をとるのは Ti-N-N 結合によるものだと思わ れる.次に配位数依存性を検討する.配位数が増加するごとに bij は小さくり,1 結合あた りの結合エネルギーが小さくなっている.配位数依存性についても Ti-N-N 結合でより強く 見られた.



図 5-8 作成した N 単元系ポテンシャルの値から求めた 2 体項,b_{ii}

5.4.5 TiN の物性値の再現

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再現できているか確認する.通常表面エネルギーを計算する際、まずバ ルクのエネルギーを算出する.次に真空部を設け、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.よって 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.

だが前述のように{111}面はNのみを露出したN面と,Tiのみを露出したTi面の両方存 在する.このような場合,バルク構造と表面を露出した構造で原子数を合わせることができ ないため,通常どおり表面エネルギーを計算することはできない.よってGallら[55]が用い た算出法を採用し,表面エネルギーを計算する.その概略図を図 5-9 に示す.まずTiNの バルク構造,{111}Ti面のみを露出した構造,{111}N面のみを露出した構造の全エネルギー をそれぞれ求める.そのままでは原子数が異なるため,{111}Ti面のみを露出した構造にN2 の結合エネルギーを加えた値(図 5-9 左側),{111}N面のみを露出した構造からN2の結合エ ネルギーを引いた値(図 5-9 右側)を計算する.ここでバルク構造とのエネルギー差を求め, 表面積で除することで表面エネルギーを求める.なおこの方法はN2雰囲気下を想定してい



図 5-9 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

表 5-5 に格子定数,弾性定数,表面エネルギーについて,第一原理計算や実験値と比較 した値を表す.なおaは格子定数,Bは体積弾性率,c11,c12,c44は弾性スティフネスを表 す.ミスフィット応力を考える必要があるため,バルクの物性値の中では格子定数が重要で ある.本研究で作成したポテンシャルの格子定数4.25Å,実験値は4.24Åと,0.2%程度の 誤差である.これはTiNをよく再現できているといえる.また弾性定数について,体積弾性 率は第一原理計算をよく再現しているといえる.しかし弾性スティフネスの中でc12,c44が 実験値の半分程度になってしまい,実験値と大きくずれている.これは青木が作成したポテ ンシャルよりも、弾性スティフネスの点において、再現性が悪化したといえるだろう.

次に表面エネルギーについてみる.特に重要なのは<111>配向を露出した面である.Tiの みの{111}面での表面エネルギーは,作成したポテンシャルで5.05 J/m²,第一原理計算では 5.25 J/m²で誤差は4%程度である.これは青木が作成したポテンシャルよりも第一原理計算 を再現できているといえる.またNのみの{111}面は作成したポテンシャルで2.06 J/m²,第 一原理計算では1.99 J/m²で誤差は4%程度である.こちらも青木が作成したポテンシャル よりも改善したといえるだろう.このようにバルクの弾性スティフネスについては悪化し た.しかしより重要と言える{111}面の表面の再現性が上がったことから,本研究で作成し たポテンシャルは,青木が作成したポテンシャルに比べ W-CVD に適していると考えられ る.

	MD(This)	MD(aoki)	Ab initio	Exp.		
a [Å]	4.250	4.246	4.18-4.26[56], [57]	4.24[56]		
B[GPa]	259	280	260.6[58]			
c ₁₁ [GPa]	655	512	516-601[58]	625[59]		
C ₁₂	61.3	164	75.6-129[58]	165[59]		
C ₄₄	71.4	244	120-132[58]	163[59]		
Surface energy[J/m ²]						
{100}	1.01	1.67	1.23			
{111}Ti	5.05	6.03	5.25			
{111}N	2.06	1.62	1.99			

表 5-5 TiN の物性値の比較

5.5 本章の結論

本章では W-F-TiN 系原子間ポテンシャル作成の前段階として, Ti-N 系原子間ポテンシャルの検討, 作成を行った. Ti, N それぞれ単体として実験値や第一原理計算の値を再現するようなポテンシャルが得られた. また TiN についても格子定数や表面エネルギーを再現することができた. しかし c₁₂, c₄₄ などバルクの弾性スティフネスには実験値との隔たりが見られる. そのためひずみや応力の計算には注意が必要である.

6. 結論と展望

6.1 結論

第3章において本研究で用いる MD ポテンシャルとして、W-F 系原子間ポテンシャル のパラメータ探索を行った.W単元系ポテンシャルの比較を行ったほか、W 結晶中の欠陥 や表面にFを配置した構造を教師データに入れることで、W 結晶中にF が存在するような 構造を再現することができた.また新たに WF₆ などの分子構造を教師データに入れること で、今後 WF₆を模擬するような積層解析も行うことが可能となった。

第4章において実際の成膜プロセスの再現として、F原子を考慮した Island 衝突解析 を行った.解析による発生応力の値は 1.4~2.4 GPa となり、実験での値 1.5~3.2 GPa と同 程度の結果となった.また stress-thickness 曲線も、高融点金属での volmer-weber 様式の成長 で見られるように一定の傾きを持っており, Island 衝突が主要な応力発生メカニズムである と考えられる.しかし応力のF濃度依存性は見られず、Island 衝突とF濃度には因果関係が ないと思われる。

第 5 章においては Ti-N 系原子間ポテンシャルのフィッティングを行った.先行研究での Tersoff型 Ti-N 系ポテンシャルでは, Ti 単体, N 単体としては適さないポテンシャルであった.しかしフィッティングを行うことで,単体としても成立するポテンシャルを得られた.また表面についても第一原理計算を再現できた.

6.2 今後の展望

6.2.1 ポテンシャルの作成

本研究では W-F 系原子間ポテンシャル, Ti-N 系原子間ポテンシャルの作成を行った.しかし F が多く存在するとされている W-TiN 界面の探索には、TiN-F ポテンシャルや TiN-W ポテンシャルが必要である。先行研究ではすでに作成されているが,本研究で単元系からパラメータの探索を行ったため,再度のパラメータ探索が必要である。

6.2.2 Island 衝突解析

本研究では Stransky-Krastanov 様式を想定して、Island の下層に 10 層の W 結晶層をモデ リングした。しかし実験では W 層は 1 層であるとともに、その下層には TiN が存在する。 さらに F も界面に存在することを考えると、今回のモデリングは界面を完全に再現するこ とはできていなかったといえる.よって今後界面構造を実験や MD シミュレーションから 検討することが求められる。

謝辞

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

泉聡志教授には、指導教員であったこともあり、研究テーマの選定、研究会発表でのご 指摘や本論文の添削など多くの場面でご指導いただきました.ここに感謝申し上げま す.

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

榊間大輝助教には日ごろの研究に関する疑問に常に答えてくださり、本論文についても 添削していただきました.大変感謝しております.

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

共同研究先であるキオクシア株式会社の皆様には,打ち合わせを通じていろいろな知見 を提供していただきました.稚拙な私の発表に対しても真剣に耳を傾けてくださり,感謝 申し上げます.

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

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

> 2022 年 1 月 根本悠司

参考文献

- [1] 玉置直樹, 青木伸俊, and 青地英明, "フラッシュメモリの現状と課題,"日本物理学会 誌, vol. 73, no. 9, pp. 648–657, 2018, doi: 10.11316/butsuri.73.9 648.
- [2] H. Tanaka *et al.*, "Bit Cost Scalable Technology with Punch and Plug Process for Ultra High Density Flash Memory," in 2007 IEEE Symposium on VLSI Technology, Jun. 2007, pp. 14–15. doi: 10.1109/VLSIT.2007.4339708.
- [3] T. Higuchi et al., "30.4 A 1Tb 3b/Cell 3D-Flash Memory in a 170+ Word-Line-Layer Technology," in 2021 IEEE International Solid- State Circuits Conference (ISSCC), Feb. 2021, vol. 64, pp. 428–430. doi: 10.1109/ISSCC42613.2021.9366003.
- P. J. Ireland, "High aspect ratio contacts: A review of the current tungsten plug process," *Thin Solid Films*, vol. 304, no. 1, pp. 1–12, Jul. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09557-0.
- [5] Y. Kajikawa, T. Tsumura, S. Noda, H. Komiyama, and Y. Shimogaki, "Nucleation of W during Chemical Vapor Deposition from WF 6 and SiH 4," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 6B, pp. 3945– 3950, Jun. 2004, doi: 10.1143/JJAP.43.3945.
- [6] P. C. Lemaire, M. King, and G. N. Parsons, "Understanding inherent substrate selectivity during atomic layer deposition: Effect of surface preparation, hydroxyl density, and metal oxide composition on nucleation mechanisms during tungsten ALD," *J. Chem. Phys.*, vol. 146, no. 5, p. 052811, Feb. 2017, doi: 10.1063/1.4967811.
- [7] S. -L. Zhang, R. Palmans, C. S. Petersson, and K. Maex, "Electrical and mechanical characterization of chemical vapor deposition of tungsten on sputter-deposited TiN layers," J. *Appl. Phys.*, vol. 78, no. 12, pp. 7313–7322, Dec. 1995, doi: 10.1063/1.360379.
- [8] A. Mouroux *et al.*, "An experimental study of chemical vapour deposition of tungsten on Ti/TiN adhesion bilayers: mechanical properties," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 99, no. 3, pp. 274–280, Feb. 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00567-7.
- [9] J. Moon, T. Y. Lee, H. J. Ahn, T. I. Lee, W. S. Hwang, and B. J. Cho, "Fluorine Effects Originating From the CVD-W Process on Charge-Trap Flash Memory Cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 66, no. 1, pp. 378–382, Jan. 2019, doi: 10.1109/TED.2018.2873693.
- [10] "キオクシア株式会社提供データ."
- [11] S. B. Herner, "Homogeneous Tungsten Chemical Vapor Deposition on Silane Pretreated Titanium Nitride," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, no. 8, p. 398, 1999, doi: 10.1149/1.1390850.
- [12] 上羽牧夫,"結晶成長のしくみを探る."共立出版, Feb. 2002.
- [13] S. Noda, T. Tsumura, J. Fukuhara, T. Yoda, H. Komiyama, and Y. Shimogaki, "Stranski– Krastanov Growth of Tungsten during Chemical Vapor Deposition Revealed by Micro-Auger Electron Spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 10, pp. 6974–6977, Oct. 2004, doi:

10.1143/JJAP.43.6974.

- [14] 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, p. 031907, Jan. 2012, doi: 10.1063/1.3678194.
- [15] 徳田祥典, 原田一範, 石川諭, 今泉凌介, 高本聡, and 泉聡, "W 薄膜の内部応力に対す る残留 F 濃度の影響評価," presented at the 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.
- [16] Y. Fukuda, Y. Kohama, M. Seki, and Y. Ohmachi, "Misfit Dislocation Structures at MBE-Grown Si1-xGex/Si Interfaces," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. Part 1, No. 9, pp. 1593–1598, Sep. 1988, doi: 10.1143/JJAP.27.1593.
- [17] R. W. Hoffman, "Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities," *Thin Solid Films*, vol. 34, no. 2, pp. 185–190, May 1976, doi: 10.1016/0040-6090(76)90453-3.
- [18] W. D. Nix and B. M. Clemens, "Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films," J. Mater. Res., vol. 14, no. 8, pp. 3467–3473, Aug. 1999, doi: 10.1557/JMR.1999.0468.
- [19] L. B. Freund and E. Chason, "Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 9, pp. 4866–4873, May 2001, doi: 10.1063/1.1359437.
- [20] X. Zhou, X. Yu, D. Jacobson, and G. B. Thompson, "A molecular dynamics study on stress generation during thin film growth," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 469, pp. 537–552, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.253.
- [21] S. C. Seel, C. V. Thompson, S. J. Hearne, and J. A. Floro, "Tensile stress evolution during deposition of Volmer–Weber thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 12, pp. 7079–7088, Dec. 2000, doi: 10.1063/1.1325379.
- [22] R. Abermann, R. Koch, and R. Kramer, "Electron microscope structure and internal stress in thin silver and gold films deposited onto MgF2 and SiO substrates," *Thin Solid Films*, vol. 58, no. 2, pp. 365–370, Apr. 1979, doi: 10.1016/0040-6090(79)90272-4.
- [23] R. Abermann and R. Koch, "Internal stress of thin silver and gold films and its dependence on gas adsorption," *Thin Solid Films*, vol. 62, no. 2, pp. 195–208, Sep. 1979, doi: 10.1016/0040-6090(79)90306-7.
- [24] E. Chason, B. W. Sheldon, L. B. Freund, J. A. Floro, and S. J. Hearne, "Origin of Compressive Residual Stress in Polycrystalline Thin Films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 15, p. 156103, Mar. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.156103.
- [25] H. Z. Yu, J. S. Leib, S. T. Boles, and C. V. Thompson, "Fast and slow stress evolution mechanisms during interruptions of Volmer-Weber growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 4, p. 043521, Jan. 2014, doi: 10.1063/1.4863600.

- [26] D. Flötotto, Z. M. Wang, L. P. H. Jeurgens, E. Bischoff, and E. J. Mittemeijer, "Effect of adatom surface diffusivity on microstructure and intrinsic stress evolutions during Ag film growth," J. Appl. Phys., vol. 112, no. 4, p. 043503, Aug. 2012, doi: 10.1063/1.4746739.
- [27] 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ュミレ ーション," 2016.
- [28] 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," 2019.
- [29] 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, Sep. 1993, doi: 10.1063/1.354485.
- [30] 青木凌介, "W 薄膜の真正応力に下地 TiN の表面極性が与える影響の解明," 2021.
- [31] 吉田圭吾, "TiN 上の W 薄膜の内部応力に与える F の影響の分子動力学解析," 2021.
- [32] NIMS Nano-simulation Software PHASE System Software. 2020.
- [33] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," J. Comput. Phys., vol. 117, no. 1, pp. 1–19, Mar. 1995, doi: 10.1006/jcph.1995.1039.
- [34] N. Juslin *et al.*, "Analytical interatomic potential for modeling nonequilibrium processes in the W–C–H system," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 12, p. 123520, Dec. 2005, doi: 10.1063/1.2149492.
- [35] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, Nov. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.38.9902.
- [36] Kumagai T. and Izumi S., "Development of a Software to Optimize Parameters of Interatomic Potentials for Solid Systems," *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. Ser. A*, vol. 77, no. 783, pp. 2026– 2040, 2011, doi: 10.1299/kikaia.77.2026.
- [37] M. V. Ramana Murty and H. A. Atwater, "Empirical interatomic potential for Si-H interactions," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 8, pp. 4889–4893, Feb. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.4889.
- [38] E. Lassner and W.-D. Schubert, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds.* New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [39] D. I. Bolef and J. De Klerk, "Elastic Constants of Single-Crystal Mo and W between 77° and 500°K," J. Appl. Phys., vol. 33, no. 7, pp. 2311–2314, Jul. 1962, doi: 10.1063/1.1728952.
- [40] Y.-X. Feng, J.-X. Shang, Z.-H. Liu, and G.-H. Lu, "The energy and structure of (1 1 0) twist grain boundary in tungsten," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 262–267, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.265.
- [41] W. Setyawan and R. J. Kurtz, "Ab initio study of H, He, Li and Be impurity effect in tungsten $\Sigma 3\{1 \ 1 \ 2\}$ and $\Sigma 27\{5 \ 5 \ 2\}$ grain boundaries," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 13, p. 135004, Apr. 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/13/135004.
- [42] Y. Cheng, M. Mrovec, and P. Gumbsch, "Atomistic simulations of interactions between the 1 / 2(111) edge dislocation and symmetric tilt grain boundaries in tungsten," *Philos. Mag.*, vol. 88, no. 4, pp. 547–560, Feb. 2008, doi: 10.1080/14786430801894577.

- [43] W. Setyawan and R. J. Kurtz, "Effects of transition metals on the grain boundary cohesion in tungsten," Scr. Mater., vol. 66, no. 8, pp. 558–561, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.01.002.
- [44] S. Takamoto *et al.*, "Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermaloxidation growth process of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 16, p. 165109, Oct. 2016, doi: 10.1063/1.4965863.
- [45] S.-C. Lee, J.-H. Choi, and J. G. Lee, "Energetics of He and H atoms with vacancies in tungsten: First-principles approach," J. Nucl. Mater., vol. 383, no. 3, pp. 244–246, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.09.017.
- [46] A. Stukowski, "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 1, p. 015012, Dec. 2009, doi: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
- [47] S. Sivaram, M. L. A. Dass, C. S. Wei, B. Tracy, and R. Shukla, "Comparison of mechanical and microstructural properties of hydrogen and silane reduced low pressure chemical vapor deposited tungsten films," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 11, no. 1, pp. 87–95, Jan. 1993, doi: 10.1116/1.578724.
- [48] R. Koch, "The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films," J. Phys. Condens. Matter, vol. 6, no. 45, pp. 9519–9550, Nov. 1994, doi: 10.1088/0953-8984/6/45/005.
- [49] G. Plummer and G. J. Tucker, "Bond-order potentials for the Ti 3 AlC 2 and Ti 3 SiC 2 MAX phases," *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 21, p. 214114, Dec. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.214114.
- [50] A. Ferrari, M. Schröder, Y. Lysogorskiy, J. Rogal, M. Mrovec, and R. Drautz, "Phase transitions in titanium with an analytic bond-order potential," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 27, no. 8, p. 085008, Dec. 2019, doi: 10.1088/1361-651X/ab471d.
- [51] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends, "Cohesive energy of 3 d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 8, pp. 5326–5333, Aug. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.5326.
- [52] E. S. Fisher and C. J. Renken, "Single-Crystal Elastic Moduli and the hcp → bcc Transformation in Ti, Zr, and Hf," *Phys. Rev.*, vol. 135, no. 2A, pp. A482–A494, Jul. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.135.A482.
- [53] A. Ferrari, M. Schröder, Y. Lysogorskiy, J. Rogal, M. Mrovec, and R. Drautz, "Phase transitions in titanium with an analytic bond-order potential," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 27, no. 8, p. 085008, Oct. 2019, doi: 10.1088/1361-651X/ab471d.
- [54] M. I. Baskes and R. A. Johnson, "Modified embedded atom potentials for HCP metals," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 147–163, Jan. 1994, doi: 10.1088/0965-0393/2/1/011.
- [55] 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, Jun. 2003, doi: 10.1063/1.1567797.

- [56] R. F. Zhang and S. Veprek, "Metastable phases and spinodal decomposition in Ti1-xAlxN 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, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.10.012.
- [57] D. G. Sangiovanni, F. Tasnádi, L. Hultman, I. Petrov, J. E. Greene, and V. Chirita, "N and Ti adatom dynamics on stoichiometric polar TiN(111) surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 649, pp. 72–79, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.susc.2016.01.031.
- [58] M. Zhang and J. He, "Ab-initio calculation of elastic constants of TiN," Surf. Coat. Technol., vol. 142–144, pp. 125–131, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01221-X.
- [59] 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, Sep. 1992, doi: 10.1063/1.351651.