

論文の内容の要旨

論文題目 構造緩和アモルファスシリコンの原子モデリング
及び表面・界面特性評価:分子動力学アプローチ

氏名 原 祥太郎

半導体テクノロジーの進歩に伴い、固体表面または固体/固体界面の特性を理解する必要性が高まっている。例えば、薄膜材料の形成過程で、膜内に発生する応力(真性応力)を制御するためには、キーパラメータである表面(界面)エネルギーや表面(界面)応力といった特性を評価することが重要である。本論文では、次世代半導体デバイスの中心的材料であるアモルファスシリコンを中心的研究題材とする。これまでも、結晶シリコンの物性値算出に関しては、多くの実験的および理論的アプローチがなされてきた。しかしながら、アモルファスシリコンは半導体産業の主要材料にもかかわらず、それらの実験データはなく、理論的アプローチも未だ少ない。

現在、固体の安定構造と物性を、最も正確に決定できる理論的アプローチは、基底電子状態から原子に作用する力を導く第一原理計算手法である。それゆえ、a-Si に関しても、そのバルク・表面構造に焦点を当てた第一原理計算がなされてきた。しかしながら、従来研究にはアモルファス構造のモデル化過程に問題があったといえる。例えば、Stich らは、第一原理分子動力学を用いて液体シリコンを急冷し、アモルファス構造を作成した。その後、さらに数ピコ秒間の熱アニールを施し、構造緩和を行った。この過程を経て得た a-Si 構造の正四面体構造からの結合角のずれ・結晶シリコンとのエネルギー差といった特性は、実験値と大きな差が生じている。この差の要因は、構造緩和が不十分な点にあったと考えられる。

現状の計算機能力で可能な第一原理計算は、たかだか原子百個程度で数ピコ程度の時間スケールの現象を追うことしかできない。アモルファスの構造緩和はナノから秒に及ぶ現象であり、第一原理計算だけでは追えない現象といえる。そこで本研究では、第一原理計算の欠点を長時間スケールを扱える古典分子動力学で補うことで、アモルファスの構造緩和の時間スケールに視点をおいたモデリング手法の構築を試みる。構築手法を表面・界面へと適用し、構造緩和に着目した表面・界面のモデリングと安定構造の解明・並びに物性値算出を行う。

1. 構造緩和アモルファスシリコンのモデル構築

a-Si の表面・界面の力学的特性を分子シミュレーションを用いて正しく理解するためには、妥当な構造モデリングが必要となる。そのためには、十分な構造緩和過程を経た、安定なマイクロモデルを構築しなければならない。従来の第一原理計算のみによるアプローチではその扱える時間スケールの問題から十分な構造緩和ができない。そこで本論文では、a-Si の安定構造のモデリング手法として、まず経験的な Tersoff ポテンシャルを用いた分子動力学により構造緩和を加速化し、

つづいて分子動力学結果を密度汎関数法に基づく第一原理計算へと受け渡すことで安定構造を得るという手法を構築した。この手法をまず、バルクの a-Si へと適用し、構築手法の妥当性を検討した。結果、分子動力学で高温・ナノ秒オーダーのアニールを行えば、従来研究のモデルに比べ、十分に構造緩和した構造となることを明らかにした。この時、構造パラメータが構造緩和の程度を定量化できる指標となることを示した。つづいて、第一原理計算へと受け渡し、a-Si の最安定構造を探索した。得られたバルク構造は、構造パラメータが実験モデルと一致し、配位数欠陥が3%以下の理想構造に近い構造となることを示した。さらに安定構造に存在した配位数欠陥の電子構造を明らかにした。

2. 結晶・アモルファスシリコン表面

提案した a-Si の最安定構造探索手法を表面系へと適用することによって、構造緩和した a-Si 表面の微視的安定構造を解明し、表面エネルギー・表面応力の定量値を評価した。はじめに、分子動力学でナノ秒に及ぶアニールシミュレーションを行い、構造緩和アモルファス表面をモデル化した。ここでは力学的特性である表面弾性定数の基礎的検討を行った。まず、結晶シリコンとアモルファスシリコン表面固有の表面弾性定数の値を、分子動力学法により予測した。表面弾性定数は、表面から 0.5 nm 以内の領域に負の値として発生する。また、表面弾性定数は表面干渉のない領域(膜厚 1nm 以上)で膜厚に依存しない、表面固有の物性値となる。さらに、表面弾性定数の算出によって、原子系と連続体近似との比較・検討が可能となった。結果、薄膜の厚みが 5 nm を超えると、均質仮定をする連続体近似からのずれはおよそ 5 以下となることがわかった。

つづいて、分子動力学で得た構造モデルを第一原理計算へと受け渡した。結果、十分に構造緩和した a-Si 表面の表面エネルギー・表面応力の定量値算出が可能となった。a-Si 表面の表面エネルギーは 1.05 ± 0.14 J/m²、表面応力は 1.5 ± 1.2 N/m である。また、本手法により、古典的手法だけでは再現できない、a-Si 表面の微視的構造特性が明らかとした。構造緩和した a-Si 表面では主として、sp²-like な軌道のバックボンドと、p³-like な軌道のバックボンドをもつ 3 配位原子が分布する。一方で、a-Si のバルク構造中に存在した 3 配位原子は、sp³-like な結合を持ち、表面とバルクとで欠陥原子の電氣的、構造的特性が異なることを明らかにした。

3. 結晶／アモルファスシリコン界面

つづいて、c-Si/a-Si 界面の微視的構造と物性値算出を行った。本界面は、ポリシリコン薄膜の製造過程で生成する、半導体デバイスに欠かせない典型的界面である。表面同様、より安定な構造緩和界面の評価を試みた。まず、ナノ秒オーダーの結晶成長シミュレーションを分子動力学により実施することで、構造緩和界面モデルを得た。安定な界面構造探索過程では固相成長するため、物性値算出が困難となる。そこで、本論文では、構造パラメータを用いた物性値算出法を提案した。具体的には、原子単位で定義されるポテンシャルエネルギー・配位数・結合角偏差といった構造パラメータを c-Si/a-Si 界面へと適用し、界面位置の同定と界面原子の割り当てを行った。結果、十分に構造緩和した c-Si/a-Si 界面の界面エネルギー・界面応力が評価できた。界面エネルギーは

c-Si/a-Si (001)面で 0.29 ± 0.08 J/m², a-Si/c-Si (111)面で 0.33 ± 0.08 J/m² となり, 実験値によく一致した. また, 結晶表面に比べて界面エネルギーの面方位依存性は小さく, 界面応力は界面エネルギーに比べてばらつきが大きいことがわかった. この界面応力値は本論文で初めて見積もった物性値である.

界面エネルギーの実験値は, 実験で直接見積もられる値ではなく, 核生成実験を通して得られる. 本節では, 単純に原子系で得た界面エネルギー値と実験値とを定量的に比較することとどまらず, 実験を直接模擬した均質核生成分子動力学シミュレーションを行い, 原子系で直接観察される臨界核サイズとその実験値との比較を行った. この目的のため, およそ 20 ns 間に及ぶ高温長時間アンニールを行うことで, アモルファスシリコンからの均質核生成シミュレーションを分子動力学の枠組み内で初めて実現した. 核生成が生じる領域では構造パラメータの変動が大きく, その時間変動から臨界核を判定することができる. 臨界核の大きさを見積もったところ, 原子数にしておよそ 30 から 50 個程度となり実験とよく一致した. これにより, 分子動力学の妥当性を明らかにした. また, 実験値算出の際に適用される古典核生成理論の妥当性が考察可能とした.

理想的には, 前章の表面系同様, 構造緩和した界面モデルを第一原理計算へと受け渡し, 定量的な界面物性値の算出が望まれる. しかしながら, 界面モデルは, 表面モデルよりさらに大きな計算系となり, 第一原理計算は容易でない. そこで界面の定量的物性値算出は, 古典的計算にとどめた.

本論文で初めて見積もった a-Si の表面・界面物性値は, 今後, アモルファス薄膜の真性応力予測に大いに役立つものと考えられる. また, 本論文では最も基礎的かつポピュラーな半導体材料である a-Si だけを対象としたが, 同分野では a-SiO₂ といった多種アモルファス材料の表面・界面の理解も急務となっている. 本論文で提案した, “構造緩和に着目したモデリング手法”, さらに “構造パラメータベースの物性・構造評価手法” は今後, 他アモルファス材料に対しても貢献できるものと期待する.