



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	シリコン表面エネルギーの方位依存性の評価
Author(s)	水口, 隆; 池田, 賢一; 吉田, 冬樹 他
Citation	日本金属学会誌, 68(2), 86-89 https://doi.org/10.2320/jinstmet.68.86
Issue Date	2004-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75546
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 68(2) 86.pdf



シリコン表面エネルギーの方位依存性の評価^{*1}

水口 隆^{1,*2} 池田 賢一² 吉田 冬樹² 中島 英治² 阿部 弘²

¹九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

²九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 2 (2004), pp. 86-89

© 2004 The Japan Institute of Metals

Evaluation of Crystal Orientation Dependence of Surface Energy in Silicon

Takashi Mizuguchi^{1,*2} Ken-ichi Ikeda², Fuyuki Yoshida², Hideharu Nakashima² and Hiroshi Abe²

¹Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka 816-8580

²Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka 816-8580

Silicon has been used as semiconductor devices. It is well known that silicon shows a sharp brittle-ductile transition and that silicon is a brittle material at the operative temperature of a device. Hence, it is important to understand fracture behavior to improve the reliability of a device.

Because the surface energy, γ_s is considered to affect the fracture behavior of a brittle material, it is important to investigate the crystal orientation dependence of γ_s just after fracture in order to clarify the details of fracture mechanism. This study was carried out to clarify systematically the crystal orientation dependence of γ_s in silicon by molecular dynamics calculation. And it is also carried out to investigate the crystal orientation dependence of γ_s after 1098 K annealing and it was compared with γ_s just after fracture.

It is revealed that γ_s of $(\bar{1}11)$ plane has the minimum value. This fact agrees with the experimental fact that cleavage plane of Si is $\{111\}$. It is also found that γ_s after 1098 K annealing is lower than that just after fracture. It is concluded that the decrease in γ_s was brought about by the reconstruction of the atoms.

(Received October 27, 2003; Accepted January 6, 2004)

Keywords: silicon, surface energy, molecular dynamics, crystal orientation dependence, reconstruction, cleavage plane

1. 緒 言

シリコンは、半導体デバイスの基板材料として電子工学、機械工学を始めとする工学のあらゆる分野で用いられている。基板の変形や破壊はシステムの故障の原因となることから、デバイスの信頼性を高めるためには、基板上に生成した薄膜だけでなく、シリコン基板の機械的特性を把握することが必要不可欠である。

これまでの研究から、シリコンは、鋭い脆性-延性遷移を示し、脆性-延性遷移温度はひずみ速度依存性が大きいことが明らかにされてきた¹⁻³⁾。一方、シリコンは、半導体デバイスの作動する室温付近では脆性物質となることから、破壊に関する知見を得ることは重要である。

固体材料の最表面にある原子の配位数は、エネルギー的に最も安定な内部の原子のそれと異なるため、表面の原子はエネルギー的に不安定である。そのため、表面を導入することで、系全体のエネルギーは増加する。

一般に、脆性破壊は、原子間の結合を切断し新生面を生成する過程が、特定の結晶面に沿って進行することによって起こる。そのため、破壊靱性値は、新生面を作成するのに必要

な単位面積あたりのエネルギー、すなわち表面エネルギー γ_s に強く影響を受け、亀裂は γ_s が最も低い面に沿って進展すると予測される。Tanaka ら⁴⁾は、シリコン単結晶の[100]晶帯の結晶面の分子動力学法による表面エネルギーの評価と Indentation Fracture 法による破壊靱性値の算出を行い、破壊靱性値と表面エネルギーには密接な関連があることを報告している。このように、 γ_s の方位依存性を調べることで、破壊機構の詳細が明らかになると考えられるが、計算例は低指数面に限られており、高指数面を含めて系統的になされた報告はない。そこで本研究では、分子動力学法を用いて[100]晶帯に加えて、[110]晶帯と[111]晶帯の結晶面について、 γ_s の方位依存性と表面構造を調べた。

また、原子の熱振動が活発になる 1098 K で焼鈍を行って γ_s の計算と表面構造を調べ、焼鈍の有無による γ_s と表面構造の違いについて検討を行った。

2. 計 算 方 法

2.1 γ_s の算出

γ_s の計算には、完全結晶と空間層を導入することによって表面を 2 箇所作成した 2 種類の計算セルを用いた。所望の結晶面は、シリコン完全結晶中のすべての原子を、晶帯軸を中心としてある角度回転させ、対応格子点を頂点とする直

^{*1} 2003 年 10 月 13 日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

方体で切り出すことで作成した⁵⁾。Fig. 1 は本研究で用いた 2 種類の計算セルである。本研究では、新生面を原子間の結合が切断された直後の状態と考え、亀裂進展直後を反映させた表面をもつ計算セルを初期構造として用いた。また、導入した表面同士の相互作用を除外するため、空間層領域の表面法線方向長さは 270 nm 以上、完全結晶領域のそれは 24 nm 以上に設定した。以上で述べた計算セルを用いて、分子動力学計算を行い、それぞれの計算セルの内部エネルギーの総和を求め、 γ_s は以下の式のように内部エネルギーの差を表面積で除することで算出した。

$$\gamma_s = \frac{U_s - U_b}{2A} \text{ (J/m}^2\text{)}$$

ここで、 U_s は表面を導入した計算セルの内部エネルギー、 U_b は表面を導入した計算セルと同じ原子数の完全結晶の計算セルの内部エネルギー、また A は空間層の接する部分の面積である。

本研究で用いた分子動力学計算プログラムは富士通機製 WinMASPHYC Pro である。分子動力学計算には Tersoff ポテンシャル⁶⁾を用い、温度 0 K、圧力 0.1 MPa 一定に設定し、総原子数は 1440~19360 個、NTP アンサンブルと 3 次元周期境界条件を適用させて行った。また、温度制御は能勢の方法⁷⁾、圧力制御は Parrinello-Rahmann の方法⁸⁾、数値積分は Gear の方法⁹⁾および数値積分の時間ステップは 1 fs を用いた。計算の際に温度を 0 K 一定で行ったのは、原子の熱振動の影響を除外し、表面が持つエネルギーのみを算出す

るためである。

Fig. 2 は、(001)面での分子動力学計算過程に伴う内部エネルギー U の時間変化を示したものである。完全結晶セルでは、内部エネルギーは一定であった。また、表面を導入した計算セルでは、内部エネルギーは徐々に低くなっていき、ある一定の値に収束した。本研究では、内部エネルギーが一定となった状態を最安定状態と判断し、この時の内部エネルギーと表面積を用いて γ_s の算出を行った。温度は完全結晶の計算セルでは 0 K 一定で保たれていた。また、表面を導入した計算セルでは計算開始直後 2 K まで上昇したが 1.5 ps 以後 0 K で一定に保たれていた。圧力は、完全結晶の計算セルでは 50 MPa まで過大に上昇していた。また、表面を導入した計算セルは時間が経つにつれ 0.1 MPa に収束していた。

2.2 表面原子が再配列した時の γ_s の算出

次に、1098 K で焼鈍を行った場合の γ_s を算出した。温度は、298 K から 1098 K まで 400 K/ps で上昇させ、0.5 ps 保持し、0 K まで 549 K/ps で降下させ、3 ps 保持させた。温度以外の計算条件は 2.1 節と同様である。 γ_s の算出には、0 K で 3 ps 保持させた後の内部エネルギーと表面積を用いた。なお、本研究では、初期構造のダイヤモンド構造と異なる表面構造が得られる現象を表面原子の再配列と定義する。

3. 結果および考察

3.1 γ_s の方位依存性

Fig. 3 は、 γ_s の方位依存性を示したものである。ここで、[100]晶帯については(011)、[110]晶帯については(001)、および[111]晶帯については($\bar{1}10$)を基準面とした。図中の実線は 0 K 一定で計算させたときの γ_s の方位依存性である。[100]晶帯では、 γ_s は(011)が最も低く、(001)が最も高くなり、角度の増加に伴って γ_s は単調に増加した。[110]晶帯では、 γ_s は、($\bar{1}11$)で最小値を示し、(332)が最も高くなった。また、 γ_s は角度が 37°までは角度が大きくなると減少したが、37~90°ではエネルギー値の変動が激しくなった。また[111]晶帯では、角度の増加に従って γ_s は上昇する傾向が見られた。このように、 γ_s は方位に強く依存することが明らかとなった。この結果は、シリコンのへき開面が{111}面であることと一致する。また、Hesketh らが結合密度と Si-Si 間の結合エネルギーの積から算出した表面自由エネルギーの計算結果¹⁰⁾と全体として傾向が一致している。 γ_s の方位依存性は γ_s が表面導入の際に切断した結合の密度と密接な関係があるために生じたものと予測される。

Tanaka ら⁴⁾は、(100)面に円錐圧子を圧入し(011)面に沿って亀裂が進展したことを報告している。破壊靱性値には γ_s だけでなく、ヤング率も大きな影響を与えるが、破壊靱性値とヤング率には明瞭な相関は見られないことから、破壊靱性値には γ_s が大きな影響を与えと考えられる。

Fig. 4 と 5 は最も γ_s の低くなった($\bar{1}11$)と γ_s の高くなった(332)の表面近傍の原子の(110)投影図である。Fig. 4(1)と Fig. 4(2)、Fig. 5(1)と Fig. 5(2)は、それぞれ Fig. 6 中の

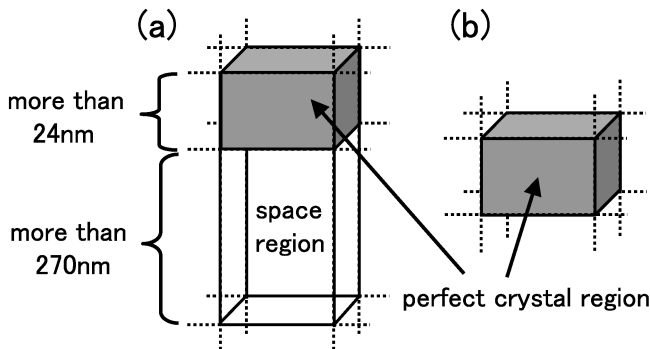


Fig. 1 Calculation cell used in this study.
(a) calculation cell with space region, (b) perfect crystal cell.

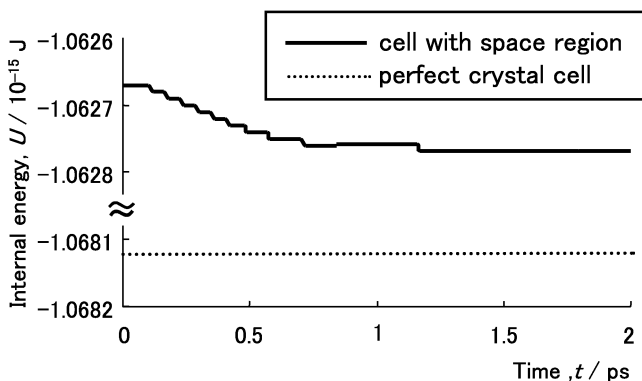


Fig. 2 Relationship between calculation time and internal energy.

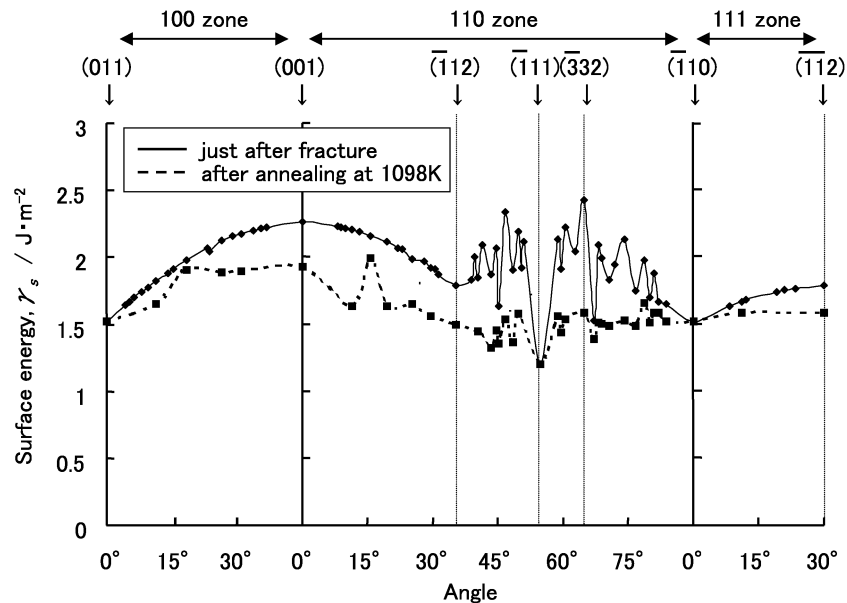
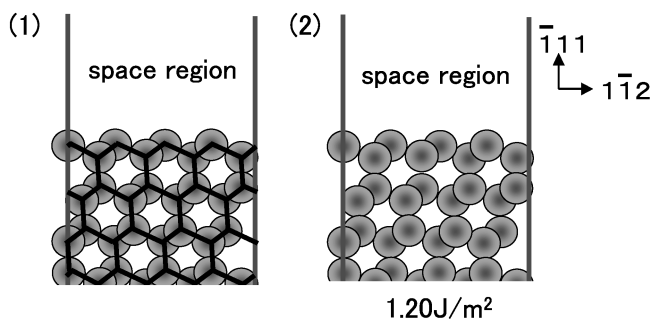
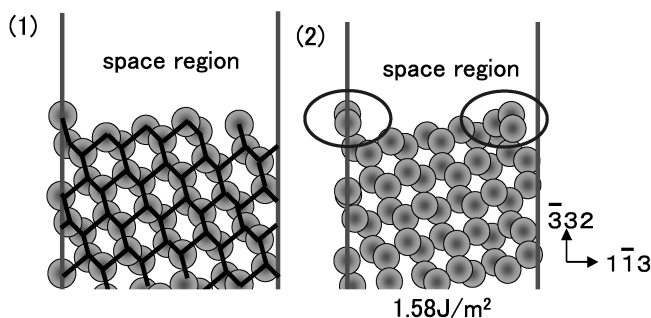


Fig. 3 Crystal orientation dependence of surface energy.

Fig. 4 (110) projection of $(\bar{1}11)$ surface structure. (1) initial structure, (2) structure after annealing.Fig. 5 (110) projection of $(\bar{3}32)$ surface structure. (1) initial structure, (2) structure after annealing.

熱履歴曲線中の(1), (2)での表面構造に対応している。また, Fig. 4(1)と Fig. 5(1)では, 最近接原子間を線で結んだ。0 K 一定で計算した後の表面構造は初期構造(Fig. 4(1)と Fig. 5(1))と同じであり, 原子の再配列は見られなかった。他の指数の面についても同様であった。これは, 原子に安定な位置に移動するのに十分な熱エネルギーがないことが要因となっていると考えられる。

初期構造から, 結晶内部の原子は 4 配位であるのに対

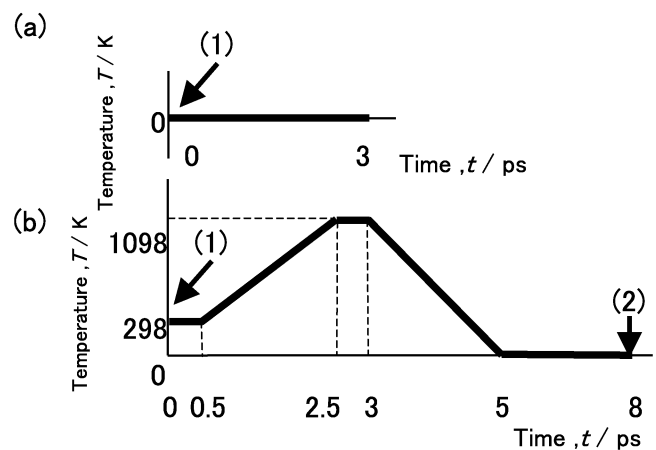


Fig. 6 Thermal history curve. (a) 0 K constant, (b) within annealing at 1098 K.

し, 表面の原子の配位数は, 2 配位または 3 配位となっていることが分かる。Hesketh らの計算は, 結晶内部と同じ 4 配位と考えて表面自由エネルギーを算出している。2 配位または 3 配位を持つ原子の存在が, 本研究で得られた γ_s と Hesketh らによる計算結果との違いを生み出していると考えられる。

3.2 表面再配列による γ_s の方位依存性の変化

Fig. 3 の破線は, 1098 K での焼鈍をさせたときの γ_s の方位依存性である。Fig. 3 に示した焼鈍を行わない場合と比較して, γ_s の値は全体に低下している。また, 最大値と最小値のエネルギー差が小さくなっており, 焼鈍によって γ_s の方位依存性が弱くなることが確認された。

($\bar{1}11$)面では, 焼鈍後(Fig. 4(2))の構造は, 初期構造と同じで, 表面原子の再配列は観察されなかった。また, γ_s の値は, 焼鈍を行わなかった状態と同じであった。このことか

ら、{111}面は結合密度が低いだけでなく、非常に安定な面であることが明らかとなった。一方、($\bar{3}$ 32)面では、焼鈍後 (Fig. 5(2))は、初期構造とは異なり、図中の丸印の部分で表面近傍の原子が再配列していることが確認された。結晶内部の4配位の原子はほとんど再配列していないのに対し、表面の2配位の原子の移動量が大きく、3配位の原子もごくわずかに移動していることが分かった。これは他の指数の面についても同様であった。また、 γ_s の値は焼鈍を行わない場合には 2.42 J/m^2 であったのに対し、焼鈍を行った場合では 1.58 J/m^2 に低下していた。これは、熱エネルギーを与えることで配位数の少ない原子が安定な位置に移動したためと考えられる。

4. 結 論

本研究では、分子動力学法を用いて[100]晶帯、[110]晶帯および[111]晶帯の結晶面について、 γ_s の方位依存性と表面構造を調べた。また、原子の熱振動が活発になる1098 Kで焼鈍を行って γ_s の計算と表面構造を調べ、焼鈍の有無による γ_s と表面構造の違いについて検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 計算の結果、 γ_s は明瞭な方位依存性を示すことが明らかとなった。この結果は、Hesketh らによる表面自由エネルギーの計算結果と傾向がほぼ一致した。このことは、 γ_s

と、表面導入の際に切断した結合の密度の間に、密接な関係があることを示唆している。計算結果の不一致は表面近傍の2配位と3配位の原子の影響であると考えられる。

(2) 0 Kで緩和させた場合、表面原子の再配列は観察されなかった。これは、各原子間に働く共有結合が強く、安定な位置に移動するために十分なエネルギーがないことが要因であると考えられる。

(3) 1098 Kで焼鈍を行った場合、 γ_s の値の低下が見られた。これは、熱エネルギーを与えることで表面の2配位と3配位の原子が安定な位置に原子が移動したためと説明できる。

文 献

- 1) St. John: Philos. Mag. **32**(1975) 1193.
- 2) G. Michot and A. George: Scr. Metall. Mater. **20**(1986) 1495–1500.
- 3) K. Maeda: Scr. Metall. Mater. **27**(1992) 805–809.
- 4) M. Tanaka, K. Higashida, H. Nakashima, H. Takagi and M. Fujiwara: Mater. Trans. **44**(2003) 681–684.
- 5) S. Takematsu, T. Mizuguchi, H. Nakashima, K. Ikeda and H. Abe: J. Ceramic Society of Japan **112**(2004) 46–49.
- 6) J. Tersoff: Phys. Rev. **B39**(1989) 5566–5568.
- 7) S. Nose: J. Chem. Phys. **81**(1984) 511–519.
- 8) M. Parrinello and A. Rahman: Phys. Rev. Lett. **45**(1980) 1196–1199.
- 9) K. Kawamura: PASOCON BUNSI SIMULATION (Kaibundo, 1990) pp. 41–43.
- 10) P. J. Hesketh, C. Ju, S. Gowda, E. Zanoria and S. Danyluk: J. Electrochem. Soc. **140**(1993) 1080–1085.