

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	https://doi.org/10.18910/53966
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+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+イオン斜入射シミュレーション。

(3) Si 基板への  $O_2$  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+、Br+ 、Cl+、HBr+、HCl+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+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+イオンを同数(5.0×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>)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+イオンの座標履歴から物理衝突 によって H+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+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+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+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+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+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+イオン照射 実験ではAr+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+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 O2 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<sub>2</sub>分子の2重結合エネルギー以下の条件であっ ても O<sub>2</sub>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 1eV/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 10000molecules/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	开究の背景	··1
1.2	≿論文の構成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot 5$
参考	文献	$\cdot \cdot 7$

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
2.2	数值積分法
2.3	周期境界条件
2.4	カットオフ
2.5	温度制御
2.6	半導体のエッチングシミュレーション
2.7	アンカー層
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
	2.8.1.1 二体ポテンシャル
	2.2.2.2 三体ポテンシャル
参考文献	<u></u>

第3章	高エネルギーH+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
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
3.4	Si 基板中の格子欠陥の影響
3.5	H+イオン単独照射シミュレーション
3.6	H+イオン、O ラジカル同時照射シミュレーション

	3.7	H+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	5
参考	<b>贪</b> 文献	46	3

48	増速酸化シミュレーション結果の解析と考察	第4章
48	O 原子の拡散	4.1
61	イオンビーム実験との比較	4.2
62	熱酸化プロセスとの比較	4.3

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+∕	オン入射シミュレーション
	5.1.1	Ar+イオン入射による Si 基板表面ダメージ
	5.1.2	Si エッチングイールドの入射角度依存性
5.2	H+イン	オン入射シミュレーション
	5.2.1	H+イオン入射によるシリコン基板表面ダメージ
	5.2.2	H+イオン反射率の入射角度依存性
	5.2.3	斜入射 H+イオンの侵入深さ
5.3	斜入射	オ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
5.4	5 章ま	ミとめ
参考文献	÷ ź	

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9	第6章
.1 ガスクラスタービーム ······9	6.1
.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	6.2
.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10	6.3
.4 6 章まとめ	6.4

参考文献
第7章 結論
本研究に関する論文、発表
謝辞

## 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

1

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+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+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+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。

2

DRAM ½ Pitch =DRAM Metal Pitch /2



Typical DRAM Metal Bit Line

Fig. 1.1 Schematic illustration of DRAM half Pitch from ITRS 2011 Edition, Excutive Summary, Fig.1 Fig. 1.2 ITRS Roadmap for DRAM1/2 Pitch based on ITRS 2013Edition, Executive Summary, TableORTC1

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力 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 1eV/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 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+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+イオン、H+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

 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 エセンター (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. Hagena, 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. Wainwri-っght)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 数值積分法

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 $r(t+\Delta t)$ をテーラー展開すると、

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

となる。式(2.1)と運動方程式、速度の式から、

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

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\vec{F}(t)}{m} + O((\Delta t)^4)$$
(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  $r_i(0)$ ,  $r_i(\Delta t)$ 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  $r_i(t+\Delta t)$ と速度  $v_i(t+\Delta t)$ 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、

$$\vec{v}_{i}(t+\Delta t) = v_{i}(t) + \Delta t \frac{\vec{F}_{i}}{m_{i}} + \frac{(\Delta t)^{2}}{2m_{i}} \frac{d\vec{F}_{i}}{dt} + O((t)^{3})$$
(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。

$$\vec{x}_{i}(t + \Delta t) = \vec{x}_{i}(t) + \Delta t \vec{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\vec{F}_{i}(t)}{2m_{i}} + O((t)^{3})$$
(2.5)

$$\vec{v}_{i}(t + \Delta t) = \vec{v}_{i}(t) + \Delta t \frac{\vec{F}_{i}(t + \Delta t) + \vec{F}_{i}(t)}{2m_{i}} + O((t)^{3})$$
(2.6)

速度ベルレ法の計算誤差は位置、速度共にΔt<sup>3</sup>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となってしまう。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<sub>x</sub>で置き換える。
(b)x>L<sub>x</sub>のとき、xをx+L<sub>x</sub>で置き換える。
(c)y<0のとき、yをy-L<sub>y</sub>で置き換える。
(d)y>L<sub>y</sub>のとき、yをy+L<sub>y</sub>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リン 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λ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<sub>0</sub>(単位 K)、冷却の度合いを調整する時定数を $\tau_T$ とすると、

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)\right]^{1/2}$$
(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<sup>15</sup>~10<sup>17</sup> 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 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/µs~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ャ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**Φ**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。

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

 $1 \ 7$ 

以下で、この二体ポテンシャル V<sub>2</sub>、三体ポテンシャル V<sub>3</sub>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<sub>2</sub>(r)は、次の式で表される。

$$V_{2}(r_{ij}) = (1 - S_{ij})V_{R}'(r_{ij}) + S_{ij}(V_{R}(r_{ij}) + V_{A}(r_{ij}))$$
(2.15)

ここで  $\mathbf{r}_{ij}$  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、π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<sub>A</sub>(r) を更に次式で定義する。

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

$$V_{N}(r_{ij}) \begin{cases} V_{S}(r_{ij}) & (N_{ij} = 0) \\ (1 - N_{ij})V_{S}(r_{ij}) + N_{ij}V_{D}(r_{ij}) & (0 < N_{ij} < 1) \\ (2 - N_{ij})V_{D}(r_{ij}) + (N_{ij} - 1)V_{T}(r_{ij}) & (1 \le N_{ij} < 2) \\ V_{T}(r_{ij}) & (N_{ij} = 2) \end{cases}$$

$$(2.17)$$

ここで、Vs(r)、V<sub>D</sub>(r)、V<sub>T</sub>(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<sub>N</sub>(r)は二体間にπ結合が形成される場合にπ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 Nij はπ結合の結合次数を決定 する因子、Tij は F 原子がπ結合に与える影響(+1π-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。

$$V_{R}(r_{ij}) = Ar_{ij}^{-p} \exp \frac{C}{r_{ij} - r_{c}}$$
(2.18)

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

ここで、A、B、C、D、p、q、r<sub>c</sub>はパラメータである。斥力項 V<sub>R</sub>(r)は V<sub>A</sub>(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<sub>c</sub>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<sub>ij、</sub>N<sub>ij、</sub> T<sub>ij</sub>について説明をする。

#### (a) 結合度決定因子 Sij

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 Sij 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fijを次式のように定義する。

$$f_{ij}(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}'(r_{ij})) \begin{cases} 1 & (r_{ij} \le r_{(m)}) \\ \frac{V_2}{V_{2(\min)}} & (r_{(m-i} \le r_{ij})) \end{cases}$$
(2.20)

$$\mathbf{r}'_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = \mathbf{r}_{c} - \alpha \left( \mathbf{r}_{c} - \mathbf{r}_{ij} \right)$$
(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、 $V_{2(min)}$ ,  $r_{(min)}$ 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 fij と、i 原子と周囲に存在する j 原子以外との結合強度 fik を 比較する関数 nij 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。

$$n_{ij} = \sum_{k} h(f_{ik}, f_{ij})$$
(2.22)

ここで、h(x,y)は次式で定義される。

$$h(x, y) = \begin{cases} 0 & (x \le y) \\ \frac{1}{2}(1 - \cos\frac{\pi}{\Delta}(x - y)) & (y < x < y + \Delta) \\ 1 & (y + \Delta \le x) \end{cases}$$
(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。

$$n_{ij}(n) \cong N_{\max} - n$$

$$= \begin{cases} a_0 \left\{ \frac{1}{3}n_4 - \frac{1}{2}(a_1 + a_2 + a_3)n^3 + \frac{1}{2}(a_1a_2 + a_2a_3 + a_3a_1)n^2 - (a_1 + a_2 + a_3)n - a_4 \right\} & (0 \le n < a_1) \\ 0 & (a_1 \le n) \end{cases}$$

$$(2.24)$$

N<sub>max</sub>は原子 i の価数で、C、Si(N<sub>max</sub>=4)の場合、a<sub>0</sub>=0.023266335、a<sub>1</sub>=4.4、a<sub>2</sub>=-2.62343、 a<sub>3</sub>=-2.6127、a<sub>4</sub>=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。

$$\overline{n_{ij}}' = \overline{n_{ij}}(n_{ij}) \frac{f_{ij}g(f_{ij}, f_{ij})}{\sum_{k} f_{ik}g(f_{ik}, f_{ij})}$$
(2.25)

ここで g(x,y)は次式で定義される関数である。

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

以上の計算から得られた値を用いて Sij が決定される。

$$S_{ij} = \left\{ 1 + \left( \overline{n_{ij}}^{,} \right)^{b} + \left( \overline{n_{ji}}^{,} \right)^{b} \right\}^{\frac{1}{b}}$$
(2.27)

ここで、b=20 である。この計算によって、1、 $\vec{n}_{ij}$ 、 $\vec{n}_{ji}$ 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 Sij 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 Sij 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、Sij 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) π 結合次数因子 Nij

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 π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π結合による影響を修 正する因子が Nij 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。

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

この yij 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。

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

ここで、nDijは次式で表される。

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

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

$$(2.30)$$

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 nDij は1、逆に結合手がない場合0となる。

Nij はこの yij、yji、n<sub>Dij</sub>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。Nij 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 Nij 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。

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

これによって三次元の不連続なデータ N(a1、a2、a3)が補間され、N(x1、x2、x3)が次式で 表現できる。

bond	yij	yji	УDij	$N_{ij}$	bond	yij	yji	УDij	$N_{ij}$
C-C	3	-	-	0	C-O	3	-	-	0
		3	-	0			1	-	0
	2	2	0	1		2	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	0-0	1	-	-	0
			1	1/2			1	-	0
			2	1/3		0	0	-	1
			3	1/3					
		0	0	1					
			1	1/2					
			2	1/3					
	1	1	0	2					
			1	1					
			2	1					
		0	-	1					
	0	0	-	1					

Table 3.1 Nij parameter

$$N(x_{1}, x_{2}, x_{3}) = (1 - g(x_{1}))(1 - g(x_{2}))(1 - g(x_{3}))N(a_{1}, a_{2}, a_{3}) + g(x_{1})(1 - g(x_{2}))(1 - g(x_{3}))N(a_{1} + 1, a_{2}, a_{3}) + (1 - g(x_{1}))g(x_{2})(1 - g(x_{3}))N(a_{1}, a_{2} + 1, a_{3}) + (1 - g(x_{1}))(1 - g(x_{2}))g(x_{3})N(a_{1}, a_{2}, a_{3} + 1) + \cdots$$

$$(2.32)$$

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。

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

このようにして計算した Nij 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π結合が与える影響が修正される。

#### (c)+1π 効果修正因子 Tij

F原子には、π結合を形成している C原子と結合する場合にそのπ結合を弱める効 果がある。これを+1π効果と呼ぶ。Table3.2 に+1π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<sub>2</sub>F<sub>4</sub>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=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。Tij 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。

$$T_{ij} = \alpha \left( \sum_{k \in F} (f_{ik})^a + \sum_{k \in F} (f_{jk})^a \right)^{\frac{1}{a}}$$
(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 Tij=0 である。またこの因子 Tij は $\pi$ 結合が形成される Nij>0 の場合にのみ有効である。

hand	bond	bond length(Å)	
bond	+1 $\pi$ -effect off	+1 $\pi$ –effect on	+1 $\pi$ –effect on
		$3.10(C_2F_4)$	1.33
C=C	6.34	$2.44(C_2F_3(s=2))$	1.44
		$3.40(C=CF_2(S-3))$	1.41
C≡C	8.56	$4.82(C_2F_2)$	1.19
C=O	8.20	6.80(CF2O)	1.18

Table 3.2 +1  $\pi$  -effect

### 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<sub>3jik</sub> は次式で表される。

$$V_{3jik} = h_{jik}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$$
  
=  $k_{jik} |\cos \theta_{jik} - \Theta_{jik}|^{\gamma_{jik}} g_{ij} g_{ik}$  (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<sub>ij</sub> 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<sub>jik</sub> 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。

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

M<sub>i</sub>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<sub>i</sub>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<sub>i</sub>は次式で表される。

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

ここで、i原子の結合数である zi は次式のように、結合強度 fijの和で表される。

$$z_i = \sum_k f_{ik} \tag{2.39}$$

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。





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<sup>:</sup> J. Chem. Phys. **115**, 6679 (2001).

[10] H. Ohta and S. Hamaguchi<sup>:</sup> 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  $HBr/O_2$  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 500eV 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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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+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 節では酸化雰囲気が、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+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+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+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 6.98Å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+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+イ オンの場合は 5A上方、O ラジカルの場合は 2A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(1.9×10<sup>15</sup> /cm<sup>2</sup>)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。

3 5



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 3.8×10<sup>16</sup> /cm<sup>2</sup>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 2.0×10<sup>17</sup> /cm<sup>2</sup>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。





(b)Substrate after the process

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+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 2.8×10<sup>16</sup> /cm<sup>2</sup>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+イオン、O ラジカル同時照射シミュレーション

H+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+イオンを同数(5.0×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>)垂直入射した。Fig.3.11 は左から、初期基板、dose

量が2.5、5.0(×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>)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+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こ っ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 (×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>) 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+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+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 SiO2 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  $Si/SiO_2$  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+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+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+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 5.0×10<sup>16</sup> /cm<sup>2</sup> 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(×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>)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  $1.0 \times 10^{16}$ ,  $2.5 \times 10^{16}$ ,  $5.0 \times 10^{16}$  /cm<sup>2</sup>. 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



(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+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+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(バックスキャッタ)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+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+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+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+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 0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

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

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

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

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<sup> $\alpha$ </sup> ( $\alpha \neq 1$ )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

$$\left\langle L_{z}^{2}\right\rangle - \left\langle L_{z}\right\rangle^{2} = 2Dt \tag{4.4}$$

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+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(1.13x10<sup>17</sup>/cm<sup>2</sup>)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 <Lz<sup>2</sup>>, <Lz><sup>2</sup>, <Lz><sup>2</sup>, <Lz><sup>2</sup> as functions of ion dose



(b)H300eV、00.05eV



(c)H500eV、00.05eV



(d)H700eV、00.05eV



(e)H900eV、00.05eV



(f)H1500eV、00.05eV



(a)H100eV、00.05eV

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  $<Lz^2$ ,  $<Lz>^2$ , and  $<Lz^2> <Lz>^2$  as functions of the H<sup>+</sup> ion dose.



dose (/cm<sup>2</sup>)

(b)H300eV, O0.05eV



dose (/cm<sup>2</sup>)

(c)H500eV、00.05eV



dose (/cm<sup>2</sup>)





dose (/cm<sup>2</sup>)

(e)H900eV、00.05eV



dose (/cm<sup>2</sup>)

(f)H1500eV、00.05eV

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+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

 $\Gamma = 6.3 \times 10^{15} \Gamma (/(cm^2 \cdot s)) となる[1]_{\circ}$ 



Fig.4.5 The effective diffusion coefficient as a function of the incident energy of  $H^+$  ions. The solid curve is a guide to the eye.

Fig.4.5 から高エネルギーの H+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+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+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~1.2 ×10<sup>17</sup> /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+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<sup>-16</sup>~10<sup>-15</sup>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(cm<sup>2</sup>/s)は基板温度が 900K のとき約 1×10<sup>-15</sup>(cm<sup>2</sup>/s) [2]、300K のとき 3× 10<sup>-44</sup>(cm<sup>2</sup>/s) [2-4]となる。また、Si 中の O 原子の拡散係数 D<sub>Si</sub>(cm<sup>2</sup>/s)は、基板温度が 1000K のとき 10<sup>-15</sup>/cm<sup>2</sup>のオーダーとなる。高エネルギーの H<sup>+</sup>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 中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+イオン、O ラジカルを入射した場合には

$$- \overset{i}{\underset{j}{Si}} - O - \overset{i}{\underset{j}{Si}} - H \overset{i}{\rightarrow} - \overset{i}{\underset{j}{Si}} = O - H + Si^{\bullet}$$

$$(4.6)$$

$$- \underbrace{Si}_{i} - OH + H^{\bullet} \rightarrow Si^{\bullet} + H_{2}O \tag{4.7}$$

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+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+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+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+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+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+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) | <sup>2</sup>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+イオン入射数で 1shot は 9.4x10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>である。Fig.4.7 から H+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+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<sup>+</sup> ion and 0.05eV O radical injection. Here, 1shot equals  $9.4 \times 10^{12}$ /cm<sup>2</sup>. In case that O atoms move through Si lattice channel by collision with H<sup>+</sup> ions, O atoms travel long distances

### 4.5 4章まとめ

本章では、第3章のH+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+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+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/O2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+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+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+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+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ている。 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]。

$$P = fC_L V_{dd}^2 + I_{leak} V_{dd}$$

$$\tag{5.1}$$

ここで、fは周波数、CLは負荷容量、Vddは電源電圧、Ileakはリーク電流である。Ileak 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 ッショルド電流 I<sub>sub</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<sub>gate</sub>、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<sub>junction</sub>、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<sub>GIDL</sub>(Gate-Induced Drain Leakage: GIDC)の4つに分けることができ る。

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

リーク電流の中で最も影響が大きいサブスレッショルド電流は(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<sub>th</sub>はスレッショルド電圧、Vds、Vth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、Coxはゲート酸化膜容量、 $\mu_0$ はキャリア移動度、nはサブスレッショルド係数である。

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

$$I_0 = \frac{W \mu_0 C_{OX} V_T^2 e^{1.8}}{L}$$
(5.3)

式 5.3 から MOSFET の閾値電圧 Vth の減少がサブスレッショ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<sub>T</sub>が急激に減少する現象で、(5.3)式による サブスレッショ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 一型 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 ナー型 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 Br<sup>+</sup>、Cl<sup>+</sup>、HCl<sup>+</sup>、HBr<sup>+</sup>、H<sup>+</sup>と言った種々の活性種が発生するが、本研究では、 H<sup>+</sup>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 H<sup>+</sup>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 H<sup>+</sup>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° 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°(垂 直入射)、30°、60°、80°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、3.2x3.2x20nmのSi(100)基板に入射角度 0°(垂直入射)、 30°、60°、80°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+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+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+, Br+, Cl+ 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+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+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+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ことが分かる。



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+イオン入射シミュレーション

# 5.2.1 H+イオン入射による Si 基板表面ダメージ

H+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+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+イオンを 9.4x10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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 disproportionally 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  $9.4 \times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup> in each case. The angles of incidence are (a) 0° i.e., normalincidence, (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° 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°、80°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°、30°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°入射した場合には Ar+イオンを 80° 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°で9.4 x 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>だけ Si 基板に撃ち込んだ。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。

 $7 \ 4$ 



Fig.5.6 Si substrate structures after H<sup>+</sup> 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  $9.4 \times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup> 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° 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+ 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+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+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 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup> 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  $2.8 \times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup> 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+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+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+よりも深い位置に H 原子が残る理由としては、H+イオンの 半径と質量の小ささが考えられる。H+イオンは質量が小さいため Ar+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+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 Ar+イオン入射シミュレーション、5.2 節の 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 dimentional 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。

$$D = \frac{N_e}{N_a} \times \frac{N_i}{2 \times da \times \pi \times \left\{ (r + dr)^2 - r^2 \right\} \times N_e \times \frac{N_a}{V_a}}$$
(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<sub>i</sub>は球殻内に含まれる各原 子の原子数、N<sub>e</sub>は基板中に含まれる注目原子と同種の原子の原子数、N<sub>a</sub>は基板中に 含まれる全原子数、V<sub>a</sub>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°(垂 直入射)、60°、80°でドーズ量 2.8 x 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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 Åの位置に第一ピーク、2.6 Å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 Å、2.6 Åの位置に最も高確率で存在している事を示している。2~3 Å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 dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond from the surface. Incident energy of H<sup>+</sup> ion is 500eV and incident angle is  $80^{\circ}$ . The ion dose is 2.8 x  $10^{16}$ /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 dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of H<sup>+</sup> ion is 500eV and incident angle is  $60^{\circ}$ .



Fig.5.10(c) Two dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of H<sup>+</sup> ion is 500eV and incident angle is  $0^{\circ}$ .



 $\label{eq:sigma} \begin{array}{ll} \mbox{Fig.5.10(d)} & \mbox{Two dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si-Si} \\ \mbox{bond} \ . \ \mbox{Incident energy of $H^+$ ion} & \mbox{is 300eV and incident angle is $80^\circ$} & \ . \end{array}$ 



 $\label{eq:Fig.5.10} \begin{array}{ll} \mbox{Fig.5.10(e)} & \mbox{Two dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si-Si} \\ \mbox{bond} \ . \ \mbox{Incident energy of $H^{+}$ ion} & \mbox{is 300eV and incident angle is $60^{\circ}$} & \mbox{.} \end{array}$ 



 $\label{eq:stability} \begin{array}{ll} \mbox{Fig.5.10(f)} & \mbox{Two dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si-Si} \\ \mbox{bond} \ . \ \mbox{Incident energy of $H^+$ ion} & \mbox{is 300eV and incident angle is $0^\circ$} & \ . \end{array}$ 



 $\label{eq:Fig.5.10(g)} \begin{array}{ll} \mbox{Two dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si-Si} \\ \mbox{bond} \ . \ \mbox{Incident energy of $H^{+}$ ion} & \mbox{is 100eV and incident angle is $80^{\circ}$} \end{array} .$ 



 $\label{eq:Fig.5.10(h)} \begin{array}{ll} \mbox{Two dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si-Si} \\ \mbox{bond} \ . \ \mbox{Incident energy of $H^{+}$ ion} & \mbox{is 100eV and incident angle is $60^{\circ}$} \end{array} .$ 



Fig.5.10(i) Two dimentional Radial Distribution Function (RDF) of Si – Si bond . Incident energy of H<sup>+</sup> ion is 100eV and incident angle is  $0^{\circ}$ .

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.



Ion incident angle [degree]

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 エ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+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+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+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+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+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+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+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+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+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+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+イオンを7.5x10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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+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

 Y.-K. Choi, N. Lindert, P. Xuan *et al.* : IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) Technical Digest 421 (2001).

[2] J. Kedzierski, M. Ieong, 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 ガスクラスタービーム入射によ 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ビ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> クラスターを Si 基板に入 射した場合にはクラスター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 Laver 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 でのクラスタービ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ビ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入射シミュレーションを行いクラスターサイズ、クラスタ ー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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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 ラスター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[23-25]。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。

ガスクラスター全体に与えられた入射エネルギーは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ーが対象物と衝突する際 には、対象物とクラスターの境界付近に、非常にガス密度が高い空間が形成されるた めクラスター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O2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<sub>2</sub>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<sub>2</sub> 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 21nm x 21nm x 1.7nm 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 300K 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<sub>2</sub> 分子を 50K 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 50K 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 0K 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<sub>2</sub> ガスクラスターを

9 5

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  $O_2$  gas clusters (50K) used for MD simulation. To estimate cluster size effect for Si oxidization process, we formed several sizes clusters.



After 10.0ps

Fig.6.4(a) A surface modification process by  $O_2$  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.



After 10.0ps

Fig.6.4(b) A surface modification process by  $O_2$  gas clusters irradiation. The cluster size is 15440 molecules and the cluster energy is 0.2 eV/molecules.


O<sub>2</sub> gas cluster after 1.0 ps from the cluster sticks to the Si substrate



After 5.0ps



After 10.0ps

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.



O<sub>2</sub> gas cluster after 1.0 ps from the cluster sticks to the Si substrate



After 5.0ps



After 10.0ps

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<sub>2</sub> ガスクラスターは 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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>分子はその多く がクラスター球の下半分、表面付近にあるもので、その領域以外のクラスター分子は 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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub> 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と考えられ 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。 Sij パラメーターを用い、2 原子間の結合強度が一定値以上(Sij > 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 O2 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 0.2eV/molecule、クラ スターサイズ 15400 分子のクラスターでは 0.6eV/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<sub>2</sub> 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5.1eV 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 クラスター入射プロセスにおけるクラスター内部温度分 布

6.2節では本研究のクラスタープロセスでは、入射エネルギーが O<sub>2</sub> クラスターを構 成するO2分子の解離に使われることで低クラスター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ー入射プロセスにおけるクラスタ ー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<sub>2</sub>クラスターが Si 基板に衝突する前 の $O_2$ クラスター中の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) はクラスターの重心の並進運動エネルギーを除いたものである。また、 Fig6.7(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、クラスターのトータルエネルギー=3/2kTNの関係からO2クラスターの 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 スターの構成原子数である。Fig6.7(b)はクラスター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ーは完全に熱化して 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) はクラスター入射から 100ps 経過時点でのエネルギー分布でクラスター中の O 原子 の温度は約 630K となっている。このクラスター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~クラスター間は熱平衡には達していない。クラスター 入射プロセスにおいてクラスター温度が初期温度13Kから上昇するのはクラスター に与えられた入射エネルギーが熱化したためであり、0原子のエネルギーの大半は O<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>ガスクラスターを構成するO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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 1 部の O<sub>2</sub>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 0.06eV/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 0.06eV/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 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 O2 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分子当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0.3eV/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 0.3eV/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 0 原子の割合が下が るため1クラスター当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 O2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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>のいくつかが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。

### 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/SiO2 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(2.0×10<sup>17</sup>/cm<sup>2</sup>)垂直入射す

ることで、HBr/O2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SiO2中のO原子の熱拡散の理論値9.00×10-36(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 ラジカルの間の運動量輸送が 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 オンと〇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+ 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+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+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+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+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+イオンを 7.5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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+イオン入射後のダメージ 層の厚さは 5nm 以下と H+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ーを用いた 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> ガスクラスターの入射シミュレーションを実行した。その結果クラスターを構 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ーが基板表面に付着 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 の際にクラスター中の O<sub>2</sub> のいくつかが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

 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 Nanomatericals, 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  $O_2$  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, 礒部倫郎, 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, 礒部倫郎, 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, 礒部倫郎, 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, 礒部倫郎, 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, 礒部倫郎, 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, 礒部倫郎, 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).

#### $1 \ 1 \ 7$

[8] 溝谷浩平, 礒部倫郎, 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、本講座特任研究員礒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 いただけました。ありがとうございました。