

Title	低ダメージ半導体微細加工のためのプラズマ表面相互作用分子動力学シミュレーション解析
Author(s)	溝谷, 浩平
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/53966">https://doi.org/10.18910/53966</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

博士学位論文

低ダメージ半導体微細加工のための  
プラズマ表面相互作用分子動力学  
シミュレーション解析

溝谷 浩平

2015年4月

大阪大学大学院工学研究科



低ダメージ半導体微細加工のための  
プラズマ表面相互作用分子動力学  
シミュレーション解析

溝谷 浩平

## 概要

半導体デバイスの微細化に伴って、加工プロセスにおいて生じるダメージをいかに低減するかが大きな問題となっている。本研究では、プラズマエッチングプロセスにおけるダメージ層形成メカニズムの解明のため、本研究室で独自に原子間ポテンシャル関数に改良を加えた分子動力学シミュレーションを用いたプラズマと半導体ナノ界面との相互作用の解析を行った。

本研究では、大別して

- (1) 表面に酸化膜を有する Si 基板への高エネルギーH<sup>+</sup>イオン、低エネルギーO 原子同時入射シミュレーション。
- (2) Si 基板への高エネルギーH<sup>+</sup>イオン斜入射シミュレーション。
- (3) Si 基板への O<sub>2</sub> ガスクラスタービーム入射シミュレーション。

の3種類の分子動力学シミュレーションを行った。以下にそれぞれの概要を述べる。

- (1) Si のエッチングには HBr、HCl 系のプラズマが広く用いられており、これらのプラズマから発生した H<sup>+</sup>、Br<sup>+</sup>、Cl<sup>+</sup>、HBr<sup>+</sup>、HCl<sup>+</sup>といったイオンが Si 基板表面と物理的・化学的に反応を起こすことでエッチング反応が進行する。しかしこれらのプラズマによるゲートエッチングプロセスにおいて Si 基板表面の後退現象(Si リセス)がデバイス特性のばらつきや不良を引き起こすため問題となっている。Si リセスはゲートエッチングプロセス時に過剰に膜厚が増加したゲート酸化膜がウェットプロセスの際に除去されるため発生する現象で、イオンビーム装置を用いた実験から高エネルギーの H<sup>+</sup>イオンを自然酸化膜付きの Si 基板に入射した場合に Si の増速酸化が起こり表面酸化膜厚が増加するという結果が報告されている。そこで、本研究では分子動力学シミュレーションを実行することで増速酸化プロセスの更なる詳細解明を目指した。シミュレーション領域中に作成した自然酸化膜付きの Si 基板に低エネルギー(0.05eV)の O ラジカルと高エネルギー(100~1500eV)の H<sup>+</sup>イオンを同数( $5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ )垂直入射した結果、イオンビーム実験同様に O 原子が Si 基板内部 3~4nm まで侵入する増速酸化現象が発生した。そして、入射した H<sup>+</sup>イオンの座標履歴から物理衝突によって H<sup>+</sup>イオンから O 原子への運動量輸送が起こり増速酸化を進展させる事が確かめられた。また、O 原子の時間ステップ毎の座標データを解析し、増

速酸化プロセスの実効的な拡散係数を見積もる事で増速酸化プロセスは熱拡散現象より急速な酸化を引き起こす事を確認した。

(2) 3次元構造を持つ半導体デバイスである finFET は従来のプレーナー型 FET よりも集積度を上げることが可能であるが Si フィン側壁表面が導電チャネルとなっているため側壁に物理衝突するイオンによる表面ダメージがデバイスの信頼性に影響を及ぼす可能性がある。finFET のエッチングにおいては、シース加速したイオンが fin に対して平行に近い角度で衝突するが Br<sup>+</sup> のような半径の大きなイオンの場合は斜入射イオンによるダメージは垂直入射よりも比較的小さくなる。しかし、H<sup>+</sup>イオンの場合には、斜入射であっても垂直入射に近い表面ダメージ層が形成されるという実験結果が報告されている。そこで、本研究では斜入射 H<sup>+</sup>イオンによる表面ダメージ層形成メカニズムについてより詳しく調べるため入射角度 0、30、60、80° の H<sup>+</sup>イオンを 10<sup>4</sup>shot (dose 量 9.4 × 10<sup>16</sup> /cm<sup>2</sup>) だけ Si 基板に入射するシミュレーションを実行した。その結果水平に近い角度で H<sup>+</sup>イオンが入射された場合においても表面から数 10nm の領域はダメージによりアモルファス化する事が確認された。比較のために行った Ar<sup>+</sup>イオン照射実験では Ar<sup>+</sup>イオンは基板表面 5nm 程度の領域にダメージを与えるのみであったが、入射エネルギー 500eV の H<sup>+</sup>イオンの場合にはイオンのチャネリング効果により入射角度に関わらず基板深さ 50nm 程度までイオンが侵入することが判明した。

(3) 最後に、従来のプラズマプロセスよりも低ダメージな先進的加工プロセスの実現のため、ガスクラスタービームによる Si 基板最表面改質プロセスの MD シミュレーションを行った。ガスクラスターは数千から数万の原子・分子がファンデルワールス力により凝集した巨大分子で、ガスクラスターに与えられた入射エネルギーがクラスターの構成粒子に分配されるため単原子・単分子イオンビームでは実現できない低エネルギーの入射が可能となるといった利点がある。本研究では、Si 基板にクラスターエネルギーが室温に近い極低エネルギーの O<sub>2</sub> ガスクラスターを入射することで Si 基板一層のみの酸化が可能であるかを検証した。本シミュレーションの結果、ガスクラスターの高密度照射効果により 1

原子当たりの入射エネルギーが  $O_2$  分子の 2 重結合エネルギー以下の条件であっても  $O_2$  分子の解離が起こり、Si 基板最表面を酸化することが確かめられた。入射エネルギーが約  $1\text{eV}/\text{cluster}$  以下の場合にはクラスターが Si 基板表面に比較的長時間(100ps 以上)滞在するため、局所的に反応性の高い空間が生じたことが原因として考えられる。また本酸化プロセスのクラスターエネルギー依存性を調べたところ入射エネルギーを上げていくとクラスターは表面に付着せず基板との衝突により四散することが分かった。クラスターのサイズに関しては、クラスターのサイズを  $10000\text{molecules}/\text{cluster}$  以上まで大きくしていくと Si-O 結合の絶対数は増えるものの 1 クラスター当たりでの Si-O 結合の本数が下がり酸化の効率は落ちることが確かめられた。これらの結果から効率の良い低ダメージ表面改質プロセスのためには適切なクラスターエネルギーとクラスターサイズを指定する必要があることが判明した。

このように本研究では微細化が nm のオーダーに入った半導体加工プロセスに対して原子レベルの数値解析を行うことで現在デバイス作成の障害となっている表面ダメージ層の形成メカニズムに関する様々な知見を得ることができた。

# 目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 本論文の構成	5
参考文献	7
第2章 分子動力学シミュレーション	9
2.1 分子動力学シミュレーション	9
2.2 数値積分法	10
2.3 周期境界条件	11
2.4 カットオフ	13
2.5 温度制御	13
2.6 半導体のエッチングシミュレーション	14
2.7 アンカー層	15
2.8 原子間ポテンシャル	16
2.8.1 本研究のポテンシャルモデル	17
2.8.1.1 二体ポテンシャル	18
2.8.1.2 三体ポテンシャル	25
参考文献	29
第3章 高エネルギーH <sup>+</sup> イオン入射によるSi中増速酸化シミュレーション	30
3.1 序論	30
3.2 本研究での分子動力学シミュレーション条件	34
3.3 Si自然酸化膜の形成	35
3.4 Si基板中の格子欠陥の影響	36
3.5 H <sup>+</sup> イオン単独照射シミュレーション	38
3.6 H <sup>+</sup> イオン、Oラジカル同時照射シミュレーション	39



3.7	H <sup>+</sup> イオン入射エネルギーの増速酸化プロセスへの影響	40
3.8	3章まとめ	45
	参考文献	46
第4章	増速酸化シミュレーション結果の解析と考察	48
4.1	O原子の拡散	48
4.2	イオンビーム実験との比較	61
4.3	熱酸化プロセスとの比較	62
4.4	増速拡散のメカニズム考察	63
4.5	4章まとめ	65
	参考文献	66
第5章	斜入射イオンによるシリコン表面ダメージの評価	67
5.1	Ar <sup>+</sup> イオン入射シミュレーション	70
5.1.1	Ar <sup>+</sup> イオン入射によるSi基板表面ダメージ	70
5.1.2	Siエッチングイールドの入射角度依存性	72
5.2	H <sup>+</sup> イオン入射シミュレーション	73
5.2.1	H <sup>+</sup> イオン入射によるシリコン基板表面ダメージ	73
5.2.2	H <sup>+</sup> イオン反射率の入射角度依存性	75
5.2.3	斜入射H <sup>+</sup> イオンの侵入深さ	76
5.3	斜入射イオンのダメージ形成メカニズム考察	79
5.3.1	動径分布関数	79
5.4	5章まとめ	88
	参考文献	90
第6章	ガスクラスタービーム入射による表面改質シミュレーション	92
6.1	ガスクラスタービーム	93
6.2	Si基板へのO <sub>2</sub> 分子ガスクラスター入射シミュレーション	95
6.3	クラスター入射プロセスにおけるクラスター内部温度分布	105
6.4	6章まとめ	109

参考文献 .....	110
第 7 章 結論 .....	112
本研究に関する論文、発表 .....	115
謝辞 .....	119

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究の背景

半導体デバイスは現在まで 1974 年に R. H. Dennard 等が提唱した比例縮小則 (Scaling Rules) に則り微細化が進められてきた。これは、電界効果トランジスタ (MOSFET : metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) の寸法及び動作電圧を減少させることでデバイスの遅延時間・消費電力・集積度が共に改善されデバイスの性能向上とコストダウンを両立できるというものである[1]。国際半導体ロードマップ委員会 (International Technology Roadmap for Semiconductors : ITRS) が発行している 2013 年版資料によると、半導体記憶素子の一つである DRAM (Dynamic Random Access Memory) のハーフピッチの値は 2015 年に 24nm、2025 年に 10nm に達する予定である[2]。現在の微細加工は主に光リソグラフィ技術を用いてレジスト上に回路図を転写しその後プラズマドライエッチング技術でレジストの無い部分を選択的に除去するという手法で行われているがデバイスの微細化が nm オーダーまで進行しゲート絶縁膜厚が 1nm 程度にまで薄膜化された結果、量子トンネル効果やショートチャネル効果に由来するリーク電流の発生といった微細化に付随する問題が発生するようになった[3-5]。そのため、量子トンネル効果問題に対しては Hf 等の比誘電率の高い材料を用いる事でリーク電流を抑制し、ショートチャネル効果問題に対しては finFET などのマルチゲート構造のトランジスタを採用することでリーク電流を抑制するといった対策が講じられるようになっている。また、ゲートエッチングにおいては膜厚 1nm 程度のゲート絶縁膜を削らず下地にもダメージを極力与えないプロセスが要求されると言った様に、プラズマから照射されるイオンや紫外線、ラジカルなどによる半導体の表面から数 nm~数 10nm の領域へのダメージがデバイスの性

能や歩留まりに直接的に影響するようになってきている[6-8]。

ドライエッチング等のプラズマプロセスによってデバイスに生じるダメージはチャージングダメージ、物理的ダメージ、光照射ダメージの3つに大別できる。チャージングダメージはトランジスタのゲート酸化膜に高電界がかかりトンネル電流が流れることによって生じるダメージで、ゲート絶縁膜の破壊や劣化を引き起こすため半導体デバイスの品質劣化、歩留まり現象に繋がる。チャージングダメージの原因としては、(1)プラズマ分布の不均一性、(2)アンテナ比(ゲート電極に接続した配線上面における面積/ゲート絶縁膜面積)が大きい場合に配線が電荷を捕獲し帯電するアンテナ効果、(3)電子シェーディング効果によってイオン電流と電子電流の平衡が崩れることによる高電界の印加等が挙げられる[9]。物理ダメージは、プラズマとデバイス表面間に形成されるシースによって数百 eV に加速されたイオンが衝突することによるデバイスへのダメージである。高い入射エネルギーを持ったイオンはデバイスの内部まで侵入し、基板表面から数 nm の領域の結晶構造を乱すことが知られている。物理ダメージの機構については G. S. Oehrlein 等によって以前から報告されていたが、デバイスの微細化が進みデバイスの許容加工精度が nm オーダーに入った現在、改めて注目を集めている。また H<sup>+</sup>イオンの物理ダメージに関しては、プラズマによって発生した H<sup>+</sup>イオンが数百 eV の入射エネルギーで表面に酸化膜をもつ Si 基板に入射された場合、H<sup>+</sup>イオンは 10nm 以上の深さまで侵入することが報告されている[10, 11]。本研究ではこの物理ダメージに着目した検証を行った。光照射ダメージはプラズマにより発生する真空紫外線/紫外線によるデバイスへのダメージである[12]。

半導体デバイスに対する要求はますます多様化、複雑化しているため、現在のプラズマプロセスでは低ダメージでありながら選択的、高効率な加工プロセス、なおかつデバイスの電気的特性を維持できるような手法が求められるようになってきている。また、それに伴ってプラズマ加工プロセスにおける対象表面とプラズマから発生する活性種との間の物理的、化学的な反応過程を本質的に理解した上で最適な手法を選択する重要性もまた増してきている。

DRAM ½ Pitch  
=DRAM Metal Pitch /2

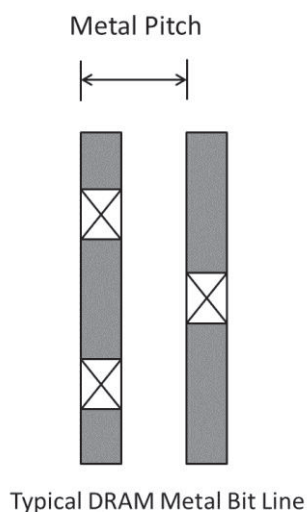


Fig. 1.1 Schematic illustration of DRAM half Pitch from ITRS 2011 Edition, Executive Summary, Fig.1

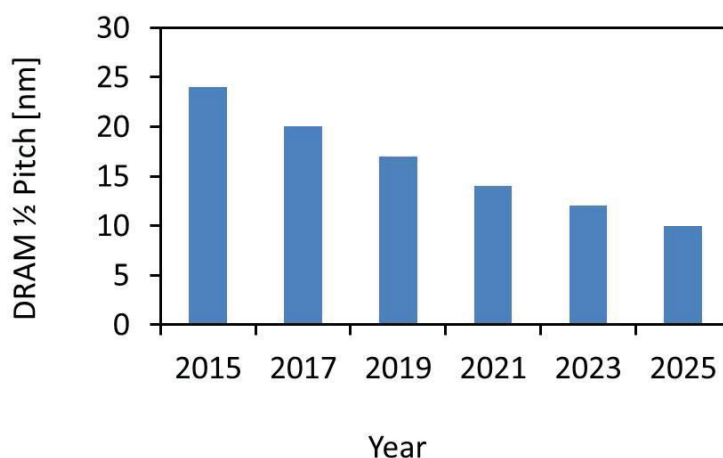


Fig. 1.2 ITRS Roadmap for DRAM 1/2 Pitch based on ITRS 2013 Edition, Executive Summary, Table ORTC1

上記の背景のもとに本研究では、Si ベースのプレーナー型 FET デバイスや 3 次元型 FET デバイス等の製造プロセスにおいて重要な制御要素となっているナノ表面領域におけるダメージ形成メカニズムに着目し、本研究室で独自に原子間ポテンシャル改良を加えた分子動力学 (Molecular Dynamics : MD) シミュレーションによる解析を行った。本研究で用いたポテンシャルモデルは Si 系のシミュレーションに広く用いられている Stillinger-Weber ポテンシャルをベースとしたものであるが、表面反応において重要な因子である結合距離、結合エネルギー、価電子数から共有結合に寄与する電子数(bond order) を表現する事で多重結合の関与する表面反応の再現性を向上させている。

更に本研究では近年ダメージレスな加工プロセスとして注目を集めているガスクラスタースタービームによる表面加工シミュレーションを実行した。従来のプラズマプロセスでは、プラズマから発生したイオンやラジカルといった反応性粒子が電場によって加速され被加工材に衝突することでエッチングが進行するが、ガスクラスタースタービームプロセスでは数千・数万といった規模のガス原子・ガス分子がファンデルワールスカ

で凝集した巨大原子を入射することでエッチングや成膜を行う。このような巨大粒子を照射するプロセスの利点としては、(1) ガスクラスター全体に与えられた入射エネルギーがクラスターを構成する多数の原子・分子にそれぞれ分配されるため 1 分子当たりの入射エネルギーが  $1\text{eV/molecule}$  以下といった極低エネルギーの加工が可能である。(2) 入射されたクラスターが対象物と衝突する際、対象物とクラスターの境界付近に非常に粒子密度が高い空間が形成されるため、高い化学反応性が得られる。(3) ガスクラスター入射によって削られた基板原子は水平方向に飛んでいき表面を平滑化するラテラルスパッタリングの傾向があるため表面ダメージを抑制できるといったクラスタープロセス特有の照射効果が挙げられる。

ガスクラスターは 1950 年代に A. Kantrowitz が分子ビームの研究中に発見し、1970 年代には O. F. Hagena が前述したラバールノズルを用いたクラスター作成を行った。また、I. Yamada によりイオン化したクラスタービームによる薄膜堆積の研究が進められた。その後、クラスターと固体表面との相互作用に関する研究が幅広く行われ、現在では半導体デバイスや光学デバイスの製造プロセスへの応用が提案されている[13-19]。また、近年のコンピューターの計算能力の向上により、粒子数が数万以上の系に対しても比較的容易に分子動力学シミュレーションが行うことが可能になってきたため、ガスクラスターによるエッチングシミュレーションなども報告されている。本研究では、ダメージレスな半導体加工プロセスの実現を目標としてクラスターの入射エネルギーが室温以下の極低エネルギー条件でのガスクラスター入射シミュレーションを行った。

プロセスの加工サイズが  $\text{nm}$  オーダーに達すると、被加工材料は個々の原子、分子の存在を考えない連続体として扱うことができなくなってくる。このような微細な加工においては、被加工材料の構造を、有限の大きさを持つ原子の集まりとして捉えることが有効である。分子動力学法は多粒子の微視的な運動をニュートンの運動方程式を逐次解いていく事で追跡していくことで物理現象の本質的な評価を行うことができる。また現在の半導体加工に要求される精度は原子レベルになっているため、プロセスの理解の為にシミュレーションが果たす役割が大きくなってきている。更に最先端の半導体製造プロセスでは、開発におけるコストも問題となっているため、経験的なパラメータの振り分けだけではなくメカニズムを理解した上での効率的なプロセス構築が必須となってきている。

## 1.2 本論文の構成

本章では、まず、研究背景としてプラズマプロセスによって生じるダメージとそれに付随するダメージ問題について紹介した。また、次世代の半導体デバイスとして注目されている強磁性体半導体デバイスについても併せて紹介する。その後、本研究の目的と影響を述べる。

第2章では、分子動力学シミュレーションの理論及び、その重要な要素である原子間ポテンシャルについて説明する。近年のコンピューターの計算能力の向上に伴い分子動力学シミュレーションが扱うことができる粒子数と計算時間は飛躍的に向上したが、現実の反応過程をシミュレートするには未だ制約があるため、シミュレーション領域中の温度制御などの計算上の工夫が必要である。また、分子動力学法では、対象粒子の電子状態は考慮せず、原子間ポテンシャルに従って粒子の相互作用を決定しているため、ポテンシャル関数の正確性が対象プロセスを忠実に再現できるかを左右することになる。

第3章では、第2章で示した手法を用いて、Si表面の後退現象(Siリセス)の発生メカニズム解明を行った結果を示す。SiリセスはHBrなどのプラズマプロセス中にSiゲート酸化膜の膜厚が増加する増速酸化が原因となっていることが知られており、高エネルギーのH<sup>+</sup>イオンを入射すると酸化膜厚が増加したという報告がイオンビーム実験からなされている。本研究では分子動力学シミュレーションを用いて入射エネルギー依存性やSi基板の格子欠陥の影響を調べることでプロセスの更なる詳細解明を目指した[20]。

第4章では、第3章で実行した分子動力学シミュレーションから得られた微小時間毎の粒子座標データを解析し増速酸化プロセスのメカニズムの検討を行う。また、イオンビーム実験結果とシミュレーションとの比較、熱酸化プロセスと増速酸化プロセスとの比較も行う。

第5章では、3次元finFETデバイスの加工プロセスを想定し、シリコン基板に対するAr<sup>+</sup>イオン、H<sup>+</sup>イオン斜入射シミュレーションを行った結果について述べる。従来のプロセスでは斜入射イオンによる表面ダメージは大きな問題とされていなかったが、finFETデバイスはトランジスタのfin側壁も導電チャネルとなっているため、

シース加速されて **fin** に衝突する入射イオンによる表面ダメージがデバイスの性能に影響を及ぼす恐れがある。本章では、プロセス後の基板原子に対して動径分布関数 (Radial Distribution Function : RDF) を求めることで基板ダメージの定量評価を行った結果も示す。

第 6 章では極低入射エネルギーでのガスクラスタービームプロセスによる表面反応過程について調べた結果を述べる。本章では、まず原子間ポテンシャルが既知の Si 基板に O<sub>2</sub> ガスクラスターを入射することでクラスター特有の照射効果の存在を確認した。また、クラスターサイズと入射エネルギーを変化させたシミュレーションを実行することで最適な加工条件を調べた。更にクラスターを構成する O<sub>2</sub> 分子の温度を求めることでクラスタープロセスのメカニズム解明を行った。

そして最後に 7 章で本研究の総括を行い今後の展望を示す。



## 参考文献

- [1] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, V. L. Rideout, *et al.*: IEEE J. Solid-State Circuits **9**, 256 (1974).
- [2] ITRS 2013 Edition Table ORTC1 2013 ORTC Technology Trend Targets-2013-2020.
- [3] L. Esaki, Y. Miyahara: Solid-State Electron. **1**, 13 (1960).
- [4] H. Nakajima, S. Yanagi, K. Komiya, *et al.*: IEEE Trans. Electron Devices **49**, 1775 (2002).
- [5] H. S. Momose, M. Ono, T. Yoshitomi, *et al.*: IEDM Tech. Dig. 593 (1994).
- [6] K. Ono, N. Nakazaki, H. Tsuda, *et al.*: J. Plasma Fusion Res. **90**, 398 (2014).
- [7] T. Ohmi, M. Hirayama, A. Teramoto, SEAJ J. **101**, 32 (2006).
- [8] H. J. Osten, J. P. Liu, P. Gaworzewski, *et al.*: IEDM Tech. Dig. 653 (2000).
- [9] 吉田 幸正他編: 半導体プロセスにおけるチャージング・ダメージ, リアライズ理工センター (1996).
- [10] G. S. Oehrlein: Material Sci. and Eng. : B **4**, 441 (1989).
- [11] M. Fukasawa: “大規模集積回路における水素に起因したプラズマ誘起ダメージ及びプロセス変動制御に関する研究”, 博士論文, 名古屋大学 (2012).

- [12] T. V. Rakhimova, A. T. Rakhimov, Yu A. Mankelevich *et al.*: J. Phys. D **47**, 025102 (2014).
- [13] A. Kantrowitz and J. Grey: Rev. Sci. Instrum. **22**, 328 (1951).
- [14] E. W. Becker, K. Bier, and W. Henkes: Z. Phys. **146**, 333 (1956).
- [15] O. F. Hagen, W. J. Obert: J. Chem. Phys. **56**, 1793 (1972).
- [16] F. Frank, W. Schulze, B. Tesche *et al.*: Surf. Sci **156**, 90 (1985).
- [17] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda *et al.*: Mater. Sci. Eng. R **34**, 231 (2001).
- [18] N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada: Nucl. Instru. And Meth. B **216**, 379 (2004).
- [19] Z. Insepov, I. Yamada: Nucl. Instru. And Meth. B, **99**, 248 (1995).
- [20] T. Ito, K. Karahashi, M. Fukasawa *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08KD02 (2011).

## 第2章

# 分子動力学シミュレーション

### 2.1 分子動力学シミュレーション

分子動力学法(Molecular Dynamics : MD)とは、物質を多粒子系としてモデル化し、個々の粒子の微視的な運動を追跡していくことで系の静的物性やダイナミズムの評価を行う手法である。

分子動力学法は1950年代にアルダー(B.J. Alder)とウェインライト(T.E. Wainwright)が開発した解析手法であり、1957年には、剛体球系の固相液相間の相転移に関する検証結果が発表された。その後、分子動力学法はその適応範囲を広げていき、1991年までに質点系、剛体系、拘束系、非平衡系、グランドカノニカル系への拡張が行われた。また、1980年代に定圧条件、定温条件の導入が行われた。さらに、1985年には第一原理分子動力学法によって半導体や金属のポテンシャル関数のモデル化が可能となり、有機物質や化学反応への適応も始まった[1]。

分子動力学法の具体的な操作を以下に示す。

- ① 全ての原子の初期座標、初速度を指定する。
- ② 原子間ポテンシャル関数から各原子間に働く力を求める。
- ③ ニュートンの運動方程式を数値解析的に解き、微小時間後の座標および速度を求める。
- ④ 時間を進める。
- ⑤ 各原子の位置を更新する。
- ⑥ ②～⑤を繰り返す。

こうして得られた時間毎の原子の位置および速度の情報を統計的に処理することで、物質の特性を評価することができる。

分子動力学法は連続体力学とは逆に、ミクロな現象からマクロな性質を評価する方法であり、この方法によって、三次元的に周期性を持った均一、平衡な物質のみならず、溶液界面、クラスター、生体材料といった不均質、非平衡な物質においても、その諸特性を評価することができる[2,3]。また、計算を行う際には、系の粒子数  $N$ 、温度  $T$ 、体積  $V$ 、エネルギー  $E$ 、圧力  $P$  などの量を、一定に保つ統計集団(アンサンブル)をシミュレーションの対象に応じて仮定し、それぞれのアンサンブルに応じた運動方程式を解く必要がある。

## 2.2 数値積分法

コンピューターは連続的な数を扱えないため、分子動力学シミュレーションにおいては、原子の位置や速度を求める際に、ニュートンの運動方程式を変形した差分法が一般的に用いられる。

非剛体分子系の場合、材料の格子振動数を再現できる時間刻み(fs 程度)で全粒子を移動させるステップを繰り返していく。

この時間刻みを  $\Delta t$  とするとき、時間  $t + \Delta t$  での位置  $\vec{r}(t + \Delta t)$  をテーラー展開すると、

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \frac{d\vec{r}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} + \dots \quad (2.1)$$

となる。式(2.1)と運動方程式、速度の式から、

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\vec{F}(t)}{m} + O((\Delta t)^3) \quad (2.2)$$

が求まる。同様に  $\vec{r}(t - \Delta t)$  を求め式(2.2)と連立させることにより、時刻  $t + \Delta t$  における位置ベクトル

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\vec{F}(t)}{m} + O((\Delta t)^4) \quad (2.3)$$

が得られる。式(2.3)を位置ベルレの式と呼び、この式に初期値  $\mathbf{r}_i(0)$ ,  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を与えることで、粒子の位置をシミュレートできる。本研究ではこの手法(ベルレ法)を原子の速度と位置を同じステップで評価できるように改良した速度ベルレ法を用いている。原子  $i$  の位置  $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$  と速度  $\mathbf{v}_i(t+\Delta t)$  をテーラー展開しニュートンの運動方程式(2.2)を考慮すると、

$$\bar{\mathbf{v}}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \frac{\bar{\mathbf{F}}_i}{m_i} + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \frac{d\bar{\mathbf{F}}_i}{dt} + O((t)^3) \quad (2.4)$$

となる。式(2.1)において3次以上の項は無視し、式(2-4)の1次微分を前進差分で近似すると、以下の式が得られる。

$$\bar{\mathbf{x}}_i(t+\Delta t) = \bar{\mathbf{x}}_i(t) + \Delta t \bar{\mathbf{v}}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\bar{\mathbf{F}}_i(t)}{2m_i} + O((t)^3) \quad (2.5)$$

$$\bar{\mathbf{v}}_i(t+\Delta t) = \bar{\mathbf{v}}_i(t) + \Delta t \frac{\bar{\mathbf{F}}_i(t+\Delta t) + \bar{\mathbf{F}}_i(t)}{2m_i} + O((t)^3) \quad (2.6)$$

速度ベルレ法の計算誤差は位置、速度共に  $\Delta t^3$  のオーダーになる。本シミュレーションでは、全エネルギー保存のアンサンブルを採用しているためエネルギー保存則が成り立っているかでエッチングシミュレーションの精度を判断できる。

## 2.3 周期境界条件

2.1節で述べたように、分子動力学法ではニュートンの運動方程式を微小時間毎に解いていく事で個々の原子の動きを追っていくが、計算負荷の問題から分子動力学シミュレーションでは現実の物質から数千~数万個の原子を取り出し計算領域の中に配置する。しかし、そのままでは表面の影響が大きくなり本来扱おうとしていたバルク状態とは異なるものになってしまう。そのため、水平方向に周期境界条件を適応し

コンピューターによる系を現実的な系に近づける。Fig.2.1のように、基準となる計算領域の周り全てにレプリカを繰り返し並べたモデルを考える。レプリカが計算領域と同じ原子を持ち、その原子が計算領域内の原子と全く同じ運動をしていると仮定すると、境界を超えて飛び出した計算領域内の原子はそれと同時に反対側のレプリカから同じ速度、同じ種類の原子で戻ってくる。これを周期境界条件と呼び、これによって、無限広さの基板の特性を限られた数の原子の挙動から解析できる。本研究のシミュレーションでは、以下に挙げる2つの条件によって周期境界条件を表現している。

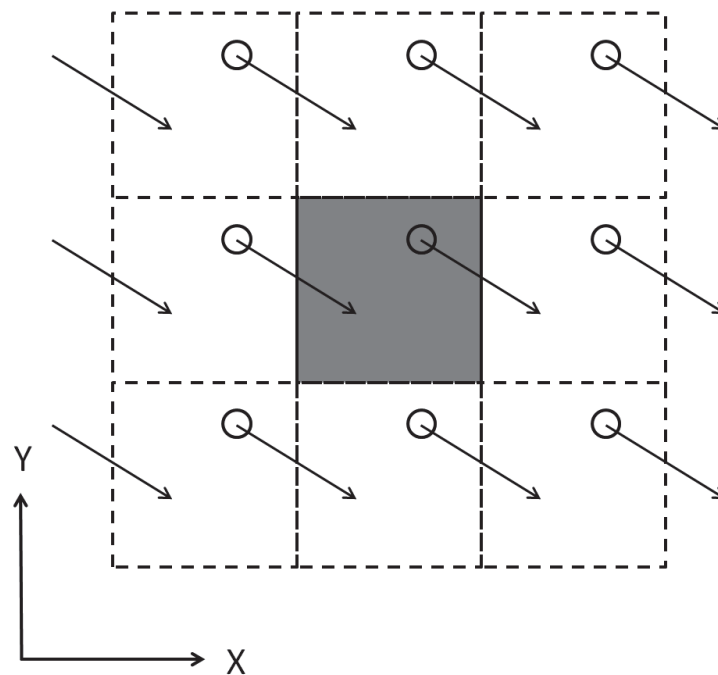


Fig. 2.1 Periodic boundary condition

(i)原子は、基本セル内だけでなくレプリカに含まれる原子とも相互作用する。

(ii)原子が基本セルから外に出た場合、

(a) $x < 0$  のとき、 $x$  を  $x - L_x$  で置き換える。

(b) $x > L_x$  のとき、 $x$  を  $x + L_x$  で置き換える。

(c) $y < 0$  のとき、 $y$  を  $y - L_y$  で置き換える。

(d) $y > L_y$  のとき、 $y$  を  $y + L_y$  で置き換える。

とする。ここで、 $x$  は原子の  $x$  座標、 $y$  は原子の  $y$  座標、 $L_x$ 、 $L_y$  はシミュレーションボックスの  $x$  方向、 $y$  方向の大きさである。

## 2.4 カットオフ

分子動力学シミュレーションでは、あるポテンシャル場の元で、注目原子と他の原子との原子間相互作用を順次計算していく。本研究では、近距離ポテンシャルのみを扱うため、ある原子から一定距離以上離れた原子からの力の寄与は非常に小さくなる。そこで、全ての原子同士の相互作用を計算せずに、ある距離内に存在する粒子との相互作用のみを計算する事にする。この距離をカットオフ距離と呼ぶ。ここで、系の粒子数を  $N$ 、カットオフ範囲内に存在する平均粒子数を  $M$  とすると相互作用の計算回数は  $N(N-1)/2$  回から、 $NM$  回に減少する。このように、適切なカットオフを設定することにより分子動力学シミュレーションの精度を下げることなく計算量を飛躍的に減少させることができる。本研究では、基本セルおよびレプリカをさらに小さなセルに分割し、注目原子の存在するセルと、そのセルの周辺に存在する 8 セル内に存在する原子との相互作用のみを計算し、それ以外のセルに含まれる原子との相互作用は無視するものとした。

## 2.5 温度制御

本研究のエッチングシミュレーションでは系の原子数  $N$ 、体積  $V$ 、エネルギー  $E$  が一定である  $NEV$  アンサンブルを採用しているが、実際には物理量の温度依存性を調べる事が多い。そのため、分子力学法において系の温度を制御する方法が提案されている。本研究では、その中でも取り扱いが簡便で直接的な手法である速度スケールングを用いる温度制御法である Berendsen-Thermostat を使用した。

Berendsen-Thermostat は系の温度と設定温度が異なる場合に各原子の速度を一定の割合で変化させ、系の温度を設定温度に近づける手法であり、系の温度は運動エネルギーと Boltzmann の方程式から求める。本研究のシミュレーションでは、エネルギー保存期間が終わった後、時間ステップ毎にアンカー層を除く基板粒子の速度を  $\lambda$  倍し、

温度を調整した。

ここで、入射粒子を除く基板の温度を  $T(t)$  (単位 K)、時間ステップを  $\Delta t$  (単位 s)、設定温度を  $T_0$  (単位 K)、冷却の度合いを調整する時定数を  $\tau_T$  とすると、

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

の関係が成り立つ。

## 2.6 半導体のエッチングシミュレーション

分子動力学法を用いた半導体のエッチングシミュレーションでは、シミュレーション領域に初期配置された粒子の運動を追うだけでなく、基板への粒子の入射、表面反応に伴って脱離 (スパッタリング) した粒子の除去といった工程が追加される [4]。本研究のエッチングシミュレーションでは、数千~数万といった基板原子を対象とした粒子入射を数千回以上繰り返し  $10^{15} \sim 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> の実験に近いイオンドーズ量の計算を行い半導体のエッチング反応を観察した。またエッチングプロセス中の任意の時間における粒子の位置、速度のデータから統計的な解析を行った。エッチング時に半導体基板に入射される粒子の運動エネルギーは数百~数千 eV と高いためエッチング反応の多くが単純な二体衝突で説明でき古典分子動力学法でも精度の高いシミュレーションが行うことが可能である。

エッチングシミュレーションで熱平衡状態の材料基板に高エネルギー粒子を入射するとまず初めの 1ps 程度の時間の内に粒子の脱離や結合の解離・再結合といった現象が起こり基板温度の上昇が起こる。この初期反応をシミュレートするためエッチングシミュレーションでは 1ps 程度の間、全エネルギー  $E$  を一定にしたアンサンブルでの計算を行う。エッチング反応により基板から弾き飛ばされた粒子や表面での反射により基板表面から一定距離以上離れた粒子はほとんど速度を減衰することなく一方方向に飛んで行き計算において支障をきたすため反応に関与しなくなった時点で計算領域から取り除く。本シミュレーションで使用した nm オーダーの計算領域ではプラズマから発生する粒子の入射頻度は 1 粒子/ $\mu\text{s} \sim \text{ms}$  程度でありその間に基板温度は



徐々に下がり初期温度に戻る。しかしそのような長時間を要する熱的過程をシミュレートするのは計算時間上困難なため全エネルギー保存計算を一定時間行った後は 2.5 節の冷却ルーチンを用いて強制的に基板を初期温度に戻した。

## 2.7 アンカー層

分子動力学法によるエッチングシミュレーションにおいて、基板上方から入射された粒子が基板に衝突すると、入射粒子がもつ運動エネルギーによって基板の重心が下方向に移動してしまう。これを防ぐために、基板最下層の原子を他の原子からの影響を受けない固定層(アンカー層)とする。ここで、アンカー層は計算開始時の基板最下部に配置されている原子に設定される。

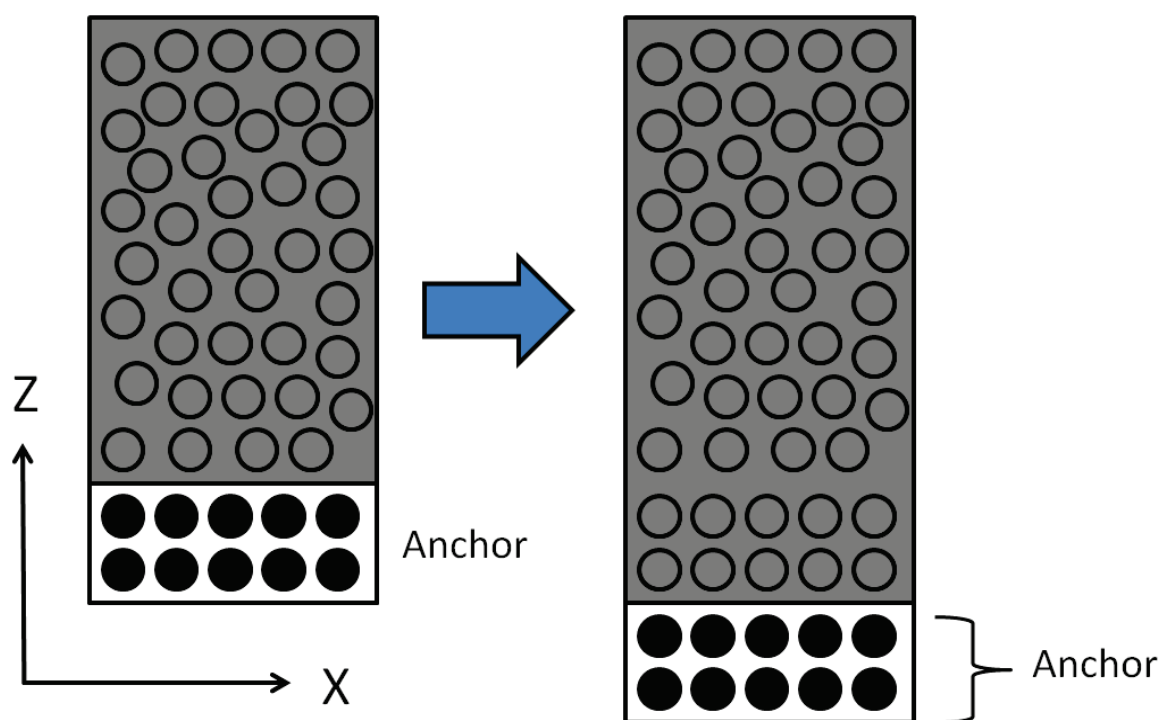


Fig. 2.2 Anchor substrate

エッチングシミュレーション中に基板に含まれる粒子数が設定された基板の最低粒子数を切った場合には Fig2.2 のようにそれまでのアンカー層の固定を解除し新た

なアンカー層を最下層の下に追加する。この際に固定を解除した原子群は通常の基板として計算に加えるようにし新たに追加された層のみをアンカー層とする。そしてその回の粒子入射を再度やり直す。粒子入射によって計算中の基板温度が設定された最大温度(1200K)を超えた場合にも同様の操作を行い、基板の粒子数を増やした後に粒子入射をやり直す。

従来のシミュレーションでは、入射した粒子がアンカー層を突き抜けた場合にも同様の操作を行い、より深い基板を作成した後に再入射を行っていたが本研究の粒子入射条件では入射粒子が基板の深くまで進入するためこの方式では基板粒子数が膨大になる。そこで本研究では粒子がアンカーを突き抜けた場合には基板サイズを変更せず当該の粒子のみをシミュレーション領域から除去するようにした。

## 2.8 原子間ポテンシャル

分子動力学法において、原子の動きを忠実にシミュレートするためには、原子間の相互作用を適切に求める必要がある。原子間ポテンシャルは原子間の相互作用を表現しており、原子間の電子状態に基づく結合の様子を忠実に表現していることが求められる。原子間相互作用は一般的にペアポテンシャル、ペア汎関数ポテンシャル、クラスターポテンシャル、クラスター汎関数ポテンシャルの四つに分類することができる。ここでペアポテンシャルは二つの原子の位置座標のみに依存するポテンシャル関数で、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、酸化物などのイオン結合をする無機化合物の相互作用に対して用いられる。ペア汎関数ポテンシャルはペア関数とペア汎関数の二つの項からなり、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属などの金属結合する単金属と合金の相互作用を表している。クラスターポテンシャルは、ペア関数と三個の原子の位置座標の関数である三体力の項など複数の原子の位置座標の関数である多体力の各項の和からなり、共有結合する有機分子の相互作用を表す。クラスター汎関数ポテンシャルは、特定の結合長、結合角の周りでの振動運動しか表現できないが、クラスター汎関数ポテンシャルは結合の分離や再結合といった化学反応も表現できる。また一般的な分子動力学法で用いられる経験的原子間ポテンシャルでは、量子力学理論に基づいてポテンシャルを決定せず、ポテンシャルを実験値や、電子状態を考慮した第一原理計算と一致するように設定する。ここでポテンシャルは微分可能な

未定係数を含む簡単な関数形で仮定し、未定係数は実験値や第一原理計算から決定される。本研究ではクラスターポテンシャルに分類される Stillinger-Weber(スティリ  
ンジャーウェーバー)ポテンシャル[5-8]を基に T. Takizawa 達が発展したポテンシ  
ヤルモデルを用いてシミュレーションを行った[9,10]。本研究のポテンシャルモデルで  
は原子間に多体結合が出来る場合にその結合強度 (bond order)を算出する点が特徴  
となっている。

以下に本研究のポテンシャルモデルを紹介する。本研究のポテンシャルモデルの記  
述については太田氏の博士論文の Chapter2、Chapter5 を参考にした[11]。

## 2.8.1 本研究のポテンシャルモデル

本研究で用いるポテンシャルモデルは、Stillinger-Weber ポテンシャルモデルを基  
礎として太田、浜口らによって提案された Si/O/C/F 系のポテンシャルモデルに、滝  
澤が H 型のポテンシャルを追加したモデルである[5-11]。以下でこのポテンシャルモ  
デルの紹介をする。

一般的に、計算対象に結合手を 4 本持つ C 原子を含む場合、Stillinger-Weber モ  
デルを拡張しただけでは、シミュレーションに膨大な量のデータが必要といった問題  
が残る。そこで、本研究で用いたポテンシャルモデルではこの問題を克服するために、  
表面反応において重要な因子である結合距離、結合エネルギー、価電子数から共有結  
合の強さを表現するようにした。このポテンシャルモデルでは、多体的な相互作用を  
含む二体ポテンシャルは結合距離、結合エネルギー、価電子数の計算に使われ、三体  
ポテンシャルは共有結合の角度依存の計算のみに用いられる。本研究ではこのモデル  
を用いて、第一原理計算によって得られたデータのパラメータフィッティングを行い、  
ポテンシャル関数を作成した。本研究のポテンシャルエネルギー $\Phi$ は、次式のよう  
に二体ポテンシャルエネルギー $V_2$ 、三体ポテンシャルエネルギー $V_3$ の和で表わされ  
る。

$$\Phi = \sum_{i < j} V_2(i, j) + \sum_{i < j < k} V_3(i, j, k) \quad (2.14)$$

以下で、この二体ポテンシャル  $V_2$ 、三体ポテンシャル  $V_3$  について説明をする。

### 2.8.1.1 二体ポテンシャル

二体ポテンシャル  $V_2(\mathbf{r})$  は、次の式で表される。

$$V_2(r_{ij}) = (1 - S_{ij})V_R'(r_{ij}) + S_{ij}(V_R(r_{ij}) + V_A(r_{ij})) \quad (2.15)$$

ここで  $r_{ij}$  は原子間距離を表し、 $V_R(\mathbf{r})$  は二体間に共有結合が形成された場合に原子間に働く斥力項、 $V_R'(\mathbf{r})$  は共有結合が形成されない場合の斥力項、 $V_A(\mathbf{r})$  は共有結合が形成された場合の引力項を現している。 $S_{ij}$  は周辺原子との結合強度を表現するパラメータで  $i$  原子と  $j$  原子が完全に共有結合を形成している場合には 1、共有結合ができない場合には 0 となるような 0~1 の値を持つ。

本研究では O、C 原子を含む系を扱うことから、式(2.15)で表されるポテンシャルの引力項において、 $\pi$  結合の存在を考慮する必要がある。そこで引力項である  $V_A(\mathbf{r})$  を更に次式で定義する。

$$V_A(r_{ij}) = T_{ij}V_S + (1 - T_{ij})V_N(r_{ij}) \quad (2.16)$$

$$V_N(r_{ij}) \begin{cases} V_S(r_{ij}) & (N_{ij} = 0) \\ (1 - N_{ij})V_S(r_{ij}) + N_{ij}V_D(r_{ij}) & (0 < N_{ij} < 1) \\ (2 - N_{ij})V_D(r_{ij}) + (N_{ij} - 1)V_T(r_{ij}) & (1 \leq N_{ij} < 2) \\ V_T(r_{ij}) & (N_{ij} = 2) \end{cases} \quad (2.17)$$

ここで、 $V_S(\mathbf{r})$ 、 $V_D(\mathbf{r})$ 、 $V_T(\mathbf{r})$  はそれぞれ単結合、二重結合、三重結合の引力項を表している。 $V_N(\mathbf{r})$  は二体間に  $\pi$  結合が形成される場合に  $\pi$  結合の状態を 1~3 重結合に分類して引力項に渡す役割を担っている。式中に現れる  $N_{ij}$  は  $\pi$  結合の結合次数を決定する因子、 $T_{ij}$  は F 原子が  $\pi$  結合に与える影響(+1  $\pi$ -effect)の修正因子である。本研究でポテンシャルを計算するには、このように斥力、引力を二体間の結合の様子に合わせて二体ポテンシャル中で調整が行われる。この斥力項、引力項は次式で定義する。

$$V_R(r_{ij}) = Ar_{ij}^{-p} \exp \frac{C}{r_{ij} - r_c} \quad (2.18)$$

$$V_A(r_{ij}) = Br_{ij}^{-q} \exp \frac{D}{r_{ij} - r_c} \quad (2.19)$$

ここで、A、B、C、D、p、q、 $r_c$  はパラメータである。斥力項  $V_R(r)$  は  $V_A(r)$  の二乗で決定されると仮定し、このとき  $C=2D$ 、 $p=2q$  である。また、 $r_c$  はカットオフ距離を示している。以下(a)~(c)に、二体ポテンシャルの多体的な相互作用に関する因子  $S_{ij}$ 、 $N_{ij}$ 、 $T_{ij}$  について説明をする。

### (a) 結合度決定因子 $S_{ij}$

全ポテンシャルエネルギーは、二体間ポテンシャルエネルギーの合計として計算される。しかし周辺原子とのポテンシャルの単純和をとるだけでは、1つの原子の周りにその原子の価数以上の原子が存在している場合に、本来の結合数と比較して結合を過剰に評価してしまう。Stillinger-Weber ポテンシャルでは三体ポテンシャルを用いることで、この過剰評価の影響を調整した。これに対して本研究のポテンシャルモデルでは、二体ポテンシャルが近接粒子の数によって結合選択を行い、結合の過剰評価を修正する。この修正因子が  $S_{ij}$  であり、その値は以下のように決定される。

まず、注目原子  $i$  の周囲に存在する原子との結合強度  $f_{ij}$  を次式のように定義する。

$$f_{ij}(r_{ij}) = f_{ij}(r'_{ij}(r_{ij})) \begin{cases} 1 & (r_{ij} \leq r_{(m)}) \\ \frac{V_2}{V_{2(\min)}} & (r_{(m)} < r_{ij}) \end{cases} \quad (2.20)$$

$$r'_{ij}(r_{ij}) = r_c - \alpha (r_c - r_{ij}) \quad (2.21)$$

$V_2$  は  $i, j$  原子間に完全な結合が形成されている場合の二体ポテンシャルで、 $V_{2(\min)}$ 、 $r_{(m)}$  はそれぞれ  $V_2$  の最小値(結合エネルギー)と  $V_{2(\min)}$  をとる二体間距離である。ここで  $\alpha = 0.1$  である。

$i, j$  原子間の結合強度  $f_{ij}$  と、 $i$  原子と周囲に存在する  $j$  原子以外との結合強度  $f_{ik}$  を比較する関数  $n_{ij}$  を次式で表す。この関数によって、 $i-j$  間の結合よりも強く結合する

組 i-k が評価される。

$$n_{ij} = \sum_k h(f_{ik}, f_{ij}) \quad (2.22)$$

ここで、 $h(x,y)$ は次式で定義される。

$$h(x,y) = \begin{cases} 0 & (x \leq y) \\ \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{\pi}{\Delta} (x-y)\right) & (y < x < y + \Delta) \\ 1 & (y + \Delta \leq x) \end{cases} \quad (2.23)$$

次に、i 原子と j 原子が結合可能な結合手の数を次式で計算する。

$$\begin{aligned} \overline{n}_{ij}(n) &\cong N_{\max} - n \\ &= \begin{cases} a_0 \left\{ \frac{1}{3} n^3 - \frac{1}{2} (a_1 + a_2 + a_3) n^2 \right. \\ \quad \left. + \frac{1}{2} (a_1 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_1) n^2 - (a_1 + a_2 + a_3) n - a_4 \right\} & (0 \leq n < a_1) \\ 0 & (a_1 \leq n) \end{cases} \quad (2.24) \end{aligned}$$

$N_{\max}$  は原子 i の価数で、C、Si( $N_{\max}=4$ )の場合、 $a_0=0.023266335$ 、 $a_1=4.4$ 、 $a_2=-2.62343$ 、 $a_3=-2.6127$ 、 $a_4=4.0$  である。i 原子の結合可能な結合手は i-j とその他の i-j に近い結合強度をもつ組 i-k に分配される。そのうち i-j 結合に分配される結合数は次式によって計算される。

$$\overline{n}'_{ij} = \overline{n}_{ij}(n_{ij}) \frac{f_{ij} g(f_{ij}, f_{ij})}{\sum_k f_{ik} g(f_{ik}, f_{ij})} \quad (2.25)$$

ここで  $g(x,y)$ は次式で定義される関数である。

$$g(x, y) = \begin{cases} 0 & (x \leq y - \Delta) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{\pi}{\Delta} (x - y)\right) & (y - \Delta < x < y + \Delta) \\ 0 & (y + \Delta \leq x) \end{cases} \quad (2.26)$$

以上の計算から得られた値を用いて  $S_{ij}$  が決定される。

$$S_{ij} = \left\{ 1 + \left(\bar{n}_{ij}\right)^b + \left(\bar{n}_{ji}\right)^b \right\}^{\frac{1}{b}} \quad (2.27)$$

ここで、 $b=20$  である。この計算によって、 $1$ 、 $\bar{n}_{ij}$ 、 $\bar{n}_{ji}$  のうちの最小値が  $i$  原子の結合度として採用される。 $i$  原子と  $j$  原子間に完全な結合が形成される場合  $S_{ij}$  は  $1$  となる。逆に二原子間に結合の可能性がない場合には  $S_{ij}$  は  $0$  となる。また、 $i$ - $j$  共有結合には、 $i$  原子と  $j$  原子から電子が供給されるが、 $S_{ij}$  にはその二つの原子の結合度の小さいものを選択することで計算上これを表現している。

### (b) $\pi$ 結合次数因子 $N_{ij}$

シミュレーション系に  $C$ 、 $O$  原子が含まれる場合、 $C$ - $C$ 、 $C$ - $O$ 、 $O$ - $O$  結合のつくる  $\pi$  結合を考慮する必要がある。二体ポテンシャルにおいてこの  $\pi$  結合による影響を修正する因子が  $N_{ij}$  である。まず、 $i$ - $j$  を除く  $i$  原子と周囲の原子との共有結合の数を次式で計算する。

$$y_{ij} = \sum_{k(\neq j)}^n f_{ik} \quad (2.28)$$

この  $y_{ij}$  を用いて、 $i$ 、 $j$  原子の周囲の  $C$ 、 $O$  原子のうち結合手を持っているものの数を次式から求める。

$$y_{Dij} = \sum_{k(\neq j) \in C, O}^n f_{ik} n_{Dki}(y_{ki}) + \sum_{k(\neq i) \in C, O}^n f_{jk} n_{Dkj}(y_{kj}) \quad (2.29)$$

ここで、 $n_{Dij}$  は次式で表される。

$$n_{Dij}(y_{ij}) = \begin{cases} 1 & (y_{ij} \leq 2) \\ \frac{1}{2}(1 + \cos \pi(x-2)) & (2 < y_{ij} < 3) \quad (\text{for } C) \\ 0 & (3 \leq y_{ij}) \end{cases} \quad (2.30)$$

$$= \begin{cases} 1 & (y_{ij} = 0) \\ \frac{1}{2}(1 + \cos \pi x) & (0 < y_{ij} < 1) \quad (\text{for } O) \\ 0 & (1 \leq y_{ij}) \end{cases}$$

この式から、 $i$  原子が完全な  $i$ - $j$  結合を形成するのに十分な結合手を持っているとき  $n_{Dij}$  は 1、逆に結合手がない場合 0 となる。

$N_{ij}$  はこの  $y_{ij}$ 、 $y_{ji}$ 、 $n_{Dij}$  から求められ、( $i$  原子の結合手/結合手をもつ周囲の原子数) で評価される。 $N_{ij}$  の関数を定義するにあたり、ここでは微分可能なポテンシャル表面を実現するために Table2.1 に示す値を用いる。ここで  $N_{ij}$  は結合次数を表しており、0、1、2 はそれぞれ単結合、二重結合、三重結合に対応する。また、補間関数として次式の  $g(x)$  を用いる。

$$g(x) = \frac{1}{2} \{1 - \cos \pi(x-a)\} \quad (a \leq x \leq a+1) \quad (2.31)$$

これによって三次元の不連続なデータ  $N(a_1, a_2, a_3)$  が補間され、 $N(x_1, x_2, x_3)$  が次式で表現できる。



Table 3.1 N<sub>ij</sub> parameter

bond	y <sub>ij</sub>	y <sub>ji</sub>	y <sub>Dij</sub>	N <sub>ij</sub>	bond	y <sub>ij</sub>	y <sub>ji</sub>	y <sub>Dij</sub>	N <sub>ij</sub>		
C-C	3	-	-	0	C-O	3	-	-	0		
		3	-	0			1	-	0		
	2	2	0	1		2	0	0	0	1	
			1	1/2				1	1/2		
			2	1/3				2	1/3		
			3	1/3				1	0	-	1
			4	1/3				0	0	-	2
			1	0				1	O-O	1	-
	1	1/2	1	-		0					
	2	1/3	0	0		-	1				
	3	1/3	0	0	-	1					
	0	0	0	1	1	0	0	1	1		
			1	1/2			1	1/2			
			2	1/3			2	1/3			
	1	1	0	2	1	1	0	2	2		
			1	1			1	1			
			2	1			2	1			
	0	0	-	1	0	0	-	-	1		
			0	-			1	0	-	1	

$$\begin{aligned}
N(x_1, x_2, x_3) = & (1 - g(x_1))(1 - g(x_2))(1 - g(x_3))N(a_1, a_2, a_3) \\
& + g(x_1)(1 - g(x_2))(1 - g(x_3))N(a_1 + 1, a_2, a_3) \\
& + (1 - g(x_1))g(x_2)(1 - g(x_3))N(a_1, a_2 + 1, a_3) \\
& + (1 - g(x_1))(1 - g(x_2))g(x_3)N(a_1, a_2, a_3 + 1) \\
& + \dots
\end{aligned} \tag{2.32}$$

さらに、この値が1の近傍で平滑な値をとるように関数  $I(N)$  で調整を行う。

$$N_{ij} = I(N) = 1 + (N - 1) \sin\left(\frac{\pi}{2\Delta}(N - 1)\right) \quad (1 - \Delta < N < 1 + \Delta) \tag{2.33}$$

このようにして計算した  $N_{ij}$  によって、二体間の結合次数が決定され、ポテンシャルエネルギーに  $\pi$  結合が与える影響が修正される。

### (c)+1 $\pi$ 効果修正因子 $T_{ij}$

F 原子には、 $\pi$  結合を形成している C 原子と結合する場合にその  $\pi$  結合を弱める効果がある。これを +1  $\pi$  効果と呼ぶ。Table 3.2 に +1  $\pi$  効果がある場合とない場合の結合エネルギーを示す。例えば  $C_2F_4$  の C=C 結合エネルギーを見ると、二重結合の結合エネルギーの半分程度しかなく、単結合の結合エネルギーに近いことが分かる。したがって二体間で C=C、C $\equiv$ C、C=O 結合が作られる場合には、この効果の影響を考慮する必要がある。 $T_{ij}$  はこの影響を考慮してポテンシャルを修正する因子で、次式で表される。

$$T_{ij} = \alpha \left( \sum_{k \in F} (f_{ik})^a + \sum_{k \in F} (f_{jk})^a \right)^{\frac{1}{a}} \tag{2.34}$$

ここで  $\alpha$  は C-C に対して 0.9、C-O に対して 0.5 であり、その他の結合に対しては  $T_{ij}=0$  である。またこの因子  $T_{ij}$  は  $\pi$  結合が形成される  $N_{ij}>0$  の場合にのみ有効である。

Table 3.2 +1  $\pi$ -effect

bond	bond energy(eV)		bond length(Å) +1 $\pi$ -effect on
	+1 $\pi$ -effect off	+1 $\pi$ -effect on	
C=C	6.34	3.10(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )	1.33
		2.44(C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> (s=2))	1.44
		3.40(C=CF <sub>2</sub> (S=3))	1.41
C≡C	8.56	4.82(C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	1.19
C=O	8.20	6.80(CF <sub>2</sub> O)	1.18

### 2.8.1.2 三体ポテンシャル

本研究のポテンシャルモデルでは三体ポテンシャルによって共有結合の角度依存を表現される。三体ポテンシャル  $V_{3jik}$  は次式で表される。

$$\begin{aligned}
 V_{3jik} &= h_{jik}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) \\
 &= k_{jik} \left| \cos \theta_{jik} - \Theta_{jik} \right|^{\gamma_{jik}} g_{ij} g_{ik}
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

ここで、 $\theta_{jik}$  はベクトル  $r_{ij}$  と  $r_{ik}$  から作られる角度、 $k_{jik}$ 、 $\Theta_{jik}$ 、 $\gamma_{jik}$  はパラメータである。また  $g_{ij}$  は  $f_{ij}$  と  $S_{ij}$  を用いて次式で表される。

$$g_{ij} = f_{ij} S_{ik} \tag{2.36}$$

この  $g_{ij}$  によって中心原子  $i$  の結合選択が行われるため、三体ポテンシャルにおける角度依存の過剰評価を防ぐことができる。 $h_{jik}$  は三体の中心原子  $i$  の状態に応じて次式のように分類する。

$$h_{jik}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} h_{sp1}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) & (M_i = 1) \\ (2 - M_i)h_{sp1}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) \\ \quad + (M_i - 1)h_{sp2}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) & (1 < M_i < 2) \\ (3 - M_i)h_{sp2}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) \\ \quad + (M_i - 2)h_{sp3}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) & (2 \leq M_i < 3) \\ h_{sp3}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) & (M_i = 3) \end{cases} \quad (2.37)$$

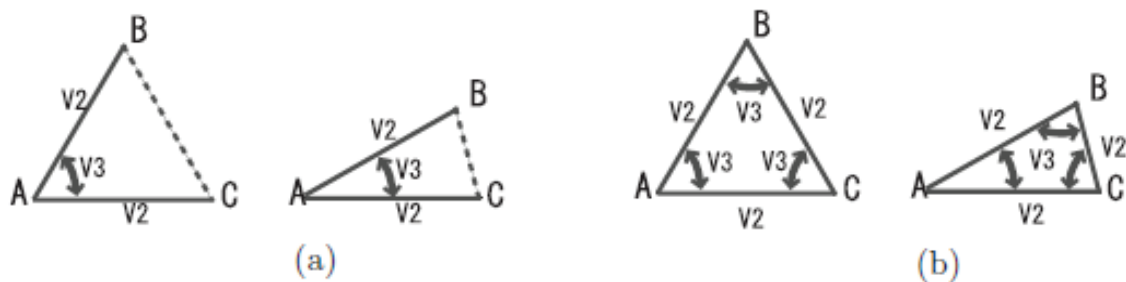
$M_i$ はポテンシャル関数のパラメータを切り替えるための関数で  $M_i$ が 1~3 の値をとることで三体間の原子価結合が調整される。 $M_i$ は次式で表される。

$$M(z) = \begin{cases} 1 & z \leq 2 \\ \frac{1}{2}(1 - \cos \pi(z - 2)) + 1 & 2 < z < 3 \\ \frac{1}{2}(1 - \cos \pi(z - 3)) + 2 & 3 \leq z < 4 \\ 3 & 4 \leq z \end{cases} \quad (2.38)$$

ここで、 $i$ 原子の結合数である  $z_i$ は次式のように、結合強度  $f_{ij}$ の和で表される。

$$z_i = \sum_k f_{ik} \quad (2.39)$$

このように三体ポテンシャルが計算され、共有結合の角度依存が表現される。Stillinger-Weber ポテンシャルと本研究のポテンシャルを比較した概略図を Fig.2.5 に示す。(a)は本研究で用いたポテンシャル、(b)は Stillinger-Weber ポテンシャルである。

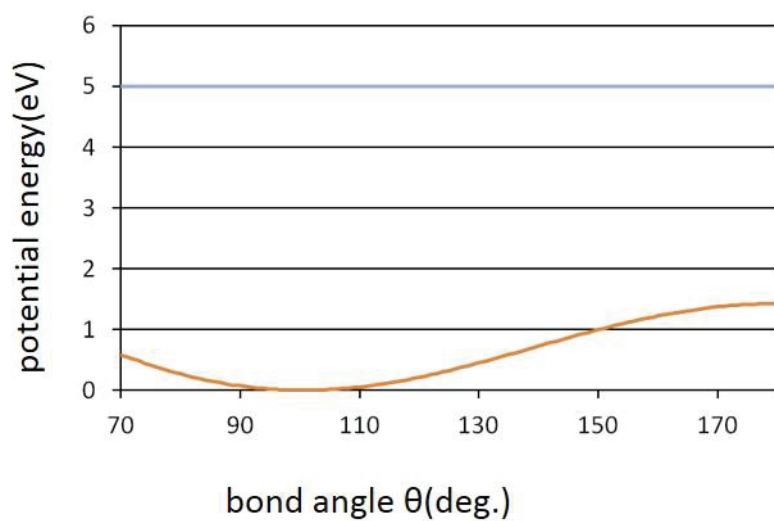


(a) Potential in our study

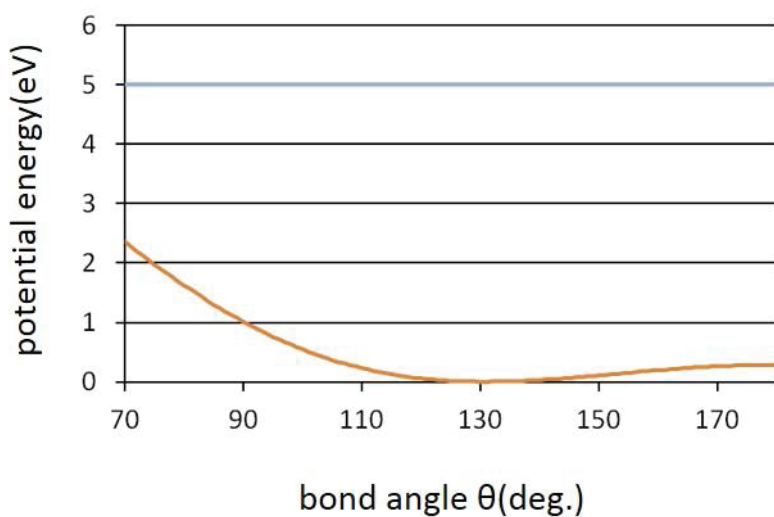
(b) Stillinger-Weber potential

Fig.2.3 Difference between our potential and S-W potential

本研究では、以上のような 2 体、3 体ポテンシャルを用いて分子動力学シミュレーションを行ったが、3 章で紹介する O ラジカル入射シミュレーションにおいて基板表面に酸素が過剰に溜まる現象が発生することが分かった。そのため、O-O-O 結合と O-O-Si 結合の 3 体ポテンシャルを修正し、O ポリマーの発生を抑制した。図 2.7 に変更前、変更後の 3 体ポテンシャルを示す。ポテンシャル変更前と変更後の基板の全エネルギーを調べたところ、ポテンシャル変更後の方が 2%ほど低下しており、O ポリマーの抑制により基板が安定化したことが確かめられた。



(a) O-O-O potential



(b)O-O-Si potential

Fig.2.6 Modification of 3-body potential. In these figure, the orange curve represents 3-body potential before modification. The blue curve represents 3-body potential after modification

## 参考文献

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright : J. Chem. Phys. **31**, 459 (1959).
- [2] Katherine C. Thompson, Adrian R. Rennie, Martin D. King *et al.*: Measurement of Surface Excess and Surface Pressure in Real Time (2010)
- [3] A. Yamane, Fuyuki Shimojo, Kozo Hoshino *et al.* : THEOCHEM **944**, 137 (2010).
- [4] Donald Hamelberg, John Mongan, and J. Andrew McCammon *et al.*: J. Chem. Phys. **120**, 11919 (2004).
- [5] F. H. Stillinger and T. A. Weber: Phys. Rev. B, **31**, 5262 (1985)
- [6] F. H. Stillinger and T. A. Weber: J. Chem. Phys. **88**, 5123 (1988).
- [7] F. H. Stillinger and T. A. Weber: Phys. Rev. Lett. **62**, 2144 (1989).
- [8] T. A. Weber and F. H. Stillinger: J. Chem. Phys. **92**, 6239 (1990).
- [9] H. Ohta and S. Hamaguchi: J. Chem. Phys. **115**, 6679 (2001).
- [10] H. Ohta and S. Hamaguchi: J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2373 (2001).
- [11] H. Ohta: “Molecular dynamics simulation of the plasma – surface interaction during plasma etching processes” 博士論文 京都大学 エネルギー科学研究科 (2004).

## 第3章

# 高エネルギー水素イオン入射による Si 中増速酸化シミュレーション

### 3.1 序論

現在の MOSFET のゲートエッチングプロセスにおいては、1nm 程度まで薄膜化した SiO<sub>2</sub> ゲート酸化膜を残したまま、ゲート電極材料である poly-Si を削っていく必要があるため非常に選択性の高い加工が要求される[1,2]。その中で HBr/O<sub>2</sub> プラズマによる反応性イオンエッチングは薬品を使用したウェットエッチングや Cl<sub>2</sub> 等の塩素系プラズマを用いたドライエッチングと比較してアンダーカットやアフターコロージョンが少なくより異方性が高いエッチングが可能であり、SiO<sub>2</sub> 膜との選択性や poly-Si のエッチングレートも良好であることからゲートエッチングプロセスに広く用いられている。ここで O<sub>2</sub> は主に有機物を除去するため添加されており、プラズマ照射により Si 基板表面に厚い酸化膜が形成される。この酸化膜はプラズマ照射後、コンタクトホール形成のために HF 等の薬品によって除去されるがこの際にシリコン基板の表面付近、ゲート電極の周りに表面荒れ (Si リセス) が発生する事が知られている[3-11]。また、Si リセスによってデバイス特性荒れが引き起こされる事が報告されている[3,4]。Fig.3.1 に HBr/O<sub>2</sub> プラズマによるゲートエッチングのフローを、Fig.3.2 にゲート電極付近に Si リセスが発生している様子を示す。



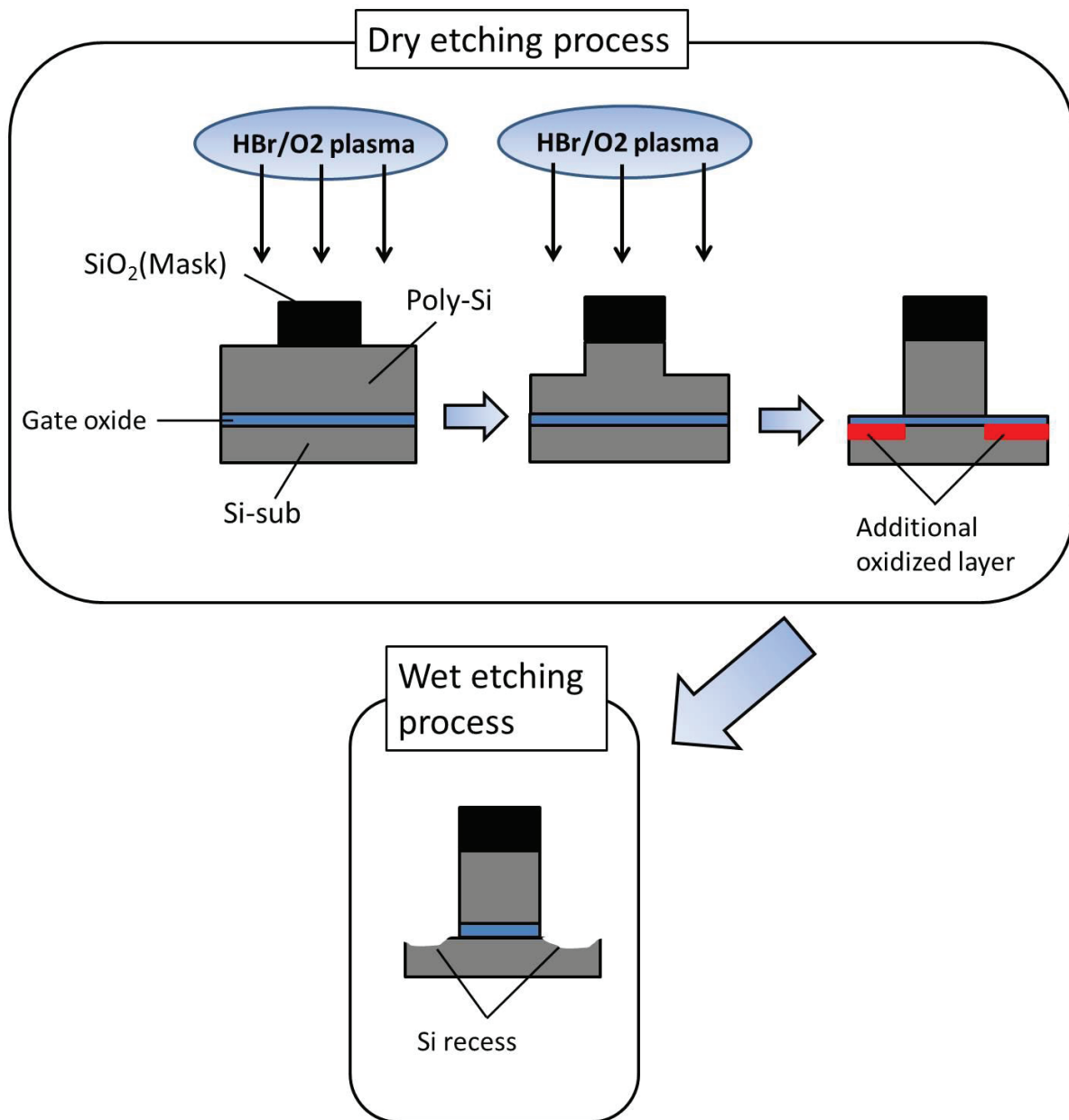


Fig.3.1 The gate etching process with HBr/O<sub>2</sub> plasmas. During the dry etching process, an additional oxide layer is formed under the gate oxide. In a wet process, the oxide layer is removed excessively and hollow voids are formed around the gate.

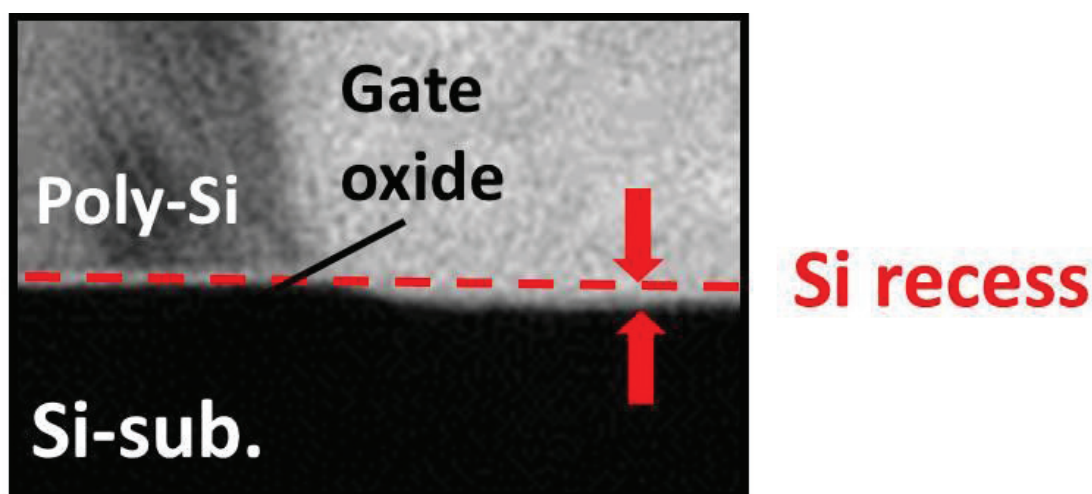


Fig.3.2 TEM image of Si substrate around metal gate .

The ideal Si surface is described by red line.

Si リセスに関しては T. Ito 等のイオンビーム実験より  $H^+$  イオンを  $500\text{eV}$  といった高エネルギーで入射しすることでゲート酸化膜厚が過剰に増加するという報告が成されている[1,2]。Si リセスはこの過剰なゲート酸化膜がウェットエッチングによって取り除かれることにより発生すると考えられているが、酸化膜厚が増加する詳細なメカニズムはまだ十分には明らかになっていない状態である。そこで本研究では、シリコンリセスのより詳細な生成機構を解明することを目的に、表面に酸化膜を有する Si 基板を対象とした分子動力学シミュレーションを行った。

本研究では、Fig.3.3 のように  $HBr/O_2$  などのプラズマから生成された  $H^+$  イオンによって形成されたダメージ Si 層内を O ラジカルが移動していき酸化層が形成されるというモデルを考え、その妥当性を評価した[12]。本論文ではこの O ラジカルの移動現象を増速酸化と呼ぶ。実際の  $HBr/O_2$  プラズマプロセスでは  $H^+$ 、 $Br^+$ 、 $Cl^+$ 、 $HBr^+$ 、 $HCl^+$  といった多様な活性種が Si 基板表面に入射されるが、本研究ではビーム実験と比較するため入射粒子として  $H^+$  イオンと O ラジカルを採用した。

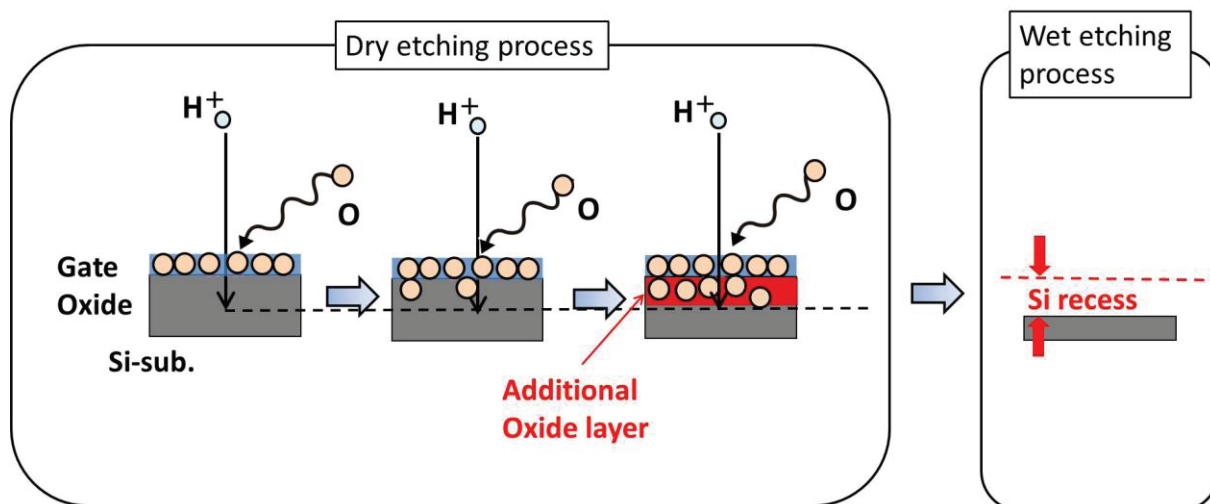


Fig.3.3 Model of Si recess formation by HBr/O<sub>2</sub> plasma.

Si crystal is damaged by energetic H<sup>+</sup> ions and

3.1 節では Si リセスの形成モデルについて述べ、シミュレーションの目的を明確化した。3.2 節では増速酸化シミュレーションにおけるシミュレーション手順、シミュレーション条件について述べる。3.3 節では Si 基板に低エネルギーの O ラジカルを入射することにより Si 基板表面に自然酸化膜を形成した。3.4 節では、3.3 節で生成した初期基板に H<sup>+</sup>イオンと O ラジカルを入射することによる基板表面の組成変化について述べ、イオンビーム装置実験の結果と比較する。3.5 節では酸化雰囲気、3.6 節では Si 基板中の格子欠陥が増速酸化プロセスにどの程度影響を与えているかを調べた結果をそれぞれ述べる。そして 3.7 節で、H<sup>+</sup>イオンの入射エネルギーが増速酸化プロセスに与える影響について調べた結果を示す。本章では、

- 1) Si 基板への O ラジカル照射シミュレーション
  - 2) 自然酸化膜付き Si 基板への H<sup>+</sup>イオン、O ラジカル同時入射シミュレーション
  - 3) 自然酸化膜付き Si 基板への H<sup>+</sup>イオン単独照射シミュレーション
  - 4) 自然酸化膜付き Si 基板への O ラジカル単独照射シミュレーション
- の 4 条件のシミュレーションを実行した。

## 3.2 本研究での分子動力学シミュレーション条件

本研究の分子動力学シミュレーションでは、主に計算領域内に作成した Si(100)結晶基板をエッチングシミュレーションの対象物として使用した。Si 基板は 3.3 x 3.3 x 5.4 nm の直方体であり、第 2 章で述べた水平方向への周期境界条件を適用しているため、計算上無限に広い基盤を再現できている。また、第 2 章で述べたアンカー層を設定しているため、粒子の入射に伴う基板全体の移動も発生しない。基本セル内に配置する Si はダイヤモンド構造をしており格子定数は 6.98 Å である。

シミュレーションを実行する際には、この基板の温度が 300K のマクスウェル分布になるように全原子に対してランダムな初速度を与えた。そして、粒子数、温度、体積が一定の NTV アンサンブルで計算し、基板の初期歪みが計算に与える影響を抑制するために基板を緩和させた。

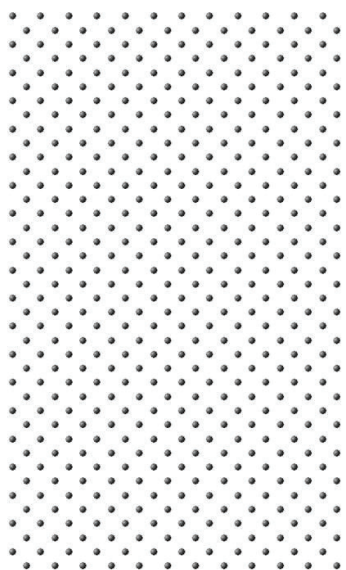


Fig.3.4 Si initial substrate

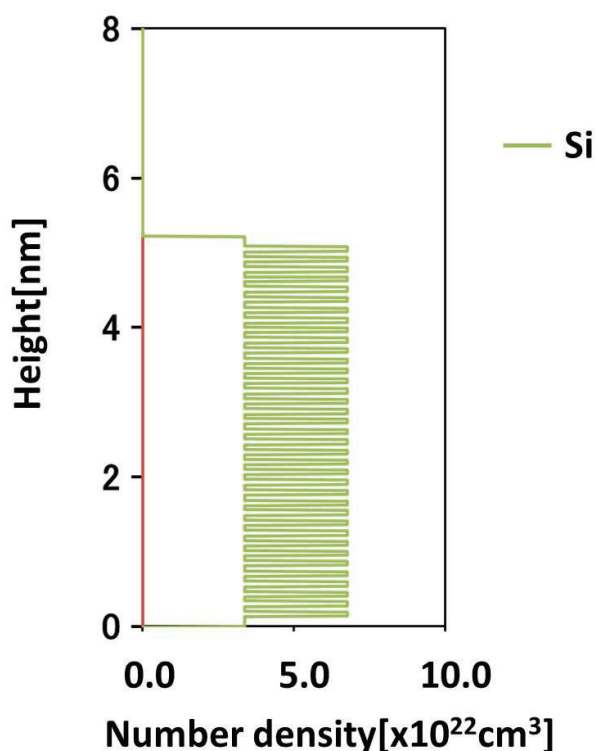


Fig.3.5 The atomic density profiles of the initial Si substrate

Fig.3.4 に緩和後の Si 基板の様子を、Fig.3.5 に Si 基板の配置から求めた基板組成分布

を示す。

その後、この Si 基板の上方から 1ps 間隔で H<sup>+</sup>イオンや O ラジカルを垂直に入射し 1 入射サイクルの内 0~700fs の間は全エネルギー(位置エネルギーと運動エネルギーの和)一定条件の下で計算を行い粒子の運動を追跡した。本シミュレーションでは、高エネルギー粒子が基板に衝突した場合、基板の温度が上昇し、最終的に蒸発する可能性があるため、700~1000fs の間を冷却過程とし、第 2 章で紹介した berentsen 法を用いることで基板温度が初期値(300K)に戻るようにした。これは現実の反応過程とは異なるが、エッチングシミュレーションにおいては物理的スパッタリングが主な現象で、その後の熱的なプロセスの影響はほぼ無視できる。粒子の入射位置は H<sup>+</sup>イオンの場合は 5Å 上方、O ラジカルの場合は 2Å 上方で xy 座標はランダムとした。ここで粒子種によって入射エネルギーに大きな差があるため入射位置の z 座標を変えている。2.6 節で述べたように、表面反応に関与しなくなった粒子はシミュレーションの妨げとなるため、本シミュレーションでは粒子入射によりスパッタリングや表面反射で上方に飛ばされ、2.7 節で説明したアンカー層と結合が繋がらなくなった粒子に関しては除去している。またオージェ効果により入射イオンは Si 基板表面と相互作用する前に直ちに中性化されるため、本研究ではイオンビーム実験における入射イオンを中性原子として取り扱い計算を簡略化している[13,14]。

### 3.3 Si 自然酸化膜の形成

ゲート酸化膜を表面に持つ Si 基板をシミュレーションで再現し、Si リセスについて調べるため、まず Si 基板に低エネルギー(0.05eV)の O 原子を( $1.9 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ )垂直に入射し、表面を終端させることで表面に自然酸化膜を有する Si 基板を作成した。Fig.3.6 に自然酸化膜付き基板の様子を、Fig.3.7 に基板の配置から求めた基板組成分布を示す。グラフの緑の線が Si の、赤の線が O の基板組成分布を表している。Fig.3.6 から Si の自然酸化膜の膜厚は 0.8~0.9nm 程度である事がわかる。この基板を用いて増速酸化シミュレーションを実行した。



Fig.3.6 The initial Si Substrate with a SiO<sub>2</sub> layer.

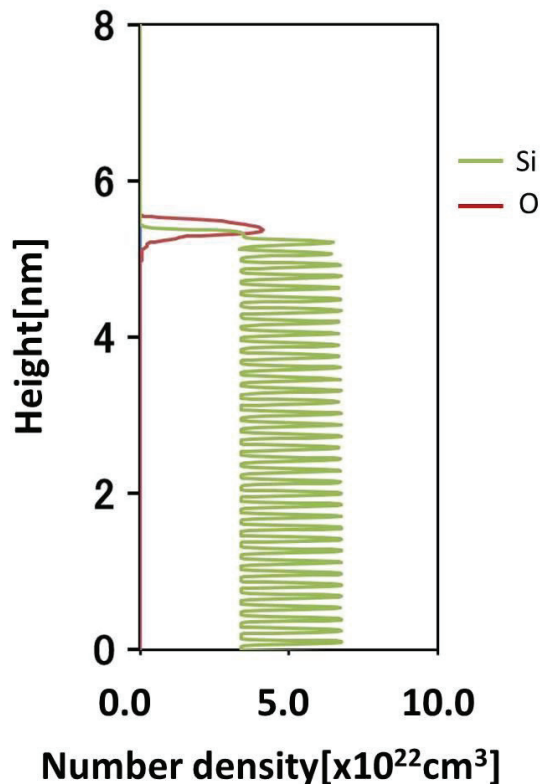


Fig.3.7 The atomic density profiles of the substrate.

### 3.4 Si 基板中の格子欠陥の影響

まず Si 基板中の格子欠陥が、増速拡散に及ぼす効果を調べるため、事前に 500eV の水素を dose 量  $3.8 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  入射することによりダメージを与えた Si 基板に 0.05eV の O 原子を dose 量  $2.0 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  入射するシミュレーションを行った。Fig.3.8 にダメージを与えた初期基板表面と O ラジカル照射後の基板表面の様子を示す。また、ダメージを有する初期基板とプロセス後の基板の基板組成分布を Fig.3.9 に示す。Fig.3.9 から O 原子は格子欠陥のある Si 基板内部には侵入せず、自然酸化膜が形成されるのみであったことがわかる。この結果から、Si 基板中の欠陥は O 原子の移動にほとんど関与していないことが確かめられた。

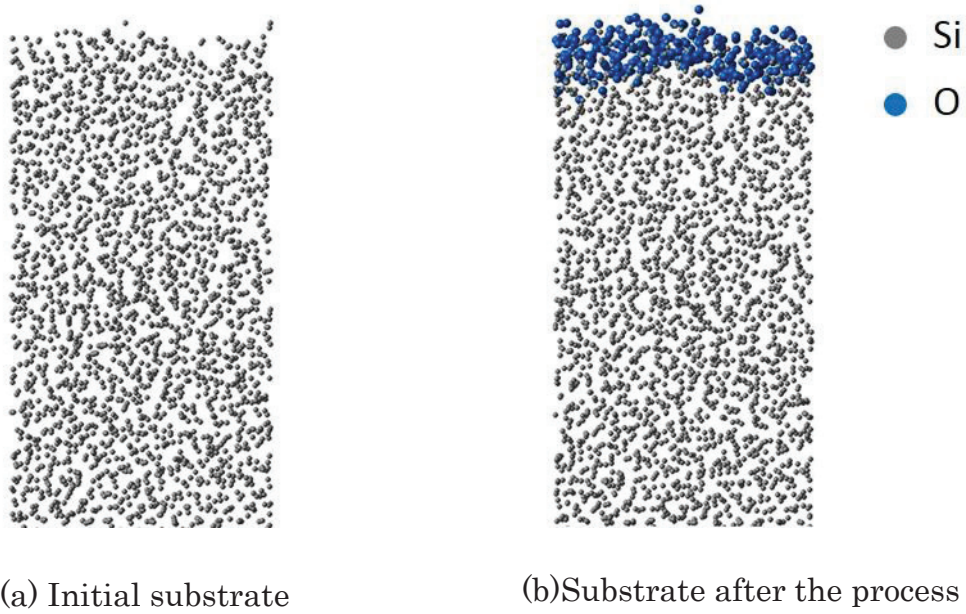


Fig.3.8 O radical injection to pre-damaged Si substrate

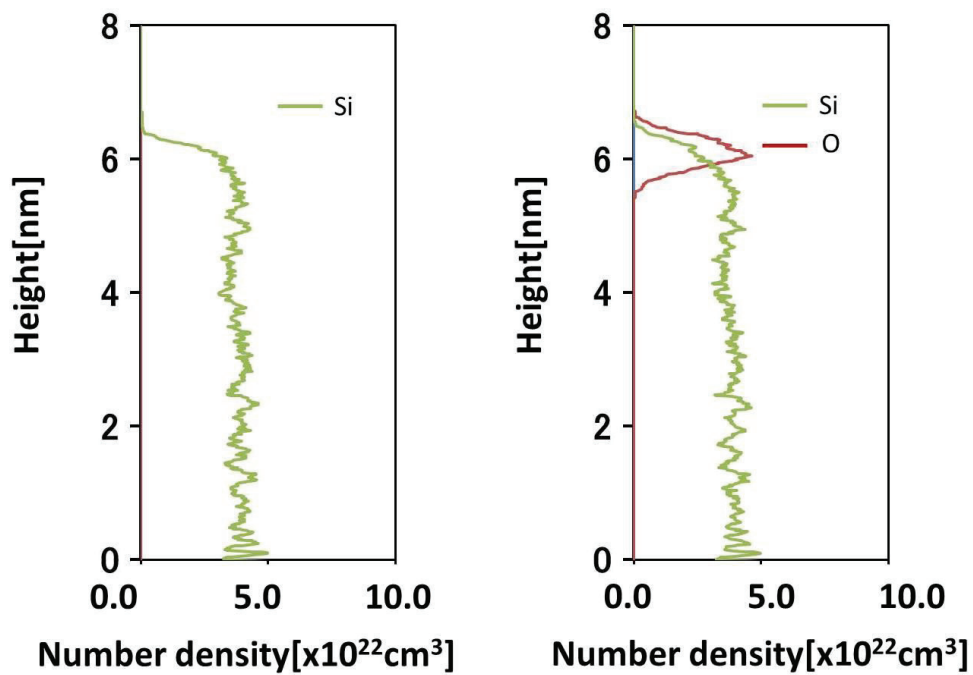


Fig.3.9 The atomic density profiles of the pre-damaged Si substrate and the substrate after O radicals injection.

### 3.5 H<sup>+</sup>イオン単独照射シミュレーション

次に、酸素雰囲気の有無が与える影響を調べるため、第 3.3 節 Fig.3.6 の自然酸化膜付き Si 基板に 500eV の H<sup>+</sup>イオンのみを dose 量  $2.8 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  だけ入射した。Fig.3.10 にプロセス後の基板の基板組成分布を示す。Fig.3.10 より、高エネルギーの H<sup>+</sup>イオンを入射することによって基板表面の自然酸化膜を構成する O 原子が Si 基板内部に侵入していくことが分かる。

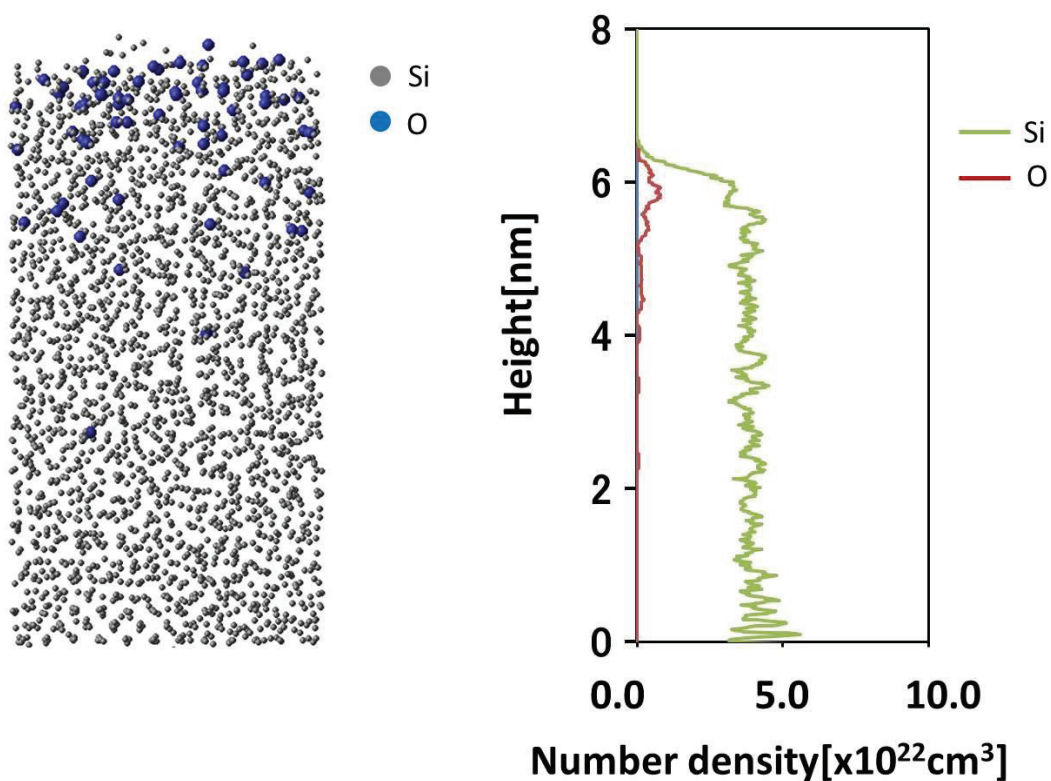


Fig.3.10 Si substrate after 500eV H<sup>+</sup> ions injection

### 3.6 H<sup>+</sup>イオン、O ラジカル同時照射シミュレーション

H<sup>+</sup>イオン入射による Si 中の増速酸化プロセスを解析するため、3.3 節で作成した自然酸化膜付き Si 基板に低エネルギー(0.05eV)の O ラジカルと高エネルギー(500eV)の H<sup>+</sup>イオンを同数( $5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ )垂直入射した。Fig.3.11 は左から、初期基板、dose



量が 2.5、5.0( $\times 10^{16}$  / $\text{cm}^2$ )のときの基板表面の様子である。

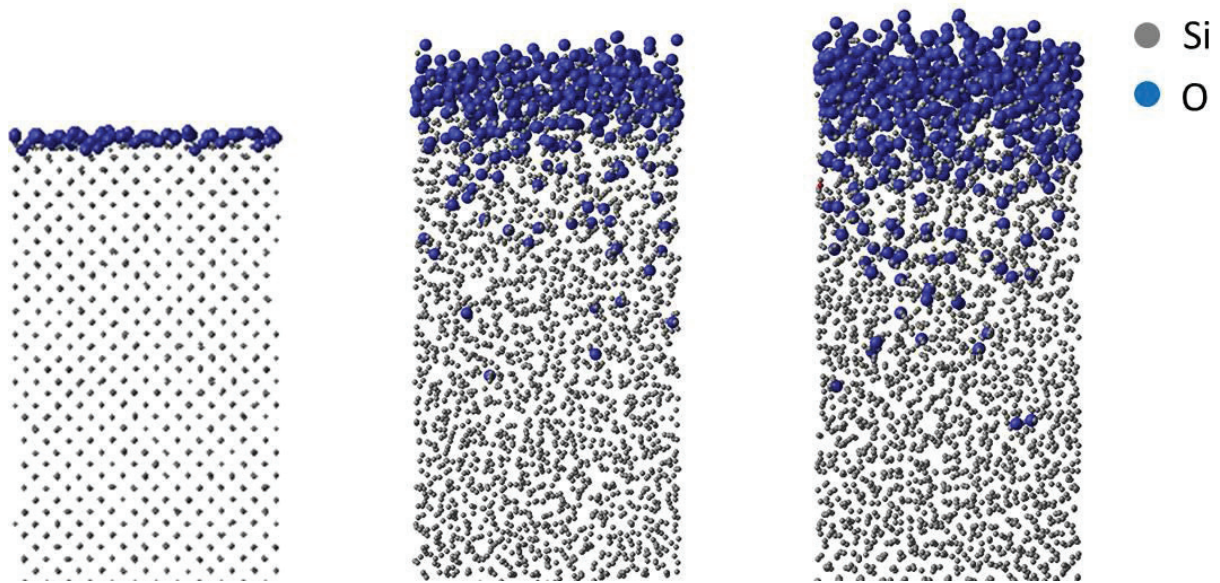


Fig.3.11 Change of Si/SiO<sub>2</sub> substrate surface

Fig.3.11 より、高エネルギーの H<sup>+</sup>イオンおよび低エネルギーの O 原子の同時入射によって表面に分布していた O 原子が基板内部に侵入していく増速酸化現象が起きていることが分かる。Fig.3.12 に初期基板および、dose 量が 2.5、5.0 ( $\times 10^{16}$  / $\text{cm}^2$ ) のときの基板組成分布を示す。グラフの緑の線が Si の、赤の線が O の高さ組成分布を表している。Fig.3.12 より、初期状態では 1nm 程度であった酸化膜厚が高エネルギーの H<sup>+</sup>イオンおよび低エネルギーの O 原子の同時入射によって 4~5nm 程度まで増加したことが分かる。3.5 節の H<sup>+</sup>イオン単独入射のシミュレーションにおいても O 原子の Si 基板内部への侵入は確認されたが、今回の様に O 原子が継続的に供給されることにより Si リセスを引き起こすだけの SiO<sub>2</sub> 膜厚の増加が発生すると考えられる。

ここで、基板表面の位置が上方にずれるのはイオン入射によって基板の結晶構造が結晶 Si よりも低密度なアモルファス Si 化されたためと考えられる。

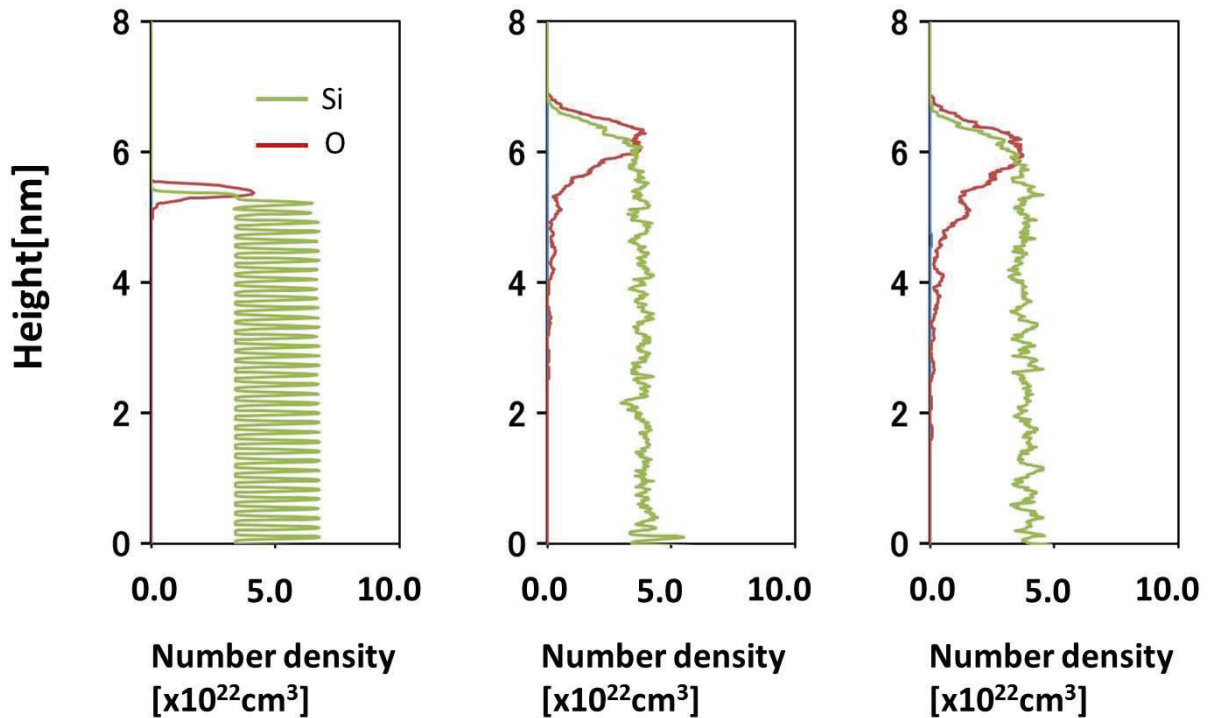


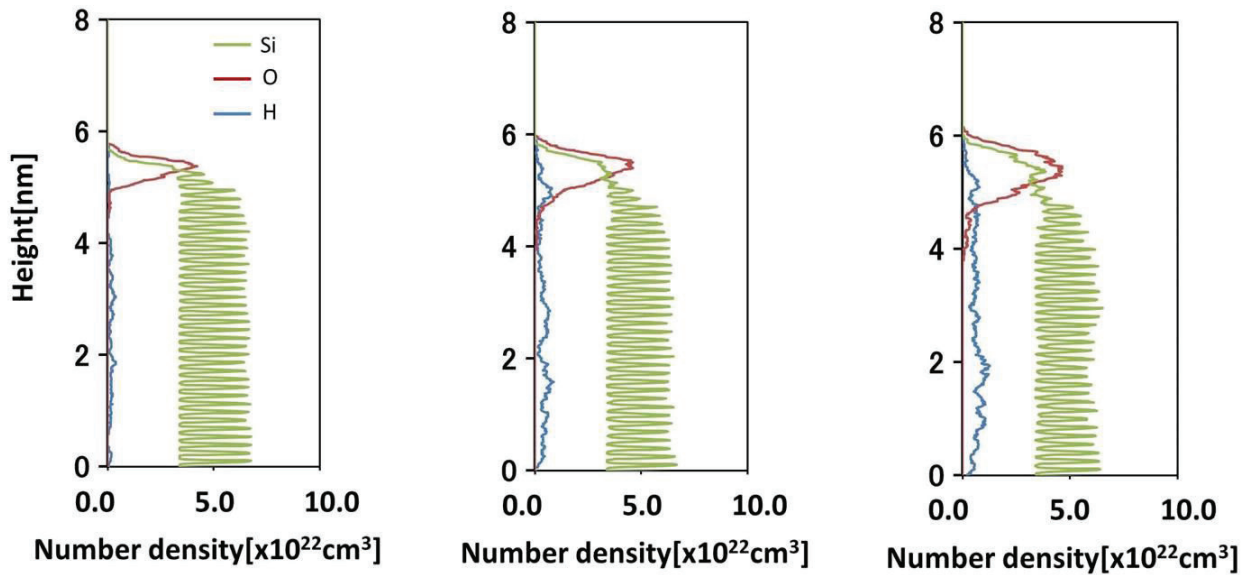
Fig.3.12 Compositional change of the Si/SiO<sub>2</sub> substrate. In these figure, the red curve represents the composition profile of oxygen atoms, and the green curve represents the composition of silicon atoms

### 3.7 H<sup>+</sup>イオン入射エネルギーの増速酸化プロセスへの影響

3.6節の増速酸化プロセスにおいて、H<sup>+</sup>イオンの入射エネルギーがO原子の侵入に及ぼす影響について調べるため、H<sup>+</sup>イオンの入射エネルギーを100eV、300eV、500eV、700eV、900eV、1500eVと変えてシミュレーションを行った。O原子の入射エネルギーは全シミュレーションを通して0.5eVで、各シミュレーションのdose量は $5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ である。

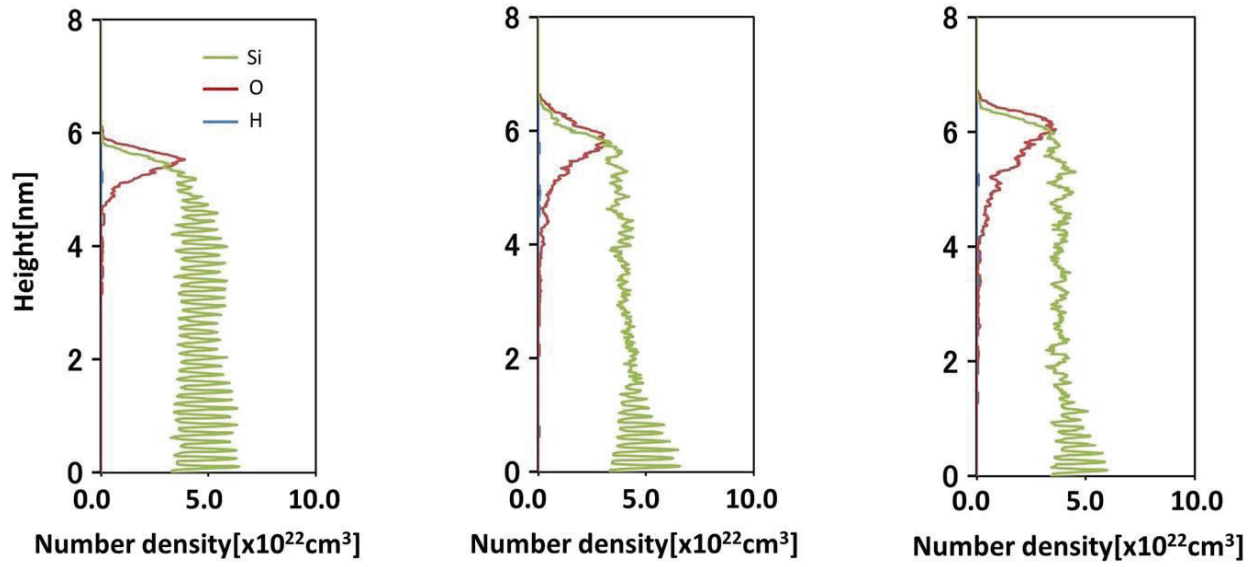
Fig.3.13(a)~(f)に各エネルギーにおけるdose量1.0、2.5、5.0( $\times 10^{16} / \text{cm}^2$ )時点で

の基板表面の原子組成分布を示す。

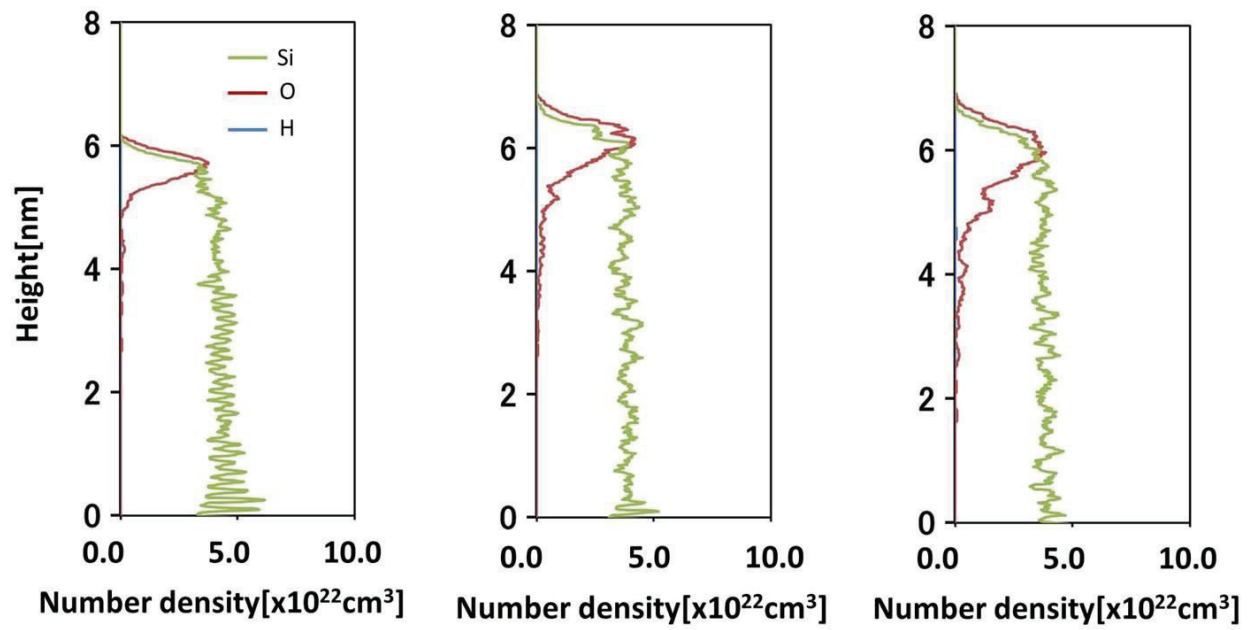


(a) H100eV

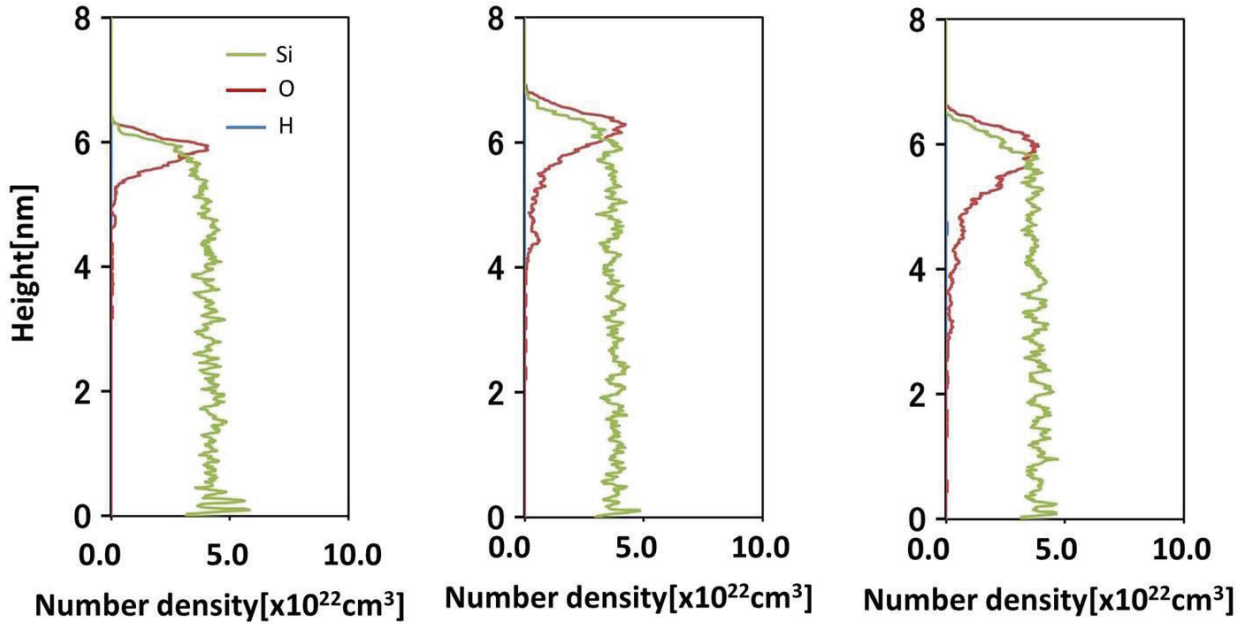
Fig.3.13 Compositional change of the Si/SiO<sub>2</sub> substrate by simultaneous injection of 100 ~ 500eV H ions and 0.05eV O radical. From left figure  $1.0 \times 10^{16}$ 、 $2.5 \times 10^{16}$ 、 $5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ . The red curve represents the composition profile of O atoms. The green curve represents the composition profile of Si atoms. The blue curve represents the composition profile of H atoms



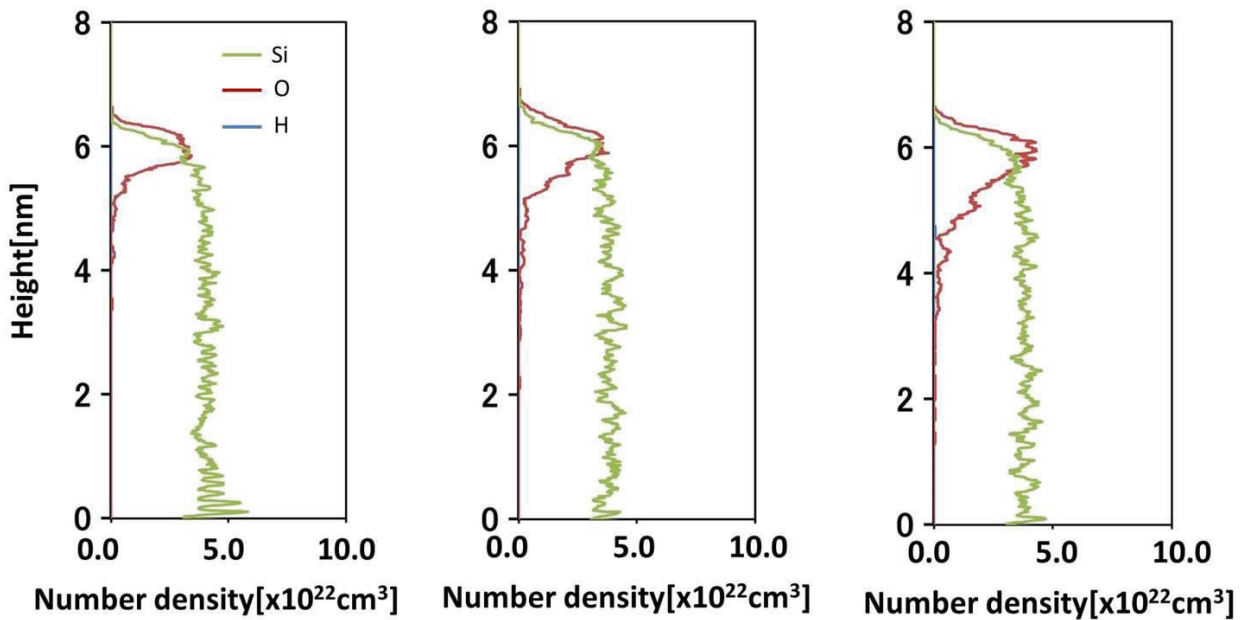
(b) H300eV



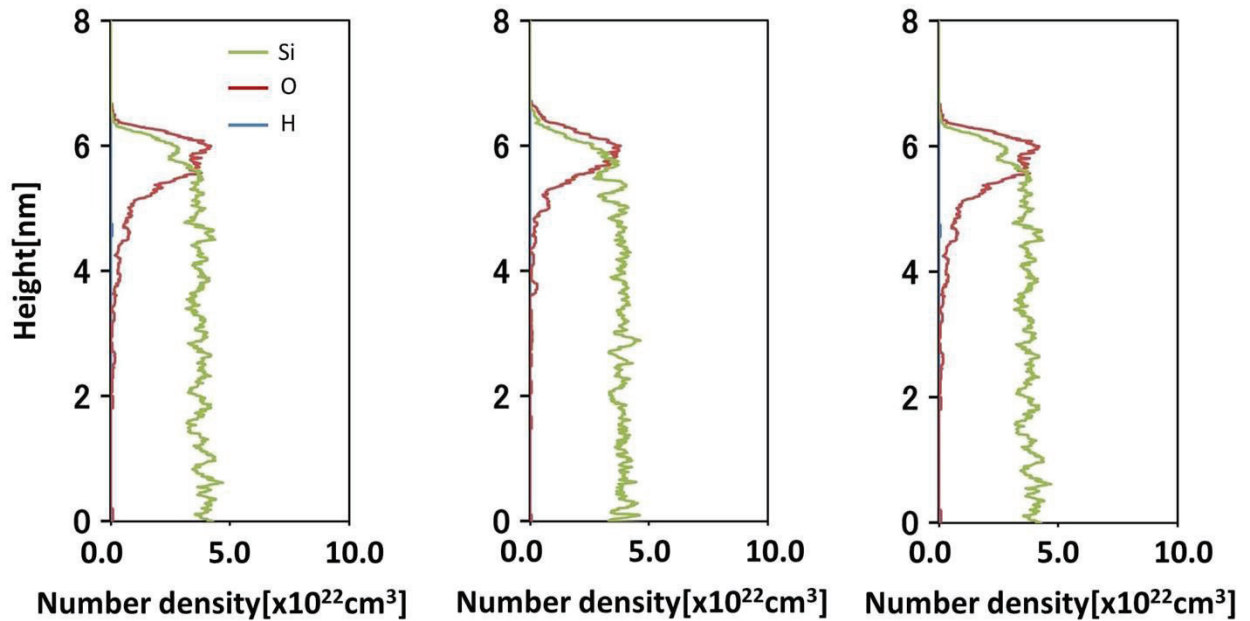
(c) H500eV



(d)H700eV



(e)H900eV



(f)H1500eV

Fig.3.13 からいずれの入射エネルギーにおいても増速酸化プロセスが起こり 6～8nm 程度の酸化膜が形成されることが分かる。また、入射エネルギーを上げると酸化膜の厚さの増加幅がやや減少することが分かった。これは、入射エネルギーを上げると H<sup>+</sup>イオンと O 原子との衝突断面積が減少することに由来すると考えられる。入射された H<sup>+</sup>イオンは 500eV 以上だと基板表面(~10nm)の領域をほぼ突き抜けるが [14]、300eV では多くの水素が基板内に残ることも分かった。500eV のシミュレーションにおいて、3.3 節での 500eV シミュレーションより多くの水素原子が基板に存在している理由としては、今回のシミュレーションの方が z 方向に長い基板を採用していることが挙げられる。今回のシミュレーションでは、基板表面とアンカー層との距離がより離れており、前回のシミュレーションでのアンカー層の位置より下に来た H 原子の運動も引き続き追跡している。

この H 原子の中には一度基板の内部に侵入するが Si 原子との衝突により再び基板の上方に移動(バックスキッタ)するものもあるので、それが原子組成分布に現れたと考えられる。

### 3.8 3章まとめ

本章では、半導体デバイスの特性劣化を引き起こすダメージ問題の1つである、HBr/O<sub>2</sub>プラズマゲートエッチングプロセスによるSi表面荒れ(Siリセス)に着目し、分子動力学シミュレーションによるメカニズム解明を行った。高エネルギーで入射されたH<sup>+</sup>イオンによってSi基板表面に形成されたダメージ層内をOラジカルが増速酸化していくというモデルを検証するため、表面に酸化膜を持つ3.3 x 3.3 x 5.4nm Si結晶基板に入射エネルギー100eVから1500eVのH<sup>+</sup>イオンと入射エネルギー0.05eVのOラジカルを入射し、基板表面原子の様子を観察した。その結果、高エネルギーのH<sup>+</sup>イオンを10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>のオーダーで入射する事によってSi基板の酸化膜厚が約1nmから3~4nmにまで増加する事を確認した。また、ダメージを与えたSi基板に低エネルギーのOラジカルを入射しても酸化膜厚に顕著な増加は見られず、増速酸化にはH<sup>+</sup>イオン入射が必要である事が分かった。

## 参考文献

- [1] T. Ito, K. Karahashi, M. Fukasawa *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08KD02 (2011).
- [2] T. Ito, K. Karahashi, K. Mizotani *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 08HB01 (2012).
- [3] K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, and K. Ono : Jpn. J. Appl. **49** 08JC02 (2010) .
- [4] K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, and K. Ono: Jpn. J. Appl. Phys.**50**, 08KD04 (2011).
- [5] L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot, and O. Joubert : Appl. Phys. Lett, **45**, 1069 (1999)
- [6] S. A. Vitale and B. A. Smith : J. Vac. Sci. Technol. **B** 21, 2205 (2003).
- [7] D. Veksler and G. Bersuker : Jpn. J. Appl. Phys **115**, 034517 (2014).
- [8] V. M. Donnelly, F. P. Klemens, T. W. Sorsch, G. L. Timps, and F. H. Baimann : Appl. Phys. Lett. **74**, 1260 (1999).
- [9] T. Ohchi, S. Kobayashi, M. Fukasawa *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 5324 (2008).
- [10] Fukasawa, A. Kawashima, N. Kuboi *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 08HC01 (2009).



[11] Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Fukasawa et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 08JD02 (2010).

[12] K. Mizotani, M. Isobe, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi: “Molecular dynamics simulation of silicon oxidation enhanced by energetic hydrogen ion irradiation” , J. Phys. D : Appl. Phys. **48** 152002 (2015).

[13] H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **96**, 336 (1954).

[14] D. W. Hess, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1677 (1990).

[15] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi : J. Vac. Sci. Technol. (2015)

## 第 4 章

# 増速酸化シミュレーション結果の解析

本研究の増速酸化プロセスにおいて、O 原子がどのように移動していくかをより詳細に理解するため、第 3 章のシミュレーションによって得られた微小時間毎の全 O 原子の位置データの解析を行い、実効的な拡散係数を見積もった。4.1 節では O 原子の拡散現象について述べデータの解析結果を示す。4.2 節ではシミュレーション結果とイオンビーム実験と比較し、4.3 節では増速酸化プロセスと熱酸化プロセスとの比較を行う。そして 4.4 節で増速酸化プロセスのメカニズムの考察を述べる。

### 4.1 O 原子の拡散

Si 基板中において O 原子は一様には分布しておらず、濃度の勾配が生じている。このため、O 原子は高濃度の方から低濃度の方に移動する拡散現象を起こす。酸素原子が時間  $t=0$  のときに原点にいるとき、時間  $t$  後に  $\vec{r} \sim (\vec{r} + d\vec{r})$  にいる確率  $G(\vec{r}, t)$  は拡散方程式

$$\frac{\partial G(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 G(\vec{r}, t) \quad (4.1)$$

を満たす ( $D$  は拡散係数)。この式の解は次のようになる。

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{8(\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (4.2)$$

(4.2)式から拡散による O 原子の平均変位距離の 2 乗と時間、拡散係数の関係は

$$\langle \vec{r}(t)^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 G(\vec{r}, t) \cdot 4\pi r^2 dr = 6Dt \quad (4.3)$$

となり、平均二乗変位は時間に比例する。これに対して、 $\langle \vec{r}(t)^2 \rangle$  が  $t^\alpha$  ( $\alpha \neq 1$ ) に比例する現象も知られており、 $0 < \alpha < 1$  の場合は subdiffusion、 $\alpha > 1$  の場合は superdiffusion と呼ばれる。

本研究では、ゲート酸化膜厚の増加による Si 基板表面の後退現象を対象としているため、O 原子の z 方向への拡散に注目して解析を行った[1]。ドリフトの効果があるときの 1 次元方向の拡散について考えるとき、酸素の変位量とイオンドーズ、拡散係数の関係は

$$\langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2 = 2Dt \quad (4.4)$$

と表せる。 $L_z$  は各時間ステップにおいて酸素原子が初期位置からどれだけ離れているかを表す。また、(4.4) 式の左辺は拡散の効果を、左辺第二項はドリフトによる効果を表している。ここで、本シミュレーションに要した時間は 10ns 程度であるため熱拡散による酸素原子の移動はほぼ無視できる。そのため、イオンドーズを時間の代わりに採用し(O 原子が基板に加わった時点がドーズ 0)、ドーズ量と  $\langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2$  の関係を調べることにより拡散係数を求めた[1]。

O ラジカルはシミュレーションを通して計算領域内に供給されていくため、ドーズ量が小さいほどデータ数は多くなり、ドーズ量が大きいときのデータは初期に追加された O 原子のものが大半を占めるようになる。Fig.4.1 に H<sup>+</sup>イオン(500eV)、O ラジ

カル(0.05eV)同時照射シミュレーションにおけるドーズ量とデータ数の関係を示す。

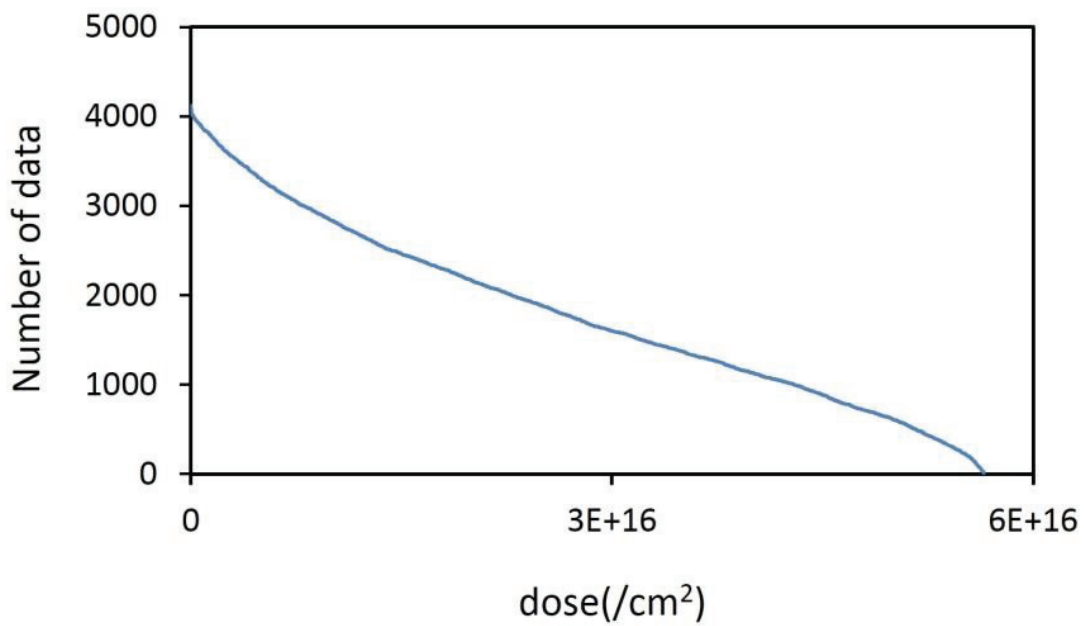
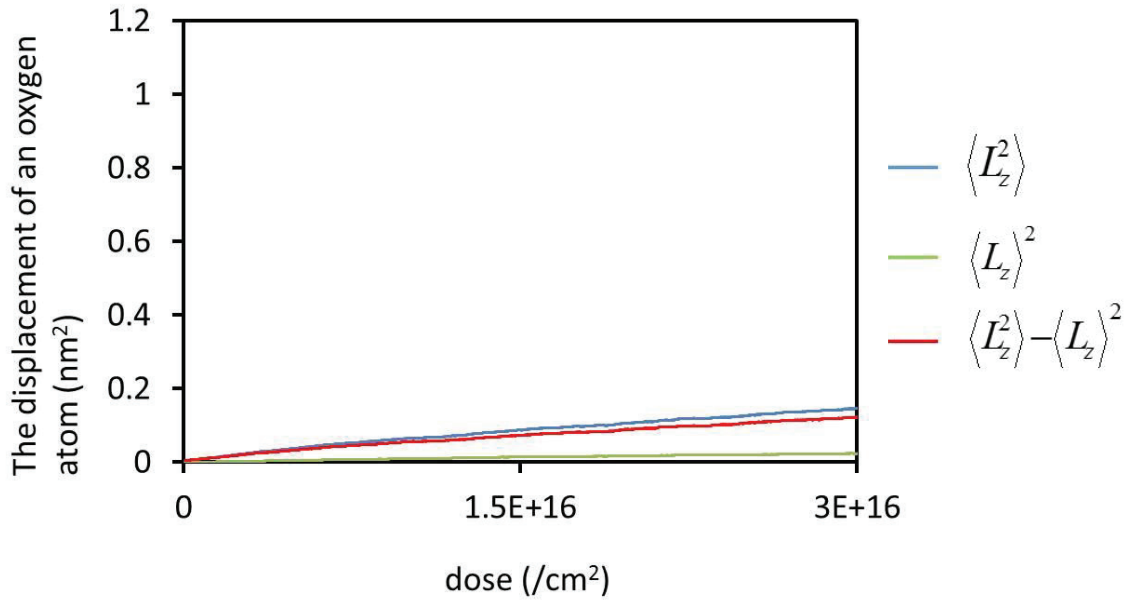


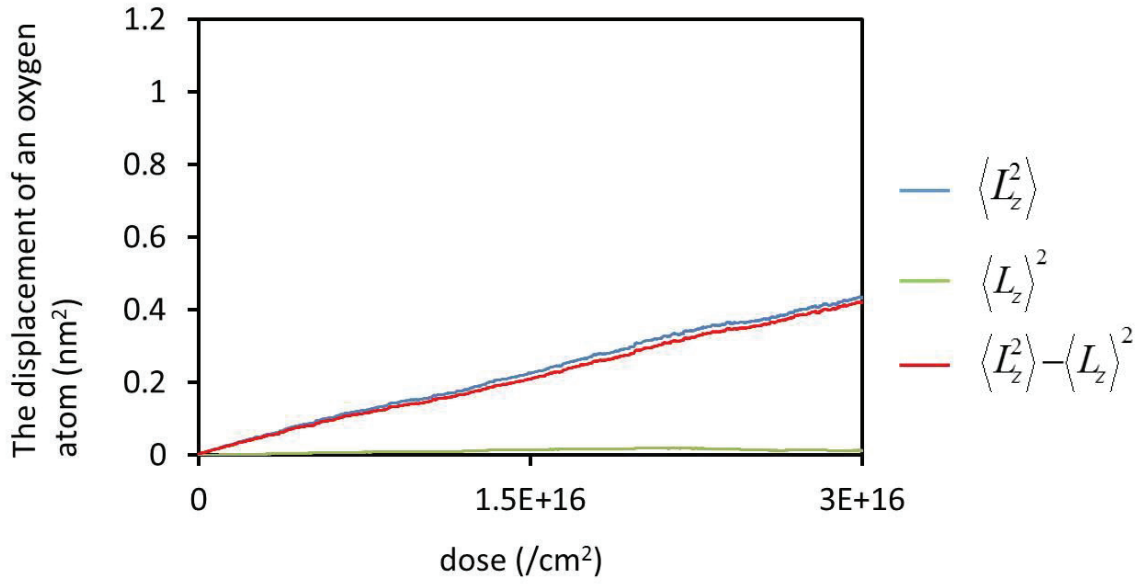
Fig.4.1 Number of data corresponding to ion dose

Fig.4.2、4.3 にドーズ量と  $\langle L_z^2 \rangle$ 、 $\langle L_z \rangle^2$ 、 $\langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2$  の関係を調べた結果を示す。これらは 3.5 節のデータをそれぞれ線形プロット、両対数プロットしたものである。Fig.4.1 に示したようにドーズ量が増えるとデータの数が減って信頼性が落ちるため今回は 3000shot( $1.13 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ )までについて調査した。

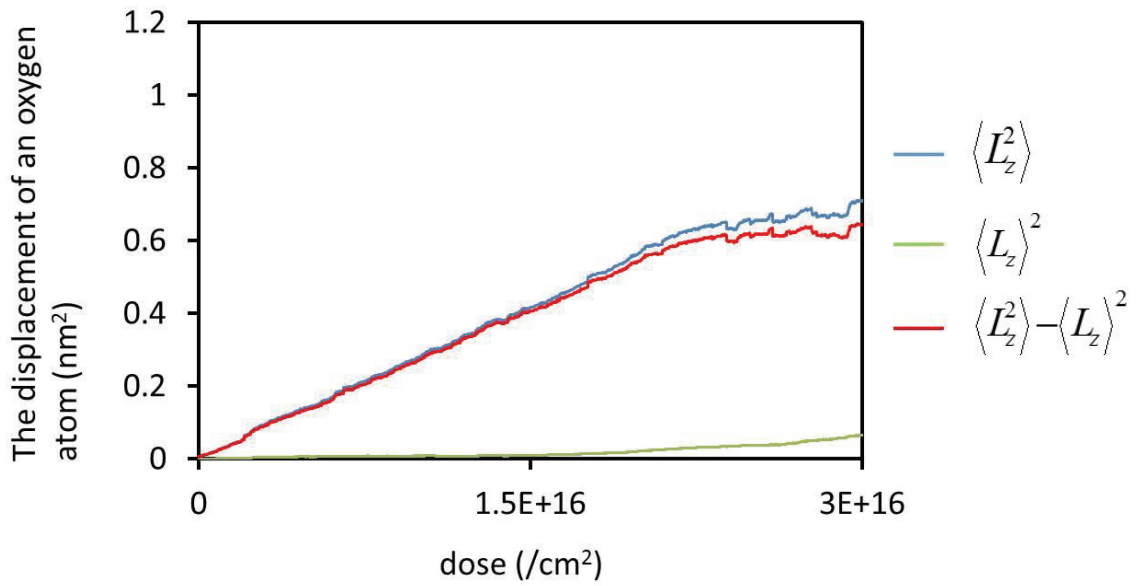


(a)H100eV、00.05eV

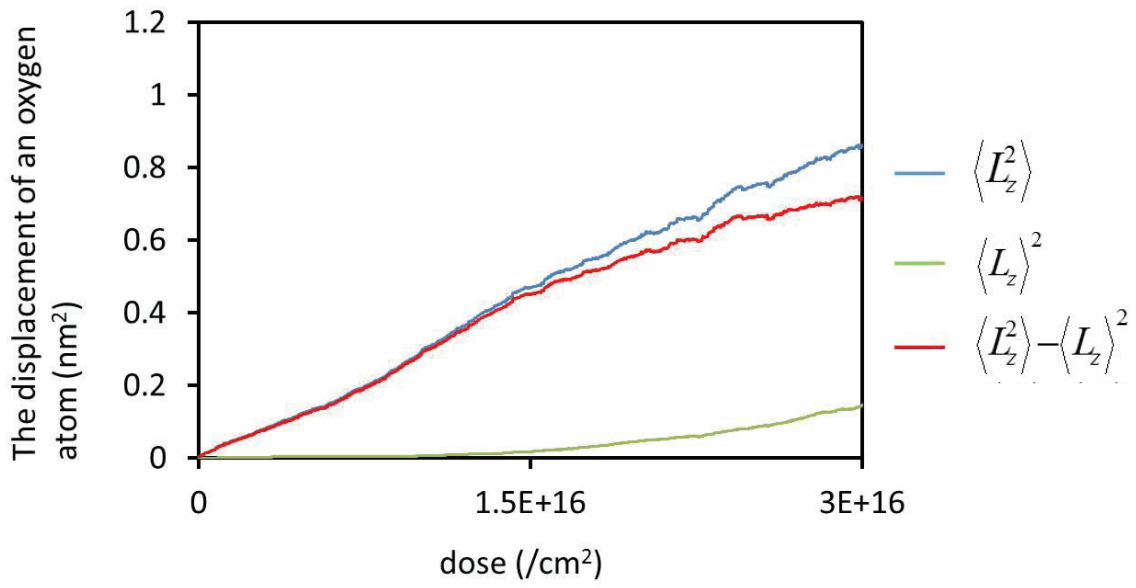
Fig.4.2 The displacement of O atoms as functions of ion dose (linear plot). The blue, green, purple curve represents  $\langle L_z^2 \rangle$ ,  $\langle L_z \rangle^2$ ,  $\langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2$  as functions of ion dose



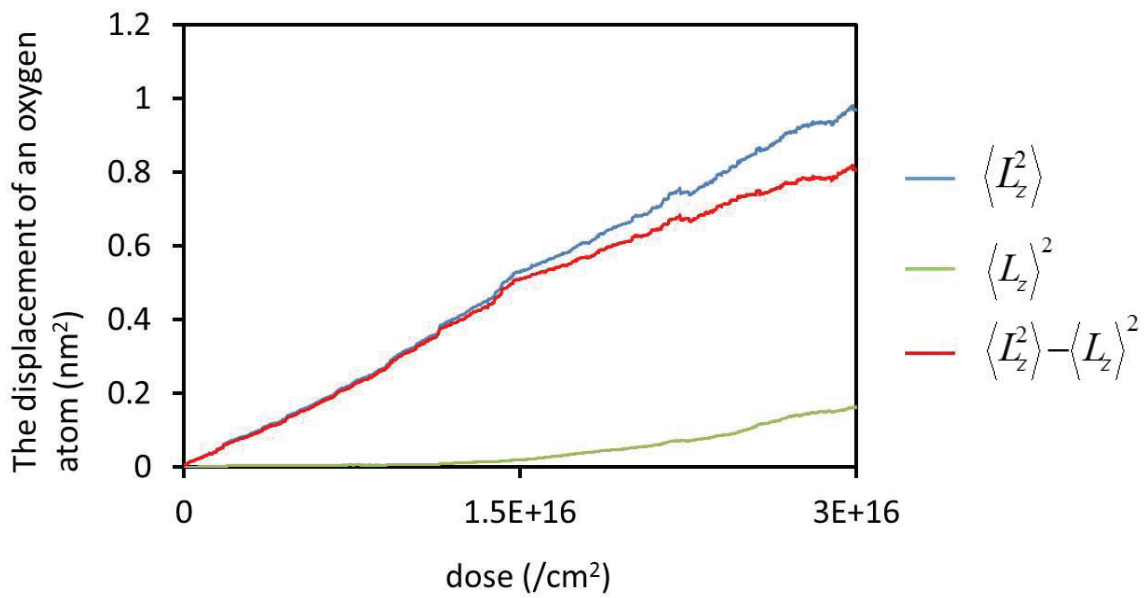
(b)H300eV、O0.05eV



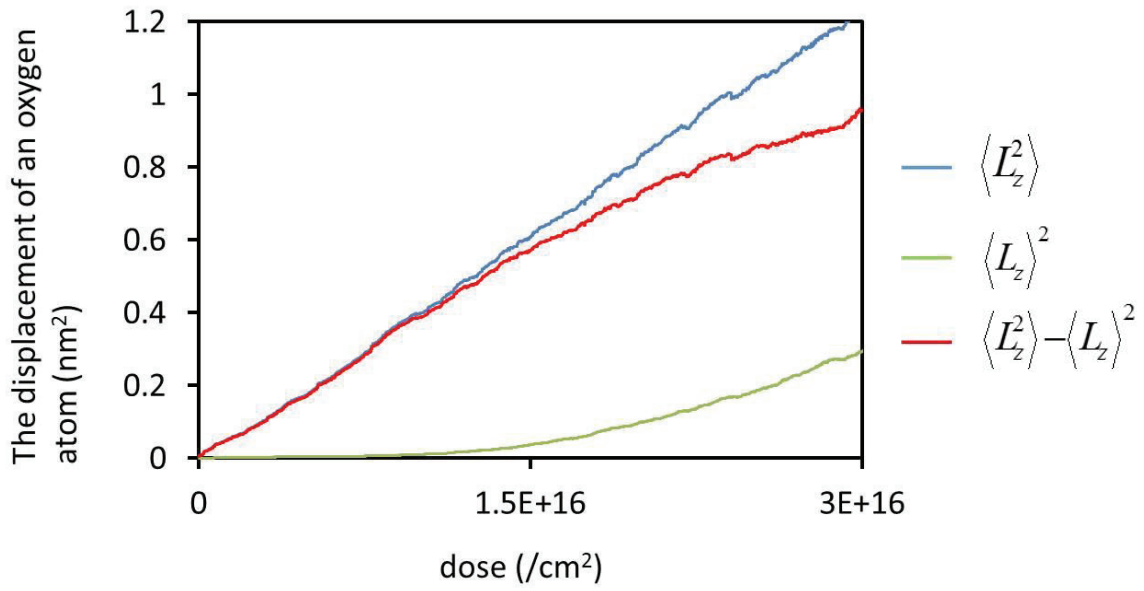
(c)H500eV、O0.05eV



(d) H700eV, 0.05eV

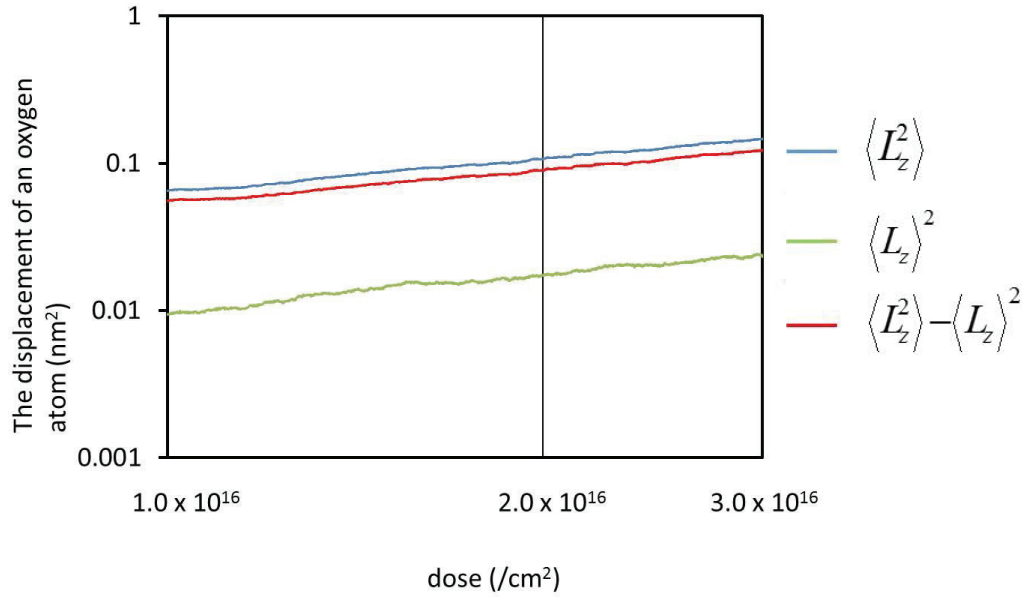


(e) H900eV, 0.05eV



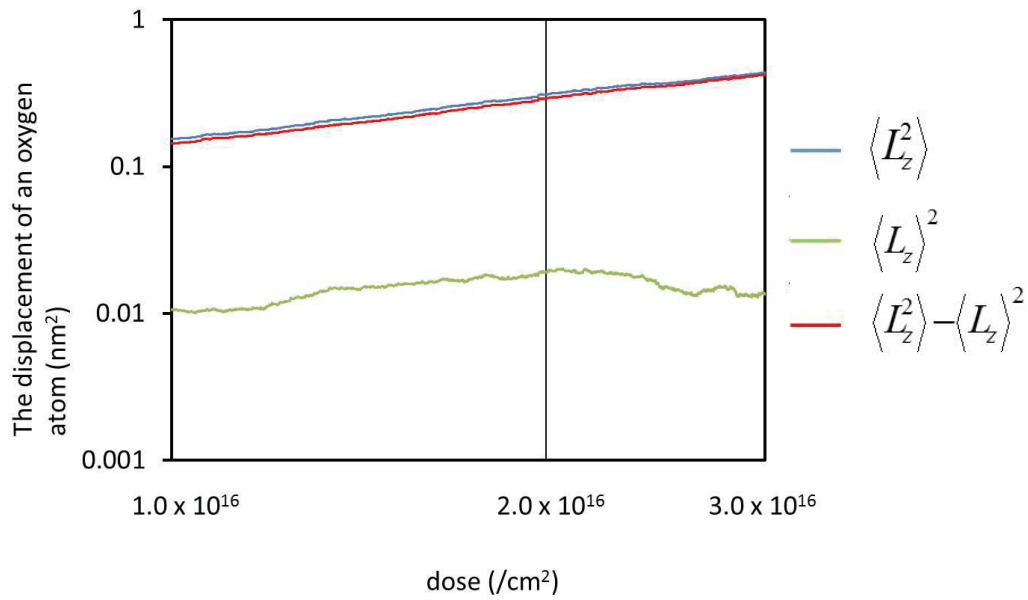
(f)H1500eV、00.05eV



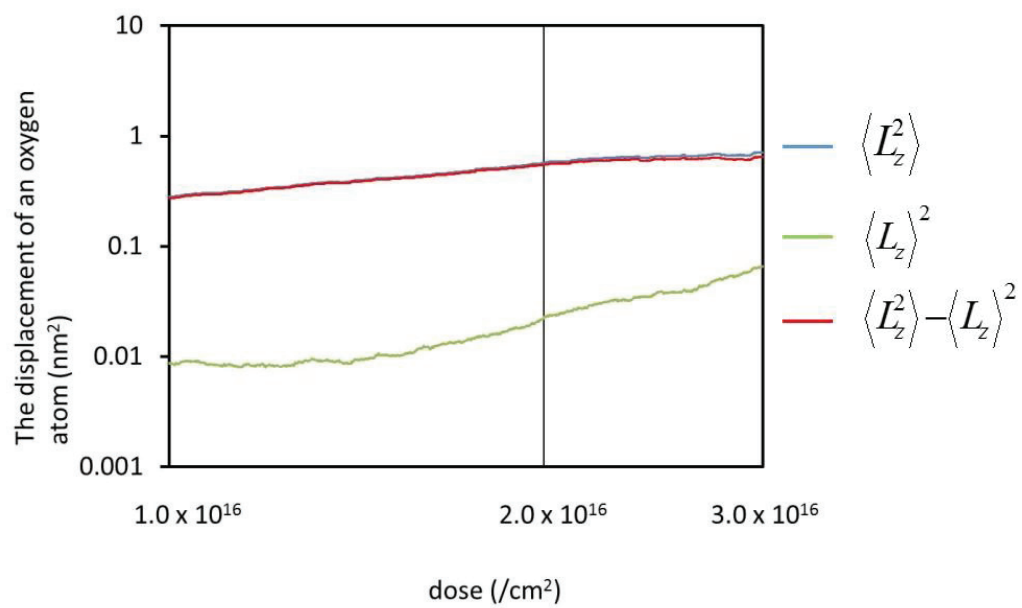


(a) H100eV, O0.05eV

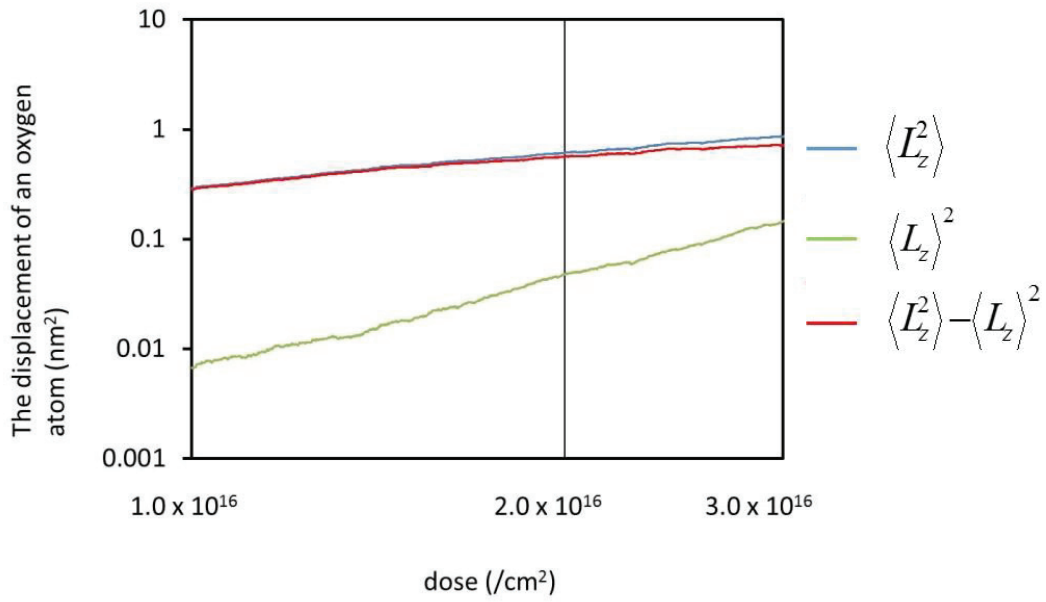
Fig.4.3 Average displacement of O atoms as a function of the H<sup>+</sup> ion dose (in a double logarithmic plot) after simultaneous 700eV H<sup>+</sup> ion and 0.05eV O radical injection. The blue, green, purple curves represent  $\langle L_z^2 \rangle$ ,  $\langle L_z \rangle^2$ , and  $\langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2$  as functions of the H<sup>+</sup> ion dose.



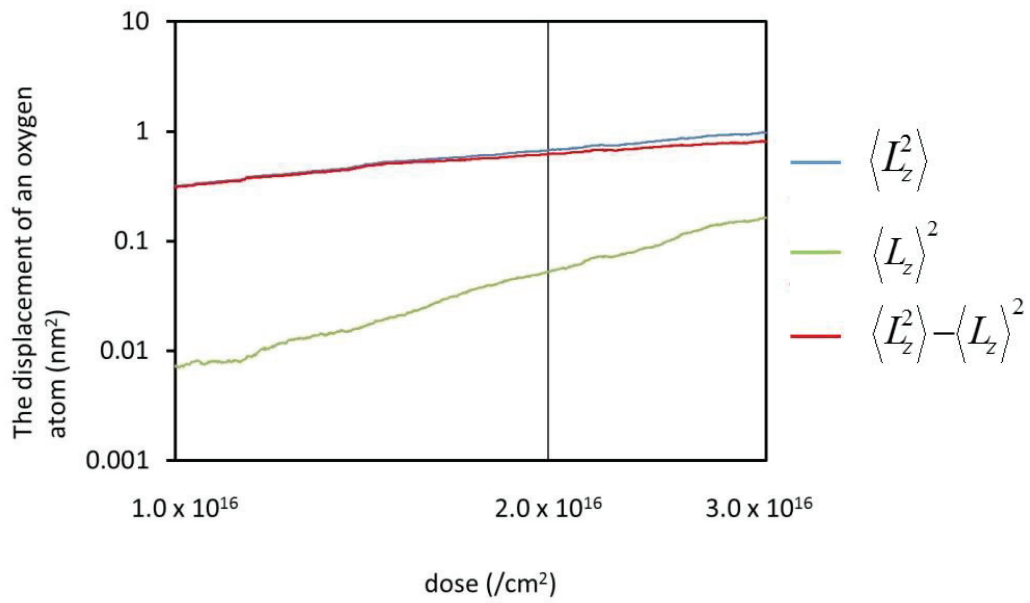
(b)H300eV、00.05eV



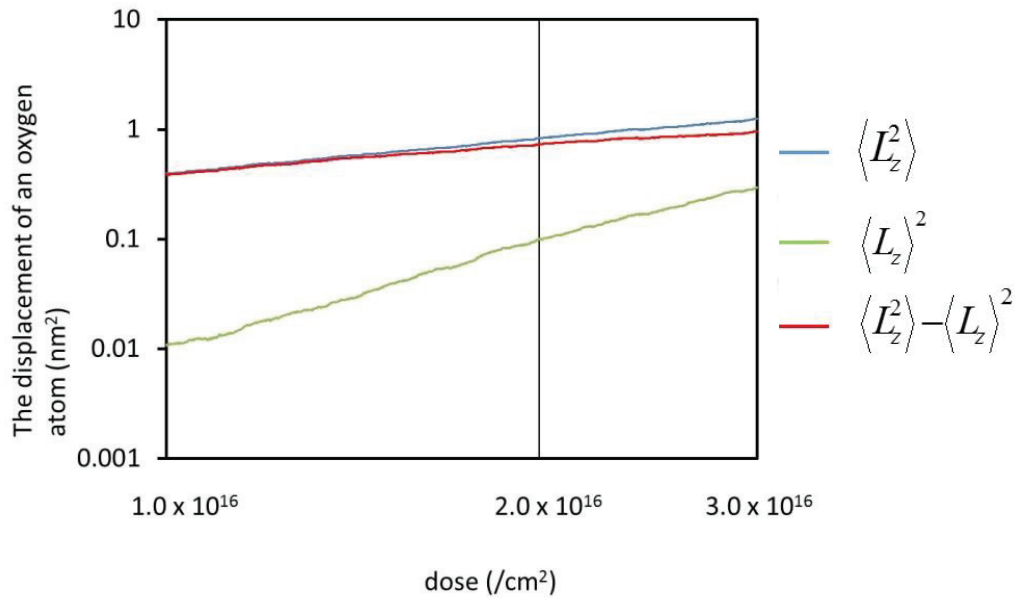
(c)H500eV、00.05eV



(d)H700eV、O0.05eV



(e)H900eV、O0.05eV



(f) H1500eV、O0.05eV

以上のデータからドーズ量にほぼ比例して拡散成分が増加していること、拡散成分とドリフト成分の比は約 1 対 2 であることが分かった。また 3.7 節で述べたように、入射エネルギーが 900eV、1500eV と高くなると断面衝突面積が下がり O 原子の移動量が減少することが見てとれる。Fig.4.4 に H<sup>+</sup>イオンの入射エネルギーによる拡散成分の変化をまとめる。

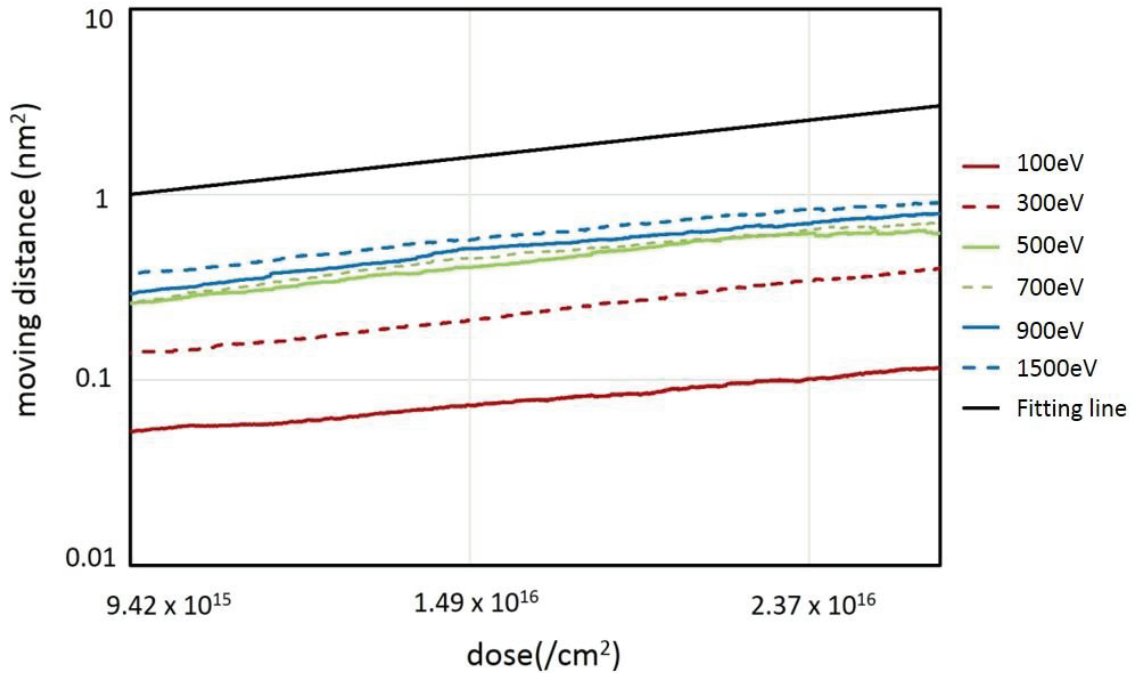


Fig.4.4 Relation between Oxygen diffusion and ion dose (double log plot)

$\langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2 \propto t^\alpha$  ( $\alpha=1$ )の場合(O 原子が濃度勾配による拡散現象によって動く場合)と比較すると、プロセスが安定化し、かつデータが十分に存在する領域において、何れのエネルギーでも  $\langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2 \propto t^\alpha$  ( $\alpha \approx 1$ )が成り立つ。そこで、Fig.4.4 中の各入射エネルギーのグラフを傾き 1 の直線でフィッティングし、式(4.4)を用いて実効的な拡散係数を見積もった。その結果を Fig.4.5 に示す。拡散係数を求める際のイオン電流密度には、一般的な値(1mA/cm<sup>2</sup>)を使用した。イオンドーズを F(cm<sup>2</sup>)、時間を t(s)としたときのフラックス  $\Gamma$  (/ (cm<sup>2</sup> · s))は  $F = \Gamma t$  の関係から  $\Gamma = 6.3 \times 10^{15} \Gamma$  (/ (cm<sup>2</sup> · s))となる[1]。

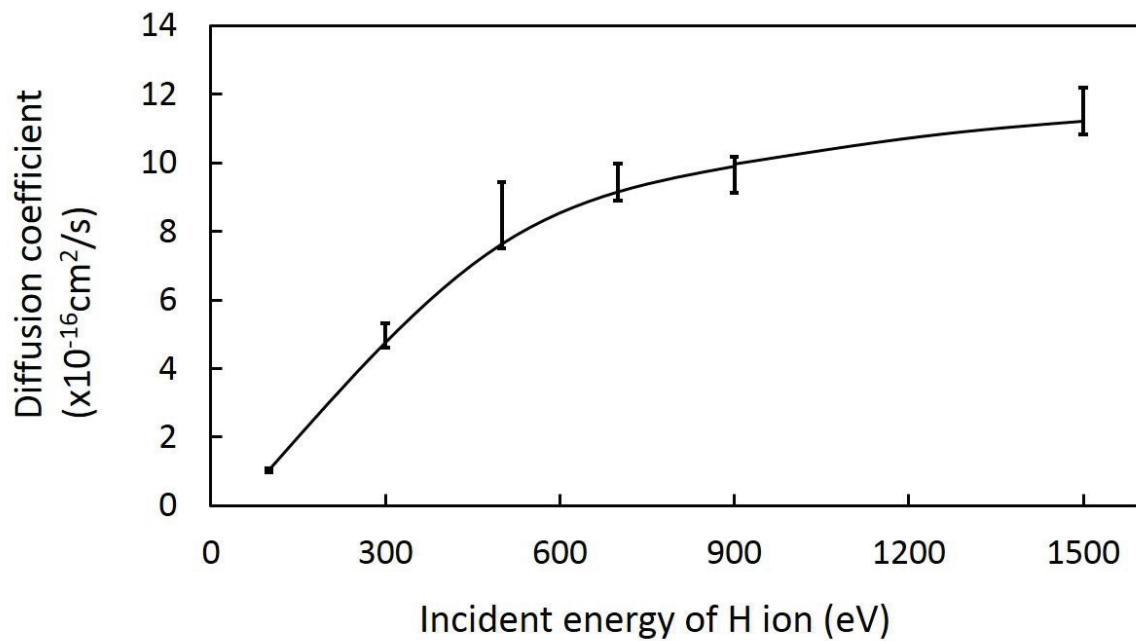


Fig.4.5 The effective diffusion coefficient as a function of the incident energy of H<sup>+</sup> ions. The solid curve is a guide to the eye.

Fig.4.5 から高エネルギーの H<sup>+</sup>イオン入射によって酸素が Si 中に拡散係数にして 10<sup>-16</sup>cm<sup>2</sup> の速さで広がっていくことが分かる。

## 4.2 イオンビーム照射実験との比較

3章に示したように、500eVのH<sup>+</sup>イオンと0.05eVのOラジカルを同時に照射する分子動力学シミュレーションを行ったところシリコンの酸化膜厚が厚くなった。ここでは、この結果を同条件で行ったイオンビーム照射実験の結果と比較し、シミュレーションの妥当性を考察した。

イオンビーム照射実験のサンプルには、自然酸化膜厚が1.4nmのSi(100)結晶基板を使用している。分子動力学シミュレーションの非照射物として使ったSi基板の自然酸化膜厚は0.9nm程度でありサンプルの条件はほぼ同じである。このサンプルに500eVのH<sup>+</sup>イオンビームと低エネルギーのOラジカルを20分かけてドーズ量 $\sim 1.2 \times 10^{17}$  /cm<sup>2</sup>だけ入射した後、HRBS(High-resolution Rutherford Back Scattering)によって組成を分析した。Fig.4.6にHRBSの結果および、条件を揃えて行ったMDシミュレーションの結果を示す。Fig.4.6より、ビーム実験、MDシミュレーションともに高エネルギーのH<sup>+</sup>イオンが酸化膜を成長させる結果が得られたことが分かった。また、その膜厚も非常に似通った値になっており、扱える粒子数や時間に制限のある分子動力学シミュレーションにおいても適切な手法、パラメータを設定することで現実に近い結果が得られることが確かめられた。

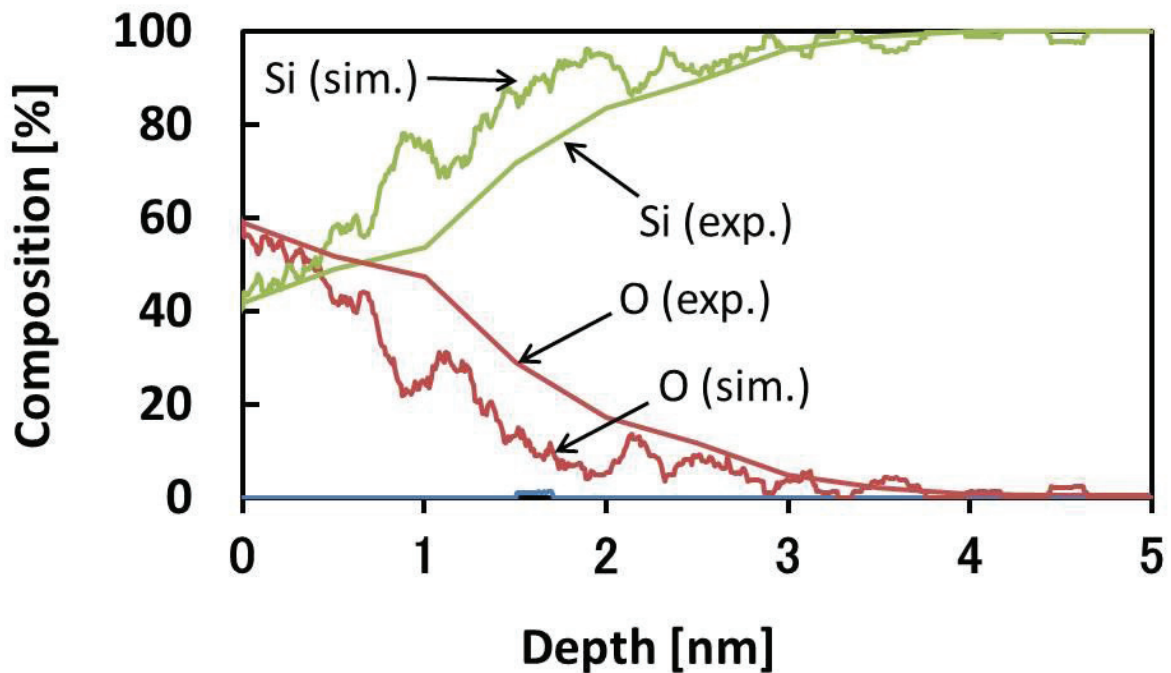


Fig.4.6 Comparison of the ion-beam experimental result and the simulation result.

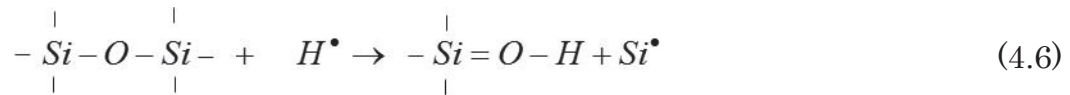
### 4.3 熱拡散プロセスとの比較

4章のデータ解析から、増速拡散プロセスの実効的な拡散係数は  $10^{-16} \sim 10^{-15}$  のオーダーと見積もられた。一方、ドライ熱酸化プロセスにおける、Si 中の O 原子の拡散係数  $D(\text{cm}^2/\text{s})$  は基板温度が 900K のとき約  $1 \times 10^{-15}(\text{cm}^2/\text{s})$  [2]、300K のとき  $3 \times 10^{-44}(\text{cm}^2/\text{s})$  [2-4] となる。また、Si 中の O 原子の拡散係数  $D_{\text{Si}}(\text{cm}^2/\text{s})$  は、基板温度が 1000K のとき  $10^{-15}/\text{cm}^2$  のオーダーとなる。高エネルギーの  $\text{H}^+$  イオンと低エネルギーの O ラジカルを入射したあとの基板は O 原子、ダメージを受けアモルファス化した Si、そして結晶性を保ったままの Si が混在しているため、熱拡散係数は上記の値の間になると考えられる。これらの結果から、本研究でシミュレートした増速酸化プロセスでは、室温における熱拡散より明らかに短時間スケール O 原子が移動していることがわかった[2-10]。



## 4.4 増速拡散のメカニズム考察

自然酸化膜を有する Si 基板に H<sup>+</sup>イオン、O ラジカルを入射した場合には



といった化学反応が起きると考えられるが、MD シミュレーションで扱える時間はナノ秒のオーダーであり、本来水が基板を拡散して揮発するようなゆっくりとした現象を追うことはまだ出来ない。また、第 3 章のシミュレーション結果から基板のダングリングボンドは増速酸化に影響を与えないことおよび、高エネルギーの H<sup>+</sup>イオンの入射がプロセスを促進することが分かっている。

また H<sup>+</sup>イオン 1 ショット中の水素イオンの軌跡を時間ステップごとの座標データから追跡した結果、本プロセスにおける酸化膜の成長は、高エネルギーの H<sup>+</sup>イオンが基板中に存在する O 原子と衝突し、運動量輸送を引き起こすことによって進行すると考えられる。H<sup>+</sup>イオンは半径が非常に小さいため、Si 結晶基板の隙間をすり抜け基板内部に存在する O 原子とも衝突する。H<sup>+</sup>イオンは質量が小さく、これまでは酸化プロセスに大きな影響は与えないと見なされてきたが、ドーズ量が高い場合には微小な O 原子の移動が積算される事によって基板下方への酸化を引き起こす。基板水平方向には対象性があるため全体としては入射による O 原子の移動は発生しない。次に、シミュレーションボックス中に存在する O 原子が H<sup>+</sup>イオン 1 入射によって z 方向に移動した距離の 2 乗  $|z(t) - z(t-1)|^2$  の平均値を Fig.4.7 に示す。横軸はシミュレーション中の H<sup>+</sup>イオン入射数で 1shot は  $9.4 \times 10^{12}/\text{cm}^2$  である。Fig.4.7 から H<sup>+</sup>イオンの入射によって O 原子が比較的多く動くときと動かないときが分かれることが分かる。粒子の軌跡を追跡した結果、これは H<sup>+</sup>と衝突した O 原子が Si 結晶基板の隙間をチャネリング効果によってすり抜けた場合に nm オーダーで移動する事が原因であり、こ

の比較的移動量の多い O 原子によって O 原子全体の移動量の平均が底上げされている事が分かった。

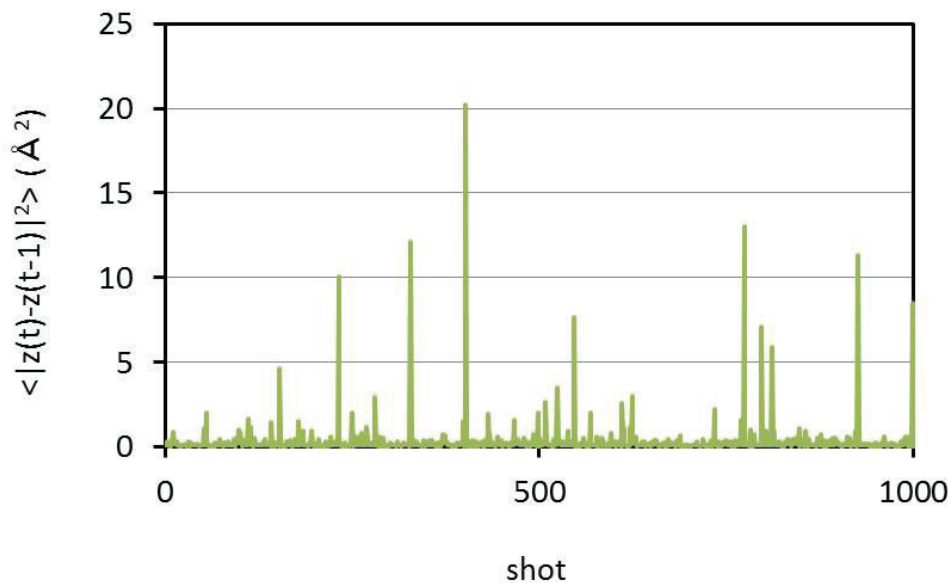


Fig.4.7 Average displacement of O atoms as a function of the number of ion shot after 500eV  $H^+$  ion and 0.05eV O radical injection. Here, 1shot equals  $9.4 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ . In case that O atoms move through Si lattice channel by collision with  $H^+$  ions, O atoms travel long distances

## 4.5 4章まとめ

本章では、第3章の H<sup>+</sup>イオン、O ラジカル同時照射シミュレーションから得られた O 原子の時間座標データから増速酸化プロセスの実効的な拡散係数を求め、熱酸化プロセスとの比較を行った。その結果、増速酸化プロセスの実効的な拡散係数は 10<sup>-15</sup> オーダーで熱拡散プロセスよりも急速に酸化が進行することが確かめられた。また、シミュレーション後の基板状態とイオンビーム照射後の基板状態の比較を行ったところ両者の深さ組成は近いものとなっており、扱える粒子数、計算時間に制約のある MD シミュレーションで精度の高い計算が出来た事が確認できた。増速酸化が発生する原因としては H<sup>+</sup>イオンと基板中の O 原子との物理衝突が主なものと考えられる。H<sup>+</sup>イオンがエネルギーをほとんど失わずに Si 基板内部まで侵入し O 原子との衝突を起こす事、O ラジカルが安定的に供給される事から HBr/O<sub>2</sub> プラズマプロセスにおいても増速酸化が発生すると思われる。

## 参考文献

- [1] K. Mizotani, M. Isobe, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi: “Molecular dynamics simulation of silicon oxidation enhanced by energetic hydrogen ion irradiation” , J. Phys. D : Appl. Phys. **48** 152002 (2015).
- [2] M. Stavola, J. R. Patel, L. C. Kimerling *et al.* : Appl. Phys. Lett. **42** (1983).
- [3] J. C. Mikkelsen Jr. : Appl. Phys. Lett. **40**, 336 (1982).
- [4] Y. Itoh and T. Nozaki : Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 279 (1985).
- [5] K. Kajihara, H. Kamioka, M. Hirano *et al.* : J. Appl. Phys. **98**, 013529 (2005).
- [6] Grove, A. S., Snow, E. H., Deal, B. E. *et al.* : J. Appl. Phys. **35**, 2458 (1964).
- [7] R. Metzler, E. Barkai, and J. Klafter : Phys. Rev. Lett. **82**, 3563 (1999).
- [8] S. Ogawa, J. Tang, A. Yoshigoe *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 110128 (2013).
- [9] K. Kajihara, H. Kamioka, M. Hirano *et al.* : J. Appl. Phys. **98**, 013529 (2005).
- [10] M. Uematsu. H. Kageshima, and K. Shiraishi : J. Appl. Phys. **89**, 1948 (2001).

## 第5章

# 斜入射イオンによる Si 表面ダメージの評価

第3章、第4章では、プレーナー型 MOSFET の HBr/O<sub>2</sub> プラズマエッチングプロセスを想定し、酸化雰囲気下での高エネルギーH<sup>+</sup>イオン入射が表面に酸化膜を有する Si 結晶基板に与えるダメージについて検証した。その結果、H<sup>+</sup>イオンが Si 基板表面 5nm 程度の領域に存在する O 原子と運動量交換を行い、O 原子を基板奥方向に押し込んでいくという結果を得た。また、シミュレーションの中で、半径の小さい H<sup>+</sup>イオンの入射プロセスでは Si 結晶基板の間をすり抜けるチャネリング効果が発生する事および、300eV 以上の高エネルギーで入射された H<sup>+</sup>イオンについてはその大半が Si 基板表面 5nm の領域より深く侵入していくことを確認した。

本章では、研究対象を 3次元 finFET デバイスに移し、エッチングプロセスにおけるダメージ層形成問題について検証を行った。MOSFET はスケーリング則に従って微細化が進められてきたが[1-5]、トランジスタのチャネル長さが nm オーダーになった結果、短チャネル効果によるリーク電流の増大が大きな問題となってきた。CMOS LSI の消費電力 P は式(5.1)のようにダイナミック電力とリーク電力の和として表される[6]。

$$P = fC_L V_{dd}^2 + I_{leak} V_{dd} \quad (5.1)$$

ここで、f は周波数、C<sub>L</sub> は負荷容量、V<sub>dd</sub> は電源電圧、I<sub>leak</sub> はリーク電流である。I<sub>leak</sub> は更に(5.2)式のようにトランジスタがオフ時にソース・ドレイン間を流れるサブスレ

スレッシュヨルド電流  $I_{sub}$ 、量子トンネル効果によって絶縁膜を通過して流れるゲートトンネル電流  $I_{gate}$ 、逆バイアス印加時の PN 接合間を流れるジャンクションリーク電流  $I_{junction}$ 、ゲート直下のドレイン領域に強電界がかかる事で発生するゲート誘導ドレインリーク電流  $I_{GIDL}$ (Gate-Induced Drain Leakage : GIDL)の4つに分けることができる。

$$I_{leak} = I_{sub} + I_{gate} + I_{junction} + I_{junction} \quad (5.2)$$

リーク電流の中で最も影響が大きいサブスレッシュヨルド電流は(5.3)式で表すことができる[7]。ここで  $V_T = \frac{KT}{q}$  は熱電圧、 $V_{th}$  はスレッシュヨルド電圧、 $V_{ds}$ 、 $V_{th}$  はそれぞれドレイン-ソース電圧、ゲート-ソース電圧を表す。W、L はトランジスタのゲート幅、ゲート長、 $C_{ox}$  はゲート酸化膜容量、 $\mu_0$  はキャリア移動度、 $n$  はサブスレッシュヨルド係数である。

$$I_{sub} = I_0 e^{\frac{V_{gs} - V_{th}}{nV_T}} \left( 1 - e^{-\frac{V_{ds}}{V_T}} \right) \quad (5.3)$$

$$I_0 = \frac{W\mu_0 C_{ox} V_T^2 e^{1.8}}{L}$$

式 5.3 から MOSFET の閾値電圧  $V_{th}$  の減少がサブスレッシュヨルド電流の指数関数的な増加を引き起こすことが分かる。短チャネル効果とは、MOSFET のチャネル長 L が  $0.2 \mu m$  近傍以下の領域でしきい電圧  $V_T$  が急激に減少する現象で、(5.3)式によるサブスレッシュヨルド電流の増加や性能のばらつきを引き起こす。また、ゲート酸化膜厚が  $2nm$  程度まで薄膜化するとゲート電圧をかけないオフ状態でもドレイン電流が流れてしまう問題が発生する。finFET は Fig.5.1 のような3次元構造をもつ MOSFET

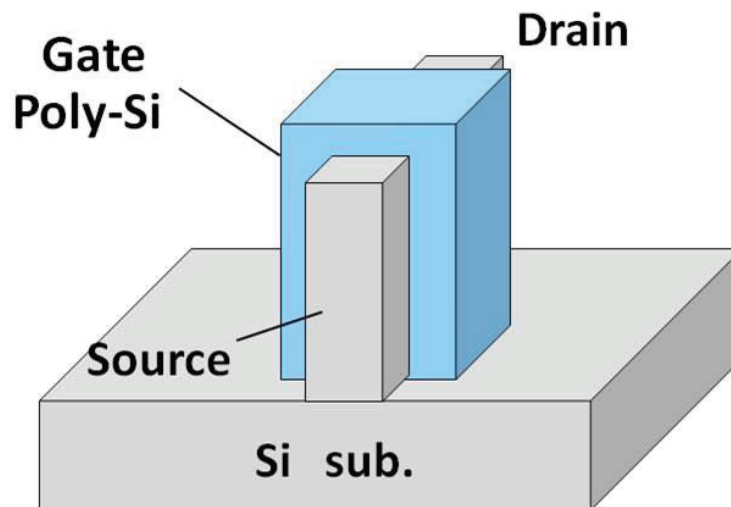


Fig.5.1 Schematic illustration of multi-gate fin-FET device.

デバイスで Si 基板から突き出た fin の側壁が導電チャネルとなる。finFET は極薄いチャネルをゲートで挟み込むことでゲートによる静電ポテンシャルの制御性を高め、ており上記の短チャネル効果を抑制することが可能である。更に同サイズのプレーナ型 MOSFET よりもチャネルを確保できるため電流駆動力が大きい。従来のプレーナ型 MOSFET の製造技術を適用しやすいといった利点から注目を集めている。[8]

しかし、finFET は fin 側壁を導電チャネルとして用いているため、反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching : RIE)によるゲートエッチングプロセス中にシース加速したイオンが Fig.5.2 のように fin 表面に角度をもって衝突することによる物理ダメージがデバイスの性能に直接的な影響を及ぼす可能性がある[9-12]。

そこで、本研究では、ゲートエッチング時にイオンが Si 側壁表面に与えるダメージについて調べるため Si 基板への分子動力学シミュレーションを行った。Si のエッチングには HBr と HCl をベースとするプラズマが広く用いられておりプラズマからは  $\text{Br}^+$ 、 $\text{Cl}^+$ 、 $\text{HCl}^+$ 、 $\text{HBr}^+$ 、 $\text{H}^+$  と言った種々の活性種が発生するが、本研究では、 $\text{H}^+$ イオンの効果に着目したシミュレーションを行った[13]。本論文の 3 章、4 章のシミュレーションで示したように  $\text{H}^+$ イオンはその半径が小さいためチャネリング効果により基板の奥深くまで侵入していく。またイオンビーム実験から  $\text{H}^+$ イオンを Si 基板に

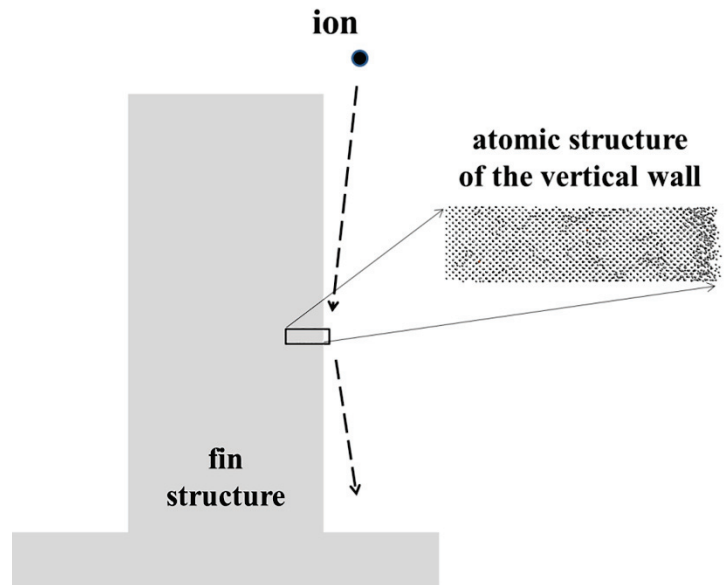


Fig.5.2 Schematic diagram of a finFET structure, showing the relation of MD simulations in this study with a finFET structure and ions hitting the vertical walls with grazing

対して  $60^\circ$  で入射した場合においても垂直入射に近い厚さのダメージ層が形成されるという結果が得られている[14,15]。そこで本研究では  $H^+$ イオン入射角度を  $0^\circ$ （垂直入射）、 $30^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $80^\circ$  と振り分け Si 基板表面ダメージ形成プロセスの角度依存性を調べた。また、リファレンスとしてより粒子サイズの大きい  $Ar^+$ イオンの斜入射シミュレーションを行った。

本章では 5.1 節でまず  $Ar^+$ イオン斜入射シミュレーションを実行した結果を示す。次に 5.2 節で  $H^+$ イオン斜入射シミュレーションの結果を示す。

## 5.1 $Ar^+$ イオン入射シミュレーション

### 5.1.1 $Ar^+$ イオン入射によるシリコン基板表面ダメージ

本シミュレーションでは、 $3.2 \times 3.2 \times 20 \text{ nm}$  の Si(100)基板に入射角度  $0^\circ$ （垂直入射）、 $30^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $80^\circ$  の  $Ar^+$ イオンを入射した。入射後、エネルギー保存計算を 700fs 行



い、その後 300fs かけて基板緩和を行うことで入射プロセスを模擬している。Fig.5.3 に 500eV の Ar<sup>+</sup>イオンを 7.3x10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>入射した後の Si 基板表面の様子を示す。Fig.5.3 から Ar<sup>+</sup>イオンの入射によって Si 基板原子の配置が初期位置からずれてアモルファスシリコン化したことが分かる。本研究ではこの Si 基板のアモルファス化をダメージと定義する。入射角度が水平に近づくほど表面のダメージは浅くなっており角度 80° では数 nm 程度となっている。このため Si 原子より質量の大きい Ar<sup>+</sup>, Br<sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup> といったイオンが Si 基板にほぼ水平に入射された場合のダメージは限られていると考えられる[13]。また、Fig.5.3 から Ar<sup>+</sup>イオンの入射角度が 60° のときにエッチング量が最も大きいことが分かる。

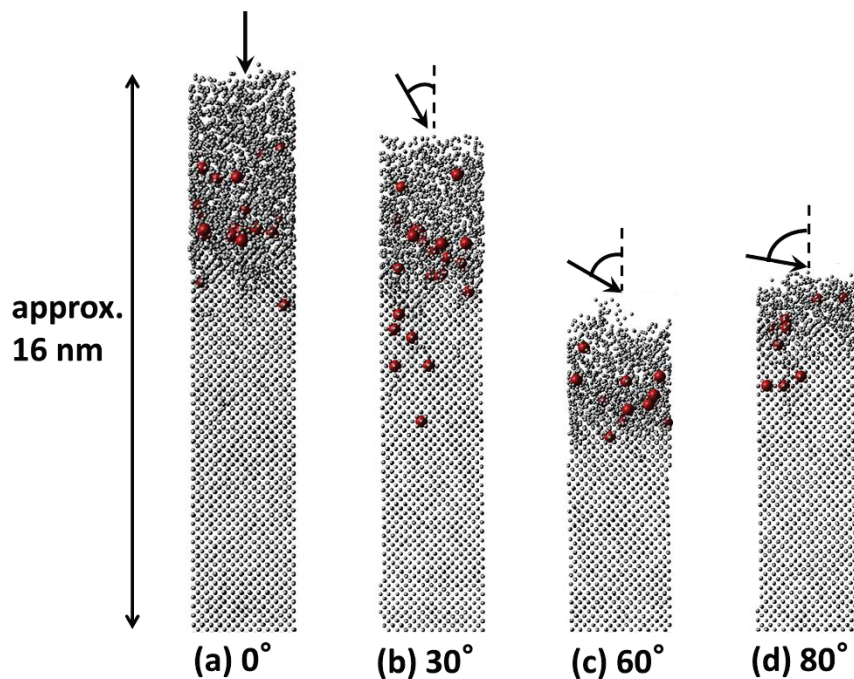


Fig.5.3 Si substrate structures after 500eV Ar<sup>+</sup> ion injections

The Ar<sup>+</sup> ion dose is 7.3 x 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup> in each case. The angles of incidence are (a)0° , (b)30° , (c)60° , and (d) 80° .Gray spheres represent Si atoms and small red spheres represent Ar atoms deposited in the Si substrate.

### 5.1.2 Si エッチングイールドの入射角度依存性

Fig.5.4 に Ar<sup>+</sup>イオンの入射角度とエッチングイールドの関係を示す。Fig.5.4 から入射角度が 70° ~80° の斜入射のときにおいて最もイールドが高くなることが分かる。この結果は Ar<sup>+</sup>イオン入射実験の傾向と合致している[16,17]。また入射エネルギーが高いほどイールドが上がる事が分かる。

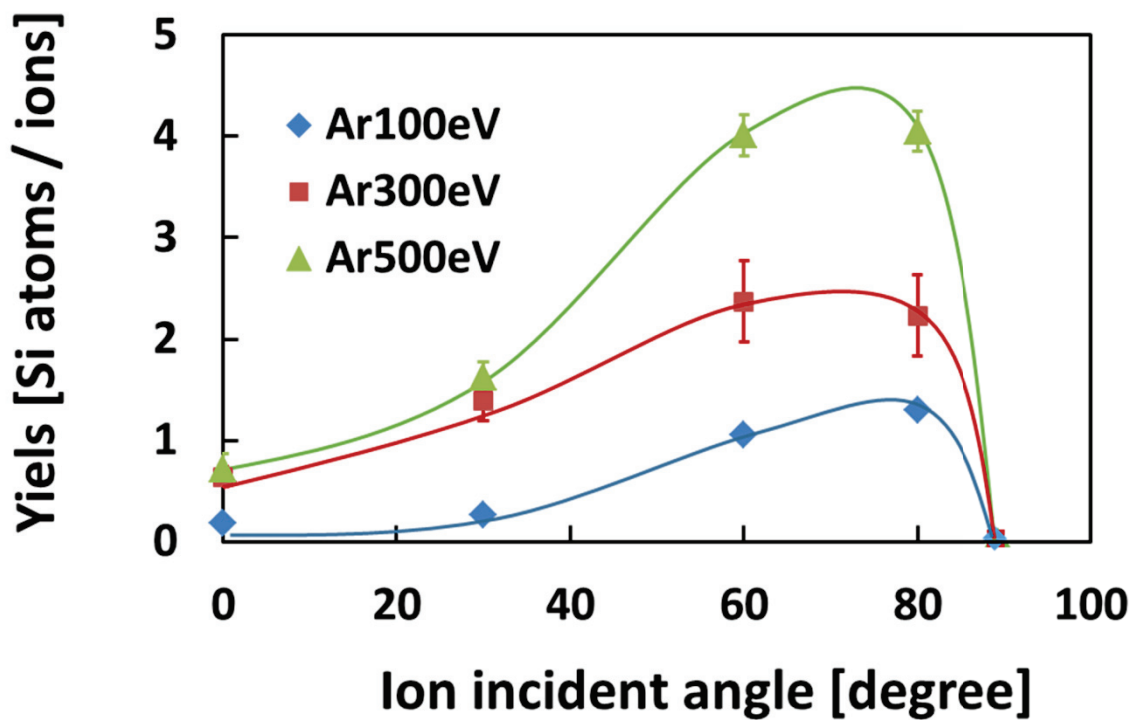


Fig.5.4 Si etching yields by Ar<sup>+</sup> ions of given incident energies as functions of angle of incidence, obtained from MD simulations. The curves are guides to the eye

## 5.2 H<sup>+</sup>イオン入射シミュレーション

### 5.2.1 H<sup>+</sup>イオン入射による Si 基板表面ダメージ

H<sup>+</sup>イオンのような Si よりも半径、質量の小さなイオンを入射した場合には斜入射であっても垂直入射に近いダメージが入ることが T. Ito らによって報告されている [14]。本研究では、入射エネルギー100eV、300eV、500eV の H<sup>+</sup>イオンを入射角度 0° (垂直入射)、30°、60°、80° で Si 基板に入射し、プロセスの詳細を調べた。Fig.5.5 に 300eV の H<sup>+</sup>イオンを  $9.4 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  入射した後の Si 基板の様子を示す。

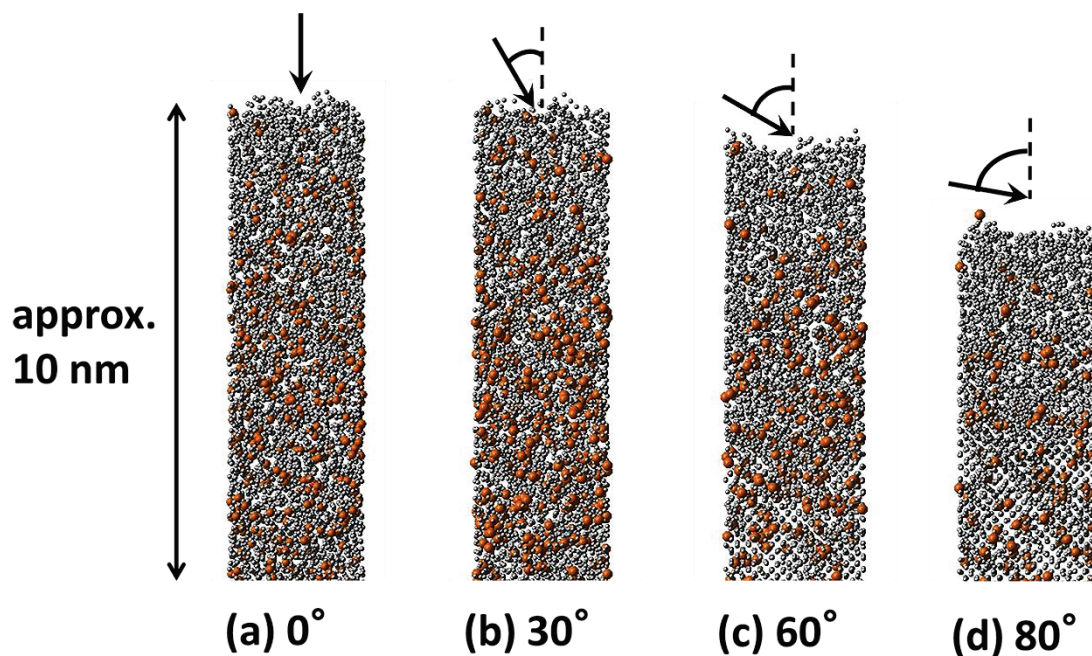


Fig.5.5 Si substrate structures after 300eV H<sup>+</sup> ion injections. Gray spheres represent Si atoms and large red spheres represent H atoms implanted in the Si substrate. Here H atoms are depicted disproportionately large so that they become more conspicuous. Note that majority of implanted H atoms are found in a much deeper region. The ion dose is  $9.4 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  in each case. The angles of incidence are (a) 0° i.e., normal incidence, (b) 30°, (c) 60°, and (d) 80°.

Fig.5.5 中の赤い球は H 原子を灰色の球は Si 原子を表している。ここで H 原子の侵

入位置を判別しやすくするため粒子のサイズ比を変更している。垂直入射および  $30^\circ$  入射の場合には Fig.5.5 で示された表面約 10nm の領域全体がアモルファス化している。500eV 入射の  $H^+$  イオンの大半は表示領域を突き抜けていくため H 原子はそれほど残っていない。  $60^\circ$ 、 $80^\circ$  入射の場合にはまだダメージが入っていない部分が存在するがこれは入射角度が大きくなるほど基板表面での反射率が高くなるため基板内部に侵入していく  $H^+$  イオンの数が少ないためと考えられる。これらの入射角度においても基板内部にアモルファス化した領域は存在しており、実際のプラズマプロセスのようにより高イオンドーズな条件においては  $0^\circ$ 、 $30^\circ$  入射同様に全域がアモルファス化すると思われる。また、 $H^+$  イオンを  $80^\circ$  入射した場合には  $Ar^+$  イオンを  $80^\circ$  入射した場合よりもダメージ層の深さがより深くなっていることが分かる。これはイオンビーム実験の結果とも一致する[14]。

次に入射エネルギーの影響を見るため、100eV、300eV、500eV の  $H^+$  イオンをそれぞれ入射角度  $80^\circ$  で  $9.4 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  だけ Si 基板に打ち込んだ。Fig.5.6 にその結果を示す。Fig.5.6 中の赤い球は H 原子を灰色の球は Si 原子を表している。Fig. 5.6 から入射エネルギーが高くなるほど基板がアモルファス化されていることが分かる。また基板表面がよりエッチングされていることが確かめられた。また 100eV 入射では  $H^+$  イオンの多くが基板表面に残っていることが確認された。ここで Fig.5.6 は計算時間の問題から基板深さを約 10nm にしており一度基板底のアンカー層を突き抜けた  $H^+$  イオンはシミュレーション領域から除去される。そのため基板 10nm 以上まで進入した後にバックスキャッタで再度表面 10nm の領域に戻ってくるイオンの寄与が深い基板のシミュレーションに対して少なく評価されている。この差は 500eV といった高エネルギー入射シミュレーションにおいて大きい。

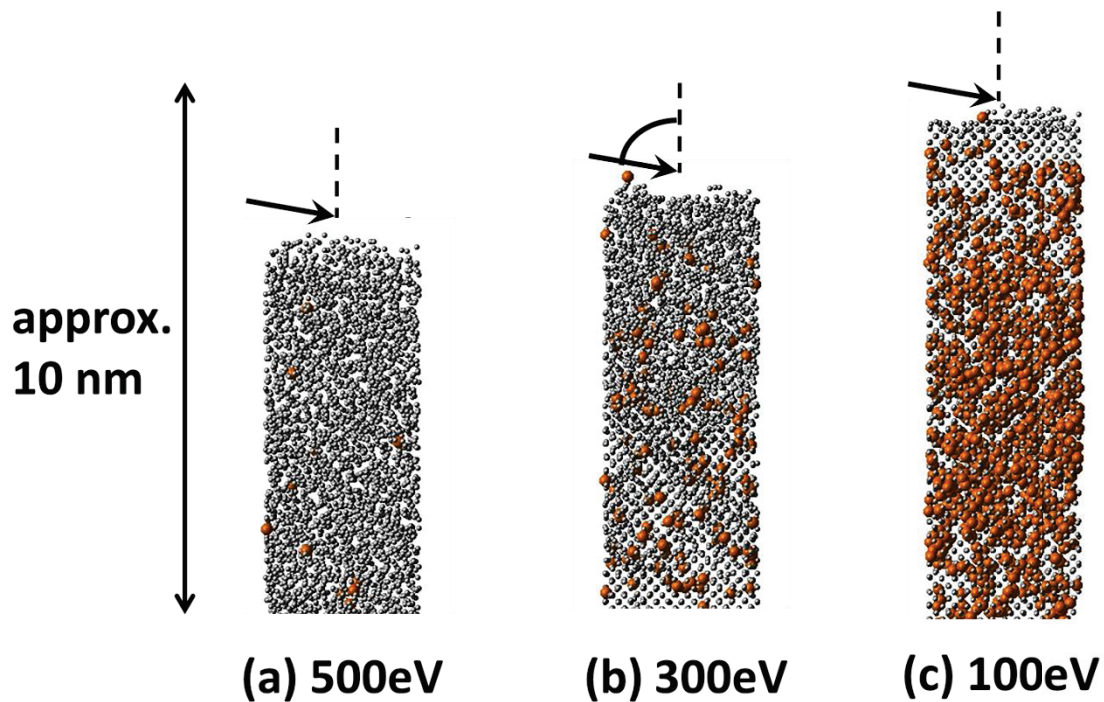


Fig.5.6 Si substrate structures after  $H^+$  ion injections at an incident angle of  $80^\circ$ . Gray spheres represent Si atoms and large red spheres represent H atoms implanted in the Si substrate. The ion dose is  $9.4 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  in each case. The incident energies are (a) 500eV, (b) 300eV, and (c) 100eV.

## 5.2.2 $H^+$ イオン反射率の入射角度依存性

更に Si 基板に対して入射された  $H^+$ イオンの反射率の入射エネルギー依存性、入射角度依存性について調べた。Fig.5.7にその結果を示す。ここで反射率は入射した粒子数に対する表面で反射された粒子の数で表している。入射された  $H^+$ イオンの反射率は入射角度に依存することが分かる。 $90^\circ$ に近い角度では80%以上が表面で反射され、内部のダメージ形成には関与しない。また、斜入射の場合には入射エネルギーの反射率への影響は大きくないことが分かる。

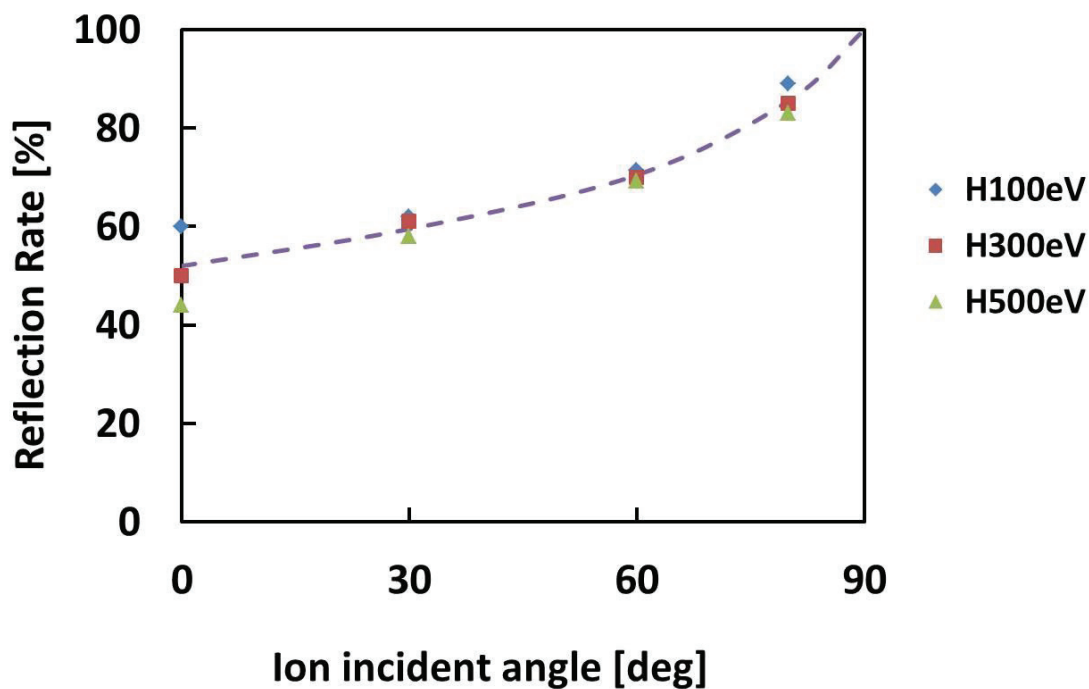


Fig.5.7 The reflection rates of H<sup>+</sup> ion incident on Si substrates as functions of the incident angle at three different incident energies: 100, 300, and 500 eV, obtained from MD simulation.. The curves are guides to the eye

### 5.2.3 斜入射 H<sup>+</sup>イオンの侵入深さ

本シミュレーションのように高エネルギーで入射された水素イオンは Si 基板原子と衝突を繰り返しながら基板内部に侵入していく。Fig.5.8(a)は 500eV の H<sup>+</sup>イオン入射によって基板サイズ 3.2x3.2x50nm の Si 基板内部に埋め込まれた H 原子の密度を基板深さに対してプロットしたものである。ここで Si 基板の高さはイオン入射によって Si 結晶構造が乱れるため入射開始時より増加している。Fig.5.8(b)は 100eV 入射した後の Si 基板内に残った H 原子の深さ分布である。Fig.5.8(a)、(b)からいずれの入射角度においても 500eV 入射の場合は H 原子が表面から最大 50nm 程度の深さまで、100eV 入射の場合は表面から最大 20nm 程度の深さまで侵入することが分かった。ここで、縦軸の値である数密度は厚さ 2nm の薄膜を基板の底から動かしていったときの膜中に含まれる注目粒子の数を求め、その後膜の体積で割ることで算出している。

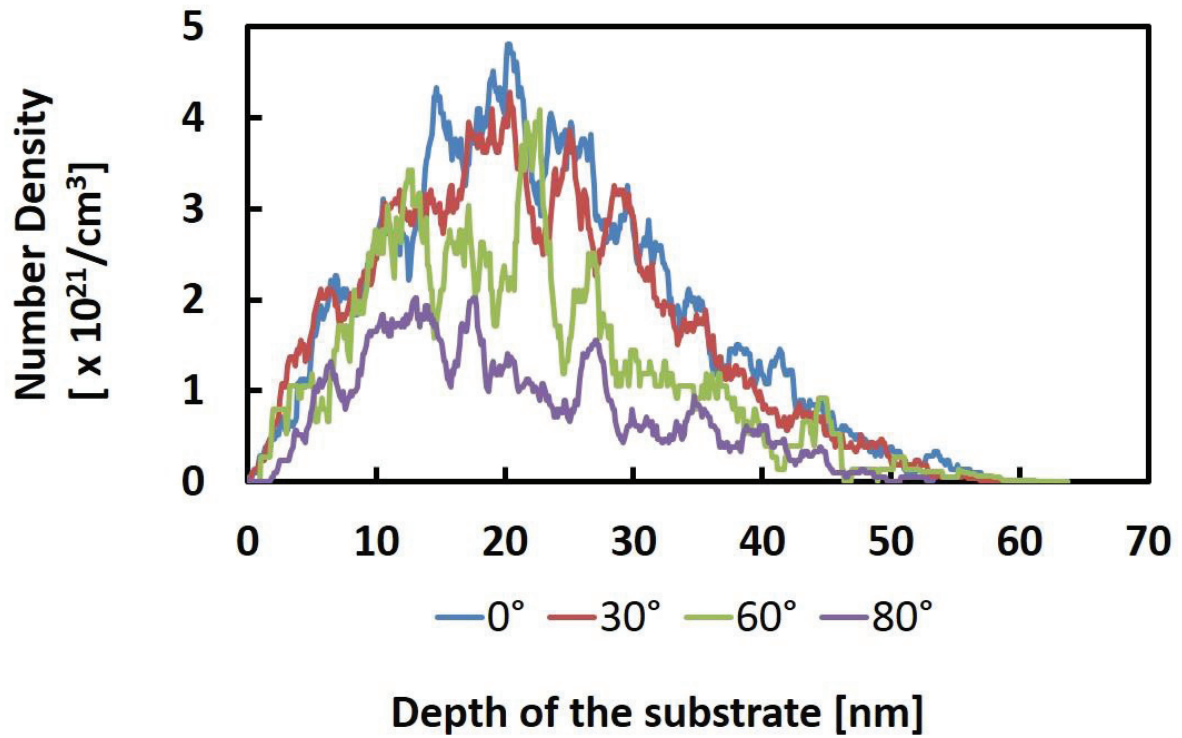


Fig.5.8 (a) The density profiles of H atoms implanted in Si substrates after the substrates are subject to 500 eV H<sup>+</sup> ion incidence at incident angles of 0° (normal incidence, indicated in blue), 30°(red), 60°(green), and 80°(purple). The ion dose is  $2.8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  in each case. The density is the average over a layer of 2nm at each depth.

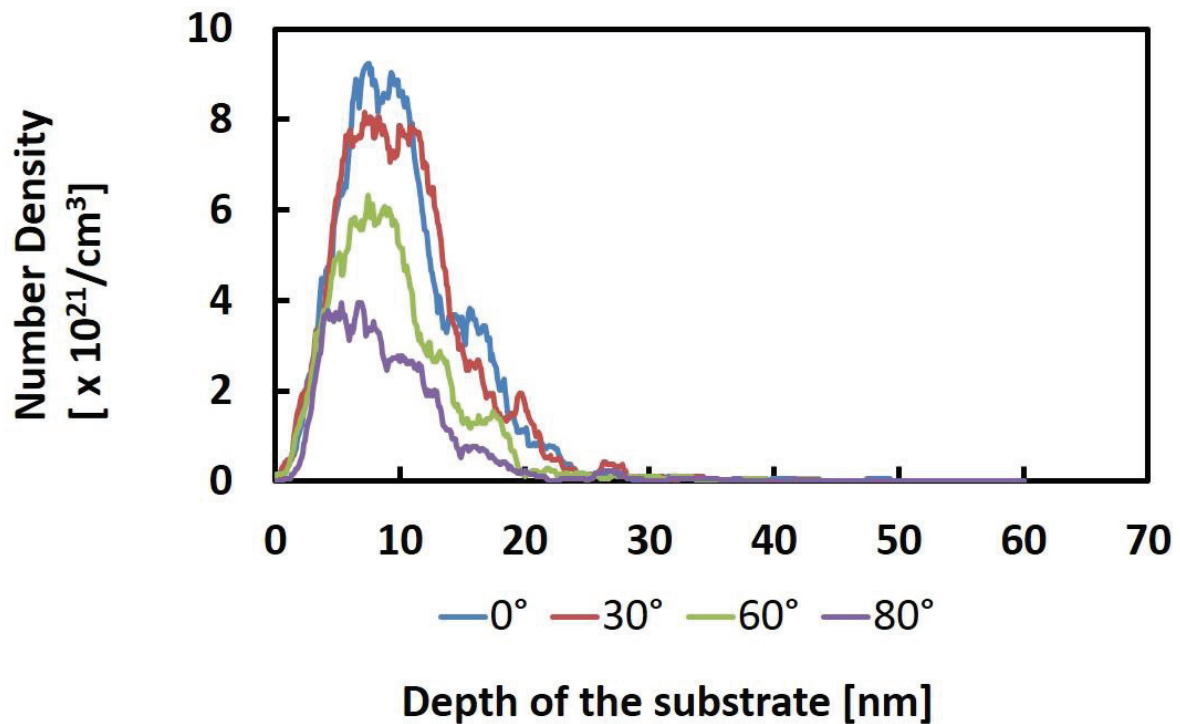


Fig.5.8 (b) The density profiles of H atoms implanted in Si substrates after the substrates are subject to 100eV H<sup>+</sup> ion incidence at incident angles of 0° (normal incidence, indicated in blue), 30°(red), 60°(green), and 80°(purple). The ion dose is  $2.8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  in each case. The density is the average over a layer of 2nm at each depth.

Fig.5.8(a)と(b)で H 原子の最大進入深さに角度依存性がない理由としては、H<sup>+</sup>イオンの入射により表面がアモルファス化するため、その後入射された H<sup>+</sup>イオンはその領域で衝突を繰り返すことにより角度が揃うということが挙げられる。また、同エネルギー、同入射角度の Ar<sup>+</sup>よりも深い位置に H 原子が残る理由としては、H<sup>+</sup>イオンの半径と質量の小ささが考えられる。H<sup>+</sup>イオンは質量が小さいため Ar<sup>+</sup>イオンに比べて Si 基板原子との衝突によって運動量を失わず基板内部に侵入しやすい。また、H<sup>+</sup>イオンの場合は Si 原子と Si 原子の隙間をすり抜けていくチャネリング効果が発生しやすいと考えられる。入射角度が 80° の場合の原子密度が比較的小さいのは Fig5.7 に示した反射率の影響であると考えられる。



## 5.3 斜入射イオンのダメージ形成メカニズム考察

### 5.3.1 動径分布関数

5.1 節の  $\text{Ar}^+$  イオン入射シミュレーション、5.2 節の  $\text{H}^+$  イオン入射シミュレーションで示したように Si 結晶基板に高エネルギーの粒子を入射すると表面がエッチングされるのに加えて入射粒子と基板原子が衝突を起こすことにより原子配置が乱れ、アモルファス Si 化する。本研究では、このとき Si-Si 原子間の結合状態も変化している事に着目し、動径分布関数を用いて基板原子の結合状態を解析することでダメージ層の形成度合いを定量的に評価した。動径分布関数とは注目原子から距離  $r$  の位置に他の原子が存在する確率を示したものである。

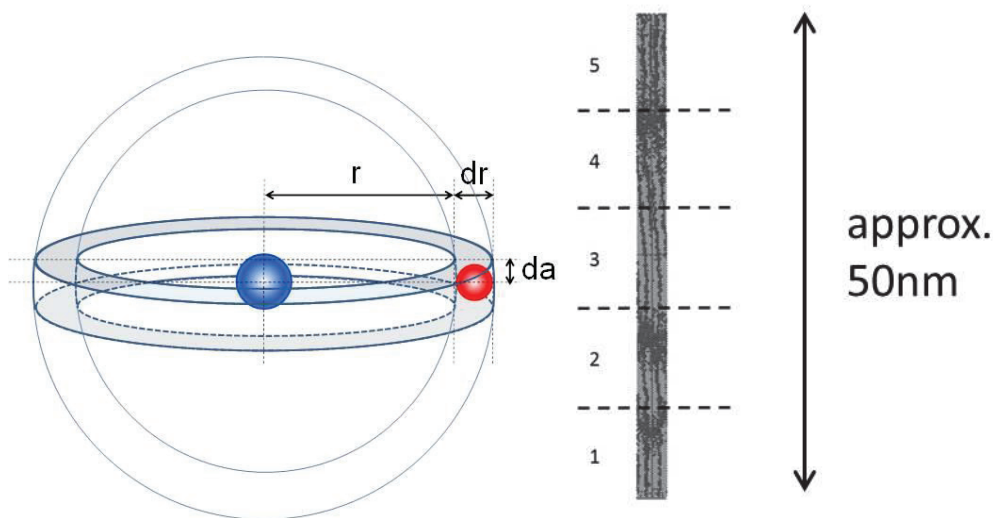


Fig.5.9 Schematic illustration of two dimensional Radial Distribution Function (RDF). To compare depth dependence, we calculated RDF of 1~5 region of Si substrate.

本研究では基板深さ位置によるダメージの変化を調べるために深さ 50nm の Si 基板を 5 分割しそれぞれの領域に対して 2 次元の原子分布を調べた。Fig.5.9 に動径分布の概念図を示す。動径分布は注目原子を中心にした半径  $r$ 、半径方向の厚さ  $dr$ 、 $z$  方向の厚さ  $da$  の球殻内の原子数密度と全体(本研究では 5 分割したそれぞれの Si 基板)の平均数密度との比で表される。

$$D = \frac{N_e}{N_a} \times \frac{N_i}{2 \times da \times \pi \times \{(r+dr)^2 - r^2\} \times N_e \times \frac{N_a}{V_a}} \quad (5.1)$$

動径分布関数  $D$  は式(5.1)で表すことができる。ここで、 $N_i$ は球殻内に含まれる各原子の原子数、 $N_e$ は基板中に含まれる注目原子と同種の原子の原子数、 $N_a$ は基板中に含まれる全原子数、 $V_a$ は基板の体積を表す。

次に 10nm ずつ 5 分割した Si 基板のそれぞれの領域に対して Si-Si 結合の動径分布関数を調べた。Fig.5.10 に 100eV、300eV、500eV の  $H^+$ イオンをそれぞれ  $0^\circ$  (垂直入射)、 $60^\circ$ 、 $80^\circ$  でドーズ量  $2.8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  入射した後の Si 基板に対し動径分布関数を求めた結果を示す。グラフの線 1 から 5 はそれぞれ Si 基板の表面から 40~50nm、30~40nm、20~30nm、10~20nm、0~10nm に対応している。Si-Si 結合の動径分布を見ると、注目する Si 原子から約  $2.4\text{\AA}$  の位置に第一ピーク、 $2.6\text{\AA}$  の位置に第二ピークが表れている。これは、それぞれ Si 原子の第一近接粒子、第二近接粒子が約  $2.4\text{\AA}$ 、 $2.6\text{\AA}$  の位置に最も高確率で存在している事を示している。 $2\sim 3\text{\AA}$  の間にピークが複数表れているのは 2 つの Si 原子間の結合距離が単結合と二重結合で異なるためと考えられる。この Si-Si 結合のピークは基板の底に近い領域では鋭く、基板表面に近づくほどなだらかになっているがこれは Si 基板の結晶構造が高エネルギーの  $H^+$  イオンの入射によって乱れたためと考えられる。

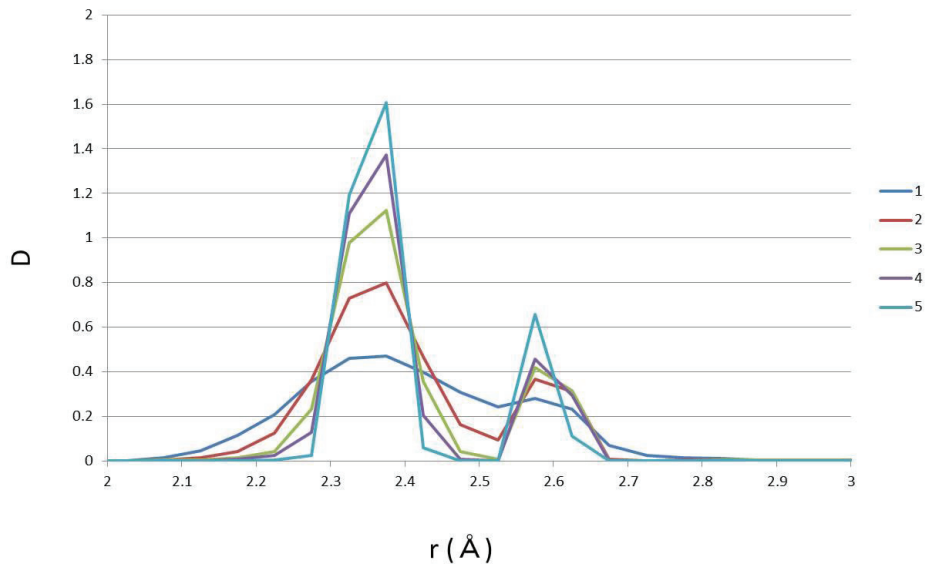


Fig.5.10(a) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond from the surface. Incident energy of H<sup>+</sup> ion is 500eV and incident angle is 80° . The ion dose is 2.8 x 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>. As Si substrate is amorphized by H<sup>+</sup> ion irradiation, first and second peak height decrease.

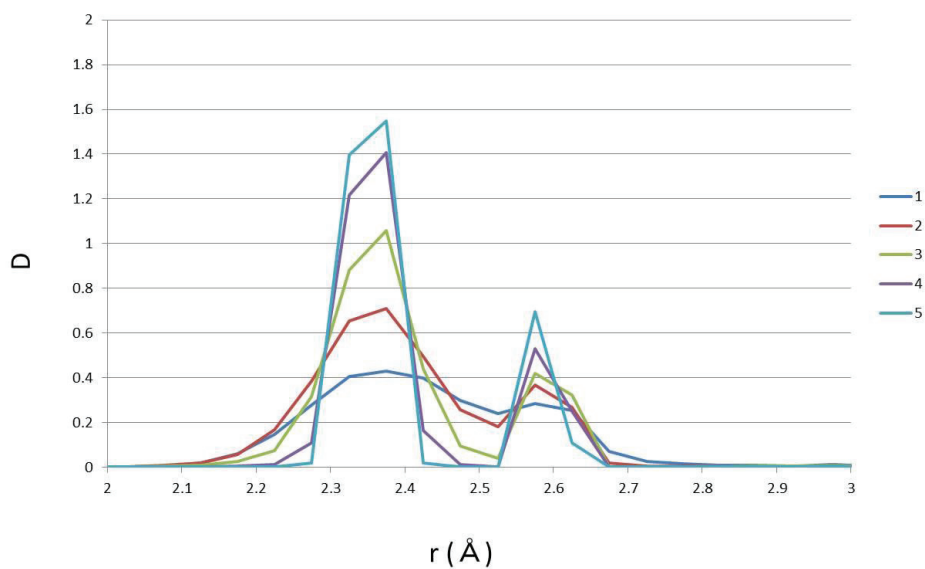


Fig.5.10(b) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of H<sup>+</sup> ion is 500eV and incident angle is 60° .

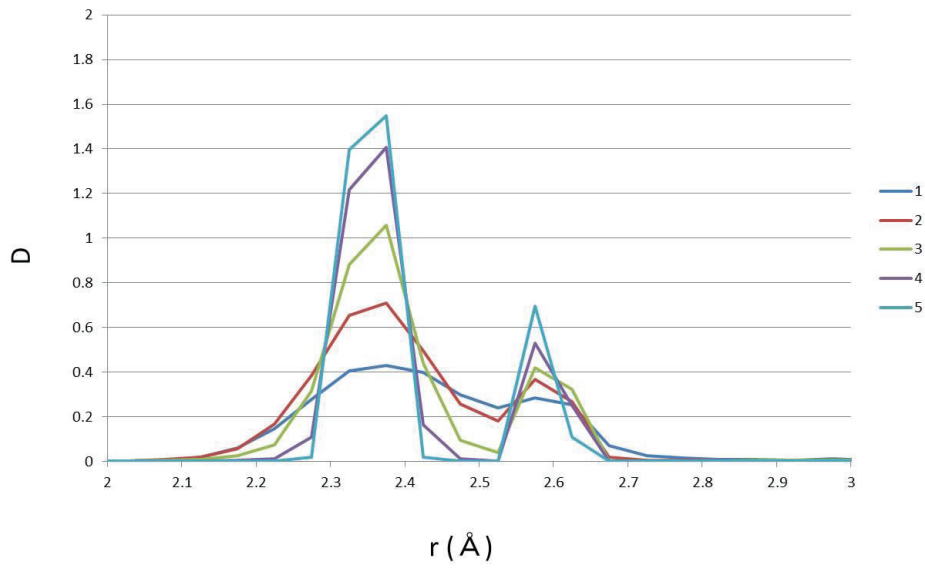


Fig.5.10(c) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of  $H^+$  ion is 500eV and incident angle is  $0^\circ$  .

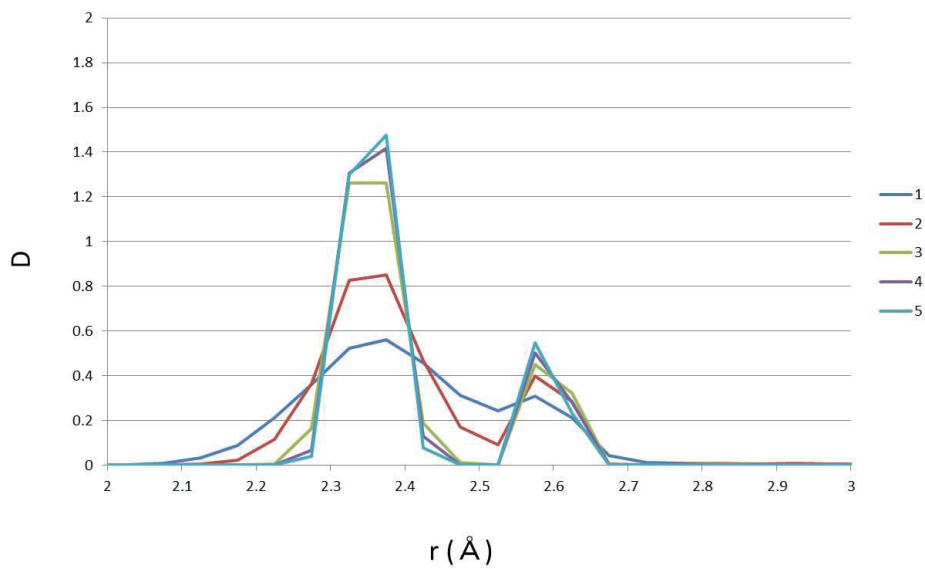


Fig.5.10(d) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of  $H^+$  ion is 300eV and incident angle is  $80^\circ$  .

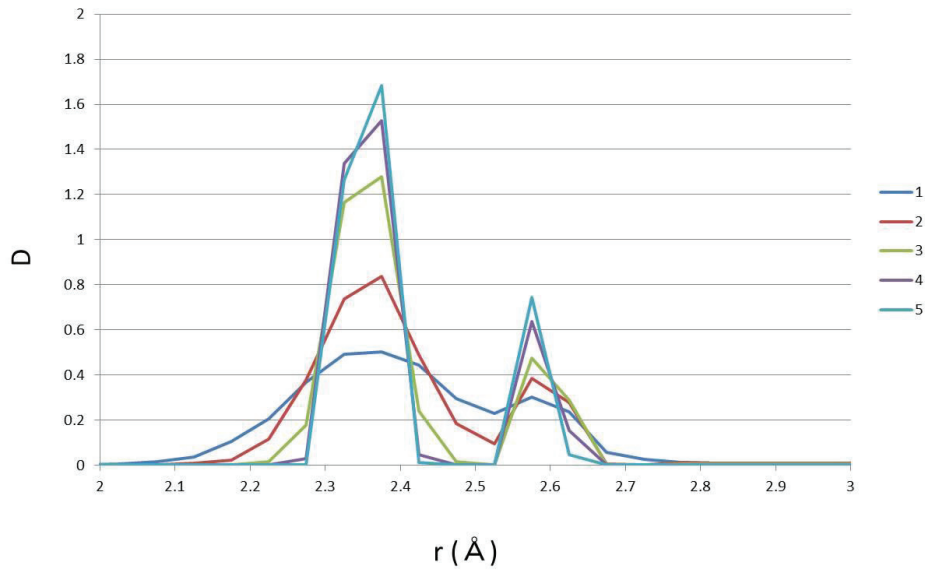


Fig.5.10(e) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of  $H^+$  ion is 300eV and incident angle is  $60^\circ$  .

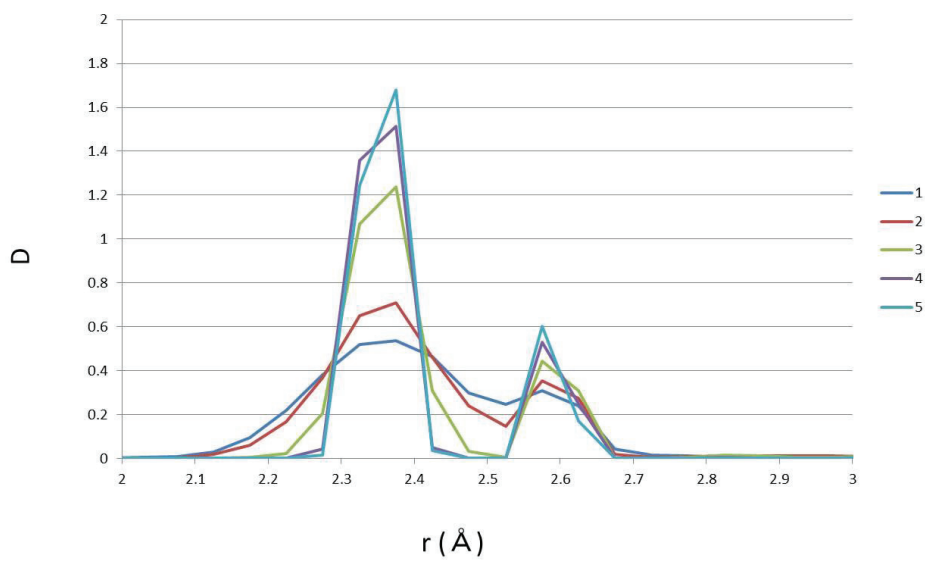


Fig.5.10(f) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of  $H^+$  ion is 300eV and incident angle is  $0^\circ$  .

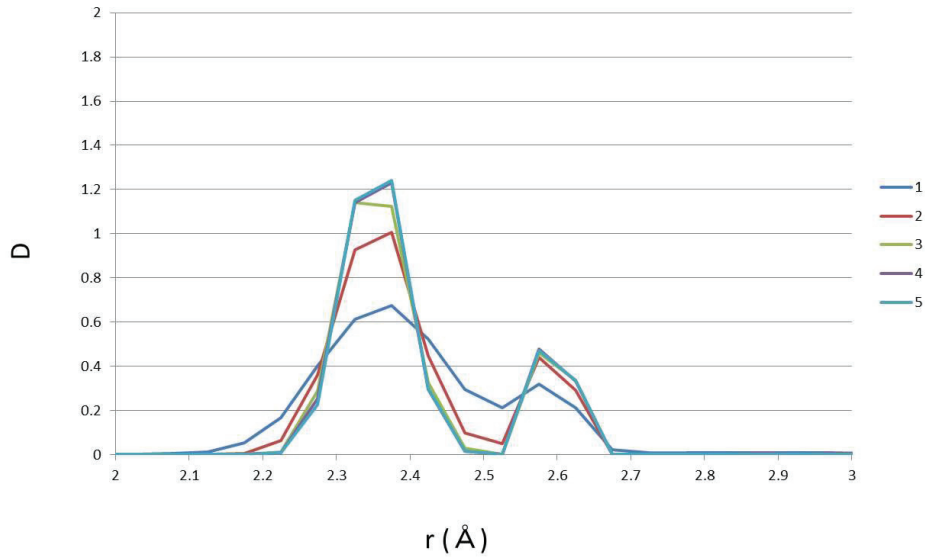


Fig.5.10(g) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of  $H^+$  ion is 100eV and incident angle is  $80^\circ$  .

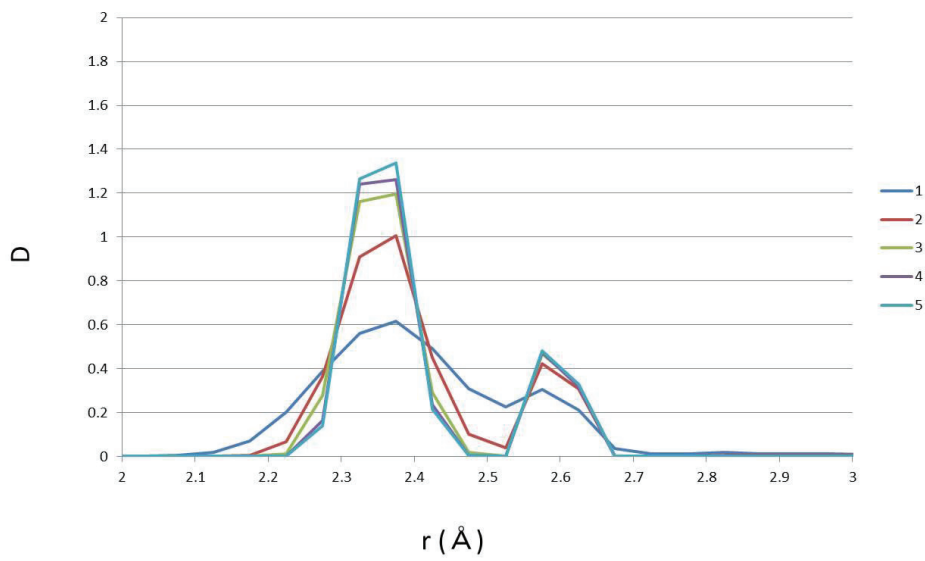


Fig.5.10(h) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of  $H^+$  ion is 100eV and incident angle is  $60^\circ$  .

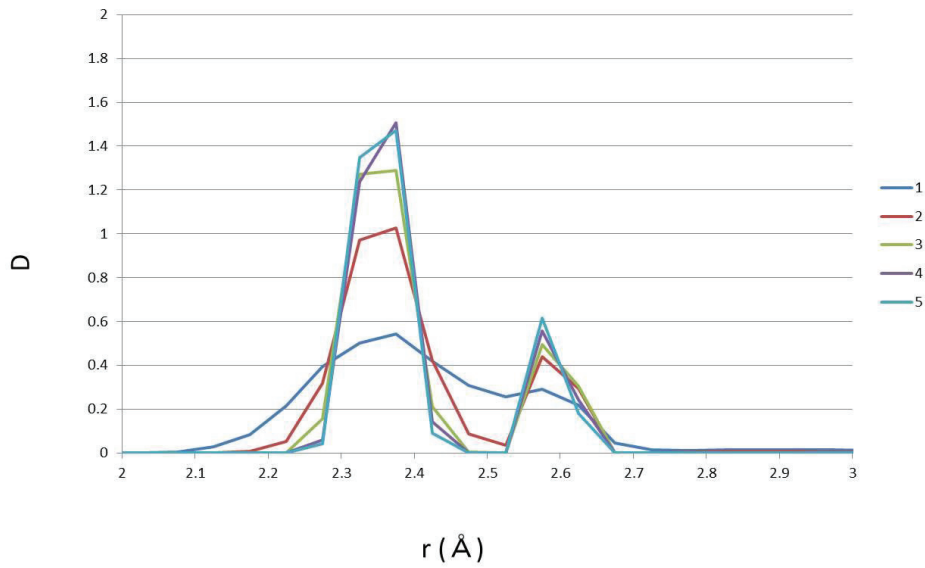


Fig.5.10(i) Two dimensional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of H<sup>+</sup> ion is 100eV and incident angle is 0° .

次にプロセス後の基板の Fig5.10 の RDF 曲線の第一ピーク長を Si 初期基板の第一ピーク長で割ることで、基板がアモルファス化した度合いを調べた。Fig.5.11(a)に表面から 10nm (1 の領域)、Fig.5.11(b)に 10nm から 20nm(2 の領域)に対してアモルファス化した度合いを調べた結果を示す。Fig.5.10 から分かるように入射エネルギーが 300eV、500eV の条件においては入射角度に関わらず表面 20nm までの領域の多くがアモルファス化していることが明らかになった。

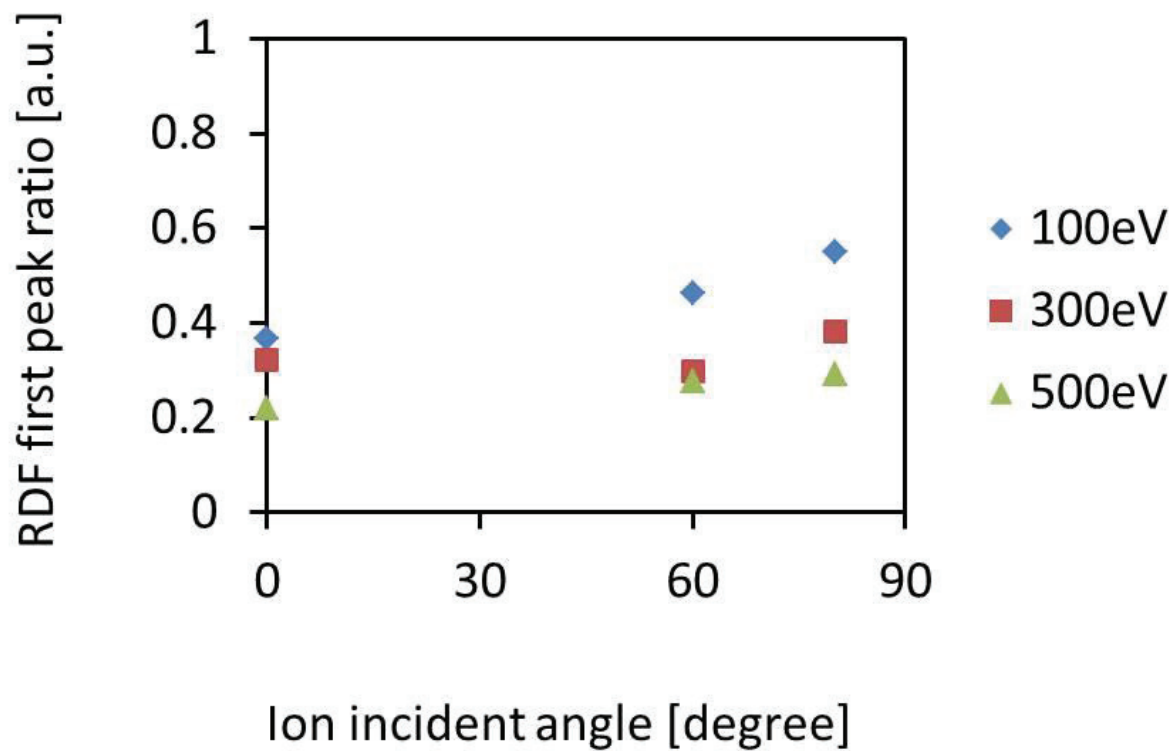


Fig.5.11 (a) RDF first peak ratio as a function of ion incident angle about 0~10nm depth from the Si substrate surface. Here, RDF first peak ratio is first peak height of initial Si substrate over first peak height of substrate after H<sup>+</sup> ion irradiation.



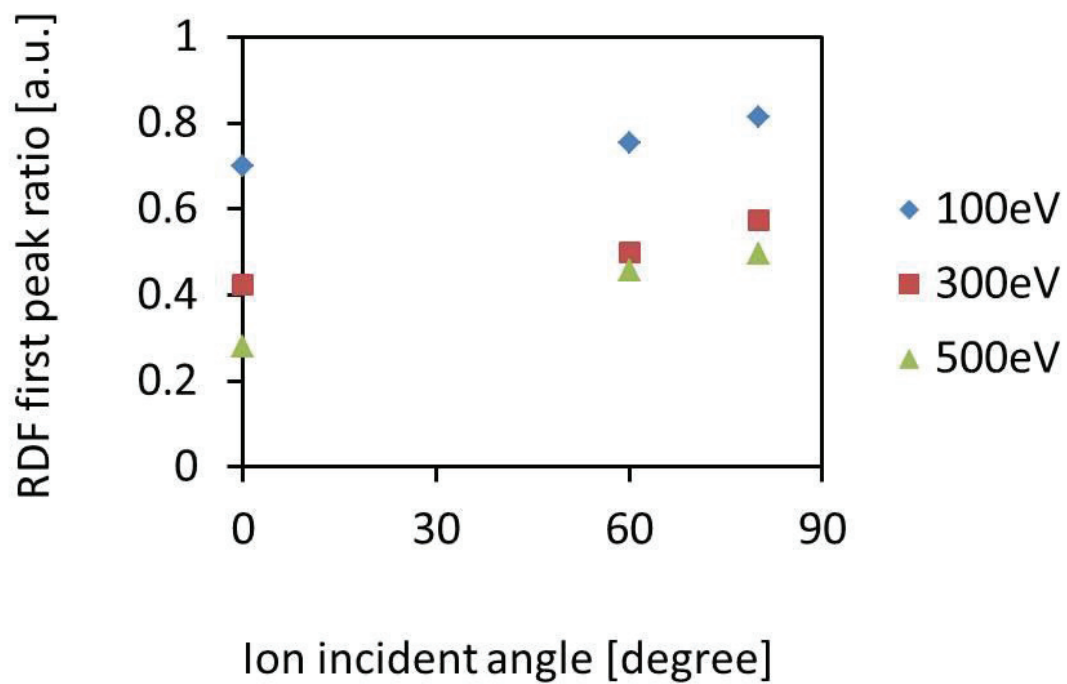


Fig.5.11 (b) RDF first peak ratio as a function of ion incident angle about 10~20nm depth from the Si substrate surface. Here, RDF first peak ratio is first peak height of initial Si substrate over first peak height of substrate after H<sup>+</sup> ion irradiation.

## 5.4 5章まとめ

本章では、3次元 finFET デバイスエッチングプロセス中の Si 側壁におけるダメージ層形成メカニズムの解明を目標とした MD シミュレーションを実行した。finFET はショートチャネル効果によるリーク電流の抑制が可能であるといった利点を持つ次世代半導体デバイスとして注目を集めているが、導電チャネルである fin 側壁表面に平行に近い角度をもった高エネルギーイオンが衝突することによるダメージが加工プロセスにおいて問題となる可能性がある[13]。本論文の第3章、第4章で高エネルギーの H<sup>+</sup>イオンが垂直入射した場合、イオンはチャネリング効果で Si 基板の内部まで侵入し Si 基板をアモルファス化することによりダメージ層を形成することを明らかにしたが、本章では H<sup>+</sup>イオンを斜入射したときのダメージ層形成の角度依存性を調べた。イオンビーム実験により斜入射された H<sup>+</sup>イオンが垂直入射に近いダメージ層を形成することが報告されていたが、本研究では分子動力学シミュレーションを用いて H 原子の挙動をより詳細に追跡した。また動径分布関数(RDF)やプロセス後 H 原子の深さ分布の算出といった数値的な解析を行うことでプロセスの解明を進めた。本シミュレーションでは、H<sup>+</sup>イオンの入射シミュレーションに加えてリファレンスとして Ar<sup>+</sup>イオンを Si 基板に射入射したときの Si 基板の変化を観察した。これらのシミュレーションにより以下の結果を得た。

高エネルギーの H<sup>+</sup>イオンを入射したときの Si エッチングイールドには入射角度が水平に近づくほどイールドが高くなる関係が見られた一方、Si 基板に形成されるダメージに関しては大きな角度依存性は確認されなかった。これは H<sup>+</sup>イオン入射によって表面がアモルファス化した後はそこで H<sup>+</sup>イオンの方向が揃えられる事が原因と考えられる。ただし、入射角度が大きいほど、表面で H<sup>+</sup>イオンが反射される確率は大きくなるため、ダメージ層が形成されるまでの時間は遅くなる。また、H<sup>+</sup>イオンの入射エネルギーが高いほどイオンは基板奥まで侵入した。500eV では、約 50nm、100eV では約 30nm 程度まで侵入した。

Ar<sup>+</sup>イオンを  $7.5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  入射した時の Si 基板表面のダメージ層は入射角度が大きいほど薄くなる傾向が見られた。また、ダメージ層の厚さは 5nm 以下と H<sup>+</sup>イオン入

射に比べて薄くなっており、入射粒子のサイズの違いがダメージ層の形成に影響を与える事が分かった。

このように本章では、従来はダメージにあまり影響しないと考えられていた斜入射イオンが垂直入射イオンに近い Si 基板ダメージを与えることを MD シミュレーションによって明らかにした。エッチングプロセスにおける表面ダメージの角度依存性を原子レベルの挙動解析から明らかにし、finFET やトライゲート FET 等の三次元構造の MOSFET デバイスの製造プロセスにおける斜入射イオンの制御の重要性を提唱したことで、本研究は学術、産業の両面に大きく貢献した。

## 参考文献

- [1] Y.-K. Choi, N. Lindert, P. Xuan *et al.* : IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) Technical Digest 421 (2001).
- [2] J. Kedzierski, M. Jeong, E. Nowak *et al.* : IEEE Trans. Electron. Devices : **50**, 952 (2003).
- [3] T. Skotnicki, J. A. Hutchby, Tsu-Jae King *et al.* : IEEE Circuits Devices Mag. **21**, 16 (2005).
- [4] J.-P. Colinge, *FinFETs and Other Multi-Gate Transistors* (Springer, New York, 2007)
- [5] I. Ferain, C. A. Colinge and J.-P. Colinge : Nature **479**, 310 (2011).
- [6] Y. Taur, T. H. Ning : Cambridge Univ. Press (1998).
- [7] S. K. K. Venkataswamy : “Performance Tradeoff of Leakage Reduction Techniques in Nanoscale CMOS Circuits”, ProQuest, (2009).
- [8] D. M. Fried, J. S. Duster, and K. T. Kornegay : IEEE Electron Device Lett. **24**, 592 (2003)
- [9] W. K. Chu, R. H. Kastl, R. F. Lever *et al.* : Phys. Rev. B, **16**, 3851 (1977).
- [10] R. G. Frieser, F. J. Montillo, N. B. Zingerman *et al.* : J. Electrochem. Soc. **130**, 2237 (1983).

- [11] X. C. Mu, S. J. Fonash, A. Rohatgi *et al.* : Appl. Phys. Lett. **48**, 1147 (1986).
- [12] R. W. Collins, B. G. Yacobi, K. M. Jones *et al.* : J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 153 (1986).
- [13] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi: “Molecular Dynamic Simulation of damage formation at Si vertical walls by grazing incidence of energetic ions in gate etching processes” , J. Vac. Sci. Technol. A **33** (2015) 021313.
- [14] T. Ito, K. Karahashi, K. Mizotani *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 08HB01 (2012).
- [15] K. Karahashi and S. Hamaguchi : J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 224008 (2014).
- [16] T. S. Park, S. Choi, D.H. Lee *et al.* : Solid-State Electron. **49**, 377 (2005).
- [17] Y. Yamamura and H. Tawara : Atom. Data Nucl. Data Tables **62**, 149 (1996).

## 第 6 章

# ガスクラスターストリーム入射による表面改質シミュレーション

第 6 章では低ダメージの新規加工プロセスの実現を目標として、Si(100)基板への O<sub>2</sub> 分子ガスクラスターストリーム入射シミュレーションを行った結果を示す。本研究ではターゲット基板の最表面のみを対象とした高精度、低ダメージの表面加工を実現するため、多数の粒子が凝集した巨大粒子であるガスクラスターストリームを 1 分子当たりの入射エネルギーが室温以下という極低エネルギーで入射した。その結果、高密度照射効果などのクラスターストリーム特有の照射効果により低入射エネルギーであっても Si 基板表面が酸化されることという結果が得られた。低エネルギーで O<sub>2</sub> クラスターストリームを Si 基板に入射した場合にはクラスターストリームが基板表面に付着し熱により基板からの熱伝導により昇華するまでの比較的長時間表面に滞在する[1]。そのため化学的に反応性の高い空間が維持されることが Si-O 結合の形成に寄与したものと考えられる。近年、Atomic Layer Etching (ALE) のような原子レベルの精度が要求される加工プロセスが注目を集めており[2-9]、将来的にはクラスターストリーム入射を用いて強磁性体金属のような難エッチング材料をエッチングしていくことも期待されている[10-13]。本研究の極低入射エネルギーでのクラスターストリームプロセスの分子動力学シミュレーションによるメカニズム解析結果はそのような制御性の高い新規プロセスの実現の足がかりとして有用であると考えられる。

本章では、6.1 節でガスクラスターストリームについて説明しその後 6.2 節で Si 基板への O<sub>2</sub> 分子ガスクラスターストリーム入射シミュレーションを行いクラスターストリームサイズ、クラスターストリームエネルギー依存性について調べた結果を示す。6.3 節ではクラスターストリームの内部温度等を解析した結果からプロセスのより詳細な考察を行った結果を示す。

## 6.1 ガスクラスタービーム

ガスクラスタービームは数千・数万といった規模のガス原子・ガス分子が弱い遠距離力であるファンデルワールス力により凝集した巨大原子であり、従来の単原子・単分子イオンビームにはない加工効果があるため、新規加工プロセスへの適用が期待されている[14-21]。Fig.6.1 に本研究で使用した  $O_2$  分子のガスクラスターを示す。図中の青い球が O 原子を表しており、レナード・ジョーンズ(Lennard-Jones)ポテンシャルの 2 体力によって共有結合することにより  $O_2$  分子が形成されている。

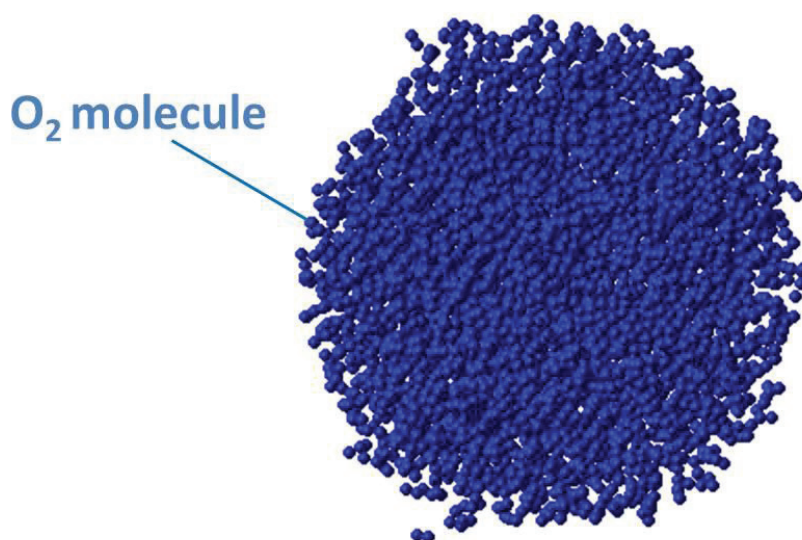


Fig.6.1  $O_2$  gas cluster (13K) used for MD simulation. Blue spheres represent O atoms. Several thousands of  $O_2$  molecules are condensed by Van der Waals interaction force and they behave as a large molecule.

ガスクラスターイオンはFig.6.2のように特殊なノズルを通して高圧ガスを真空中に供給することで生成する。真空中に噴出した気体分子は断熱膨張によって凝集し、ファンデルワールス力によって弱く結合したクラスターとなる。このガスクラスターに電子を衝突させることによってイオン化し、電界をかけることで対象物質にガスクラスターイオンビームを照射することができる[22]。生成されるクラスターサイズはガス圧力とノズルの噴出孔径に強く依存しておりガス圧を変化させることによりク

ラスタサイズを変化させることが可能である。本研究のMDシミュレーションではガス原子・ガス分子を低温に維持しながら緩和させることで凝集させる事でクラスターを作成した。

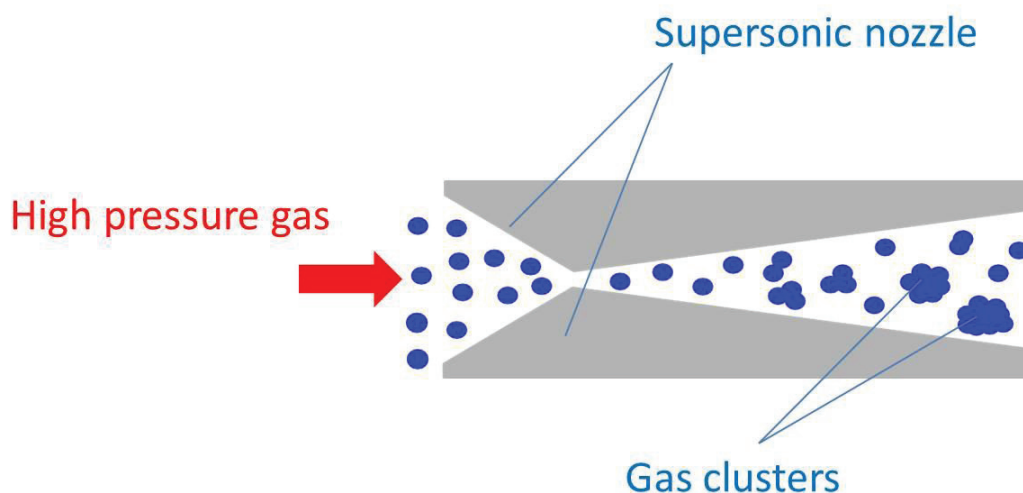


Fig.6.2 Schematic illustration of the forming process of gas clusters.

Experimentally gas clusters are known to be formed by adiabatic expansion.

ガスクラスタは1950年代にA. Kantrowitzが分子ビームの研究中に発見し、1970年代にはO. F. Hagenが前述したラバールノズルを用いたクラスタ作成を行った。また、I. Yamadaによりイオン化したクラスタビームによる薄膜堆積の研究が進められた[23-25]。その後、クラスタと固体表面との相互作用に関する研究が幅広く行われ、現在では半導体デバイスや光学デバイスの製造プロセスへの応用が提案されている。

ガスクラスタ全体に与えられた入射エネルギーはクラスタを構成する多数の原子・分子にそれぞれ分配されるため個々の原子・分子が持つ運動エネルギーは非常に小さくなるため、1分子あたりの入射エネルギーが1eV以下といった低エネルギーでの加工プロセスが可能となる。また、入射されたクラスタが対象物と衝突する際には、対象物とクラスタの境界付近に、非常にガス密度が高い空間が形成されるためクラスタプロセスでは高フラックス入射を実現でき化学的に反応性の高い空間が形成される。その結果、個々の入射エネルギーが低エネルギーでありながら高効率



な加工が実現される(高密度照射効果)。さらに、ガスクラスター入射によって削られた基板原子は水平方向に飛んでいき表面を平滑化するラテラルスパッタリングの傾向がある事が知られている[1]。本研究では、これらの照射効果を活用した低ダメージ加工プロセスを実現するため  $O_2$  分子ガスクラスターを室温に近い入射エネルギーで入射するシミュレーションを行った。先述したようにガスクラスターのサイズはガス圧力により制御することが可能であるがクラスターサイズは分布を持っておりガス特性やノズル形状にも左右されるため実験で生成されるクラスターサイズを理論的に予想することは困難である。またクラスターに与えるトータルエネルギーはサイズに関わらず一定であるため生成されたクラスターのサイズによりクラスターを構成する個々の分子のエネルギーも変化してしまう。MD シミュレーションではこれらのクラスターサイズ、クラスターエネルギーを指定することが可能なためこれらのパラメータがクラスタープロセスに与える影響を明確化することができる。また、MD はナノスケールの物理現象を微小時間ごとに追跡できるためクラスターと Si 基板の衝突時間や衝突プロセスにおけるクラスターの形状変化、エネルギー分布の変化等の解析が可能となり効率的なクラスター入射条件の探索に繋がる。

## 6.2 Si 基板への $O_2$ 分子ガスクラスター入射シミュレーション

本研究では、まず Si 基板に入射エネルギーが室温付近の  $O_2$  ガス分子を入射し、表面近傍のみの酸化が可能かどうかを調べた。使用したシリコン(100)基板のサイズは  $21\text{nm} \times 21\text{nm} \times 1.7\text{nm}$  で基板水平方向に周期境界条件を適用している。初期基板温度は  $300\text{K}$  である。クラスターはサイズ効果を調べるため球を構成するように規則的に配置した  $O_2$  分子を  $50\text{K}$  で緩和させ、Fig.6.3 のように 359、891、2888、15440 分子のクラスターを作成した。クラスター温度の制御には基板温度の制御と同様に Berendsen thermostat を使用し、50fs 毎にクラスター全体の温度を  $50\text{K}$  に補正した。その後、作成したクラスターの構成原子の座標を読み込み、それぞれに垂直入射方向の入射エネルギーを与え、Si 基板との表面反応の様子をシミュレートした。ここで入射プロセスにおけるクラスターの初期温度は  $0\text{K}$  とクラスター作成時と異なっているがクラスターに与えた入射エネルギーが衝突時に熱化されるため初期温度の影響は小さいと考えられる。Fig.6.5 (a)、(b)、(c)、(d)に 15440 分子の  $O_2$  ガスクラスターを

入射エネルギー0.02 eV/molecule、0.2 eV/molecules、0.6eV/molecules、1.0eV/molecules で入射したときの表面反応の様子をそれぞれ示す。

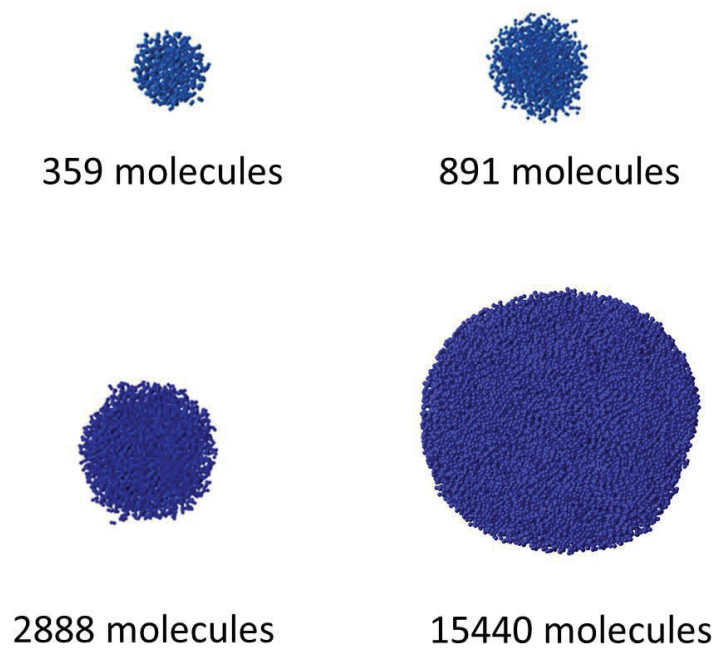


Fig.6.3 O<sub>2</sub> gas clusters (50K) used for MD simulation. To estimate cluster size effect for Si oxidization process, we formed several sizes clusters.

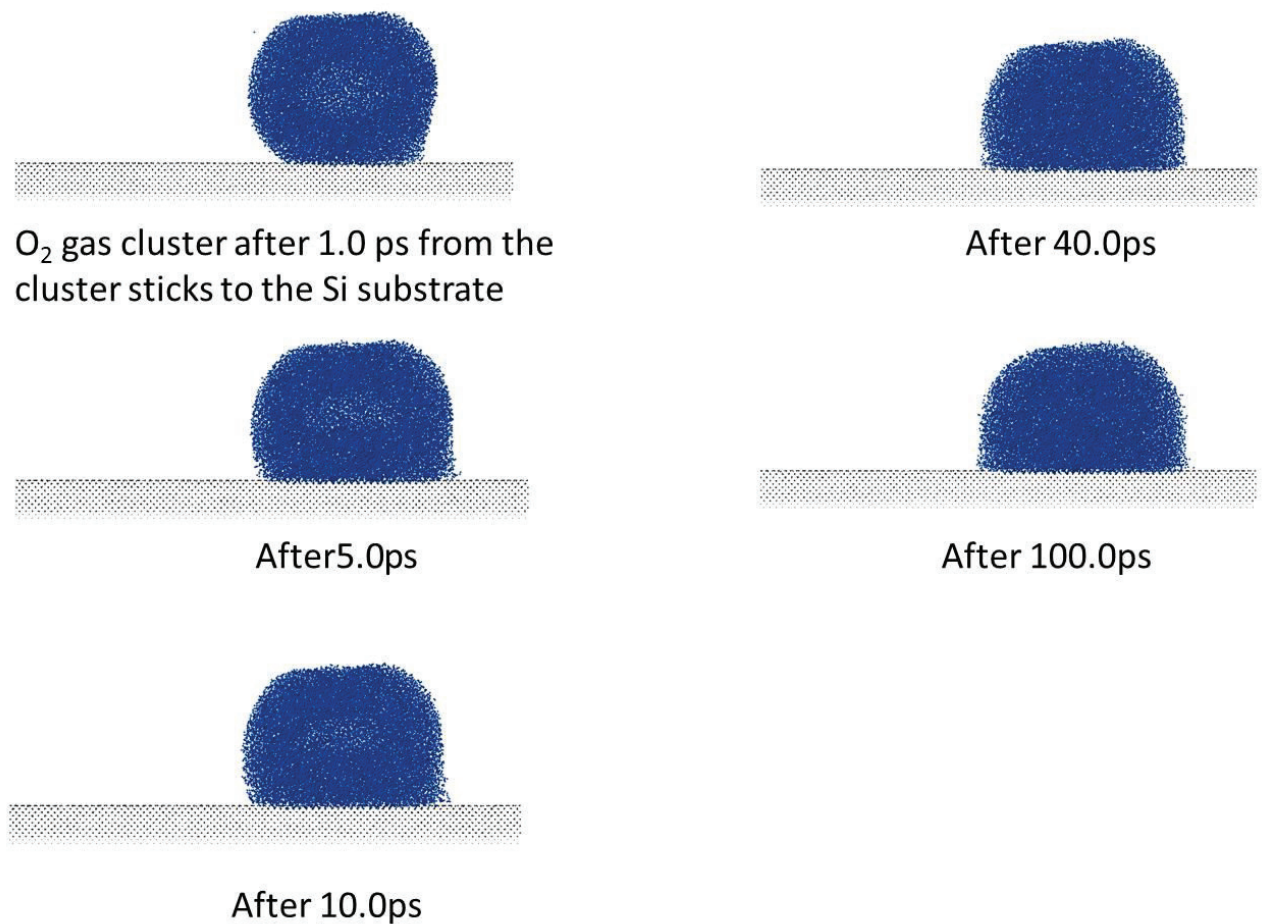


Fig.6.4(a) A surface modification process by O<sub>2</sub> gas clusters irradiation. The cluster size is 15440 molecules and the cluster energy is 0.02 eV/molecules. The blue sphere represents the O atom and the gray sphere represents Si atoms. The cluster stick to the Si substrate and it is conceivable that the cluster remains on the substrate surface until it sublimed by heat transport from the substrate.

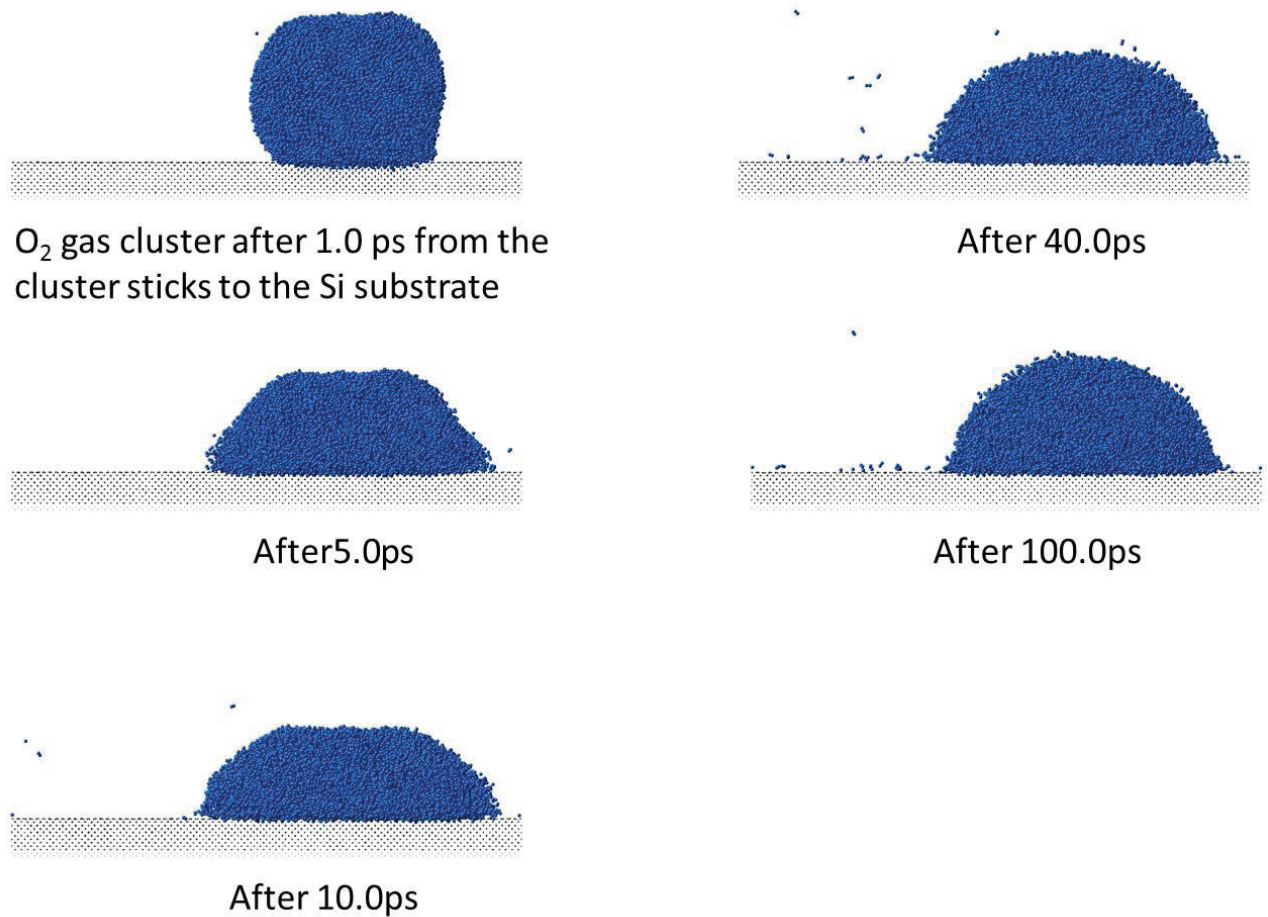


Fig.6.4(b) A surface modification process by O<sub>2</sub> gas clusters irradiation. The cluster size is 15440 molecules and the cluster energy is 0.2 eV/molecules.

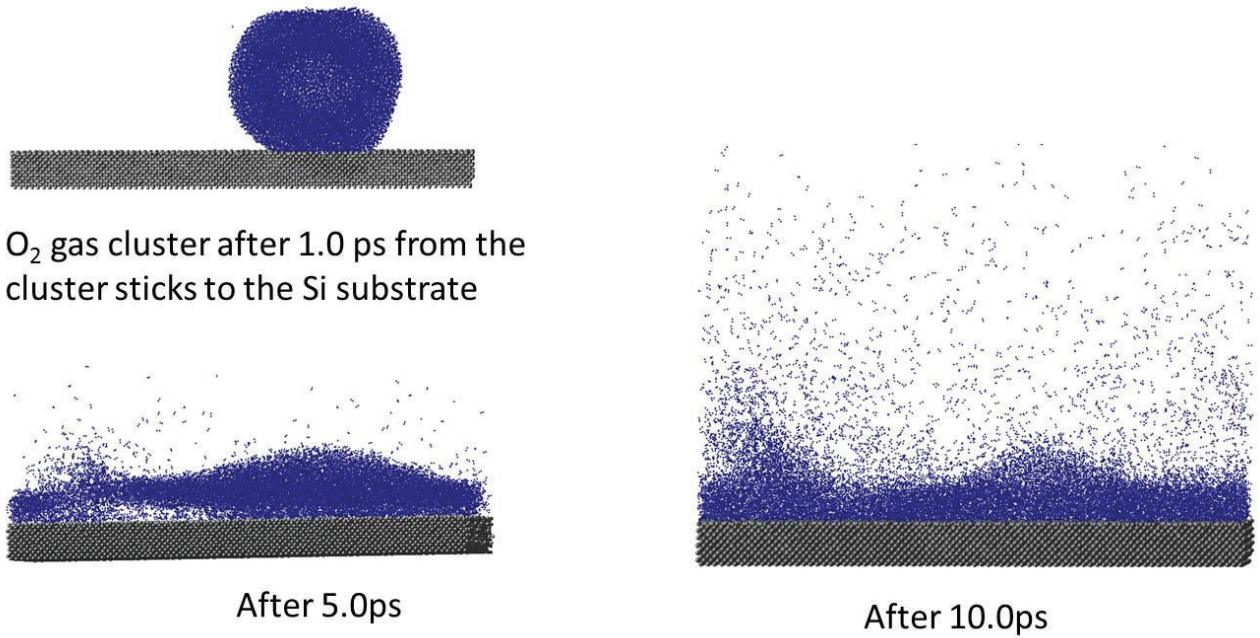


Fig.6.4(c) A surface modification process by O<sub>2</sub> gas clusters irradiation. The cluster size is 15440 molecules and the cluster energy is 0.6 eV/molecules. When incident energy is relatively high, gas cluster is broken apart at impact.

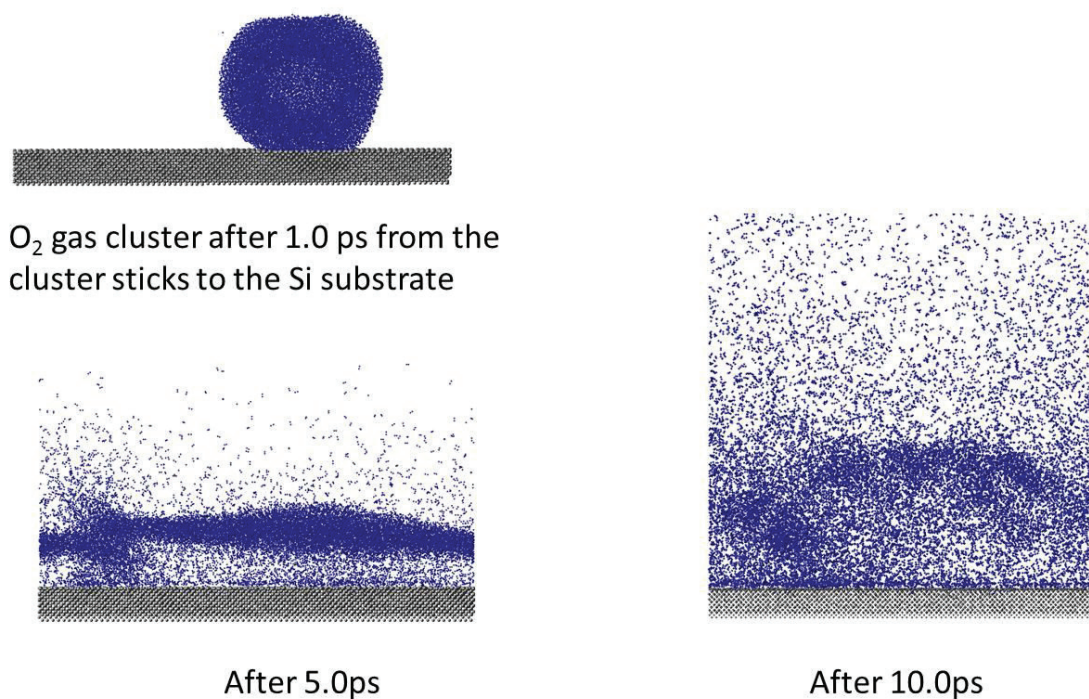


Fig.6.4(d) A surface modification process by  $O_2$  gas clusters irradiation.

The cluster size is 15440 molecules and the cluster energy is 1.0 eV/molecules.

Fig.6.4(a)、(b)のように入射エネルギーが室温に近いような低エネルギーの場合には  $O_2$  ガスクラスタは Si 基板表面に付着する。その結果、Si 基板の表面付近に固体密度の  $O_2$  分子と Si 基板原子が集まる非常に化学反応性の高い空間が数百 ps 以上の比較的長時間に渡って形成される。Si 基板原子と結合を形成する  $O_2$  分子はその多くがクラスタ球の下半分、表面付近にあるもので、その領域以外のクラスタ分子は表面反応自体には直接関与しないがこの分子が上部から他の  $O_2$  分子を押さえつけて高密度空間を形成するため間接的に反応に寄与していると言える[1]。本シミュレーションでは計算時間の問題から 100ps までの表面反応のみを追跡しているが、その間に

もクラスターの表面から  $O_2$  分子が昇華しており、最終的には Si と結合した O 原子以外は表面から除かれると考えられる。対して Fig.6.4(c)、(d)のように入射エネルギーが比較的高い場合には打ち込まれたクラスターは Si 表面と衝突する際の衝撃によってバラバラに四散する。飛び散った粒子を観察したところ大半は  $O_2$  分子のままであった。更に入射エネルギーを上げていくと一般的なクラスターエッチングのように Si 基板表面に  $O_2$  ガスクラスターがめり込みエッチング反応が促進されることが考えられる。低入射エネルギーでは衝突現象に要する時間は高入射エネルギーよりも長くなるが Fig.6.4(a)に示すような低エネルギーにおいてもクラスターの形状は 5ps 以上変化しておらずクラスターを構成する O 原子に与えた並進エネルギーも 100ps 経過時点では熱化して等方的(重心の移動ほぼ 0)になっており、クラスターの衝突プロセスは Fig.6.4 で示した範囲で完了していると考えられる。

次に、クラスター入射後 100ps 経過時点で Si 基板と結合している O 原子の数を調べることで表面酸化について評価した。Si-O 結合の判定には 2.2.2.2 節で紹介した  $S_{ij}$  パラメーターを用い、2 原子間の結合強度が一定値以上( $S_{ij} > 0.95$ )の場合には Si-O 結合していると判断した。Fig.6.5(a)、(b)に  $O_2$  ガスクラスターサイズとクラスターエネルギーの表面酸化プロセスへの影響について調べた結果を示す。ここで Fig.6.5 は同じデータを (a)は縦軸が 1 クラスター当たりの Si-O 結合の数、(b)は縦軸が 1 分子当たりの Si-O 結合の数、言い換えれば酸化プロセスの効率としてプロットしたものである。横軸は(a)、(b)いずれにおいても 1 分子あたりの入射エネルギーとなっている。Fig.6.5(a)からはクラスターサイズが大きいほど Si-O 結合の数が多く、表面がよく酸化されていることが分かる。しかし、1 分子当たりの入射エネルギーに対してはクラスターサイズ 359 分子、891 分子、2888 分子のクラスターでは  $0.2\text{eV/molecule}$ 、クラスターサイズ 15400 分子のクラスターでは  $0.6\text{eV/molecule}$  付近に酸化のピークが存在し、それ以上入射エネルギーを増加させても Si-O 結合の本数は減少していった。Fig.6.5 で示したように入射エネルギーを増加させると  $O_2$  クラスターは表面に付着するのではなく、衝撃で四散するようになるが、そのプロセスの変化と Si-O 結合グラフのピーク位置は一致しており、表面滞在型のプロセスの方が酸化を促進しやすいと考えられる。また、本シミュレーションにおける 1 分子当たりの入射エネルギーは  $O=O$  二重結合の結合エネルギー  $5.1\text{eV}$  よりも低いのに関わらず表面酸化が発生していることから、クラスターの高密度照射効果によって Si-O-O 結合が形成されプロセ

スの反応性が向上したと考えられる。Fig.6.5(b)からはクラスターサイズを増加させると O<sub>2</sub> 分子あたりの Si 基板表面酸化の効率は低下することが分かる。これはクラスター球の体積が半径の 3 乗で増加するのに対し、Si 基板と接する面積は半径の 2 乗で増加していくため最表面で反応に関与する O 原子の割合が低下するためと考えられる。

次にクラスターによる表面改質プロセスとの比較のために Si 基板に O<sub>2</sub> イオンビームを入射エネルギー 0.6eV/molecule で 1000 発入射したが表面は全く酸化されなかった。この結果から 1 分子当たりの結合エネルギーが O=O 二重結合以下の場合には O<sub>2</sub> 単分子を入射しても Si 基板は紫外線による解離などによる極低確率の酸化しか期待できず、本シミュレーションにおける Si 基板表面酸化は酸素の供給だけでは発生せずクラスターに一定以上のエネルギーを与えた入射プロセスを実行する事で発生することが確かめられた。また、入射エネルギー 0.2eV/molecule でクラスターを入射した後、Si-O 結合を形成されている O 原子以外を除去し、その空間的な分布を確かめた結果を Fig.6.6 に示す。Fig.6.5(a)、(b)で示したように室温に近い入射エネルギーではクラスターは Si 基板に接触しやや潰れたような形になった後、球形に戻り表面に滞在するという水滴が固体表面に落とされた場合に近い挙動を示す。そのため Fig.6.6 のように Si-O 結合はクラスターの半径よりもやや広い範囲に分布している。また、酸化は表面一層のみで起こっていることも Fig.6.6 から確認された。このことからクラスター入射によって固体表面近傍の非常に薄い領域についてのエッチングや堆積プロセスを実現できる可能性が示唆された。



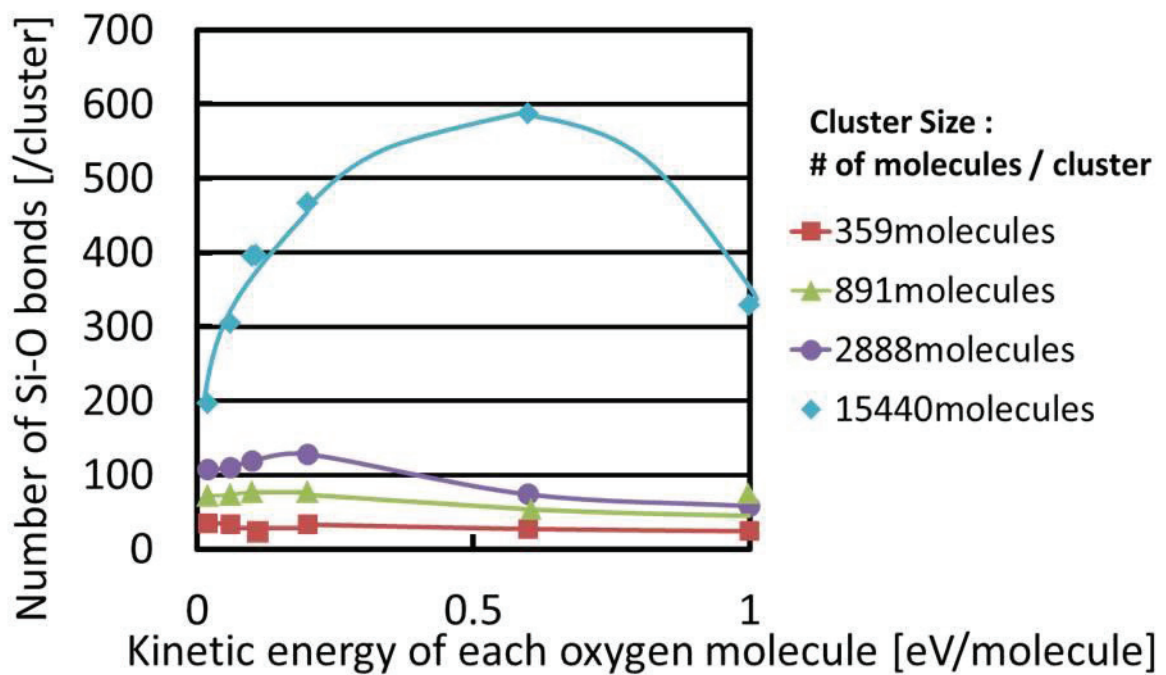


Fig.6.5(a) Number of Si-O bonds per cluster as function of kinetic energy of each oxygen molecules. The number of Si-O bonds was counted 100ps after cluster impact. The number of Si-O bonds per cluster is higher when the kinetic energy is relatively low and clusters do not broken apart at impact.

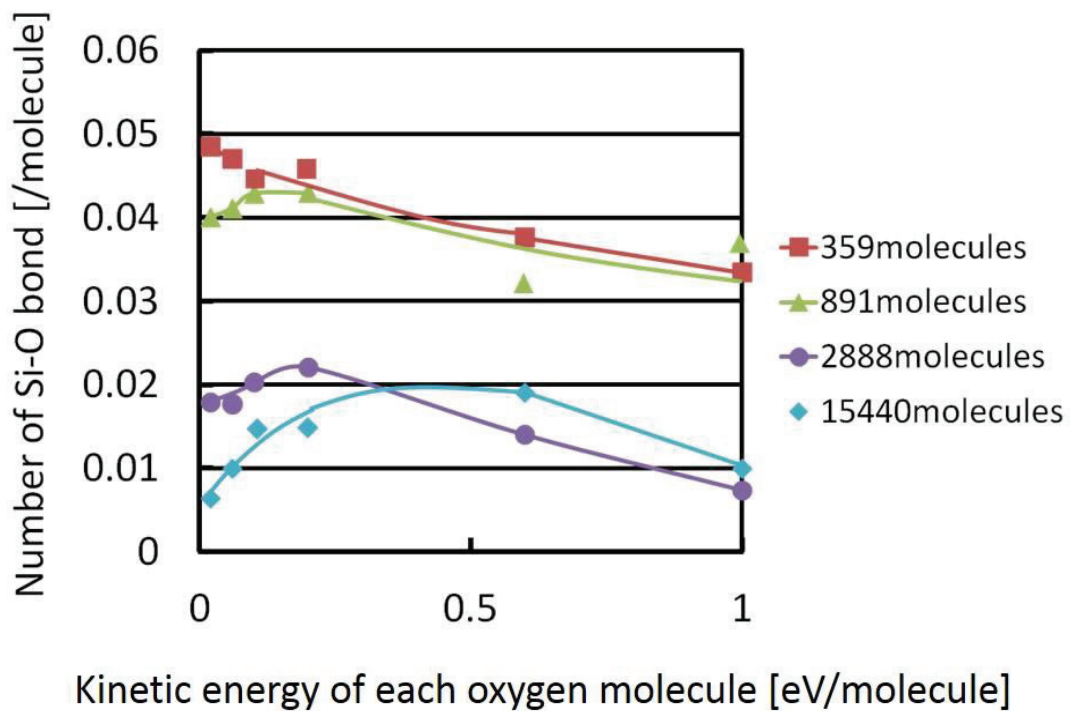


Fig.6.5(b) Number of Si-O bonds per incident O molecule as function of kinetic energy of each oxygen molecules . To see the efficiency of surface oxidization, the same data as Fig.6.5(a), re-plotted. In case that a cluster is large, many O<sub>2</sub> molecules have little chance to reach the surface.

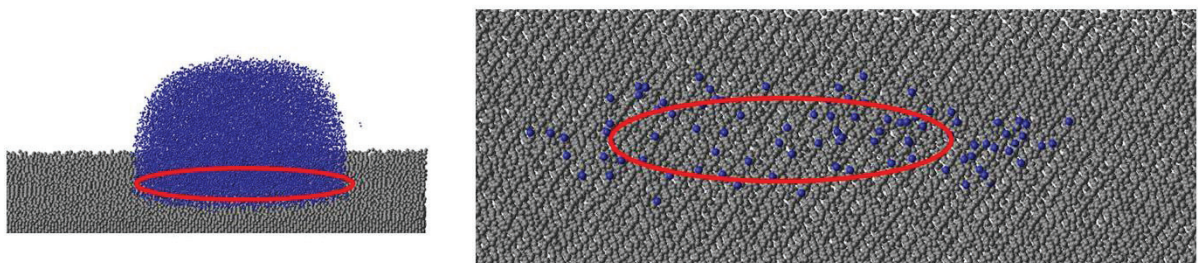


Fig.6.6 O atoms that are covalently bonded with Si atoms

### 6.3 クラスタ入射プロセスにおけるクラスタ内部温度分布

6.2 節では本研究のクラスタプロセスでは、入射エネルギーが  $O_2$  クラスタを構成する  $O_2$  分子の解離に使われることで低クラスタ入射エネルギー条件下でも Si 表面が酸化されることを調べた。本研究ではクラスタ入射プロセスにおけるクラスタ温度の変化を解析することで Si 表面酸化プロセスについてより詳細な検討を行った。Fig.6.8(a)は入射エネルギーを与えられた  $O_2$  クラスタが Si 基板に衝突する前の  $O_2$  クラスタ中の O 原子のエネルギー分布関数  $f(E)$  に対し、 $f\sqrt{E}/\sqrt{E}$  を O 原子の運動エネルギー  $E$  [eV] に対して片対数プロットしたものである。ここでエネルギー分布関数  $f(E)$  はクラスタの重心の並進運動エネルギーを除いたものである。また、Fig.6.7(a)中の赤い直線は最小二乗法によるフィッティング直線である。Fig.6.7(a)のエネルギー分布が Maxwell-Boltzmann 分布であると仮定するとフィッティング直線の傾き  $=1/kT$ 、クラスタのトータルエネルギー  $=3/2kTN$  の関係から  $O_2$  クラスタの中心温度は約 13K となる。ここで  $k$  はボルツマン定数[J/K]、 $T$  は温度[K]、 $N$  はクラスタの構成原子数である。Fig.6.7(b)はクラスタが基板と衝突した時点から 2ps 経過時点でのエネルギー分布である。2ps 経過時点ではクラスタは完全に熱化していないためエネルギー分布は 2 成分系になっており、フィッティング直線の傾きから高温部の温度が 910K、低温部の温度が 250K になっていることが分かる。Fig.6.8(c)はクラスタ入射から 100ps 経過時点でのエネルギー分布でクラスタ中の O 原子の温度は約 630K となっている。このクラスタ温度は基板温度よりも高くなっており、100ps 経過時点では基板～クラスタ間は熱平衡には達していない。クラスタ入射プロセスにおいてクラスタ温度が初期温度 13K から上昇するのはクラスタに与えられた入射エネルギーが熱化したためであり、O 原子のエネルギーの大半は  $O_2$  分子の運動エネルギーとして蓄えられていると考えられる。Fig.6.7(b)、(c)から求められた熱エネルギーは  $O_2$  分子の 2 重結合の解離には不十分であるが、全ての Si ダングリングボンドが出ている清浄表面に  $O_2$  ガスクラスタを構成する  $O_2$  分子が十分接近することにより Si-O-O 結合が過渡的に作られると考えられる。この結合を生成するためのエネルギー障壁を正確に算出することは困難であるが、本研究の原子間ポ

テンシャルモデルでは  $O_2$  分子の結合エネルギー5.1eV と Si-O の結合エネルギー4.1eV の半分程度(約 2eV)になっており、クラスターに与えた並進の運動エネルギー (Fig.6.7 の場合約 926eV)が熱化する際に一部の  $O_2$  分子がそのエネルギーの一部を得ることで Si-O 結合が形成されたと思われる。

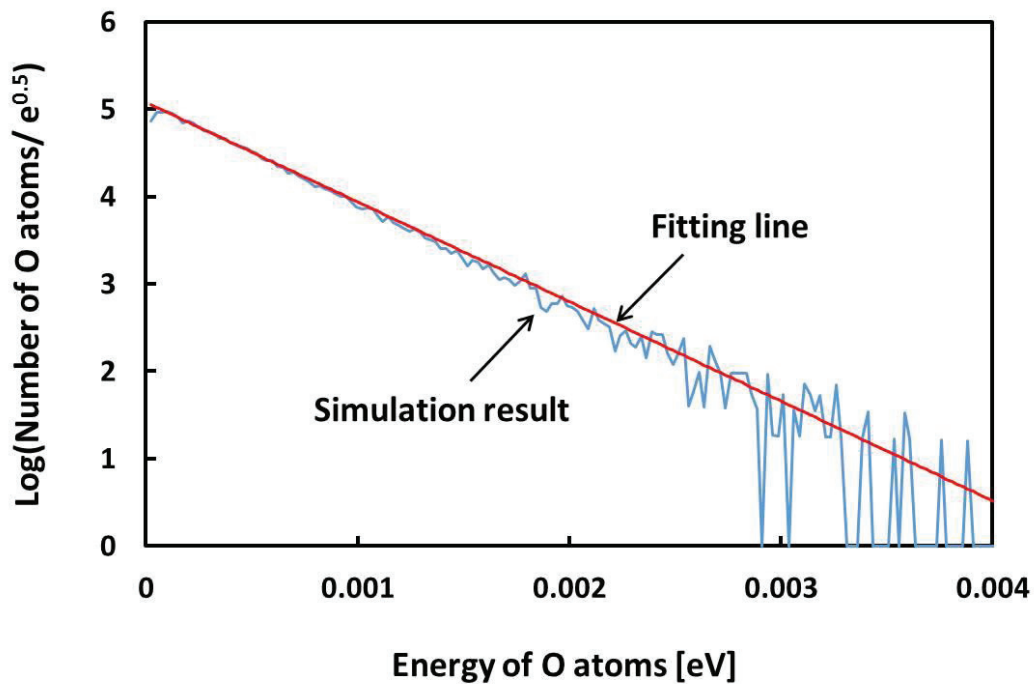


Fig.6.7(a) Energy distribution of O atoms before Si oxidation process by  $O_2$  gas cluster beam. Incident energy is 0.06eV/molecule. Cluster size is 15440 molecules. Translational energy of  $O_2$  cluster is subtracted by energy of O atoms. The red line is fitting line by least square method. The temperature of  $O_2$  gas cluster is about 13K.

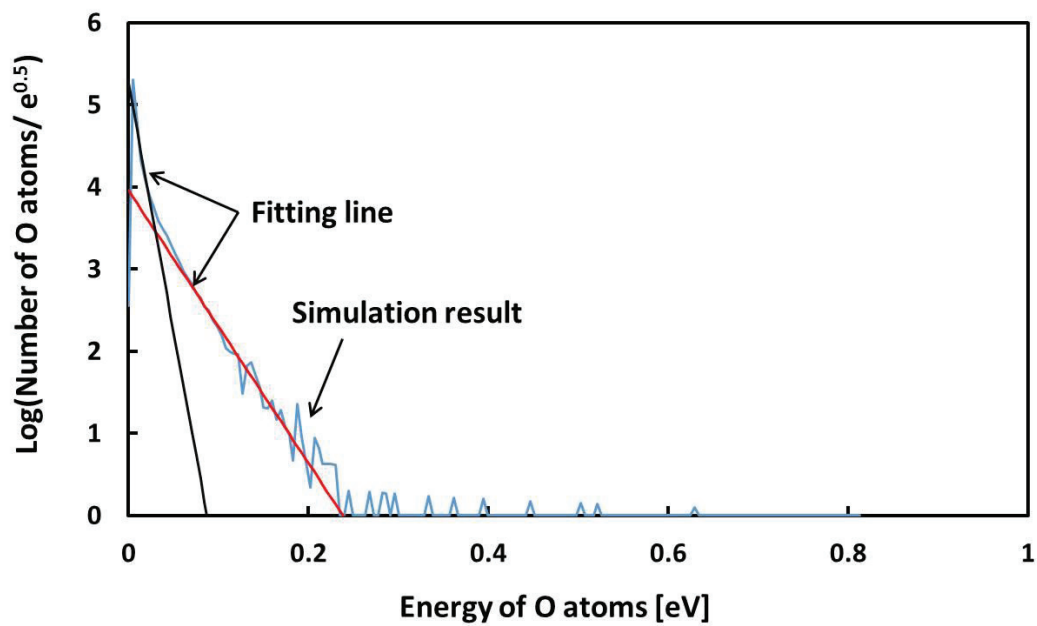


Fig.6.7(b) Energy distribution of O atoms during Si oxidation process by  $O_2$  gas cluster beam. Incident energy is  $0.06\text{eV/molecule}$ . Cluster size is 15440 molecules. Translational energy of  $O_2$  cluster is subtracted by energy of O atoms. Red and black line are fitting line by least square method. The temperature of  $O_2$  gas cluster is about 250K (the low temperature part) and 910K (the high temperature part).

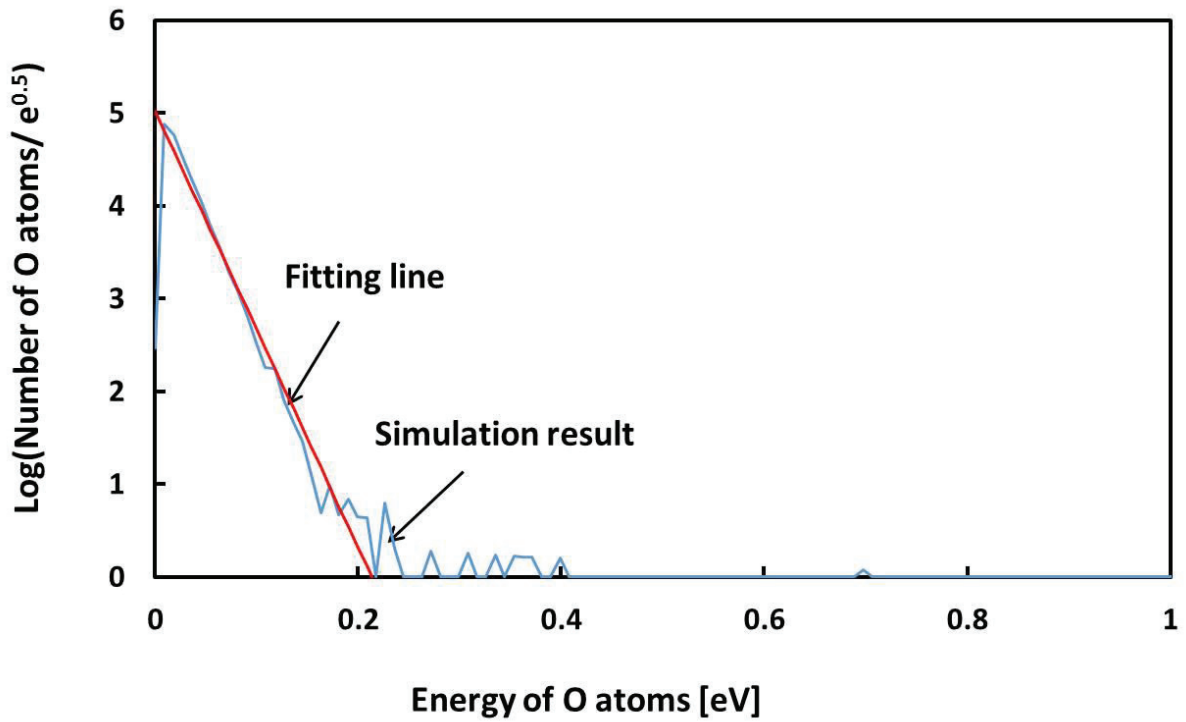


Fig.6.7(c) Energy distribution of O atoms during Si oxidation process by  $O_2$  gas cluster beam. Incident energy is  $0.06\text{eV/molecule}$ . Cluster size is 15440 molecules. Translational energy of  $O_2$  cluster is subtracted by energy of O atoms. The red line is fitting line by least square method. The temperature of  $O_2$  gas cluster is about 630K.

## 6.4 第6章まとめ

本章では数千から数万のガス原子・分子が凝集した巨大分子であるガスクラスターの照射による低ダメージ高制御性表面加工プロセスの可能性を MD シミュレーションで検討した。ガスクラスターと被照射基板には  $O_2$  ガスクラスターと Si(100)結晶基板を選択し、クラスターを構成する 1 原子あたりの運動エネルギーが熱エネルギーに近い領域の低エネルギーでクラスターを入射したときの酸化過程の解明を目指した。その結果 1 分子あたりのクラスターエネルギーの高さによってプロセスに違いが見られた。約  $0.3\text{eV/molecules}$  以下の条件ではクラスターは Si 基板表面に付着し、100ps 以上滞在した。一方、約  $0.3\text{eV/molecules}$  以上の条件では、クラスターは Si 基板との衝突時の衝撃によって壊れて飛散した。これらいずれの場合にも、Si 基板の表面第一層が酸化していることが確認できた。また、クラスターサイズ依存性を調べたところクラスターサイズが大きいほど表面反応プロセスに関与する O 原子の割合が下がるため 1 クラスターあたりの酸化効率が落ちることが分かった。その後、リファレンスとして  $O_2$  単分子のみを Si 基板表面に入射したが表面の酸化は起こらなかった。本プロセス中のクラスター温度分布を調べたところクラスターと基板の衝突から 2ps 経過時点ではクラスターは完全に熱化しておらず高温成分(約 910K)と低温成分(250K)に分かれ、100ps 経過時点では 630K となった。これらの温度は  $O_2$  分子の解離には不十分であるがクラスターとしてガス分子を入射することによりクラスター中の  $O_2$  のいくつかは表面に十分に接近し、過渡的に Si-O-O 結合が形成されると考えられる。この Si-O-O 結合は不安定なため 1 分子あたりの入射エネルギーが  $O=O$  二重結合以下であっても Si と O が結合したと考えられる。

## 参考文献

- [1] K. Mizotani, M. Isobe, K. Karahashi, and S. Hamaguchi: “Numerical simulation of atomic-layer oxidation of silicon by oxygen gas cluster beams” , Plasma Fusion Res. (2015).
- [2] Y. Horiike, T. Tanaka, M. Nakano *et al.* : J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1884 (1990).
- [3] H. Sakaue, S. Iseda, K. Asami *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2648 (1990).
- [4] T. Meguro, M. Hamagaki, S. Modaressi *et al.* : Appl. Phys. Lett. **56**, 1552 (1990).
- [5] T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2216 (1990).
- [6] S. D. Athavale and D. J. Economou, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 966 (1995).
- [7] S. D. Athavale and D. J. Economou, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3702 (1996).
- [8] T. Sugiyama, T. Matsuura, and J. Murota, Appl. Surf. Sci. **112**, 187 (1997).
- [9] B.-J. Kim, S. Chung, and S. M. Cho, Appl. Surf. Sci. **187**, 124 (2002).
- [10] K. Ichihara and M. Hara : Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4874 (1997).
- [11] M. H. Jeon, H. J. Kim, K. C. Yang *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 05EB03 (2013).
- [12] T. Murai, N. Ohshima, H. Hada *et al.* : J. Vac. Sci. Technol. A **25**, 432 (2007).



- [13] X. Gu, Y. Kikuchi, T. Nozawa *et al.* : J. Phys. D : Appl. Phys. **47**, 322002 (2014).
- [14] T. Takagi, I. Yamada, and A. Sasaki : J. Vac. Sci. Technol. **12**, 1128 (1975).
- [15] R. J. Paruch, B. J. Garrison, M. Mlynek *et al.* : J. Phys. Chem. Lett., **5**, 3227 (2014).
- [16] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda *et al.* : Solid State Mater. Sci. **19**, 12 (2015).
- [17] F. Frank, W. Schulze, B. Tesche *et al.* : Surf. Sci, **156**, 90 (1985).
- [18] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda *et al.* : Mater. Sci. Eng., R, **34**, 231 (2001).
- [19] N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada : Nucl. Instru. And Meth. B, **216**, 379 (2004)
- [20] Z. Insepov, I. Yamada, Nucl. Instru. And Meth. B, **99**, 248 (1995).
- [21] S. Kakuta, S. Sasaki, T. Hirano *et al.*: Nucl. Instru. And Meth. B, **257**, 677 (2007).
- [22] *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, D. Bassi, U. Buck *et al.* (Vol. 1, Oxford University Press, 1988)
- [23] A. Kantrowitz and J. Grey: Rev. Sci. Instrum. **22**, 328 (1951).
- [24] O. F. Hagena, W. J. Obert, J. Chem. Phys., **56**, 1793 (1972).
- [25] I. Yamada, K. Matsubara, M. Kodama *et al.* : J. Cryst. Growth **45** 326 (1978).

# 第7章

## 結論

半導体デバイスは近年ますます高密度化・微細化しており、現在の製造プロセスではnmオーダーの加工精度が要求されている。そして、デバイス構造の微細化に伴い、プラズマから照射されるイオンや紫外線、ラジカルなどによる非常に浅い領域へのダメージがデバイスの性能を左右するようになってきている。そこで、本研究では、プレーナー型 MOSFET、3次元 fin 構造 MOSFET といった半導体デバイスの加工時の表面ダメージに着目し、分子動力学法による物理ダメージ形成メカニズムの本質的な理解を進めた。これらの半導体デバイスは現在既に広く使われているものから 10~20 年後の実用化を目指しているものまで様々であるが、どの半導体デバイスにおいてもその加工精度は原子レベルに入ってきている。そのため、プロセスの理解には実験のみならずシミュレーションを用いた現象の理解が重要となっている。また、最先端の半導体製造プロセスでは、開発におけるコストも問題となっているため、経験的なパラメータの振り分けだけではなくメカニズムを理解した上での効率的なプロセス構築が必須となってきている。以下に本研究によって得られた結果を示す。

HBr/O<sub>2</sub>(亜臭素酸)プラズマを用いたゲートエッチングプロセスにおいて、コンタクト形成のためゲート酸化膜を薬品によって除去する際に、シリコン基板の表面が後退する問題が発生する(Si リセスの形成)。この現象は、エッチングの際に O ラジカルがシリコン基板内部に侵入し、ゲート酸化膜と合わせて除去されるため発生するとイオンビーム実験から報告されている。しかし、O ラジカル侵入のメカニズムは十分に明らかになっていない。そこで本研究では、シリコンリセスの生成機構を解明することを目的に、Si/SiO<sub>2</sub> 基板への粒子入射の分子動力学シミュレーションを行った。自然酸化膜付きの Si 基板(基板温度 300K)に低エネルギー(0.05eV)の O ラジカルと高エネルギー(300、500、700、900、1500eV)の H イオンを同数( $2.0 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ )垂直入射す

ることで、HBr/O<sub>2</sub>プラズマ照射によるSi中の増速酸化プロセスをシミュレートした。シミュレーション領域は底面が3.2nm×3.2nmの直方体で水平方向に周期境界条件を適用している。また、MDシミュレーションのポテンシャルは、Stillinger-Weberの古典的ポテンシャルを滝澤らが改良したものを使用した。このシミュレーションの結果、粒子の入射に伴って酸素が基板内部3~4nm程度まで侵入していくことが確認された。シミュレーション結果は、先に行われたマルチイオンビーム照射実験の結果とよく一致しており、現実に近い適切なシミュレーションが行えた。またOラジカルを供給せずに高エネルギーのHイオンを入射した場合にも同様の深さまでO原子の増速酸化が起こること、格子欠陥を持つSi基板に低エネルギーのOラジカルを入射しても酸化膜厚は増えず、格子欠陥は増速酸化には寄与しないことが明らかになった。さらに入射エネルギーを増加させるにつれて酸化が進みにくくなる傾向にあることが分かった。また、MDシミュレーションによって得られた各時間ごとのO原子の座標データから、O原子のz方向移動の拡散成分、ドリフト成分が時間に対してどのように変化していくかをプロットした。その結果、O原子の拡散成分はドリフト成分の半分程度の値であること、いずれの入射エネルギーにおいてもO原子は濃度勾配による拡散現象に近い動き方をしていることが分かった。このグラフをフィッティングし、一般的な電流密度1mA/cm<sup>2</sup>における増速酸化プロセスの実効的な拡散係数を見積もったところ300~1500eVにおいて10<sup>-15</sup>(cm<sup>2</sup>/s)のオーダーとなった。この値は室温におけるSiO<sub>2</sub>中のO原子の熱拡散の理論値9.00×10<sup>-36</sup>(cm<sup>2</sup>/s)よりも明らかに高くなっており、高エネルギーのHイオンの入射が急速な酸化を引き起こすことが分かった。この増速酸化のメカニズムにおいては、HイオンとOラジカル間の運動量輸送が大きな割合を占めていると考えられる。よって入射エネルギーを増加させると、HイオンとO原子の衝突断面積が減少し、拡散が進みにくくなると推察される。

次に3次元finFETデバイスエッチングプロセス中のSi側壁におけるダメージ層形成メカニズムの解明を目標としたSi基板へのイオン斜入射シミュレーションを実行した。finFETはMOSFETの微細化によるリーク電流の抑制等の観点から注目を集めているが、導電チャネルであるfin側壁表面に水平に近い角度をもった高エネルギーイオンが衝突することによるダメージが問題となっている。高エネルギーのH<sup>+</sup>イオンを入射したときのSiエッチングイールドには入射角度が平行に近づくほどイールドが高くなる関係が見られた一方、Si基板に形成されるダメージに関しては大き

な角度依存性は確認されなかった。これは H<sup>+</sup>イオン入射によって表面がアモルファス化した後はそこで H<sup>+</sup>イオンの方向が揃えられる事が原因と考えられる。ただし、入射角度が大きいほど、表面で H<sup>+</sup>イオンが反射される確率は大きくなるため、ダメージ層が形成されるまでの時間は遅くなる。また、H<sup>+</sup>イオンの入射エネルギーが高いほどイオンは基板奥まで侵入した。500eV では、約 50nm、100eV では約 30nm 程度まで侵入した。また、Ar<sup>+</sup>イオンを  $7.5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  入射した時の Si 基板表面のダメージ層は入射角度が大きいほど薄くなる傾向が見られた。Ar<sup>+</sup>イオン入射後のダメージ層の厚さは 5nm 以下と H<sup>+</sup>イオン入射に比べて薄くなっており、入射粒子のサイズの違いがダメージ層の形成に影響を与える事が分かった。これらの結果から、従来はダメージにあまり影響しないと考えられていた斜入射イオンが垂直入射イオンに近いダメージを Si 基板に与えることを MD シミュレーションによって明らかにした。

最後に、多数のガス原子・分子が凝集した巨大分子であるガスクラスタを用いた低ダメージ表面改質プロセスにおける表面反応メカニズムを解明するため Si 基板への O<sub>2</sub> ガスクラスタの入射シミュレーションを実行した。その結果クラスタを構成する 1 分子当たりの入射エネルギーが室温程度の低エネルギー条件であっても Si の表面が酸化されることを確認した。本プロセス中ではクラスタが基板表面に付着することにより、比較的長時間に渡って局所的に反応性の高い空間が形成される。この際にクラスタ中の O<sub>2</sub> のいくつかは表面に十分に接近することで過渡的に Si-O-O 結合が形成されると考えられる。この Si-O-O 結合は不安定なため 1 分子当たりの入射エネルギーが O=O 二重結合以下であっても Si と O が結合したと考えられる。

# 本研究に関する論文および学会発表

## 論文

[1] K. Mizotani, M. Isobe, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi: “Molecular dynamics simulation of silicon oxidation enhanced by energetic hydrogen ion irradiation” , J. Phys. D : Appl. Phys. **48** (2015) 152002.

[2] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi: “Molecular Dynamic Simulation of damage formation at Si vertical walls by grazing incidence of energetic ions in gate etching processes” , J. Vac. Sci. Technol. A **33** (2015) 021313.

[3] K. Mizotani, M. Isobe, K. Karahashi, and S. Hamaguchi: “Numerical simulation of atomic-layer oxidation of silicon by oxygen gas cluster beams” , Plasma Fusion Res. (2015).

[4] T. Ito, K. Karahashi, K. Mizotani, M. Isobe, S - Y. Kang, M. Honda, and S. Hamaguchi: “Si Damage Due to Oblique-Angle Ion Impact Relevant for Vertical Gate Etching Processes” : J. J. Appl. Phys. **51** (2012) 08HB01.

## 国際学会

[1] K. Mizotani, M. Isobe, M. Fukasawa, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi: “Numerical Simulation of Enhanced Oxygen Diffusion in Silicon as a Cause of Si Recess” , AVS 58th International Symposium and Exhibition, PS+SS-WeM12, 154 (2011).

- [2] K. Mizotani, M. Isobe, M. Fukasawa, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi : “Numerical analysis of silicon oxidation processes enhanced by energetic hydrogen ion injections” , The 8<sup>th</sup> EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing, P-09, 9 (2012).
- [3] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi : “Molecular Dynamic Simulation of Possible Damage formation at Vertical Walls of finFET Devices during Plasma Etching Processes” . AVS 59th International Symposium and Exhibition, PS2-TuA4, 118 (2012).
- [4] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi : “Numerical Analysis of Damage Formation in Vertical-Walls Gate Etching” , 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, P3013A, 191 (2013).
- [5] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi : “Numerical simulation of enhanced oxygen diffusion in silicon” , The 12th Asia Pacific Physics Conference, D2-PMo-2, 161 (2013).
- [6] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi : “Numerical Simulation of Oxidation Process in Silicon by O<sub>2</sub> Gas Cluster Beam, AVS 60th International Symposium and Exhibition PS-ThA3, 240 (2013).
- [7] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi : “Molecular dynamics simulation of silicon surface oxidation by O<sub>2</sub> gas cluster beams” , International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences, O06 (2014).

## 国内学会

[1] K. Mizotani, M. Isobe, and S. Hamaguchi : “Molecular Dynamics Simulation of enhanced oxygen diffusion in silicon by energetic hydrogen ion injections” , 2011 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences, PA14 (2011).

[2] 溝谷浩平, 磯部倫郎, 深沢正永, 辰巳哲也, 浜口智志 : 「水素イオン入射によるシリコン中の増速酸化プロセスの数値解析」 : 秋期第 72 回応用物理学会学術講演会, 31a-M-11 (2011).

[3] 溝谷浩平, 磯部倫郎, 深沢正永, 辰巳哲也, 浜口智志 : 「水素イオン入射によるシリコン中の増速酸化プロセスの入射エネルギー依存性」 : 第 59 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-A7-6 (2012).

[4] 溝谷浩平, 磯部倫郎, 浜口智志 : 「プラズマエッチングにおけるゲートダメージ層形成機構の数値解析」 , 秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 13a-E3-8 (2012).

[5] 溝谷浩平, 磯部倫郎, 浜口智志 : 「酸素ガスクラスタービーム照射によるシリコン表面酸化プロセスの分子動力学シミュレーション」 , 第 60 回応用物理学会春期学術講演会, 27p-A3-13, 65 (2013).

[6] 溝谷浩平, 磯部倫郎, 浜口智志 : 「酸素ガスクラスタービーム照射によるシリコン表面酸化プロセスの分子動力学シミュレーション II」 , 秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 13a-E3-8, 58 (2013).

[7] 溝谷浩平, 磯部倫郎, 浜口智志 : 「分子動力学法によるプラズマエッチング中の Si 表面ダメージの評価」 , 第 26 回プラズマ材料科学シンポジウム, 24a-A-4, 84 (2013).

[8] 溝谷浩平, 磯部倫郎, 浜口智志: 「数値解析によるプラズマ・ナノ界面相互作用の評価」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 30aAE-12 (2013)



# 謝辞

本研究の遂行、研究生活全般において多大なご指導、御鞭撻を賜りました浜口智志教授に心より感謝の意を表します。

研究に関する適切な御指導を頂きました本講座の吉村智准教授に深く感謝致します。

研究を進めるにあたり、本講座特任研究員磯部倫朗氏にプログラミング、シミュレーションの技術、注意点などについてご指導頂きました。深く感謝致します。

本講座客員研究員唐橋一浩氏、特認研究員伊藤智子氏にはプラズマプロセスやイオンビーム実験に関する様々な知識のご指導、ご助言を頂きました。心より感謝申し上げます。

本研究において半導体技術に関する様々な知識のご指導をいただきました株式会社半導体理工学研究センターの皆様、ソニー株式会社辰巳哲也様、深沢正永様、長畑和則様に深く感謝申し上げます。

最後に、大阪大学アトミックデザイン研究センターの研究者、職員、学生の皆様には様々な面においてお支え頂きました。皆様のおかげで充実した研究生活を送らせていただきました。ありがとうございました。