

10 原子レベルの弾性定数の予測と実験との対応

The prediction of the elastic constants at atomic scale and its corresponding to the experiments

○正 泉 聡志 (東大工)

Satoshi IZUMI, Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Key Words : Molecular Dynamics, Elastic constants, Surface stress, Intrinsic stress

1. 緒 言

近年, 半導体デバイスの高集積化, 微細化は進み, 薄膜の厚みは数十 nm 程度にまで達しつつある. 膜と基板の間の剥離や界面での転位の発生を引き起こす真性応力 (残留応力) を制御することが半導体製造プロセスにおいて大きな課題となっている⁽¹⁾. 真性応力発生メカニズムを解明を試みる研究は従来より多く行われており, 真性応力が原子レベルでの微視的構造や成長様式に強く依存していることがわかっている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾.

Thompson ら⁽⁵⁾は薄膜の三次元核成長 (Volmer-Weber 型成長, 以後 VW 成長) 過程で生じる真性応力のリアルタイム測定を行っている. 彼らの実験からは, 成膜初期には圧縮応力が, 後期には引張応力が生じる傾向が得られている. この圧縮応力は, キャピラリー応力 (Capillary-induced growth stress) と呼ばれている. VW 成長初期には, 基板上に独立した微小な三次元の結晶核 (結晶粒) が形成される. 微小な結晶核は表面応力と界面応力の影響を受けてひずみ, 表面積に依存した平均原子間距離を持つ. 核がある程度大きくなると界面との拘束が強くなり核は自由に變形できなくなるため, 一般に圧縮の真性応力が発生する⁽⁶⁾. 核がさらに成長すると, 核同士の合体が生じる. 合体の有無は表面エネルギーと界面エネルギーの釣り合いで決まり, 合体時には結晶核同士が引っ張られるため, 引っ張り応力が発生するとされている⁽⁷⁾⁽⁸⁾. よって, 真性応力の予測のためには, 表面 (界面) エネルギー・応力・弾性定数の予測が不可欠である.

一方, 半導体素子に実用上多く用いられるシリコンの CVD 結晶成長においては, 膜の構造・真性応力が成膜温度・速度によって大きく変化することが知られており, 成膜のメカニズムの解明の基礎的な検討が多くなされている⁽⁹⁾. 近年の TEM 観察によると, 多結晶シリコンの生成過程は VW 成長であり, 半径 1nm~10nm のアモルファスの結晶初期核が成長・合体し, 結晶化しながら多結晶構造を形成することがわかっている⁽¹⁰⁾.

本研究では分子動力学により, 真性応力の予測のために重要な物性値であるアモルファスシリコンの表面エネルギー・表面応力・表面弾性定数を求める. 特に, 微視的スケールにおいては, アモルファス構造に起因した空間

的な物性値のばらつきが重要になることに着目した. また, 原子系で求めた物性値が連続体力学においてどのように適用可能かについての基礎的検討も行なった.

2. バルクの応力・弾性定数の定義

表面系の定義の前に, 比較対象となるバルクの性質の定義について述べる.

2.1 ひずみの定義 一般に, 原子系においては, 原子変位は變形に対して線形にならず, 個々に安定な位置に変位する. この連続体近似場と原子変位の差を内部変位と呼ぶ. bcc や fcc 完全結晶においては, 内部変位が発生しないため考慮する必要はないが, ダイヤモンド構造や粒界・アモルファスなどの不均質な構造においては内部変位が発生するため, 考慮が不可欠である.

内部変位の発生によって, 連続体近似場のようにひずみを原子変位から定義することは難しい. よって, 固体系の分子動力学では一般に MD セル全体の平均ひずみを定義する. 定義にあたっては, MD セルの形状マトリックス \mathbf{h} の概念を用いる.

基準状態の原子座標を形状マトリックス \mathbf{h}_0 を使って $\mathbf{r}_0^\alpha = \mathbf{h}_0 \boldsymbol{\rho}_0^\alpha$ と表す ($\boldsymbol{\rho}$ は規格化された原子座標). \mathbf{h}_0 を \mathbf{h} に変化させることによって, 變形後の平均ひずみによって変位した原子座標は $\mathbf{r}^\alpha = \mathbf{h} \boldsymbol{\rho}_0^\alpha$ となる. 両者の関係から $\mathbf{r}^\alpha = \mathbf{h} \mathbf{h}_0^{-1} \mathbf{r}_0^\alpha$ が得られるため, 變形勾配テンソルを $\mathbf{F} = \mathbf{h} \mathbf{h}_0^{-1}$ で定義できる. グリーンラグランジェひずみ $\boldsymbol{\eta}$ は, \mathbf{F} を使って, 式 (1) で表すことができる.

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^t \mathbf{F} - \mathbf{I}) = \frac{1}{2}(\mathbf{h}_0^{-t} \mathbf{G} \mathbf{h}_0^{-1} - \mathbf{I}) \quad : (\mathbf{G} = \mathbf{h}^t \mathbf{h}) \quad (1)$$

2.2 応力・弾性定数の定義 Martin⁽¹¹⁾は, 變形による原子間距離変化に, その中では變形に対して変位が線形な副格子同士の相対変位 (内部変位) を含ませ, 弾性定数を静的に定義した. 以下にその手法について示す. 詳細は文献⁽¹²⁾⁽¹³⁾を参照されたい.

応力・弾性定数は, 内部変位が極小・応力ゼロという条件のもとで以下のように定義される. Φ は単位体積あたりのエネルギー, ξ_i^p は副格子 (原子) p の内部変位ベクトルである.

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^0, \quad \sigma_{ij}^0 = \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_{ij}} \Big|_{\eta, \xi=0} \quad (2)$$

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^0 + C_{ijkl}^* \quad (3)$$

$$C_{ijkl}^* = -D_{ijm}^p g_{mn}^{pq} D_{nkl}^q \quad (4)$$

$$C_{ijkl}^0 = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \Big|_{\eta, \xi=0}, \quad D_{ijk}^p = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_{ij} \partial \xi_k^p} \Big|_{\eta, \xi=0} \quad (5)$$

$$E_{ij}^{pq} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi_i^p \partial \xi_j^q} \Big|_{\eta, \xi=0}, \quad g_{ij}^{pq} E_{jk}^{qr} = \delta^{pr} \delta_{ik} \quad (6)$$

D_{ijk}^p はピエゾ定数, E_{ij}^{pq} は副格子間の力定数に関連する量である。指標 p, q, r は副格子を示す。式(6)の力定数テンソルの逆 $\mathbf{g}(3N \times 3N)$ は系の自由度が $(3N-3)$ であるため(薄膜の場合は $3N-4$)、そのままでは解けない。独立でない3自由度を除くために \mathbf{E} の固有値・固有ベクトルを求めて直交化し、 \mathbf{g} を求めなければならない⁽¹⁴⁾。

式(3)の右辺第1項を局所弾性定数(Born項 C_{ijkl}^0)、第2項を緩和弾性定数(Relaxation項 C_{ijkl}^*)と呼ぶ⁽¹²⁾。前者は、内部変位が生じないと考えた場合の弾性定数であり結合の硬さを表す、後者は内部変位の影響を含む弾性定数である。

3. 薄膜の表面エネルギー・表面応力・表面弾性定数の定義

3.1 ひずみの定義 薄膜モデルは厚さ z 方向のセルサイズは定義できないため、形状マトリックスは式(7)の形になる。これよりひずみの定義を行う。 z 方向の変形は内部変位として取り扱われる。

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{12} & h_{22} \end{pmatrix} \quad (7)$$

3.2 表面エネルギーの定義 表面エネルギー γ は表面生成による単位面積あたりのエネルギー変化で式(8)で定義される⁽¹⁵⁾。 E^{surf} , E^{bulk} は表面がない系と表面がある系でのエネルギーである。 A は表面積, ε は膜の面内ひずみを表す。ただし、バルクで応力がゼロになる格子間距離をひずみゼロとする。本論文では、 $\varepsilon = 0$ の場合のみ取り扱う。

$$\gamma(\varepsilon) = \frac{1}{A(\varepsilon)} (E^{surf}(\varepsilon) - E^{bulk}(\varepsilon)) \quad (8)$$

3.3 表面応力 表面応力とは、 ε_{ij} のひずみが生じた場合の単位面積あたりの表面の全エネルギー ($E^\gamma = A\gamma$) 変化であり、ひずみゼロの位置を基準に取ると、

$$f_{ij} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial (A(\varepsilon)\gamma(\varepsilon))}{\partial \varepsilon_{ij}} \Big|_{\varepsilon=0}, \quad (i, j = 1, 2) \quad (9)$$

この式を分子動力学に適用する。原理に戻り、 E^γ を使って定義する。

$$\begin{aligned} f_{ij} &= \frac{1}{A_0} \frac{\partial E^\gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \Big|_{\varepsilon=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial E^{surf}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \Big|_{\varepsilon=0} - \frac{\partial E^{bulk}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \Big|_{\varepsilon=0} \right) \\ &= f_{ij}^s - f_{ij}^b \quad (i, j = 1, 2) \end{aligned} \quad (10)$$

3.4 表面弾性定数 表面弾性定数は、表面応力 f_{ij} とひずみ ε_{kl} を結びつける量であり、式(11)が成り立つ。 f_{ij}^0 はひずみがゼロ(格子間距離がバルクと同一)の際の表面応力である。

$$f_{ij} - f_{ij}^0 = d_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} d_{ijkl} &= \frac{1}{A_0} \frac{d^2 (A(\varepsilon)\gamma(\varepsilon))}{d\varepsilon_{ij} d\varepsilon_{kl}} \Big|_{\varepsilon=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \left(\frac{d^2 E^{surf}(\varepsilon)}{d\varepsilon_{ij} d\varepsilon_{kl}} \Big|_{\varepsilon=0} - \frac{d^2 E^{bulk}(\varepsilon)}{d\varepsilon_{ij} d\varepsilon_{kl}} \Big|_{\varepsilon=0} \right) \\ &= d_{ijkl}^s - d_{ijkl}^b \quad (i, j, k, l = 1, 2) \end{aligned} \quad (12)$$

薄膜においては膜厚方向のひずみが定義できないため、 d_{ijkl}^b はバルクの弾性定数を膜厚 L_z で割ったものとは異なる。 d_{ijkl}^b の算出のためには、 $\sigma_z = \gamma_{xz} = \gamma_{yz} \equiv 0$ という拘束条件のもとに、弾性定数を縮小させなければならない。これは二次元平面応力場における面内応力・ひずみ関係を記述する弾性定数を定義することと等価である。アモルファスシリコンは等方性であるため、以下のような関係式が成り立つ(Voight表記を用いた)。

$$\begin{aligned} d_{11}^b &= L_z \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}}, \quad d_{12}^b = L_z \frac{C_{12}(C_{11} - C_{12})}{C_{11}} \\ d_{44}^b &= L_z C_{44}, \quad (C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2) \end{aligned} \quad (13)$$

d_{ijkl}^s , d_{ijkl}^b と f_{ij}^s , f_{ij}^b の関係式は

$$f_{ij}^b = d_{ijkl}^b \varepsilon_{kl}, \quad f_{ij}^s - f_{ij}^0 = d_{ijkl}^s \varepsilon_{kl} \quad (14)$$

これより、 $f_{ij}^s = 0$ となる薄膜のひずみは

$$\varepsilon_{ij}^0 = -(d_{ijkl}^s)^{-1} f_{ij}^0 \quad (15)$$

4. アモルファスシリコンの力学的特性評価

4.1 解析条件 シリコンの原子間ポテンシャルには Tersoff ポテンシャル⁽¹⁶⁾を用いた。アモルファスシリコンは melt-quench 法⁽¹⁷⁾で作成した。作成した系の二体相関関数と角度分布関数は、実験結果⁽¹⁸⁾と比較し、一致することを確認した。

薄膜を作成するために、 x, y, z 方向に周期境界を課したバルクモデルの中心面を切り出すことにより、表面を作成した。系の剛体運動を防ぐため下から 0.5nm の領域

に属する原子を固定した。切り出した後は、系を共役勾配法によって十分に構造緩和を行った。ばらつきを少なくするため原子数 27,000 個、8.2nm × 8.2nm × 8.2nm のモデルを 30 個作成し、平均値と標準偏差を算出した。表面エネルギーと表面応力は、共役勾配法による構造緩和を行わない表面 (non-relaxed surface) と構造緩和を行った表面 (relaxed surface) について算出した。

4.2 バルクアモルファスシリコンの弾性定数 表面積 2.7×2.7nm、厚さ 3.8nm のバルクの弾性定数 C_{ijkl} を表 1 に示す。初期乱数を変えて三通りのモデルを作成した。Born 項, Relax. 項も同時に示す。内部変位の影響による弾性定数の軟化が見られる。また、 $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ という関係式がほぼ成り立ち、等方性であることがわかる。

Table 1 Bulk elastic constants C_{ij} (GPa) (using Voight matrix notation)

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Born	213.9 ± 5.8	56.0 ± 1.8	78.9 ± 0.8
Relax	72.6 ± 4.7	-8.1 ± 1.5	40.6 ± 0.5
Total	141.3 ± 1.5	64.1 ± 0.5	38.3 ± 0.5

4.3 アモルファスシリコンの表面エネルギー・表面応力・表面弾性定数 Table 2 にアモルファスシリコンの表面エネルギー γ と面内表面応力 $f = (f_{xx} + f_{yy})/2$ を示す。また、比較のため完全結晶の (100) 表面の値も示す⁽¹⁹⁾。上段は非緩和表面の値、下段は緩和表面の値である。結晶の Si(100)2×1 の f は f_{xx} (ダイマー結合方向)、 f_{yy} (ダイマー列方向) の値である。

Table 2 Surface energy and surface stress of amorphous silicon (upper: non-relaxed surface, lower: relaxed surface), $A_0=67 \text{ nm}^2$

	α -Si	c-Si(100) 1×1	c-Si(100) 2×1
$\gamma \text{ (J/m}^2\text{)}$	1.75 ± 0.04	2.31	2.31
	1.44 ± 0.03	2.27	1.48
$f \text{ (N/m)}$	0.29 ± 0.03	-0.14	-0.14, -0.14
	-0.48 ± 0.06	-0.87	+0.40, -1.34

アモルファスの表面エネルギーは結晶より小さくなる。(100)2×1 表面の値とはほぼ等しくなった。2×1 表面で生じているダイマー結合の生成のような再配列がアモルファスでも生じていると考えられる。表面応力も結晶より小さい。また、表面応力のばらつきが表面エネルギーよりも特に構造緩和後に大きいことがわかる。

次に、 d_{ijkl}^s, d_{ijkl}^b (式 (13)), d_{ijkl} を表 3 に示す。ここでは、5.2 のモデルの厚さ方向の周期境界を取り除くことによって三通りのモデルを作成した。Table 2 とは単位が異なることに注意されたい。表面応力と異なりばらつきが小さく三通りの平均で十分であることがわかる。

4.4 連続体力学との対応 本研究で求めた表面応力が、連続体力学へどのように応用できるかについて考察する。Cammarata ら⁽⁶⁾は、連続体力学の考え方に

Table 3 Surface elastic constants of thin film [N/m] (using Voight matrix notation)

	d_{11}	d_{12}	d_{44}
d_{ij}^s	403.5 ± 5.2	120.2 ± 1.4	139.7 ± 0.2
d_{ij}^b	426.7 ± 6.4	133.6 ± 1.2	144.5 ± 0.8
d_{ij}	-23.3 ± 5.0	-13.4 ± 2.6	-6.2 ± 2.5

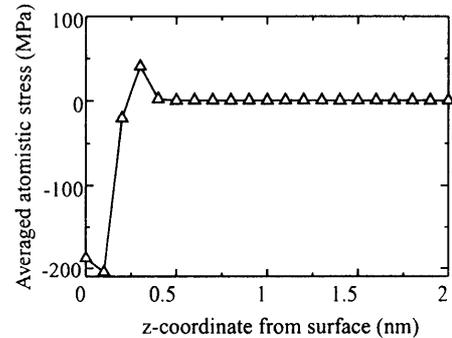


Fig. 1 The distribution of atomistic stress along the thickness direction

より、表面生成において発生する仮想的なラプラス圧は、式 (16) で表すことができることを示した。

$$\Delta P dV = f dA, \quad \Delta P = f(dA/dV) \quad (16)$$

膜厚 t の上下に表面を持つ薄膜の場合、発生する応力は $\sigma_x = \sigma_y = \Delta P$ より $\sigma_x = \sigma_y = 2f/t$ (2 は両側の表面の影響) となる。

一方、分子動力学では薄膜の厚さ t_{MD} を陽に決めることは出来ないが、式 (10) の定義より系の体積 V を $V = A_0 L_z$ と考えれば、 $\sigma_{ij} = 2f_{ij}/L_z$ とみなすことができる。 $t = L_z$ とみなせる場合は、連続体の定義と一致することがわかる。しかしながら、ここでの分子動力学の応力は膜全体の応力である。微視的に見ると、原子応力が発生するのは表面極近傍のみである。Fig. 1 に平均原子応力の薄膜の厚さ方向の分布を示すが、 $t_{surf}=0.4 \text{ nm}$ 程度の領域に原子応力の変化が集中している。これは、表面応力がある有限の厚さにわたって発生していることを示し、もし連続体によってこのような現象を表現するならば、近似的に厚さ t_{surf} に初期の膜応力 $\sigma = f/t_{surf}$ が発生していると考えることが出来る。

次に、表面応力によって薄膜に生じるひずみについて考察する。薄膜は表面を有するため、物性値はバルクと異なると考えられるため同じ応力が作用する場合でもひずみの値はバルクの場合と同一になるとは限らない。表面応力による薄膜の面内ひずみは式 (15) より式 (17) となる。ここで、 d_{ij}^s は式 (12) により、 $d_{ij}^b(L_z$ に依存) と $d_{ij}(L_z$ に非依存) の和で与えられる。

$$\epsilon^{film} = -\frac{f}{d_{11}^s + d_{12}^s} \quad (17)$$

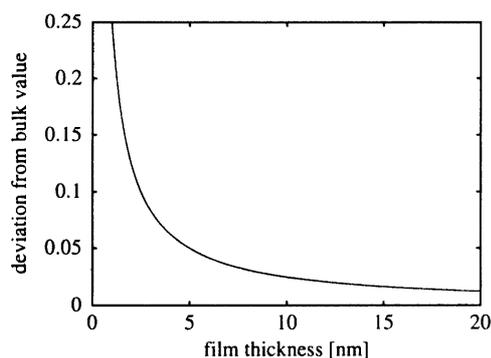


Fig. 2 The strain deviation from bulk value (film thickness dependence)

バルクの弾性定数を用いた薄膜の面内ひずみは $\sigma_z \equiv 0$ と $\sigma = f/L_z$ を用いて,

$$\varepsilon^{bulk} = -\frac{f}{L_z} \frac{1}{C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11}} \quad (18)$$

ε^{film} の ε^{bulk} からのずれの膜厚依存性を図 2 に示す。表 1, 3 の値を使った。ただし、薄膜の両表面が干渉する厚さ (1nm 以下) では、表面弾性定数 d_{ijkl} が一定と見なせないため別途計算が必要である。ずれは膜厚が大きくなれば小さくなり、表面の影響が少なくなることを示している。弾性定数を求めた厚さ 3.8nm のモデルではずれは、6.5%程度であり、バルクと同様に扱っても大差がないことがわかった。

5. 真性応力予測

分子動力学で得られた表面エネルギー・表面応力により、シリコン基板上でのアモルファスシリコンの成長過程における真性応力の予測を行う。Cammarata ら⁽⁶⁾によると、キャピラリー応力は以下の式で与えられる。ここで、 f は表面応力、 g は基板との界面応力、 t_0 は島がすべり可能な膜厚 (半径) を示している。

$$\sigma^{cap} = (f + g) \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0} \right) \quad (19)$$

半径が r_I の島と島の合体による引張り応力は⁽⁷⁾⁽⁸⁾

$$\sigma^{zip} = \frac{q\Delta\gamma}{r_I} \quad (20)$$

ここで、 q は定数で有限要素法より求まる ($q=2.5$)。 $\Delta\gamma=2\gamma - \gamma_{gb}$ で、 γ は表面エネルギー、 γ_{gb} は島と島の間の粒界エネルギーである。この引張り応力は粒界拡散などのメカニズムによって緩和される。

分子動力学で求めた γ , f を使って真性応力の膜厚依存性を予測する。ただし、 r_I は TEM 観察より 10nm, $\gamma_{gb}=0\text{N/m}$, $g=1.5\text{N/m}$, $t_0=5\text{nm}$ と仮定した。結果を粒合体による引張り応力の緩和を考慮しないモデル (左) と考慮したモデル (右) について図 3 に示す。真性応力は初

期にはキャピラリー応力により圧縮となるが、粒の合体が生じると引張りに転ずる。その後、引張り応力の緩和がある場合は図右のように、粒合体の引張り応力は緩和して、圧縮 (キャピラリー応力) が残留する。緩和がない場合は粒合体の引張りの真性応力が残留する。

守谷ら⁽²⁰⁾のアモルファスシリコンをシリコン基板に直接体積させる分子動力学シミュレーションでは、真性応力は実験と符号が異なる引張り応力のみが発生したが、本論文のようにキャピラリー応力を考慮すれば圧縮の真性応力が発生することがわかる。

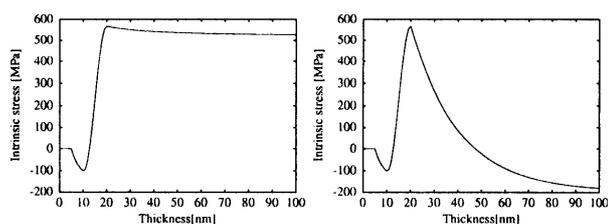


Fig. 3 The intrinsic stress during the film deposition

6. 結 論

薄膜表面固有の、表面エネルギー・表面応力・表面弾性定数を定義し、分子動力学によりアモルファスシリコンの値を予測した。得られた結果の連続体力学への適用方法の検討、得られた物性値を使った真性応力予測を行った。今後、実験との対応を目指す。

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金 (若手研究 (B) 課題番号 13750070) の援助を受けて実施されたことを付記し謝意を表します。

参考文献

- (1) 金原 梨, 河野 彰夫, 生地 文也, 馬場 茂, 薄膜の力学的特性評価技術, Realize inc, (1992)
- (2) R. Koch, J. Phys. Condens. Matter, **6**, 9519 (1994)
- (3) C. R. Henry, Cryst. Res. Technol, **33**, 1119 (1998)
- (4) F. Spaepen, Acta mater, **48**, 31-42 (2000)
- (5) J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Katuka, E. Chason, S. C. Seel, C. V. Thompson, J. Appl. Phys, **89**, 4886 (2001)
- (6) R. C. Cammarata, T. M. Trimble, J. Mater. Res, **15**, 2468 (2000)
- (7) W. D. Nix, B. M. Clements, J. Mater. Res, **14**, 3467 (1999)
- (8) S. C. Seel, C. V. Thompson, J. A. Floro, S. J. Hearne, J. Appl. Phys, **88**, 7079 (2000)
- (9) 日本結晶成長学会, 結晶成長ハンドブック, 共立出版, 715 (1995)
- (10) Y. Wakayama, T. Tagami, S. Tanaka, Thin Solid Films, **350**, 300 (1999)
- (11) J. W. Martin, J. Phys. C, **8**(1975), 2858
- (12) 泉 聡志, 川上 崇, 酒井 信介, 機械学会論文集, A64(1998), 988
- (13) 渋谷 陽二, 材料, **3**(1997), 218
- (14) 泉 聡志, 東京大学学位論文 (1999)
- (15) F. Spaepen, J. Mech. Phys. Solids, **44**, 675 (1996)
- (16) J. Tersoff, Phys. Rev. B, **37**, 6691 (1988)
- (17) M. D. Kluge, J. R. Ray, Phys. Rev. B, **36**, 4234 (1987)
- (18) 田中一宜, 丸山瑛一, 嶋田壽一, 岡本博明, アモルファスシリコン, オーム社 (1993)
- (19) H. Balamane, T. Halicioglu, W. A. Tiller, Phys. Rev. B, **49**, 10699 (1994)
- (20) 守谷浩志, 岩崎富生, 保川彰夫, 三浦英生, 日本機械学会論文集, A63(1997), 1999