

論文内容の要旨

論文題目 反応性希薄気体流れの多重スケール解析

氏名 崎山 幸紀

近年の高度情報化社会を支える半導体産業において、エッチングやCVD (Chemical Vapor Deposition) 等の半導体製造プロセスが非常に重要な役割を果たしている。1999年にITRSが発表したロードマップによれば、次世代型LSIでは素子の最小設計寸法は100nm以下、また絶縁膜厚は1nm以下とされている。このような極限的な技術開発を効率的に行なうためには、従来までの実験的手法に加えて詳細な数値解析モデルの構築が必須である。特に成膜プロセスにおいては物質輸送、気相反応、表面反応が複雑に干渉しており、これらの相互関係を含めたモデル化が必要である。近年、生産速度の向上とコスト低減のためにプロセスの反応装置内が低圧化される傾向にあり、典型的なCVDプロセスにおいては、もはや連続流体の仮定は成立しない。このような条件下においては、DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) 法やPIC/MC (Particle In Cell / Monte Carlo) 法などによる解析が必要である。これら粒子法では衝突断面積や散乱角といった分子レベルのモデル化が必要となってくるが、そのような汎用的なモデルは未だ確立されていない。そこで本論文では、図に示すように分子の電子状態から反応容器内の流れのスケールまでを体系的にモデル化する多重スケール解析を提案する。この方法では、電子運動を解析することにより分子間相互作用を求め、そこから分子間衝突に関する各種モデルを構築する。さ

らに、それらのモデルを DSMC 解析に導入することによって、最終的な反応装置内の熱流動構造に関する知見を得ることが可能となる。このような従来までの方法とは全く異なるアプローチによって、経験的要素を極力排除した汎用的な解析モデルを構築することが本論文の目的である。特に具体的な対象として $\text{SiH}_4 / \text{H}_2$ による Jet-CVD プロセスを念頭におき、 SiH_4 分子の解析を通して多重スケール解析の有用性を論じた。

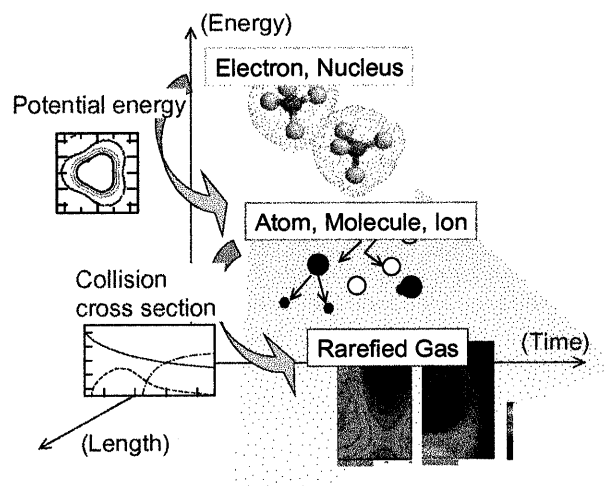


図 多重スケール解析の概念図

まず、 SiH_4 分子の分子間相互作用のモデル化を行なった。Jet-CVD プロセスのような低圧プロセスにおいては気相における分子間衝突の大部分が非反応性衝突であり、これらの詳細を知るためには分子間力を正確に記述する必要がある。これまでに知られている SiH_4 に関する分子間ポテンシャルは粘性係数の実験値から決定された仮想的な単原子 L-J (Lennard - Jones) 分子についてのものである。しかし、このようなポテンシャルモデルでは他の輸送係数の再現性については保証されておらず、また、幾何構造を考慮していないため内部自由度の影響を知ることは不可能である。そこで、非経験的分子軌道法を用いて SiH_4 の分子間エネルギーを決定し、そこから分子動力学法に適用し得る原子間ポテンシャルを構築した。電子状態の解析は汎用パッケージを用い、分子間エネルギーを求める方法としては CPC (Counterpoise Correlation) 法による BSSE (Basis Set Superposition Error) 補正を加えた Supermolecule 法を用いた。このような第一原理計算の場合、電子相関の理論レベルをどこまで引き上げるか、また電子波動関数としてどのような組み合わせを用いるか、ということが問題となる。そこで、まず HF から QCISD(T)まで電子相関レベルを変化させて分子間エネルギーの変化を調べた。この結果、MP2, MP3, MP4, QCISD では QCISD(T) に対して 7%以内の誤差に抑えられることが分かったが、計算負荷を考慮すると MP2 が最適であるといえる。次に、同様の方法で波動関数の基底を変化させてその影響を調べた。この結果、一般的に言われているように基底の数を増加させることによって計算精度が向上することが確認された。上述の電子相関レベルにおける相対誤差を考慮すると、最適な基底は Aug-cc-pVTZ であることがわかった。以上の結果をまとめると、本論文では MP2/Aug-cc-pVTZ のセット

を用いて分子間エネルギーの計算を行なえばよいことが明らかになった。具体的な分子間エネルギーの計算は、14通りの相対角度に対して重心間距離を18通りに変化させた合計252点に対して行なった。そして、これらの分子軌道計算の結果を最も忠実に再現することのできる原子間ポテンシャルのモデル化を行なった。本論文ではモデルと分子軌道計算とのエネルギー差の二乗和が最小となる関数形を考えることになるが、関数形によっては最小二乗法の非線形性が強くなり正確な最小値を求めるのは非常に困難になる。そこで、分子間エネルギーを斥力項と引力項に分解して個別にモデルを構築した。分子軌道計算における斥力項としては電子相関の影響がほとんどないHFレベルの分子間エネルギー E_{HF} を仮定し、また、MP2レベルで計算された全エネルギーからの差 $E_{MP2} - E_{HF}$ を引力項とした。まず、斥力項のモデル化について述べる。斥力項として一般的な関数はLennard-Jonesにおける距離のべき乗やBuckingham型のexp関数である。本論文では、さらにBuckingham型を拡張して原子による電子雲の広がりを考慮したモデルを考案した。この結果、このモデルが最も良く分子軌道計算の結果を再現できることがわかった。なお、このときの相対誤差は7%以下であり、分子軌道計算における誤差と同程度である。次に引力項のモデル化について述べる。SiH₄のような中性分子においては引力の大部分は瞬間的な電子分布の偏りによる分散力である。この場合、Londonによる分散力の展開式が近似的に成立する。そこで展開の次数を6乗、8乗、…、と上げていった際の相対誤差の収束性を調べたところ、8乗までの展開で相対誤差を3%以下に抑制できることがわかった。以上の斥力項と引力項に関する解析から、非経験的な原子間ポテンシャルが構築されたことになる。さらに、このポテンシャルの精度を検証するために分子動力学法を用いて粘性係数の実験値との比較を行なった。この結果、200~300Kの各温度において分子動力学計算が誤差範囲内で実験結果を再現できることが明らかとなった。

次に、上述の結果を用いた古典的軌道計算からSiH₄の分子間衝突における種々のモデルを構築した。衝突のエネルギー範囲を0.01 ~ 0.16 eVとして、これらの中で並進及び回転エネルギーが異なる組み合わせ405通りに対して、それぞれ10,000回ずつの軌道計算を行った。まず、全衝突断面積について述べる。本論文では衝突を全て古典的に取り扱っているため衝突か否かを判定するためのしきい値が必要となる。しきい値の定義には任意性があるが、ここでは散乱角 $\theta = 1^\circ$ を与える最大の衝突係数を最大衝突係数とした。この全衝突断面積を全てのエネルギーの組み合わせについて求めると、並進エネルギーのみの関数として記述できることが分かった。さらに、Chapman-Cowlingによる1次近似解と同様に、全衝突断面積が並進エネルギーのべき乗でスケールリングできることがわかった。次に散乱角モデルの構築を行なった。軌道計算の結果、多原子分子の古典

散乱角は単原子分子の古典理論解を平均値として、その周囲に分布することがわかった。そこで散乱角モデルとして、一定の分散を有して単原子理論解の付近に分布するような確率的モデルを考案した。この分布関数は正規分布によって精度良く近似できることが確認され、以上から全衝突断面積及び散乱角モデルが構築されたことになる。しかし、これらのモデルが軌道計算の結果をどの程度再現できているかは定かではない。そこで、軌道計算とモデルによって計算された微分断面積の比較を行なった結果、ほぼ全域にわたって両者が一致していることが確認できた。微分断面積の積分値としての全衝突断面積を比較すると、その差はわずか 1.5% 以下であった。次に並進と回転エネルギーの間でエネルギー交換が行われるような非弾性衝突について解析を行なった。全衝突断面積の場合と同様に、非弾性衝突においても古典的な取り扱いをしているためにしきい値が必要となる。そこで全エネルギー輸送量を導入し、その 98% までの累積密度分布を非弾性衝突とした。全エネルギーの組み合わせに対して非弾性衝突断面積を求め、並進及び回転の各エネルギーモードのべき乗によって整理すると軌道計算との相対誤差 2% 程度でモデル化することができた。また、回転エネルギー移行確率についても、回転エネルギーが増加する場合と減少する場合に分解すると \exp 関数で表現できることがわかった。以上により、 SiH_4 分子の衝突に関する種々のモデルが構築されたことになる。

最後に DSMC 解析に上述のモデルを組み込み、反応装置内の熱流動解析を行ない実験による膜圧分布との比較を行なった。なお装置内の解析には、計算負荷低減のために、重みを用いた表面反応モデル及び多重時間刻み法も適用した。

本論文における結論として、Jet-CVD プロセスを対象とした希薄気体流れの多重スケール解析を通じて電子状態論から DSMC 解析による反応装置解析までを体系的にモデル化する新しい方法を確立できた、といえる。