

内98-46

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

大規模なSi,O系を扱う
計算機シミュレーション技術の構築

申 請 者

渡邊 孝信

Takanobu Watanabe

電子・情報通信学専攻 ナノエレクトロニクス研究

1998 年 12 月
(西暦)

シリコン原子と酸素原子は、今日の半導体産業を支える基本的な元素である。現在生産されている半導体デバイスのほとんどはCZ法で育成した単結晶Si基板上に作られており、このSi基板中の主な不純物である酸素原子は、Si基板の強化、汚染金属不純物のゲッタリング技術等において重要な役割を果たしている。またSi結晶を熱酸化することで容易に得られるSiO₂膜は、Si基板との間に界面準位密度が極めて低い良質な界面を形成するため、MOSFETゲート絶縁膜として欠くことのできない材料となっている。近年、半導体デバイスの微細化が急速に進み、不純物の挙動の理解や界面モフォロジーを原子スケールで制御する技術が要求される段階に達しているが、原子を個々に取り扱う大規模な計算機シミュレーション技術は、これらSi₂O原子系のみを絞ったものすら存在しないのが現状である。そこで本研究では、大規模なSi₂O系を扱う計算機シミュレーション技術の構築を目的とし、Si₂O原子から構成される任意の結晶系に適用可能な新しい原子間ポテンシャル関数の開発、ならびにこれを運用する高速分子動力学計算プログラムの開発を行った。

第2章では、分子動力学計算プログラムの開発について述べた。大規模な系を扱う計算機シミュレーション技術を構築するためには、用いるポテンシャル関数の特性を最大限に生かしたアルゴリズムを用いる必要がある。また計算効率を上げるためには、高い計算精度を維持できる理論を採用する必要がある。こうした動機から、本研究では、無料で配布されている既存の分子動力学計算プログラムを用いず、細部まで計算効率を高める工夫を凝らしたプログラムを独自に開発することにした。

分子動力学法は、多体系のNewtonの運動方程式を数値的に解く計算である。しかし単なるNewton方程式の解は、全エネルギー一定のミクロカノニカル集団の振る舞いを与えるため、一定温度や一定圧力下での系の状態を再現することは出来ない。そこで、熱浴を表す自由度や体積の変動を考慮したLagrange方程式を解くアルゴリズムを採用し、高い計算精度を維持しながら定温・定圧分子動力学計算を行うプログラムを作成した。

また、高速の計算を実現するために、各原子の座標を幾つかの領域に分けて管理するセル・インデックス法を導入した。これにより、粒子数の二乗の計算量を要する原子間距離の計算を粒子数の一乗のオーダーに抑えることができる。圧力制御で系の体積や形が変動する状況下でもこの方法がとれるよう、独自の手法を考案した。これは大規模な系の取り扱いを実現するために最も重要な役割を果たす機能である。

大規模な系を取り扱うためには、計算の高速化はもちろん、計算結果を効率よく把握する工夫も必要である。これには、結晶格子の可視化機能が大変重要な役割を果たす。本プログラムでも、計算結果や計算途中の格子像を任意の方向からモニタリング出来るよう、高速3次元グラフィック表示機能を付加した。

以上のように数々の機能を盛り込んだ、1万行を超える分子動力学計算プログラム

を完成させ、大規模系を扱うシミュレーション技術の基盤を整備した。

第3章では、本研究の核心である、Si₂O系用原子間ポテンシャル関数の開発について論じた。ポテンシャル関数の形式は無数に考えられるが、過去に提案されたSi系専用、およびSiO₂系専用の数々のポテンシャル関数の性能を広範に調査した結果、Si系で成功をおさめているStillinger-Weber (SW) ポテンシャル関数をSi₂O系に拡張する方法が最も得策と考え、この方針で新しいポテンシャル関数を開発することにした。SWポテンシャルは2体項および3体項の和で全ポテンシャルエネルギーを表す共有結合理型原子間相互作用モデルであり、相互作用が及ぶ距離が有限であるため、セル・インデックス法を用いた高速分子動力学計算が実現できるという重要な特徴を備えている。

SWポテンシャルのSi₂O系への拡張は、結合緩和関数の導入とポテンシャルパラメータの増加によって達成した。結合緩和関数は、SWポテンシャル関数中の2体項に付加した係数である。この係数はSi-Oペアについてのみ有効で、O原子が3つ以上のSi原子と結合を組んだときにSi-O結合エネルギーを減少させる役割を担う。この結合緩和関数の導入により、最安定配位数が異なるSi原子とO原子を同時に扱う関数を用意することができた。

Si₂O系でのあらゆる結合の組み合わせに対応するために、ポテンシャルパラメータの数を大幅に増やした。これらパラメータの数値は全て、第一原理分子軌道計算で見積もった小さなクラスタモデルの変形に伴うエネルギー変化を再現するように選んだ。その小さなクラスタモデルとして、SiO₂結晶の一部を想定したSi-O-Si結合角およびSiO₄正四面体構造を含んだクラスタを採用したほか、Siのあらゆるサブオキサイド状態を含んだクラスタも用意し、これらの結合長・結合角の変化に伴うエネルギー変化を全て再現するようパラメータの数値を絞り込んだ。これにより、Si結晶およびSiO₂結晶に加え、SiO₂/Si界面構造やSi結晶中の不純物O原子の凝集状態など、サブオキサイドSiを含む任意のSi₂O混在晶系に適用可能なポテンシャル関数が完成した。

パラメータを特定のバルクの性質を再現するよう試行錯誤的に定める従来の方法ではなく、小さなクラスタモデルの第一原理計算に基づいて決定したことで、ポテンシャル関数に、局所的な相互作用に基づく明確な根拠が備わった。2体項からなるポテンシャル関数では、同様の試みは既に行われているが、3体項のパラメータも含めて厳密に第一原理計算に合わせたのは、本研究が初めてである。

第4章では、開発したSi₂O系用原子間ポテンシャル関数の性能評価として行った3項目の計算結果を述べた。

開発したポテンシャル関数はSi系専用のポテンシャル関数を拡張したものである

ため、SiO₂構造の再現能力は未知数である。そこで第1番目の計算として、大気圧下で存在するシリカ多形のうち、構造が明確に定義されている α -quartz、 β -quartz、 β 2-tridymite、 α -cristobalite、 β -cristobaliteの5つの構造の格子エネルギーを計算した。その結果、これら全ての安定性の順番を正確に再現することに成功した。

また第2番目の計算として、アモルファスシリカ構造モデルの作成を行った。高温の分子動力学計算でSiO₂結晶を融解させた後、設定温度を徐々に下げながら300Kまで冷却させたところ、構造中に近距離秩序のみが残ったアモルファス構造が得られた。このアモルファスシリカ構造の動径分布関数を計算したところ、X線回折や中性子線回折で得られている動径分布関数と同じ位置に、距離についての相関を示すピークが現れていることが判明した。

以上から、開発したポテンシャル関数は、結晶構造・アモルファス構造を問わず様々なSiO₂構造に適用できることが示された。これはSiO₂系専用のポテンシャル関数として見ても、最高水準の性能である。

そこで第3番目の計算として、現在の半導体工学で最も関心を集めているSi₂O系の一つである、SiO₂/Si界面構造の大規模なモデリングを行った。この系はSiO₂、Si結晶、またそれらの界面にサブオキサイドSiを含むため、本ポテンシャルの性能を総合的に評価する格好の系である。SiO₂/Si界面構造モデルは、Si単結晶構造に2次元周期境界条件を設けて仮想的な極薄Siウエハを用意し、これに片側の表面から一層ずつO原子を挿入していく方法で作成した。これはSi結晶の酸化が一原子層ずつ進行することを示す最新の実験事実に基づいた方法である。緩和計算と分子動力学計算によるアニールを施しながら、O原子の挿入を繰り返して酸化膜を形成した。得られたSiO₂/Si界面構造モデルを解析した結果、多くの実験事実と一致する構造的特徴を有していることが明らかとなった。実際のSiO₂/Si界面の両側には格子不整合によって引き起こされた構造遷移領域が存在し、その厚さはSi側で1～2原子層、SiO₂側で約1nmに及ぶことが実験で示されている。本研究で作成した構造でも、ほぼ同程度の構造遷移領域が存在することが判明した。また極薄酸化膜中でのSi-O-Si結合角は、平衡結合角狭まっていることが実験で示唆されていたが、作成したモデルでもその傾向が定量的に再現されていた。これらSiO₂/Si界面構造の性質の再現はもちろん、理論計算手法による大規模なSiO₂/Si界面モデルの作成自体が世界初の成果である。

本研究の目的である大規模なSi₂O系を扱う計算機シミュレーション技術の構築は、以上のようにほぼ達成された。開発したポテンシャル関数の適用範囲を知るため、より広範な評価計算を今後続けていく必要があるが、通常の配位数で構成される安定構造の予測能力に関しては十分な性能を有していると結論できる。