

修士論文

分子動力学による
固体表面損傷機構の解明
1p ~ 51p 完

平成 12年 8月 25日 提出

指導教官 酒井 信介 教授

76167 貝原 裕次郎

目次

第1章	序論	4
1.1	背景	4
1.1.1	手続き型言語の問題点	4
1.1.2	オブジェクト指向の特徴	5
1.1.3	オブジェクト指向導入の意義	6
1.2	本研究の目的	7
第2章	分子動力学の手法	8
2.1	ポテンシャル	8
2.1.1	Terse [®] ポテンシャル	8
2.1.2	Molireポテンシャル	12
2.1.3	Lennard-Jonesポテンシャル	13
2.2	差分法	13
2.2.1	改良型ベルレ法	13
2.2.2	マルチステップ法	14
2.3	温度制御	14
2.4	Book-Keeping法	15
2.5	無次元化について	15
第3章	オブジェクト指向によるMDシミュレータの設計	17
3.1	分子動力学のアルゴリズム	17
3.2	手続き型言語での複雑な処理	17
3.2.1	ポテンシャル計算における原子の組み合わせ	17
3.2.2	境界条件	18
3.2.3	高速領域	19
3.2.4	原子の生成・消滅	19
3.3	クラス的设计	20
3.3.1	「ポテンシャル」クラス	20
3.3.2	「原子」クラス	22
3.3.3	「カグループ」クラス	22

3.3.4	「速度グループ」クラス	23
3.3.5	「カグループ」クラスと「速度グループ」クラスの利点	24
3.4	クラスの関連	26
3.4.1	シーケンス図	26
3.4.2	クラス図	27
3.4.3	派生クラス	27
第4章	計算結果	29
4.1	計算モデル	29
4.2	計算結果	33
4.2.1	原子の解離と変位	33
4.2.2	衝突後の表面の状態	34
4.2.3	ダメージの回復	34
第5章	考察	44
5.1	オブジェクト指向によるシミュレータの拡張	44
5.1.1	ランダムに Ar イオンを入射させる	44
5.1.2	ポテンシャルの追加	44
5.1.3	有限要素法・モンテカルロ法との結合	44
5.2	エッチングシミュレーション結果	45
5.2.1	エッチング現象	45
5.2.2	ダメージの回復	46
第6章	結論	47

第1章 序論

1.1 背景

半導体デバイスの、微細化による一層の高速化、大容量化が進められている。また、低コスト化・高信頼性のため、歩留まり改善技術も一層、必要性を増している。近年では、超微細化に伴う実験の難易度より、プロセス・デバイスシミュレーションなど計算機を用いた評価も盛んに行われている。シミュレート的手法としては連続体的手法が主流であるが、2005年には素子の大きさが100[nm]以下になることもあり、分子軌道法・分子動力学等の原子レベルの評価が必要となってきた。

半導体プロセスにおけるドライエッチング技術は、入射粒子と表面粒子の複雑な物理的・化学的相互作用により表面粒子を除去する技術であり、現象の詳細は未だ未解明な部分が多い[1]。近年、ドライエッチング技術への原子レベルシミュレーションの適用が行われつつある[2]~[7]。

原子レベルシミュレーションを半導体プロセスに適用する際に、大きな問題となる点の一つは、近年扱われている材料の多様性より、様々な原子種を取り扱うことが求められる点である。また、計算機能力は、半導体デバイス全体をシミュレーションするには至っていないため、様々な高速化・近似手法を取り入れる必要がある。このため、シミュレータの構造は非常に複雑なものになってしまう。このような多種多様な現象を取り扱うシミュレータに対して、従来のFORTRANのような手続き型言語より、C++のような人間の思考に近いオブジェクト指向言語が開発されている[8]~[11]。

1.1.1 手続き型言語の問題点

現在、数値解析問題では、手続き型言語(FORTRAN,C等)によってプログラムを書くことが主流となっている。これは、逐次的処理を主に用いる数値計算の性質上当然のことといえる。しかし、高度な計算になればなるほど、プログラムは複雑で大きなものとなり、開発、保守、改良に費やすマンパワーが無視できないという、新たな問題が生じている。これは手続き型言語がアルゴリズムを主体とした言語処理体系にあるといことに原因がある。

手続き型言語のプログラムでは、データが存在してそれとは別個にアルゴリズム

ムがあるという考え方が基本になっている。アルゴリズムは、モジュール化の原則に従って、ある関数あるいはサブルーチンとして定義される。これらの手続きにデータを与えて処理を行い、さらに別の手続きに送るというように、データをあちこちにたらい回しにして処理を行っていた。これでは、型の合わないデータが送られてきた場合に手続き側があらぬ処理をしてしまう可能性が非常に高い。しかも、どの手続きもデータにアクセスする事ができるので、事故の発生箇所を見つけるのが難しくなる。

データの枠を少しでも広げるために拡張を行いたい場合においても、アルゴリズム的側面から見れば似たような処理をしていても、データの型やサイズが若干異なるだけで、そのすべての処理を改めて記述していかなければならない。つまり、手続き型言語は、プログラミング効率、保守性、拡張性の面から考えると問題があるといえる。

よって、プログラミングの再利用、開発効率の向上の観点から、オブジェクト指向を導入するは意義のあることとなる。

1.1.2 オブジェクト指向の特徴

オブジェクト指向では、手続き型言語とは全く異なった発想のもとに動作を行う。オブジェクト間の連鎖を考えて、所定の機能を実現する。連鎖のつながりは、メッセージのやりとりによって行う。オブジェクト指向では、データや関数は単独では存在しない。これらは、オブジェクトに関する概念と結びついたデータであり、概念の中の処理を行うための関数なのである。概念の仕様はクラスによって記述され、それにしたがってオブジェクトが生成される。オブジェクト指向が有効に機能するためには、適切にクラス設計が行われている必要がある。

ここで、オブジェクト指向の特徴について述べると、一般に以下の3点が挙げられる。

- (1) カプセル化
- (2) 継承
- (3) ポリモーフィズム（多態性）

カプセル化

カプセル化は、プログラムコードとプログラムコードが扱うデータを一体化して、外部の干渉や誤用から両者を保護するためのしくみである。

大規模なソフトウェアの設計の際には、プログラムの様々な部分をモジュールとして扱うが、そのときに必要となるのは、モジュールの独立性の概念である。モジュー

ルの独立性とは、そのプログラムモジュールの作成や実行時のふるまいが、他のモジュールの内部に直接依存しないということである。大規模なプログラムの作成を複数の人々が分担しながら行なうときに、このモジュール独立性は必須の概念となる。その、モジュールの独立性のための手段として用いられるのが、情報のカプセル化である。

継承

継承とは、1つのオブジェクトが他のオブジェクトの特色を獲得するプロセスのことである。継承という概念を使用すると、そのオブジェクトが所属する汎用クラスと、そのオブジェクト独自の特色を指定することによって、1つのオブジェクトを記述することが出来る。

ソフトウェア設計の際には、既存のプログラムを利用する際、変更部分だけを新たに追加すれば良い、という利点がある。

あるクラスを別のクラスが継承するとき、継承される側のクラスを「基本クラス」と呼び、継承する側のクラスを派生クラスと呼ぶ。

ポリモーフィズム

ポリモーフィズムとは、1つのインターフェイスで複数のメソッドを使用するという概念である。ポリモーフィズムを用いることにより、関連する複数の機能に対して標準インターフェイスを作成できるため、より複雑なプログラムに対処出来る。

1.1.3 オブジェクト指向導入の意義

ソフトウェア工学の分野でプログラミングにおけるデータ構造や、オブジェクト指向のパラダイムが注目を集める一方、数値計算の分野ではむかしながらの配列を用いたシーケンシャルなデータ構造というものが主に用いられてきている。これは、逐次的な処理を主に用いるといった数値計算的の性質上当然のことといえる。

一方、オブジェクト指向により設計すると、煩雑な処理に関するクラスを独立に設計し、それらのオブジェクト間で決められたメッセージをやりとりすることにより必要な処理を実行できる。つまりオブジェクトに対するメッセージさえ理解していれば、他人の作ったクラスを煩雑な処理部分に関知することなく、容易に再利用できる。また、既述の動的結合を導入することにより、一括したコマンド体系を容易に設計でき、またその拡張も容易に行える。本研究では、上述のオブジェクト指向の利点を取り入れて、より柔軟で、効率よく、幅広い拡張が可能な分子動力学アルゴリズムを提案する。

1.2 本研究の目的

本研究では、オブジェクト指向型言語の一つであるC++を用い、オブジェクト指向の特徴を生かした拡張性・汎用性が高く、計算時間を短縮する分子動力学法(以後MD)半導体ドライエッチングシミュレータを開発する。

計算対象として、ドライエッチングの中でも最も基礎的なアルゴンによるシリコン基板の物理エッチング現象に着目し、表面におけるエッチング現象・基板のダメージ生成・回復現象を原子レベルで考察する。

第2章 分子動力学の手法

本章では、本研究のために用いた分子動力学手法 [12] について述べる。分子動力学の一般的な知識は参考書を参照されたい [13] ~ [19]。

2.1 ポテンシャル

ポテンシャルは、SiSi 間に Terso[®] モデル (パラメータセット C)[20][21][22]、SiAr 間に Moliere モデル [23]、ArAr 間に Lenard-Johnes モデルをそれぞれ用いた。

2.1.1 Terso[®] ポテンシャル

Terso[®] ポテンシャルの形式

一般にシリコンなどの共有結合性を持った結晶のポテンシャルには、結合長以外に、結合角度の依存性も考慮した 3 体ポテンシャルが用いられる。しかしながら、多体ポテンシャルは構造が定まったものの記述には適しているが、結合長や角度が変化して化学反応が起こる系を記述することはできない。

一方、最近は量子力学から導かれたボンドオーダーポテンシャルが用いられている。Abell[24] は結合エネルギーが反発力とボンドオーダー b_{ab} (結合次数) に依存する引力の項に分けられることを示した。ボンドオーダー b_{ab} は、化学結合の局所的な強さを示し、状態密度の最も単純な 2 次モーメント近似によると、配位数 Z の平方根の逆数に依存する。

$$E_a = \frac{1}{2} \sum_b (A_1 \exp(-\alpha_1 r_{ab}) - b_{ab} A_2 \exp(-\alpha_2 r_{ab})) \quad (b_{ab} = \frac{1}{\sqrt{Z}}) \quad (2.1)$$

ここで、 $A_1; A_2; \alpha_1; \alpha_2$ は定数である。和は近接原子との和である。

Terso[®] は、Abell の概念を引き継ぎ、実用的なシリコンに対するポテンシャルを提案した。式 (2.2) に示す。

$$E = \sum_a E_a = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_{ab} \quad (2.2)$$

$$V_{ab} = f_c(r_{ab})[a_{ab}f_R(r_{ab}) + b_{ab}f_A(r_{ab})] \quad (2.3)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\alpha_1 r) \quad (2.4)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\alpha_2 r) \quad (2.5)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 8 & \\ \approx 1; & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin[\frac{\mu}{2}(r - R) = D]; & R - D < r < R + D \\ 0; & r > R + D \end{cases} \quad (2.6)$$

$r_{ab}; r_{ac}; \cos\mu_{abc}$ は図 2.1 に示す距離と角度である。 f_R は反発力、 f_A は引力を表現し、 b_{ab} にボンドオーダーである ($a_{ab} \simeq 1$)。 b_{ab} が

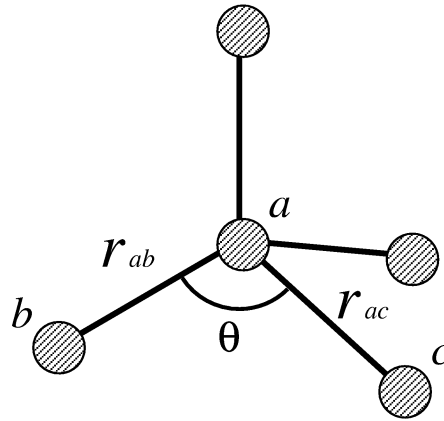


図 2.1: Diamond lattice of the silicon

- ボンドあたりのエネルギーは配位数の単調な減少関数であること
- 3~12の配位数ではエネルギーが一定であること

の条件を満たすために、有効配位数 $^3_{ab}$ が導入されている。さらに $^3_{ab}$ に近傍との原子間距離・結合角の情報を含ませ、配位数依存だけでなく結合の方向性を考慮している。

$$b_{ab} = \frac{(1 + \alpha_1^{-n} \alpha_2^{-n})^{i-1-2n}}{X} \quad (2.7)$$

$$^3_{ab} = \frac{f_C(r_{ac})g(\mu_{abc})\exp[\alpha_3(r_{ab} - r_{ac})^3]}{c(\neq a,b)} \quad (2.8)$$

$$g(\mu) = 1 + c^2 = d^2 - c^2 = [d^2 + (h - \cos\mu)^2] \quad (2.9)$$

$$a_{ab} = \frac{(1 + \alpha_1^{-n} \alpha_2^{-n})^{i-1-2n}}{X} \simeq 1 \quad (2.10)$$

$$^1_{ab} = \frac{f_C(r_{ac})\exp[\alpha_3(r_{ab} - r_{ac})^3]}{c(\neq a,b)} \quad (2.11)$$

各パラメーターの値は、表面の再配列に着目してフィッティングされたモデルのもの (modelB)[20] と、弾性的性質を合わせるようにフィッティングさせたもの (modelC)[21] が提案されている。Tersto[®] は両方を表現するフィッティングは不可能であったと報告している。また、 R, D, ν_3 については最適化は行なわれていない。本論文ではパラメータセット C を用いた。パラメータの値を表 2.1 に示す。

	Si(modelB)	Si(modelC)
A(eV)	3.2647×10^3	1.8308×10^3
B(eV)	9.5373×10^1	4.7118×10^2
$\nu_1(\text{\AA}^{-1})$	3.2394	2.4799
$\nu_2(\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322
ν_3	0.0	0.0
α	3.3675×10^{-1}	1.0999×10^{-6}
n	2.2956×10^1	7.8734×10^{-1}
c	4.8381	1.0039×10^5
d	2.0417	1.6218×10^1
h	0.0000	-5.9826×10^{-1}
$\nu_3(\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322
R(\text{\AA})	3.0	2.85
D(\text{\AA})	0.2	0.15

表 2.1: Tersto[®] parameter

Tersto[®] ポテンシャルの微分

ポテンシャルより原子間力を計算するには、ヘルマン・フィアマンの法則より、ポテンシャルを原子位置で微分すればよい。すなわち、

$$F_a = - \frac{\partial V}{\partial r_a} \quad (2.12)$$

$$= - \frac{1}{2} \times \left(4 \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_a} + \frac{\partial V_{ba}}{\partial r_a} + \sum_{c \in a; b} \frac{\partial V_{bc}}{\partial r_a} \right) \quad (2.13)$$

これを Tersto[®] について適用すればよいのだが、

$$V_{ab} = V_{ab}(r_{ab}; \nu_{ab}(r_{ab}; r_{ac}; \mu_{abc})) \quad (2.14)$$

なる依存関係があるため、偏微分は複雑な項になる。ここでは、 V_{ab} についての項のみ示す。実際には全ての $a; b (a \neq b)$ について計算する。 $r_{ab}; r_{ac}; \cos\mu_{abc}$ の関係は図 2.1 に示す。

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_a} &= \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_a} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}^3} 4 \frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial r_{ab} \partial r_a} + \sum_{c \in a; b} \frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial r_{ac} \partial r_a} + \sum_{c \in a; b} \frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial \cos\mu_{abc}} \frac{\partial \cos\mu_{abc}}{\partial r_a} \\ \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_b} &= \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_b} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}^3} 4 \frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial r_{ab} \partial r_a} + \sum_{c \in a; b} \frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial \cos\mu_{abc}} \frac{\partial \cos\mu_{abc}}{\partial r_b} \\ \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_c} &= \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}^3} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_c} + \frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial r_{ac} \partial r_c} + \frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial \cos\mu_{abc}} \frac{\partial \cos\mu_{abc}}{\partial r_c} \end{aligned} \quad (2.15)$$

以上に式より、次の関係が確認できる。

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_a} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_b} + \sum_c \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_c} = 0 \quad (2.16)$$

各項について記述すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} &= A \exp(-r_{ab}) \left(\frac{\partial f_C(r_{ab})}{\partial r_{ab}} - f_C(r_{ab}) \right) \\ &\quad - b_{ab} B \exp(-r_{ab}) \left(\frac{\partial f_C(r_{ab})}{\partial r_{ab}} - f_C(r_{ab}) \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial b_{ab}} = -B f_C(r_{ab}) \exp(-r_{ab}) \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial b_{ab}}{\partial r_{ab}^3} = -\frac{b_{ab} (-r_{ab})^n}{2[1 + (-r_{ab})^n]^3} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}^3} = \frac{\partial V_{ab}}{\partial b_{ab}} \frac{\partial b_{ab}}{\partial r_{ab}^3} \quad (2.20)$$

$$= \frac{B f_C(r_{ab}) \exp(-r_{ab}) b_{ab} (-r_{ab})^n}{2[1 + (-r_{ab})^n]^3} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial r_{ab}} = \sum_{c \in a; b} f_C(r_{ac}) g(\mu_{abc}) (r_{ab} - r_{ac})^2 \exp[-r_{ab} - r_{ac}] \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial r_{ac}} = \frac{\partial f_C(r_{ac})}{\partial r_{ac}} - \sum_{c \in a; b} f_C(r_{ac}) (r_{ab} - r_{ac})^2 g(\mu_{abc}) \exp[-r_{ab} - r_{ac}] \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial^3 r_{ab}}{\partial \cos\mu_{abc}} = \frac{f_C(r_{ac}) \exp[-r_{ab} - r_{ac}] 2c^2 (\cos\mu_{abc} - h)}{[d^2 + (h - \cos\mu_{abc})^2]^2} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial f_C(r_{ab})}{\partial r_{ab}} = \begin{cases} -\frac{1}{4D} \cos\left(\frac{1}{2D}(r_{ab} - R)\right); & R - D < r_{ab} < R + D \\ 0; & r_{ab} \leq R - D; \text{ or } R + D \leq r_{ab} \end{cases} \quad (2.25)$$

原子間距離の微分形は、 r_a を成分 i について r_{ai} と表示すると、式 (2.26) で表せる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_{ai}} &= \frac{r_{abi}}{r_{ab}} = -\frac{\partial r_{ab}}{\partial r_{bi}} \\ \frac{\partial r_{ac}}{\partial r_{ai}} &= \frac{r_{aci}}{r_{ac}} = -\frac{\partial r_{ac}}{\partial r_{ci}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

方向余弦の \cos に関する微分は以下の式になる。

$$\frac{\partial \cos \mu_{abc}}{\partial r_{ai}} = \frac{1}{r_{ab}} \frac{r_{aci}}{r_{ac}} - \frac{r_{abi} \cos \mu_{abc}}{r_{ab}^2} + \frac{1}{r_{ac}} \frac{r_{abi}}{r_{ab}} - \frac{r_{aci} \cos \mu_{abc}}{r_{ac}^2} \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial \cos \mu_{abc}}{\partial r_{bi}} = -\frac{1}{r_{ab}} \frac{r_{aci}}{r_{ac}} - \frac{r_{abi} \cos \mu_{abc}}{r_{ab}^2} \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial \cos \mu_{abc}}{\partial r_{ci}} = -\frac{1}{r_{ac}} \frac{r_{abi}}{r_{ab}} - \frac{r_{aci} \cos \mu_{abc}}{r_{ac}^2} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \cos \mu_{abc}}{\partial r_{ai}} + \frac{\partial \cos \mu_{abc}}{\partial r_{bi}} + \frac{\partial \cos \mu_{abc}}{\partial r_{ci}} = 0 \quad (2.30)$$

(2.27) ~ (2.29) からは、角度依存の力の計算においても、距離依存と同様に、2 体ポテンシャルのように扱えることがわかる。以上で力の計算が可能になる。

2.1.2 Molière ポテンシャル

高エネルギー衝突において用いられる。静電ポテンシャル footnote 電荷密度が凍結された 2 つの原子間の古典的な静電相互作用、2 原子が価電子にうまく遮断された状態よりもさらに近づいた状態。が大きくなる短距離において用いられる (イオンインプランテーション等)。

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \circledast(r=a) \quad (2.31)$$

ここで、 a は遮蔽半径、 Z_i はイオンの電荷数 (原子番号)、 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 14.3997 \text{ eV}\text{\AA}$ である。

\circledast は遮蔽関数と呼ばれる。最も簡単な遮蔽関数は Bohr によって提案された $\circledast = \exp(-r/a)$ である。Molière ポテンシャルの遮断関数は以下の式となる。

$$\circledast(r=a) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \exp\left(-\frac{d_i r}{a}\right) \quad (2.32)$$

$a; c_i; d_i$ は原子によって異なるパラメータであり、Firsov の遮蔽長 a は以下の式で表される。 a_B は Born 半径で、 0.5292\AA である。 $c_i; d_i$ の値を表 2.2 に示す。

$$a = 0.83 \frac{\text{\AA}}{128} \frac{9^{1/4}}{2} \frac{1}{Z_1^{0.5} + Z_2^{0.5}} \quad (2.33)$$

これらのポテンシャルは原子番号のみでポテンシャルが決定される。しかし、このポテンシャルには異種原子間の電子状態の偏りは考慮されておらず、使用においては妥当性の検討が必要である。

	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$
c_i	0.35	0.55	0.10
d_i	0.3	1.2	6.0

表 2.2: parameters for potentials

2.1.3 Lennard-Jones ポテンシャル

希ガス間のファンデルワールス力を記述するためには、Lennard-Jones ポテンシャルが用いられる [25]。Ar-Ar 間のポテンシャルとして採用した。

$$V(r) = 4 \left[\frac{\mu_{3/4} \epsilon_1}{r^{12}} - \frac{\mu_{3/4} \epsilon_6}{r^6} \right] \quad (2.34)$$

Ar-Ar 間のパラメータは $\mu_{3/4} = 0.3504[\text{nm}], k_B \epsilon = 117.7[\text{K}]$ とした。

2.2 差分法

差分法は、改良ベルレ法 [23] を用いた。また、研究のように、高速の原子がゆらぎ以外に速度を持たない基板に衝突するため、高速原子のまわりだけをタイムステップを細かくするマルチタイムステップ法を用いた。ただし、 Terso[®] ポテンシャルのような多体ポテンシャルに対して、マルチタイムステップ法を用いるには、多体効果のため容易ではない。この点を克服する方法を提案する。

2.2.1 改良型ベルレ法

微分方程式を数値的に解くためにここでは、改良型ベルレ法を用いた。改良型ベルレ法は以下のようなステップで行われる。

1. 初期位置 r_i^1 を与える。
2. 初期速度 v_i^1 を与える。
3. 時間ステップ $n + 1$ における位置を

$$r_i^{n+1} = r_i^n + hv_i^n + \frac{1}{2m}h^2F_i^n \quad (2.35)$$

として計算する。

4. 時間ステップ $n + 1$ における速度を

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{1}{2m}h(F_i^{n+1} + F_i^n) \quad (2.36)$$

として計算する。

このアルゴリズムは従来のベルレ方に比べ、位置と速度が同ステップで得られること、数値的誤差が小さくなっていること等の利点がある。

2.2.2 マルチステップ法

マルチステップ法とは、高速な原子の近傍では計算ステップを細かく取り、その他の領域では通常のステップで計算を行なう手法である [26]。ここで、高速な原子の近傍を高速領域、そうでない領域を一般領域と呼ぶことにする。タイムステップを例えば通常の $1/10$ に細かく設定する。高速領域では1ステップ毎に原子間力の計算を更新するが、一般領域では更新は行わず、同じ原子間力を10ステップの間使い、10ステップ毎に原子間力の更新を行う。ただし、高速領域の原子間力の計算を行うためには、ポテンシャルのカットオフ範囲と多体相互作用の影響により、高速領域より広い領域を取り出して原子間力の計算を行わなくてはならない。その領域を高速力領域と呼ぶ。

2.3 温度制御

分子動力学の温度 (T) は粒子の運動 (v) の揺らぎで記述される。

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \sum_a \frac{1}{2}m_a v_a^2 \quad (2.37)$$

この定義は有限温度の分子動力学の出発点となる定義であり、他の様々な熱的物理量の定義はこれをもとに行なわれる。

温度制御には束縛法を用いた。束縛法は時間毎の原子の速度を強制的にスケールリングすることによって等温状態を実現する。カノニカル分布を実現するためには、毎ステップのスケールリングが必要である [16]。

2.4 Book-Keeping法

原子間力はイオン結合を除けば、原子間距離が長くなれば非常に小さくなるので、せいぜい数単位格子長さ範囲を計算すれば近似的に良いとされている。原子間力を計算する範囲を半径 r_c とすると、ある原子の半径 r_c の球内の原子をあらかじめ記憶しておいて、それら原子との間の力のみを求めれば計算時間を削減できる。また、登録する原子を r_c 内だけに設定すると原子の位置が更新されるたびに再登録をする必要があるため、登録する範囲を r_c より少し大きい $R_c (> r_c)$ とすれば毎回の再登録が必要でなくなり効率的である。以上の方法を Book-Keeping 法と呼ぶ。 R_c 、または有効ステップ N_{up} は熱平衡状態の場合は、以下のように決定される。

温度 T K での粒子の運動エネルギーから平均粒子速度 v_{ave}^T を出す。粒子の最大速度は平均速度の 3 倍程度なので (分布より確認)、 $v_{max}^T \simeq 3v_{ave}^T$ 、これと計算時間 (有効ステップ) $N_{up} \Phi t$ を掛け合わせたものがその時間ステップに粒子が動ける最大距離 $\Phi r_c = v_{max}^T N_{up} \Phi t$ なので、 r_c に Φr_c を足せば少なくとも N_{up} ステップでは、 $R_c (= r_c + \Phi r_c)$ 外の粒子は r_c 内に入らないという条件が得られる (図 2.2 参照)。

N_{up} と R_c は試行錯誤によって決めた。

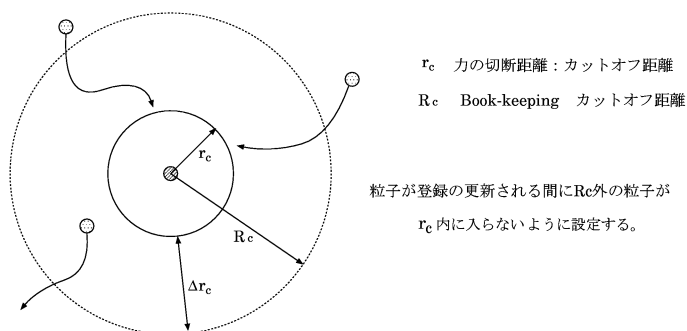


図 2.2: The defenition of the book-keeping range

2.5 無次元化について

本研究で行っている無次元物理量の換算表を示す。

物理量	変換式
距離	$x = x^a \cdot 1.0 \times 10^{10} \text{ [m]}$
温度	$T = T^a \cdot 1.1604858 \times 10^4 \text{ [K]}$
重さ	$m = m^a \cdot 4.6643445 \times 10^{26} \text{ [kg]}$
エネルギー	$E = E^a \cdot 1.60219 \times 10^{19} \text{ [J]} = \text{[N}\cdot\text{m]}$
時間	$t = t^a \cdot 5.3955819 \times 10^{14} \text{ [s]}$
速度	$v = v^a \cdot 1.853368 \times 10^3 \text{ [m/s]}$
力	$F = F^a \cdot 1.60219 \times 10^9 \text{ [N]}$
応力	$\frac{3}{4} = \frac{3}{4}^a \cdot 1.60219 \times 10^{11} \text{ [Pa]} = \frac{3}{4}^a \cdot 160.219 \text{ [GPa]}$
加速度	$a = a^a \cdot 13.43497 \times 10^{16} \text{ [m/s}^2\text{]}$

表 2.3: 無次元量から SI 単位系への変換式

第3章 オブジェクト指向によるMDシミュレータの設計

3.1 分子力学のアルゴリズム

基本的な分子力学シミュレータのアルゴリズムを示す。

- (1) 原子を配置する。境界条件を設定する。
- (2) 力を計算する原子の組合せを求める (Bookkeeping)。
- (3) 原子種に応じてポテンシャルを選択し、原子間力を求める。
- (4) 差分法により、 Δt 後の原子の位置・速度を求める。
- (5) 温度等の系の制御
- (6)(2)に戻り、繰り返す。

3.2 手続き型言語での複雑な処理

以上の基本的なアルゴリズムに対し、計算回数を少なくするために様々な工夫がなされている。手続き型言語では、それらの工夫が多種併用されると、プログラムは複雑で大きなものとなる。

ここで、手続き型言語よりオブジェクト指向による設計が望ましいと思われる主要な点について説明する。

3.2.1 ポテンシャル計算における原子の組み合わせ

ポテンシャルの計算は必要な原子数やデータ形式が異なり、似たような計算でも非常に多種のパラメータを用いなければならない。例えば原子が以下のような位置関係にあったとすると、使用するポテンシャルは表のように多種に及ぶ。

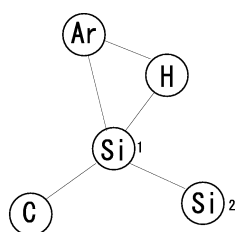


図 3.1: 原子の配置例

原子の組み合わせ	ポテンシャルの種類
Si ₁ Si ₂ C Si ₁ Si ₂ H	Terso® 3 体
Si ₁ C Si ₂ Si ₁ C H	Terso® 3 体
Si ₁ H Si ₂	Terso® 3 体
Si ₂ Si ₁	Terso® 2 体
C Si ₁	Terso® 2 体
Si ₁ H	Molierie
Ar H	Lennard Jones

様々な MD シミュレーションを柔軟かつ高速に扱うためには、ポテンシャルを計算するという動作が、ポテンシャルの種類によらず、共通のインターフェースで行なわれることが望ましい。その実現には、オブジェクト指向におけるポリモーフィズムを利用することが有効である。

3.2.2 境界条件

周期境界条件を用いる場合、境界付近の原子では、仮想セル内の原子との間でポテンシャルを計算しなければならない。しかし、全ての原子がこの周期境界条件を考慮に入れる必要は無い。全ての原子が周期境界を考慮に入れると、Book-Keeping の計算回数が多くなるためである。したがって、境界付近の領域と一般の領域では Book-Keeping のメソッドを変えることにより、効率を高めることが出来る。このようなアルゴリズムは手続き型では場合分けによる分岐が必要になるため、むしろ計算効率が悪くなる場合もある。

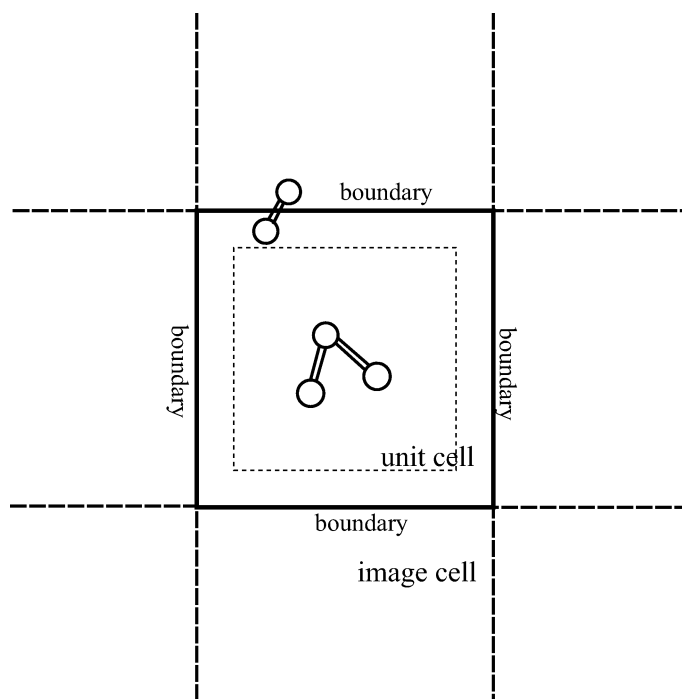


図 3.2: 周期境界条件

3.2.3 高速領域

マルチステップ法における高速領域、高速力領域では、その他の領域と時間ステップが異なる。そのため、手続き型言語では高速領域の原子の座標を取り出し、新たに高速領域用の配列を作成する方法が主に用いられている。しかし、シミュレーションの途中で高速領域を追加、削除する場合などを考えると、プログラムは大幅に複雑化する。

3.2.4 原子の生成・消滅

エッチングなどをシミュレートする際は、計算領域外に排出した原子は計算を行なう必要がなくなる。排出原子が数個程度であれば、計算を行なわないという扱い方で対応出来る。しかし、排出原子が多数に及んだ場合や、入射原子を連続して生成する場合などは、その処理が複雑になる。

3.3 クラスの設計

本研究でのクラスの設計について述べる。前節で述べた手続き型言語での難点が、適切なクラスの設計によって解決し、容易に柔軟な設定が扱えるようになることを示す。

3.3.1 「ポテンシャル」クラス

ポテンシャルの計算の前には、Book-Keeping によって各原子の近傍にある原子の情報を登録する必要がある。(ここで、説明を簡単にするため、ポテンシャル計算における第 1 原子を原子 i、第 2 原子を原子 j、第 3 原子を原子 k、… と呼ぶことにする。) 計算に用いるポテンシャルの種類は原子 i だけでは決定できず、原子 i と原子 j の組み合わせによって決まる。例えば、原子 i がシリコン、原子 j が炭素であれば、ポテンシャルは Terso[®] になり、原子 i がシリコン、原子 j がアルゴンであれば、ポテンシャルは Moliere になる。

ポテンシャルの計算に必要なデータ形式もポテンシャルの種類によって異なる。具体例を挙げると以下のようなになる。

ポテンシャル	Data1	Data2	Data3	Data4	Data5	Data6
Lennard-Jones	i の種類	j の種類	i の座標	j の座標		
Moliere	i の種類	j の種類	i の座標	j の座標		
Terso [®]	i の種類	j の種類	i の座標	j の座標	k の個数	k のリスト

表 3.1:

Book-Keeping を行なうと、原子 i に対する原子 j のリストが作成される。ここで、Book-Keeping というクラス、ポテンシャルというクラスを作成すると、図 3.3 のような関係になる。

図 3.3 では、Book-Keeping というクラスが、原子 i と原子 j の組み合わせを多数持っている。ポテンシャルクラスはこの組み合わせを参照し、組み合わせの種類が一致するものだけ計算を行なう。このアルゴリズムでシミュレーションを実行することは可能であるが、原子 i と原子 j の組み合わせが適しているか否か、全てのポテンシャルに対して判断をしなければならぬ。ここで、より効率の良いシステムを作成するため、ポテンシャルの選択を管理するクラスを設計する。この管理クラスを「組み合わせ」クラスと呼ぶと、図 3.4 のような関係になる。

「組み合わせ」クラスでポテンシャルを選択を一括して行い、無駄な判定処理を省くことが可能となる。さらに、ポテンシャルクラスは全て同様のインターフェースで情報を読み込むことが出来、ポリモーフィズムを実現している。すなわち、

- ・ 原子の組み合わせ情報を読み込む

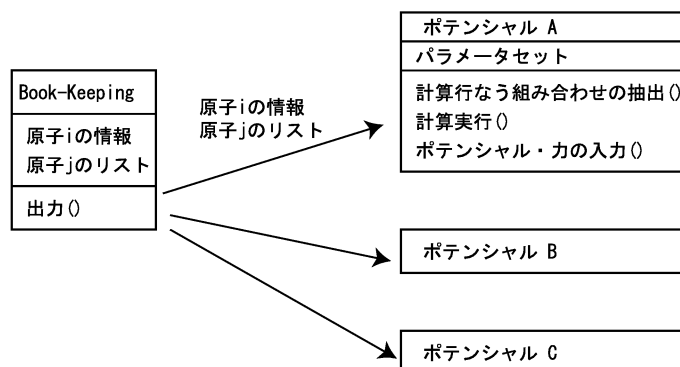


図 3.3: ポテンシャルの選択 1

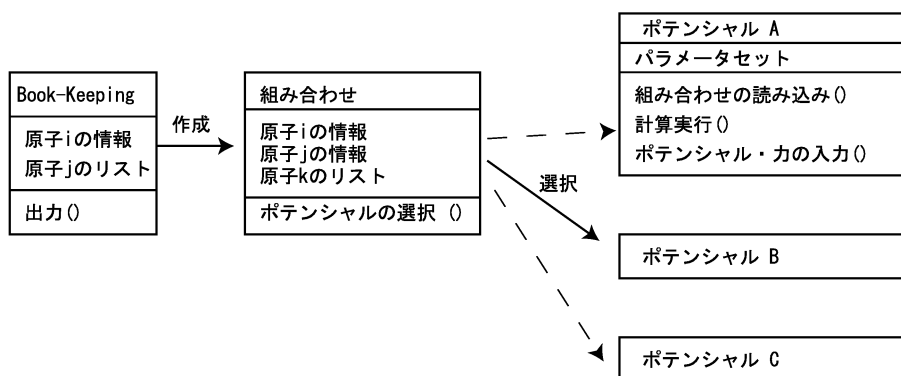


図 3.4: ポテンシャルの選択 2

・ポテンシャル計算を実行する

というインターフェースは全てのポテンシャルクラスで共通しており、実際の処理やデータ形式を意識せず扱うことが出来る。例えば、ポテンシャルの種類が増えたとしても、「組み合わせ」クラスの選択手続きを修正するだけで、他には一切変更は不要である。

ここで、実際の動作の手順を説明すると、以下のようになっている。

- (1) 「Book-Keeping」オブジェクトから、「組み合わせ」オブジェクトを作成する。
- (2) 「組み合わせ」オブジェクトが、原子iと原子jの組み合わせによって、ポテンシャルを選択する。
- (3) 「組み合わせ」オブジェクトが「ポテンシャル」オブジェクトに原子の組み合わせの情報を与える。

- (4) 「ポテンシャル」オブジェクトが原子の組み合わせに応じてポテンシャルの計算を行なう。
- (5) 「ポテンシャルオブジェクト」が各原子に力、ポテンシャルエネルギーを入力する。

3.3.2 「原子」クラス

手続き型言語では、原子の座標や速度、力などの物理量はそれぞれ独立した配列として扱われている。これらの配列は容易に書き換えが出来てしまうため、不適切な処理をする可能性がある。

オブジェクト指向ではデータや手続きをまとめ上げる「カプセル化」により、以上の問題点を解決することが出来る。オブジェクト内部のデータにはオブジェクトが持つ手続きからしかアクセス出来ない。そのため、「原子」というクラスを作成し、座標等の物理量を「原子」クラスのメンバデータとすると、外部から不適切なデータの書き換えを行なうことを防げる。さらに、力から速度の更新、座標の更新を行なうアルゴリズムを変更する際は、「原子」クラスの手続き（関数）のみを書き換えればよく、再利用性、拡張性に富んでいる。

また、前節で述べたような、原子の生成や消滅が頻繁に行なわれるシミュレーションではそれぞれ、原子の配列に1つ追加する、原子の配列から1つ取り除く、という非常に単純な方法で実現することが出来、手続き型に比べ、扱いが容易になっている。

3.3.3 「カグループ」クラス

力の計算を行なう際、以下のように条件や操作が異なる領域を同時に扱わなければならない。

- ・高速領域か否か
- ・周期境界を考慮に入れるか否か

上記の条件が柔軟に設定出来るよう、「カグループ」というクラスを作成する。その派生クラスとして、「F高速グループ」「F高速カグループ」「F周期境界グループ」「F一般グループ」などを作成する。（名前の初めのFは力の計算の手法によるグループであることを示す。）計算を行なう原子は各々いずれかのカグループに属する。基本的には計算空間を格子状に分割した領域を考え、それぞれの格子がどのグループに属するか設定する。但し、グループは格子状以外にも、様々な条件で設定可能である。

力の計算を行なう際には、隣接する領域の原子の情報が必要となるため、グループ間の関係も設定する。力・ポテンシャルの計算を行なう際には、各グループごと

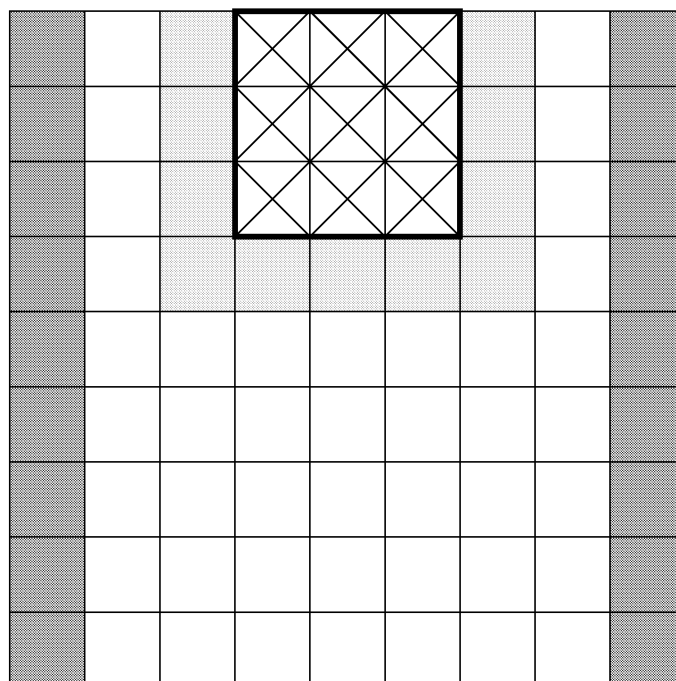
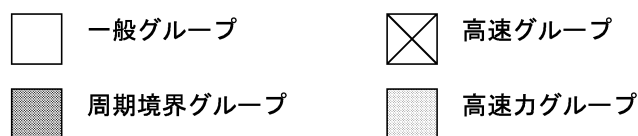


図 3.5: 力計算によるグループ分け

に手続きを実行していけば良い。一般には、各グループは登録されている原子の情報と隣接グループに登録されている原子の情報をもとに Book-Keeping を行い、力の計算、受け渡しを行なう。

3.3.4 「速度グループ」クラス

速度や座標の更新を行なう際、以下のように条件や操作が異なる領域を同時に扱わなければならない。

- ・ 高速領域か否か
- ・ 定温領域
- ・ 固定領域

上記の条件が柔軟に設定出来るよう、「速度グループ」というクラスを作成する。その派生クラスとして、「V 高速グループ」「V 高速力グループ」「V 定温グループ」「V 固定グループ」「V 一般グループ」などを作成する。(名前の初めの V は速度の

計算の手法によるグループであることを示す。)

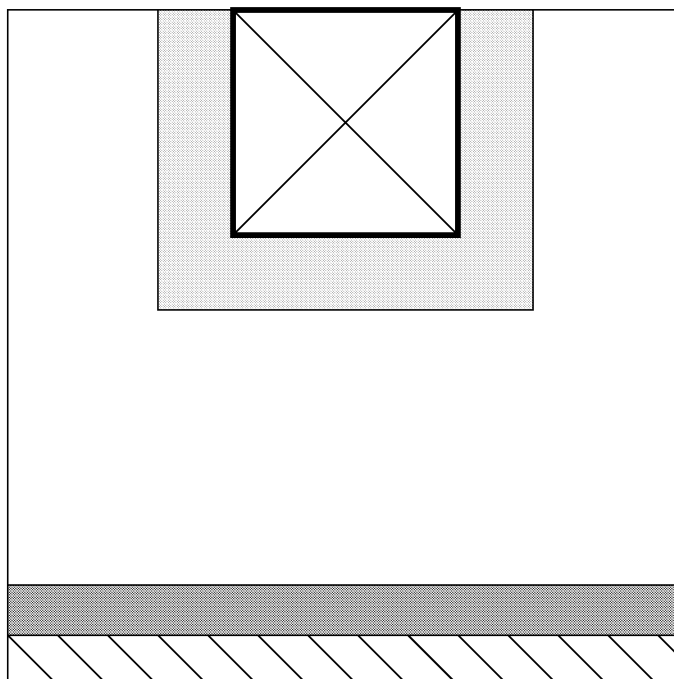


図 3.6: 速度制御によるグループ分け

3.3.5 「カグループ」クラスと「速度グループ」クラスの利点

シミュレートに用いる各原子は力・ポテンシャルのアルゴリズムによって「カグループ」オブジェクトに登録される。同様に、速度・座標更新のアルゴリズムによって「速度グループ」オブジェクトにも登録される。この2つのグループ化を用いることにより、複雑な条件を多数用いるようなモデルでも、グループの振る舞い、グループの登録条件の2点を設定するだけで対処出来るようになる。

具体例として、最初の100ステップはマルチステップ方を用い、次の100ステップからは全て普通のステップで計算を行なう場合を考える。その際、100ステップ目が終わった時点で、以下の操作を行なうだけで容易に実現できる。

- (1)F 高速グループ、F 高速カグループと同じ領域に F 一般領域を生成する。
- (2)F 高速グループ、F 高速カグループに登録されている原子を 1 の F 一般領域に登録する。
- (3)F 高速グループ、F 高速カグループを削除する。
- (4)V 高速グループ、V 高速カグループと同じ領域に V 一般領域を生成する。
- (5)V 高速グループ、V 高速カグループに登録されている原子を 4 の V 一般領域に登録する。
- (6)V 高速グループ、V 高速カグループを削除する。

このように、手続き型言語では複雑な操作になるような条件変更も、本研究の設計では容易に扱うことが出来る。

3.4 クラスの関連

前節では、どのようなクラスを設計したか述べた。本節では、それらのクラスをどのように作動させるか説明する。

3.4.1 シーケンス図

クラスの動作の手順を示したシーケンス図は以下ようになる。図 3.7

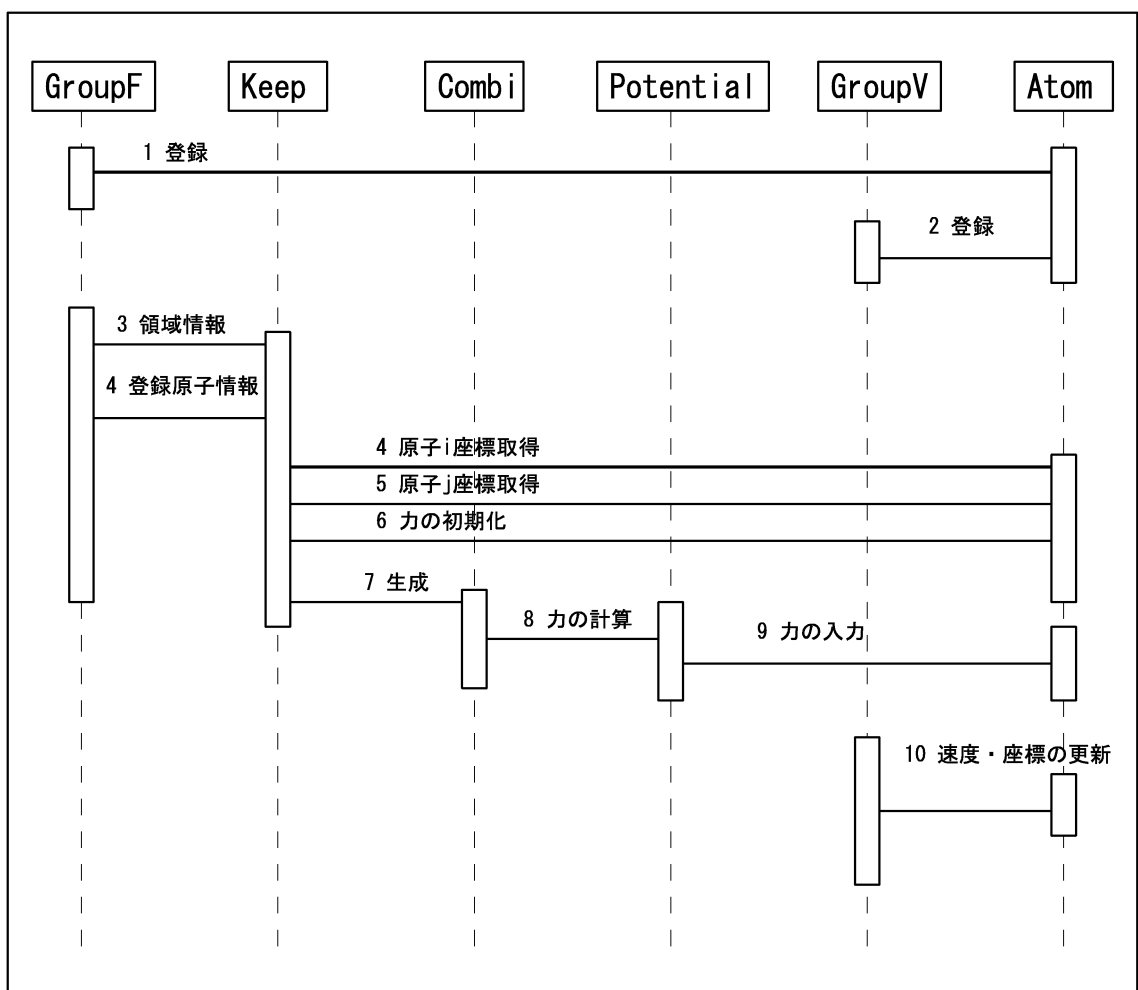


図 3.7: シーケンス図

3.4.2 クラス図

シーケンス図を考慮に入れ、クラス間の関係を整理すると図 3.8 のようになる。

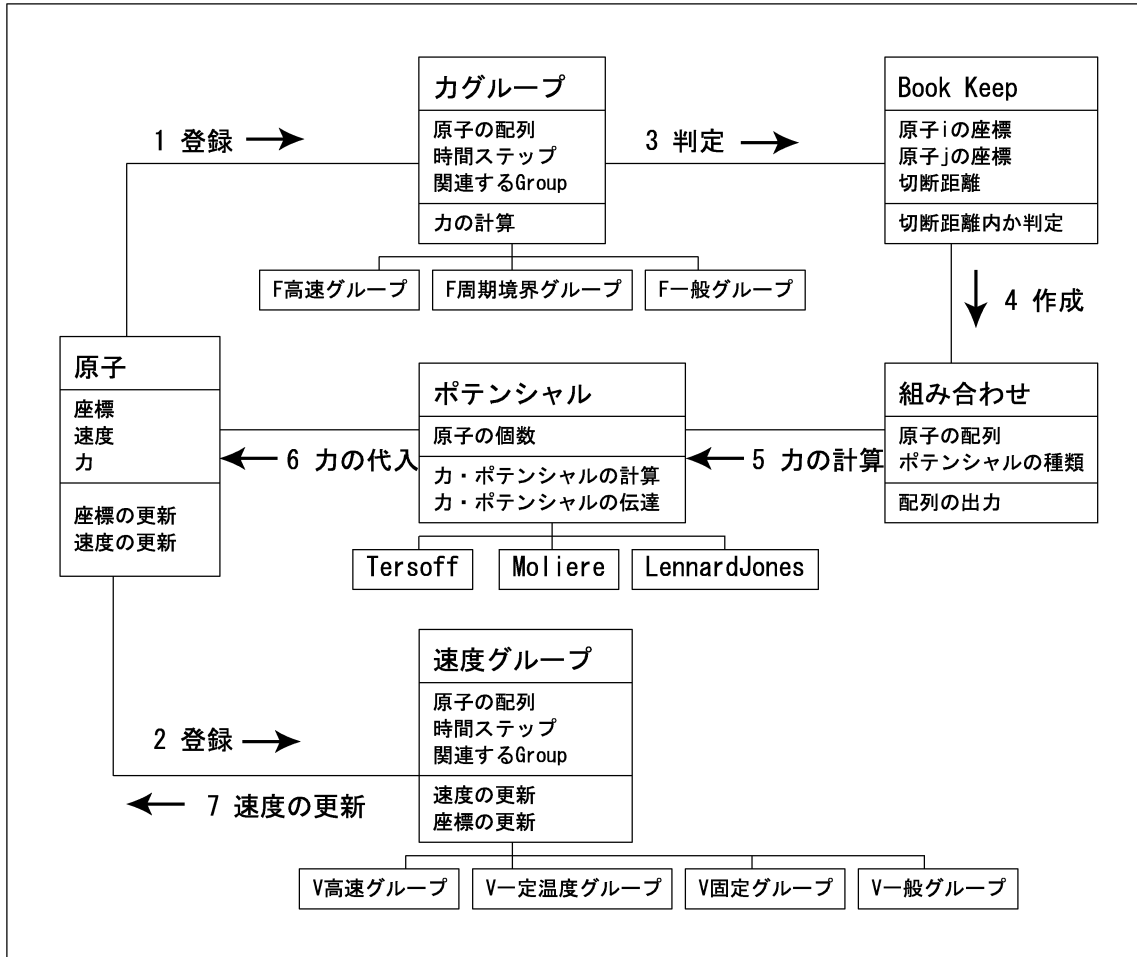


図 3.8: クラス図

3.4.3 派生クラス

上記のクラスについて、以下のような派生クラスを作成した。

F 高速グループ

カグループクラスの派生クラスである。マルチステップ法における高速領域の力の計算を管理する。

F 高速力グループ

カグループクラスの派生クラスである。マルチステップ法における高速グループと一般グループの力の計算が両方行なえるよう設計する。

F 一般グループ

カグループ化クラスの派生クラスで、一般的な領域の力の計算を管理する。

V 高速グループ

速度グループクラスの派生クラスである。マルチステップ法における高速領域の速度・座標の更新を管理する。

V 高速力グループ

カグループクラスの派生クラスである。マルチステップ法における高速グループと一般グループの座標、速度の計算を両方行なえるよう設計する。

V 一般グループ

カグループ化クラスの派生クラスである。一般的な領域の速度・座標の更新を管理する。

第4章 計算結果

4.1 計算モデル

ドライエッチング計算モデルとして、シリコン (Tersoff[®] ポテンシャル) 基板にアルゴン (Moliere ポテンシャル) を衝突させる物理エッチングを対象に選んだ。アルゴンの加速エネルギーとエッチング現象との関連を調べるために、アルゴンのエネルギーを 100[eV] と 200[eV] の二通りとした。シリコン基板は、ダイヤモンド構造の完全結晶とし、総シリコン原子数は 1728 個、 $32.5857\text{\AA} \times 32.5857\text{\AA} \times 32.5857\text{\AA}$ の大きさとし、 $x \cdot y$ 方向は周期境界条件とした。 z 方向は上面は自由面、底面から 2 層の原子は完全に座標を固定した。さらに、その上 2 層は束縛法により温度を 300K の一定に保つ操作を行った。シリコンの自由表面は清浄な (001) 面をダイマー化させ、安定化させた。図 4.1 にモデルの原子図を示す。

図 3.5 にモデル概念図を示す。本研究では Ar 原子衝突位置の周囲は基本セル¹² 個分をマルチタイムステップ領域 (高速領域) とした。そのまわり基本セル 1 個分を全て高速力領域とした。一般領域、高速力領域では時間ステップを 0.054fs (0.001 無次元時間) とし、高速領域ではその $1/10 (=0.0054\text{fs})$ の時間ステップで計算を行なった。

入射原子は Ar 単体とし、 xy 平面に垂直方向に衝突させた。ただし、表面の状態とエッチング現象の関係を見るために、衝突場所を、表面の特徴的な位置の 5 箇所とした。以下に衝突場所について述べる。

表面の原子を z 座標によって A, B, C, D の 4 種類に分類した。A のみ 3 配位となる (表 4.1)。図 4.2 に z 方向から見た図を、図 4.3 に横方向 [110] 方向から見た図を示す。A はダイマ列に属する原子である。B はダイマ列と結合している原子。C は、ダイマ列と異なる列に属し、比較的深い位置に属する表面原子。D はダイマ列の間の深い位置に属する原子である。これらの原子への衝突を行った。また、A と D の中点、A と B の中点、A と A2 の中点 (ダイマ結合の中心)、A と A2 の 3:1 の点 (ダイマ結合) についても検討を行った。計算は衝突過程を 6000step を行い、その後、緩和過程をマルチタイムステップの設定を削除し全体のタイムステップを 0.04 無次元時間に設定し修正して 12000step 行った。これは、緩和過程においては高速の原子が存在しない理由による。

上記の表面位置に、アルゴンを 100[eV] で衝突させる計算を、実験 11 から 18 と

¹5.4 \AA

種類	表面からの距離	配位数
A	0	3
B	1.36	4
C	2.71	4
D	4.07	4

表 4.1: 表面原子の種類

した。また、200[eV] で衝突させる計算を 21~28 とした。表 4.2 に整理して示す。

実験番号	衝突位置
11・21	A
12・22	B
13・23	C
14・24	D
15・25	AとDの midpoint 直下
16・26	AとBの midpoint 直下
17・27	AとA2の midpoint 直下
18・28	A:A2=3:1の点直下

表 4.2: 実験条件。11~18 は 100[eV]、21~28 は 200[eV]

Active

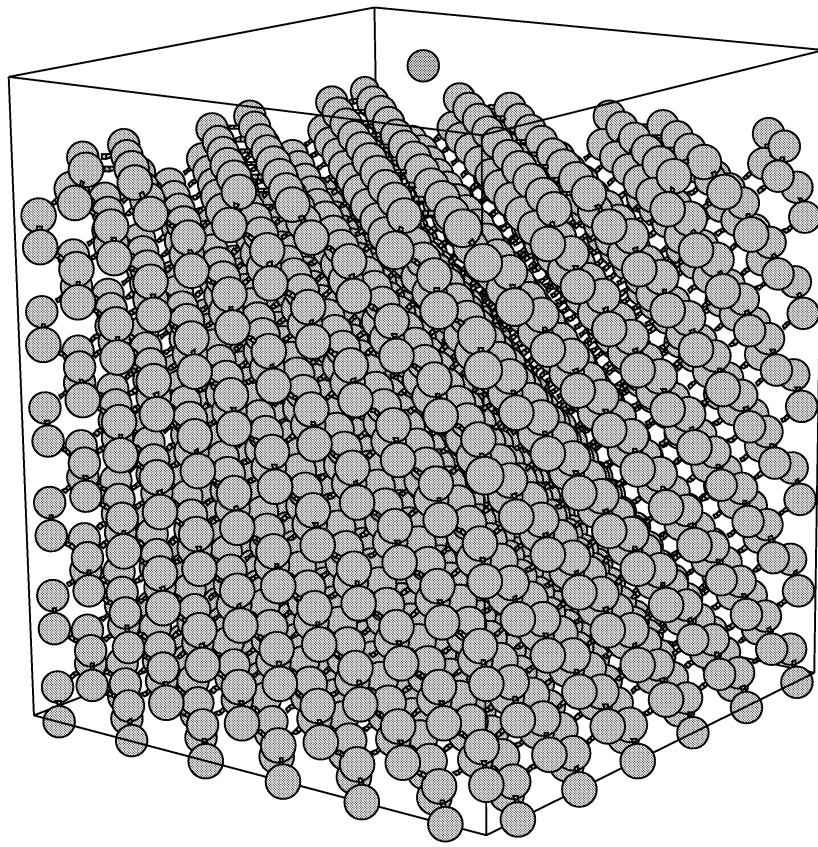


図 4.1: シミュレートモデル

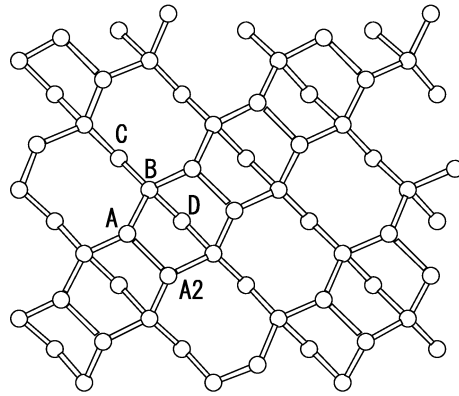


図 4.2: 表面の原子配置

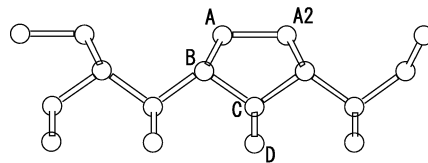


図 4.3: 表面の原子配置：断面図

4.2 計算結果

4.2.1 原子の解離と変位

アルゴンの衝突によって生じるエッチング現象と、基板のシリコン原子が受ける影響を定性的に整理するために、解離した原子の数と 2\AA 以上変位した原子の数を表 4.3・4.4 に 100eV と 200eV の場合について示す。シリコン原子の解離は実験 17 と 27 でのみ起こり、それぞれ 2 個と 1 個のシリコン原子が解離した。変位原子数は、200[eV] の結果が 100[eV] の結果のほぼ倍となった。

実験番号	衝突位置	解離原子数	変位原子数
11	A	0	11
12	B	1(Ar)	10
13	C	0	12
14	D	0	8
15	A と D の中点	0	14
16	A と B の中点	1(Ar)	15
17	A と A2 の中点	2(Si)	12
18	A:A2=3:1 の点	1(Ar)	13

表 4.3: 解離原子数と変位原子数 (100eV)

実験番号	衝突位置	解離原子数	変位原子数
21	A	0	20
22	B	0	26
23	C	0	25
24	D	0	25
25	A と D の中点	0	24
26	A と B の中点	1(Ar)	25
27	A と A2 の中点	1(Si)	24
28	A:A2=3:1 の点	0	24

表 4.4: 解離原子数と変位原子数 (200eV)

次に衝突の様子の詳細を把握するために、全計算ステップにおいて、速度が一度でも 2 無次元化速度 ($3.7 \times 10^3 [\text{m/s}]$) 以上になった原子のみを抽出し、原子位置をプロットした。特徴的なケースとして図 4.4・4.5・4.6 に実験 14・17・21 のケースのアルゴンの衝突による原子の挙動のスナップショットを示す。アルゴン原子は最下部

にあり、上向きに左上図の矢印の方向へ進んでいる。基板は上部にあり、高い速度を持った原子のみプロットしている。

4.2.2 衝突後の表面の状態

分子動力学で計算可能な時間は非常に短く、実験で起こっている現象（例えば熱振動により付着原子が蒸発するなど）を直接追うことは不可能である。よって、衝突後の現象の予測のため、表面状態について調べる。

アルゴンの衝突後の表面の状態を知るために、系の緩和を行った際の表面原子（3層）のポテンシャルエネルギー分布を調べた。100ステップおきに瞬間のポテンシャルエネルギーをモニタし、200回分のモニター結果を用い、ポテンシャルエネルギーをパラメータにヒストグラムを作成した。実験11～18について、図4.7に示す。実験21～28について、図4.8に示す。横軸は原子のポテンシャルエネルギー、縦軸はカウント数である。エッチング前の状態では、すべての表面原子のエネルギーは-3.5[eV]以下となる。よって、図に示されているエネルギーはアルゴンの衝突によって生じた結果である。

原子C・Dに衝突したケースは、結合エネルギーが低い原子（ポテンシャルエネルギーが高い原子）は全く存在していない。一方、ダイマ列の近接に衝突した実験17・18・27・28は弱い結合エネルギーの原子が存在していることがわかる。また、総じて200[eV]の場合はエネルギー分布が広く分布し、かつ高ポテンシャルエネルギー（低結合エネルギー）側に偏っていることがわかる。

4.2.3 ダメージの回復

エッチングによって生じるダメージは、格子間シリコンのクラスタ形成や転位ループの形成によって、増殖拡散や電流リークなど半導体デバイスに悪い影響を与える。そのため、エッチングによって表面に導入された欠陥とその回復過程を調べることは、非常に重要である。

最終的な基板の状態を知るために、計算終了後の基板の状態図を作成した。初期状態から2Å以上動いた原子（大きな球）と、その原子がもともと存在した位置（小さな球）を実験14・17・21について、図4.9・4.10・4.11に示す。また、空孔となった位置をV、格子間原子をI、アルゴンをAr、表面に付着した原子をadatomとラベルをつけた。最終的な空孔・格子間原子・付着原子・解離原子の数を表4.3・4.4の変位原子、シリコン解離原子の数も含め、表4.5に示す。

実験	変位原子	解離原子	空孔	格子間原子	付着原子
14	8	0	4	5	0
17	12	1	7	3	2
27	24	1	15	11	1

表 4.5: 最終緩和状態での空孔・格子間原子・付着原子数 (実験 14・17・27)

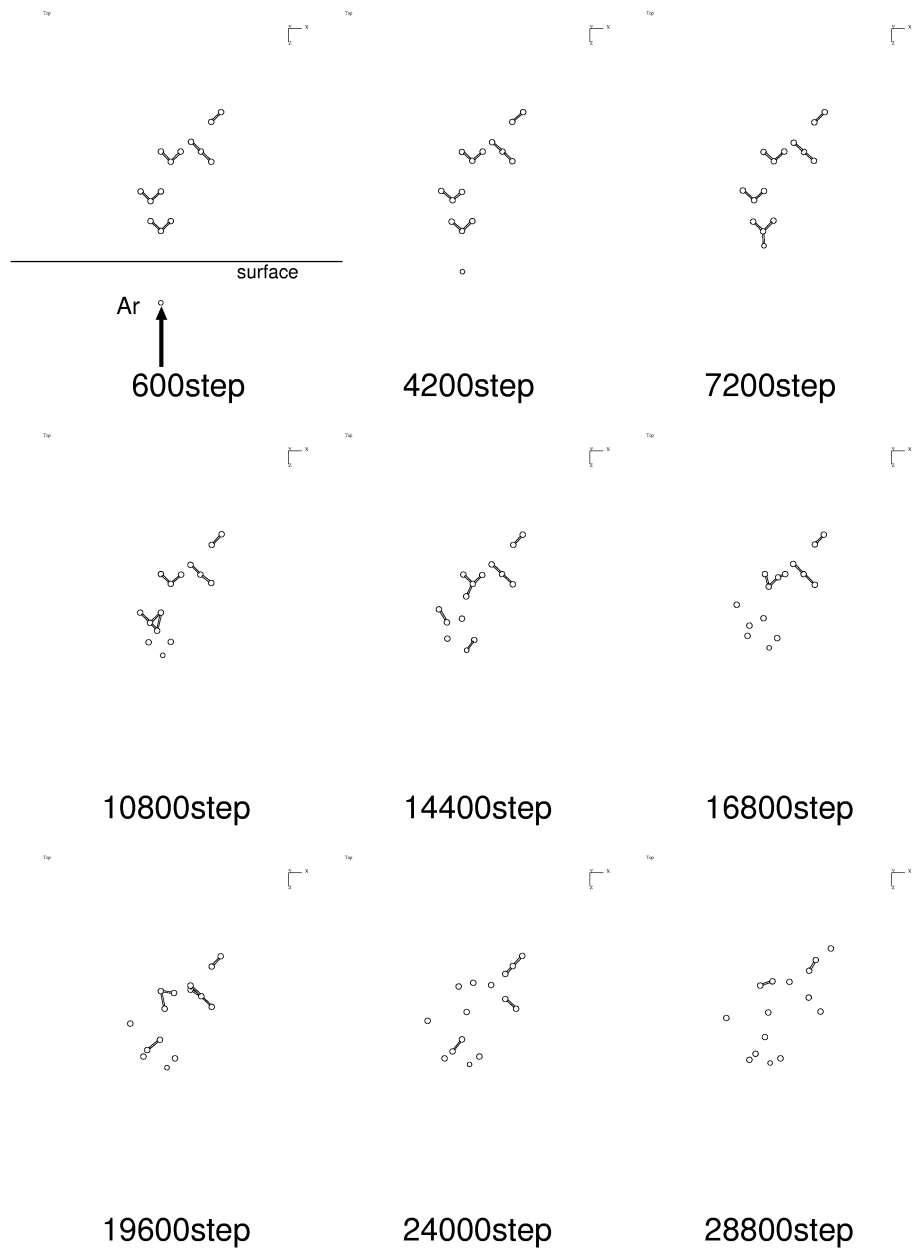


図 4.4: 実験 14 の衝突のスナップショット (アルゴン原子は最下部にあり、上向きに進んでいる。基板は上部にあり、高い速度を持った原子のみプロットしている。左上図矢印の方向からアルゴンが基板原子群へ衝突する。)

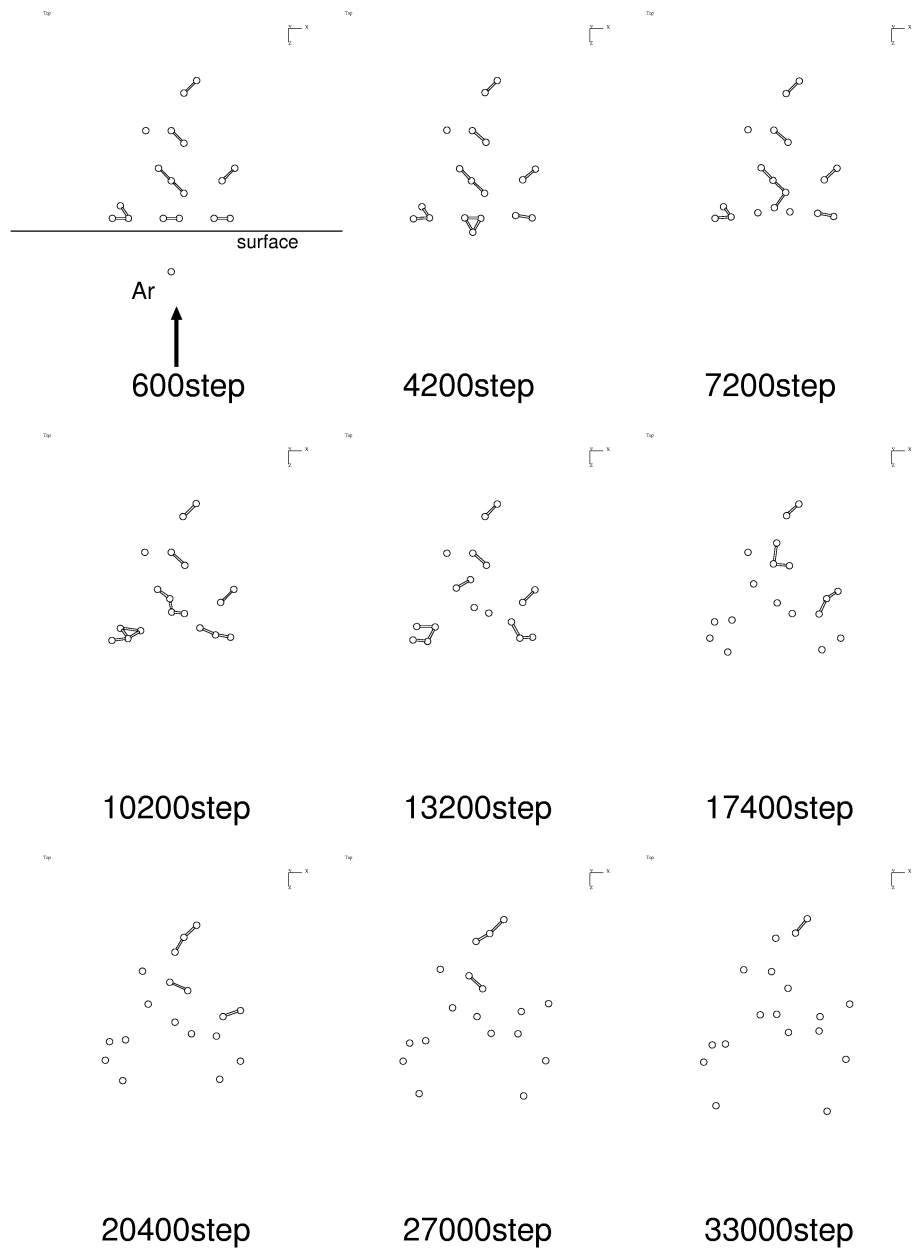


図 4.5: 実験 17 の衝突のスナップショット (アルゴン原子は最下部にあり、上向きに進んでいる。基板は上部にあり、高い速度を持った原子のみプロットしている。左上図矢印の方向からアルゴンが基板原子群へ衝突する。)

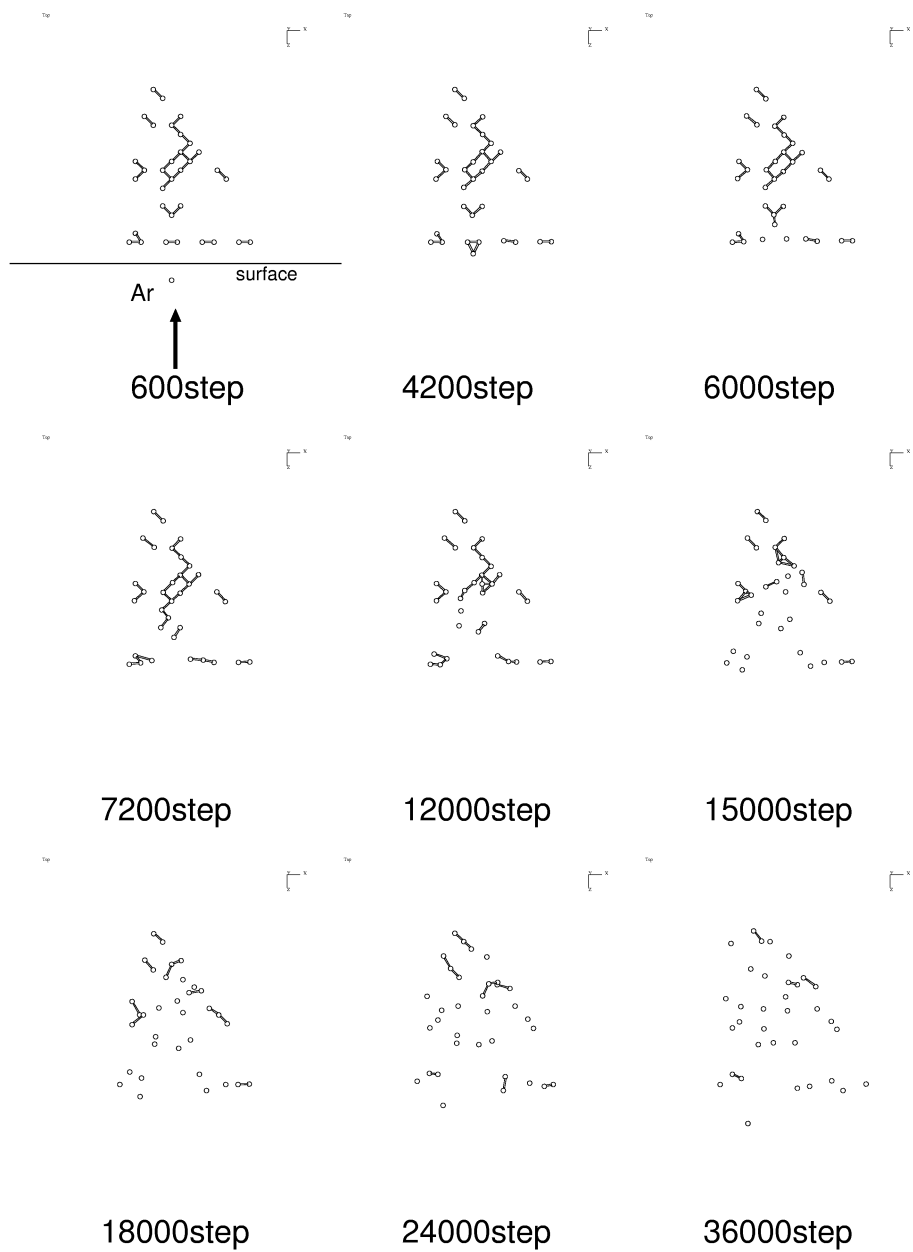


図 4.6: 実験 27 の衝突のスナップショット (アルゴン原子は最下部にあり、上向きに進んでいる。基板は上部にあり、高い速度を持った原子のみプロットしている。左上図矢印の方向からアルゴンが基板原子群へ衝突する。)

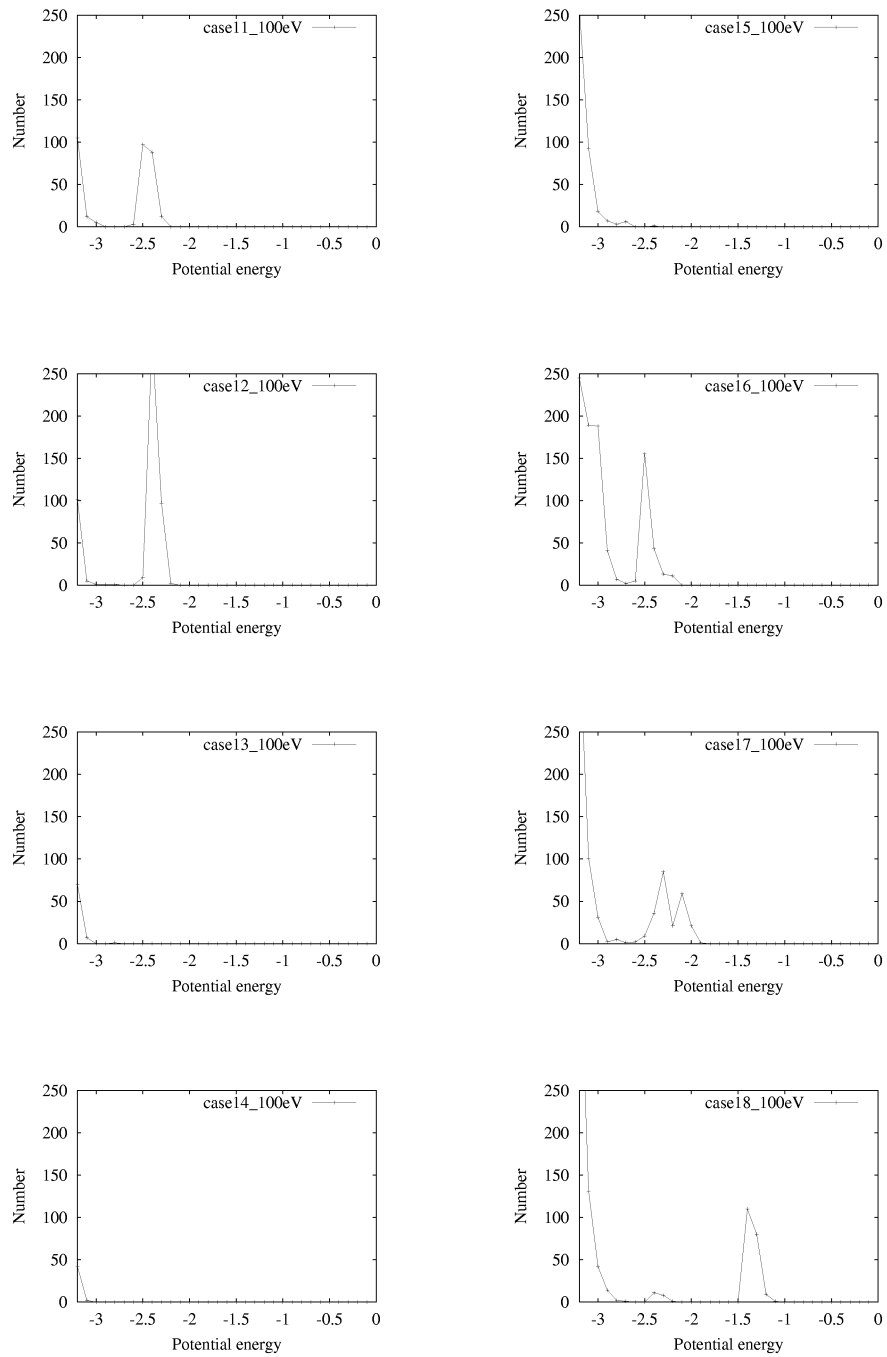


図 4.7: 実験 11 ~ 18 の衝突後の表面のポテンシャルエネルギーの分布

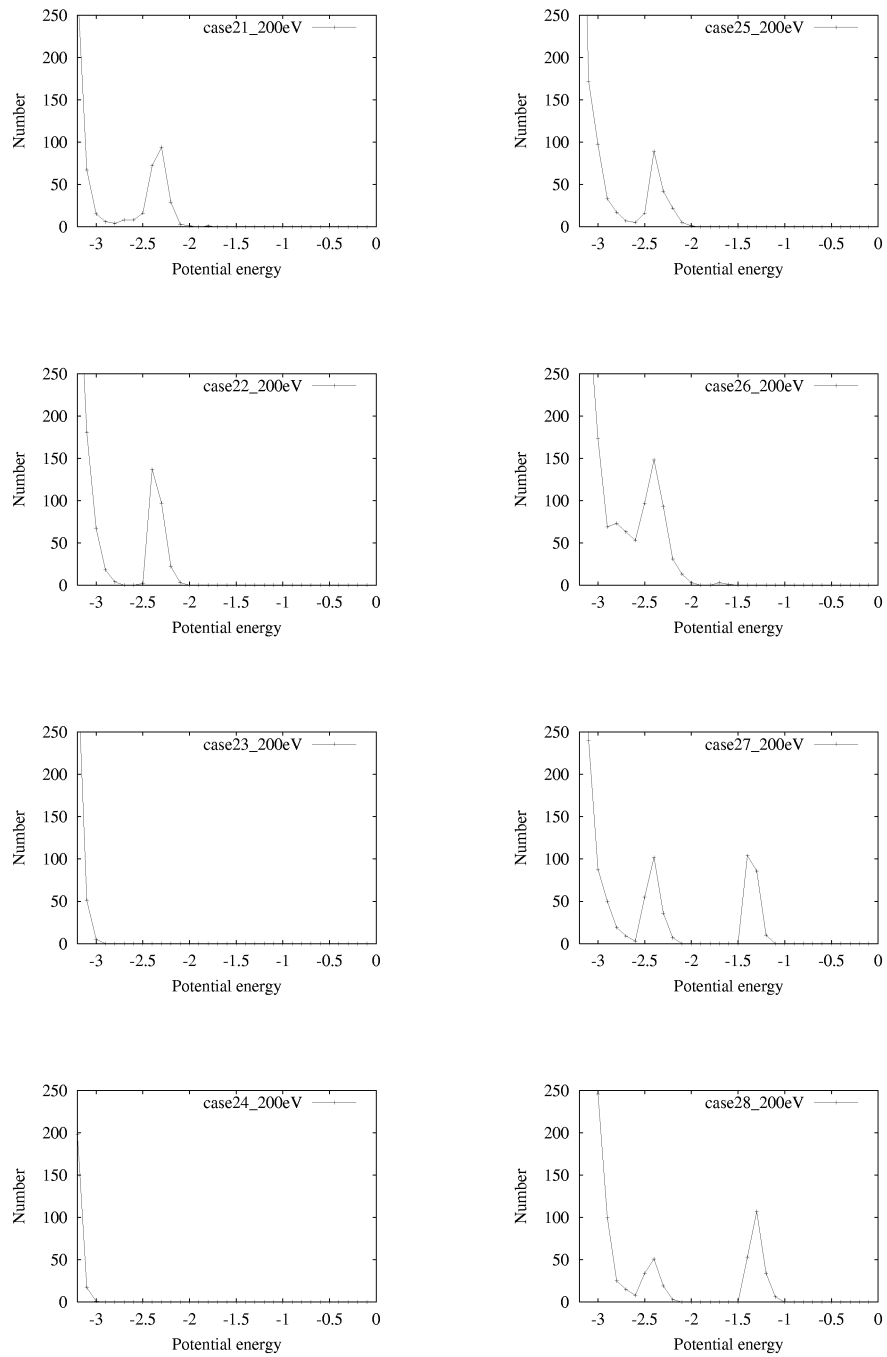


図 4.8: 実験 21 ~ 28 の衝突後の表面のポテンシャルエネルギーの分布

Top

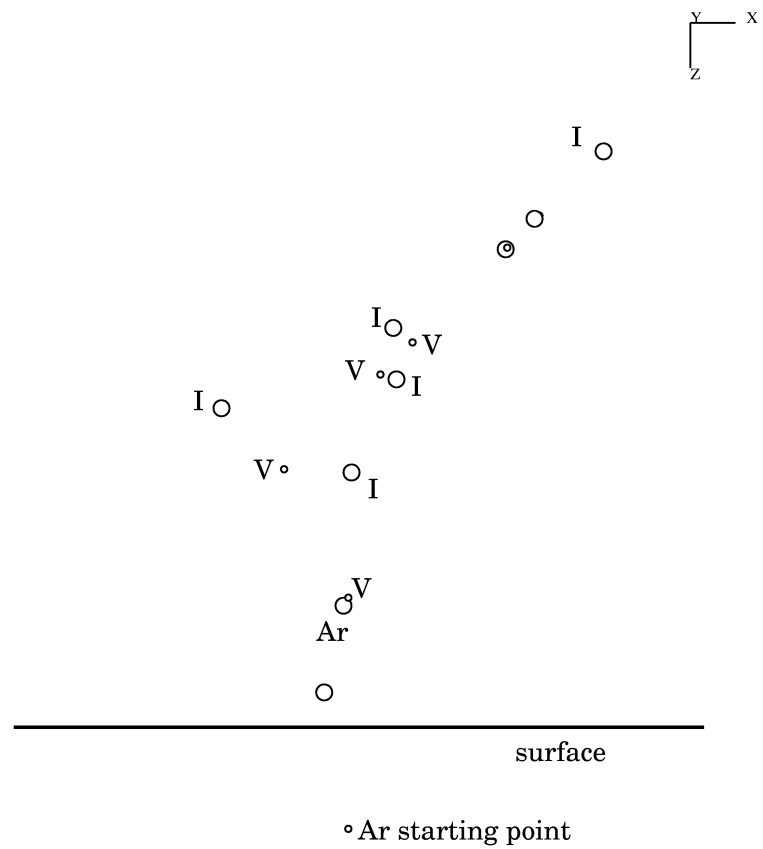


図 4.9: 実験 14 の最終緩和状態の基板の状態図 (空孔を V、格子間原子を I、アルゴンを Ar、表面に付着した原子を adatom と示す)

Top

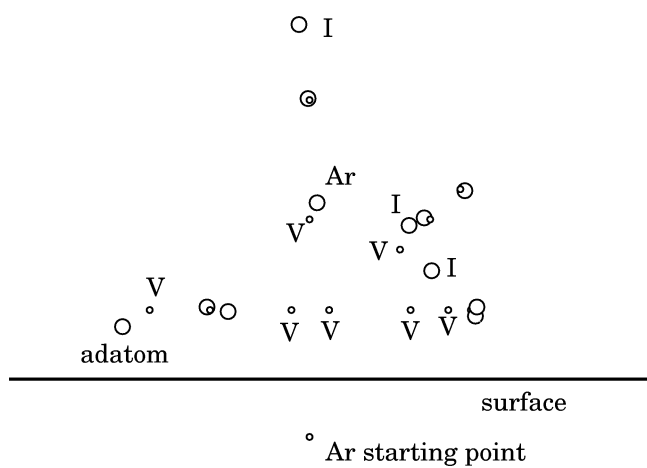


図 4.10: 実験 17 の最終緩和状態の基板の状態図 (空孔を V、格子間原子を I、アルゴンを Ar、表面に付着した原子を adatom と示す)

Top

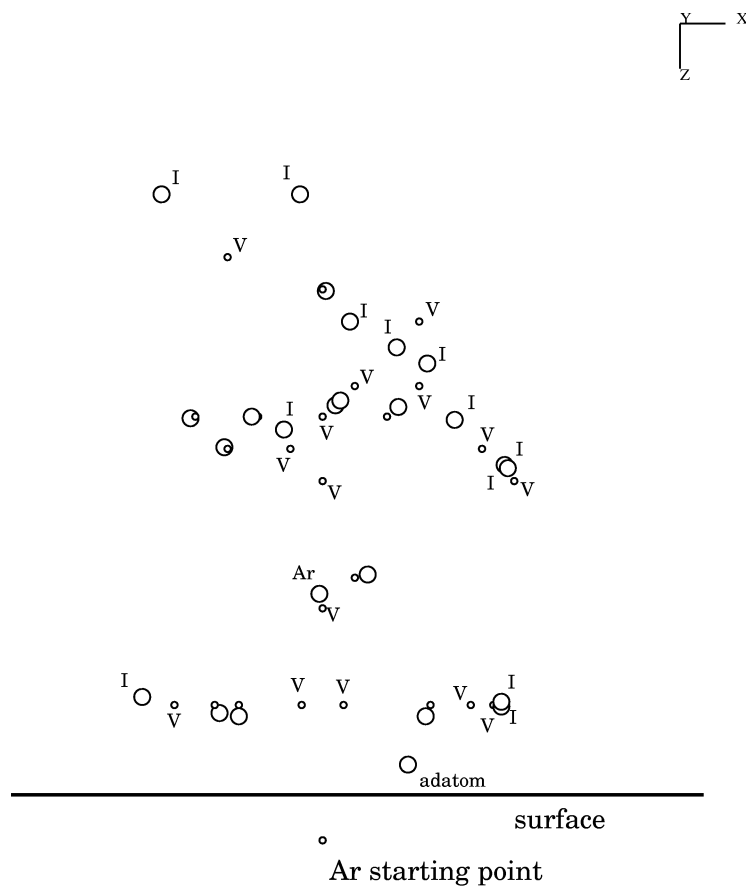


図 4.11: 実験 27 の最終緩和状態の基板の状態図 (空孔を V、格子間原子を I、アルゴンを Ar、表面に付着した原子を adatom と示す)

第5章 考察

5.1 オブジェクト指向によるシミュレータの拡張

現実の系に近いシミュレートを行なう際、以下のような発展が考えられる。

5.1.1 ランダムに Ar イオンを入射させる

実際のスパッタリングでは、Ar イオンは時間的、空間的にランダムに入射される。そのような条件をシミュレートすることを考えると、入射イオンの位置によって高速領域の位置やサイズは変わってくるため、手続き型言語ではその変更に対応するのは難しいと考えられる。一方、本研究で設計したクラスを用いると、「F 高速グループ」クラスと「V 高速グループ」クラスとのオブジェクトを生成し設定するだけで柔軟に対応出来る。

また、飛散した原子の扱いについても、手続き型言語では処理が難しいが、本研究の設計では、「原子」クラスのオブジェクトを削除するだけで対応出来る。同様に、入射する Ar イオンの生成も容易に行なうことが出来る。

5.1.2 ポテンシャルの追加

MD シミュレートにおいては、扱うモデルによって適切なポテンシャルを選択することが重要である。そのため、複数のポテンシャルやそのパラメータセットを柔軟に使い分ける機構が必要である。例えば、シリコンに不純物が存在すると仮定したときのシミュレートを行なう際にも、本研究の設計は容易にポテンシャルの追加が可能である。

5.1.3 有限要素法・モンテカルロ法との結合

MD-有限要素法結合手法や MD-モンテカルロ法結合手法のような異なるシミュレータの結合は最重要課題であるが、手続き型言語では既存のプログラムの再利用・保守・管理は非常に難しい。一方、オブジェクト指向の特徴であるカプセル化、継承の概念を用いると、MD シミュレーションで設計したクラスを MD-有限要素法結

合手法や MD-モンテカルロ法結合手法などで再利用することが可能となる。

本研究では、上記のような結合手法を将来行なうことを念頭に置き、再利用性の高い正確なカプセル化を行なった。

5.2 エッチングシミュレーション結果

5.2.1 エッチング現象

ダイマ結合への衝突

ダイマ列の結合に衝突した場合の実験 17, 27 において解離現象が見られることがわかる。これは、表面の中で一番配位数が少なく結合エネルギーが弱い(ポテンシャルエネルギーが高い)ダイマ原子の間の結合を切断する衝突であるため、ダイマ原子がさらに不安定になり、解離が生じるものと考えられる。また、衝突後の解離していない表面原子の結合エネルギーについても実験 17・18・27・28 は、低い結合エネルギーの原子が存在していることがわかり、不安定な表面であると考えられる。すべてのケースで 1[eV] 近辺のカウント数は約 200 個であり、ヒストグラムが 200 回のカウンターの結果であることから、1[eV] の結合エネルギーを持つ原子は 1 個であることがわかる。表面の最終緩和状態図より、実験 17 と 27 で観察される低い結合エネルギーの原子は、図 4.104.11 における表面付着原子 (adatom) に対応している。これらの結合が弱い原子は、熱振動により解離する確率が高いため、実験との比較においては解離原子として取り扱って差し支えないと考えられる。結果、解離原子は、実験 17, 18, 27, 28 でそれぞれ、2, 1, 2, 1 個になると考えられる。ただし、実験とのエッチンググレートの比較のためには、さらに多くの衝突実験が必要であると考えられる。

変位原子の数・変位原子の範囲は、Ar のエネルギーにほぼ比例することがわかる。これは単純にアルゴンのエネルギーを基板が原子の変位として吸収するためと考えられる。また、100[eV] での衝突結果 (カスケード) は、2 体衝突が主に起こっており、BC (binary-collision) モデルの近似が妥当であると考えられる。しかし、200[eV] での衝突は多体衝突が多く起こっているため、BC モデルでは近似できない現象であり、MD の有効性が大きいと考えられる。

また、解離原子数がアルゴンのエネルギーに依存しないことより、本研究で行った条件下においては、エッチングはアルゴンのエネルギーよりも、衝突位置により強く依存することがわかった。

奥まった表面への衝突

一方、C や D のような奥まった表面部分に衝突した場合は解離は起こらない。また、不安定なポテンシャルエネルギーを持った原子も全く存在しないことがわかった

(実験 13・14・23・24)。原子の変位の様子は狭い領域に留まっている。これは、C、D のまわりの結合状態が他の表面とは比べて安定であるため、アルゴンの影響を受けにくいことによると考えられる。

5.2.2 ダメージの回復

100[eV] のダメージの回復は速やかに起こり、基板に点欠陥を少量した残さない。200[eV] のダメージは大きく、点欠陥も多く形成される（その後の拡散で消滅するものもある）。200[eV] において生じるダメージは複雑で、単純な 2 体衝突モデルでは、近似できないと考えられる。

しかしながら、本研究の計算結果は非常に短い時間で行われており、本来は Ar 衝突間において、さらに回復するものと考えられる。また、実験ではより複雑な欠陥（格子間シリコンクラスタ・転位ループ・析出物）が発生しているが、それらは、ダメージの蓄積や不純物等との相互作用に起因すると考えられ、さらなる検討が必要である。

第6章 結論

本研究での結論は以下の通りである。

本研究ではアルゴン原子単体を入射させるモデルについて解析を行なった。その際、オブジェクト指向によるアプローチでシミュレータを作成したため、以下のような条件を容易に扱うことが可能となった。

- (1) 仮想領域という概念を導入し、イメージセル内の原子との相互作用を計算する。「カグループ」クラスの派生クラスとして「F 周期境界グループ」というクラスを設計することにより可能になった。
- (2) 高速に動く原子の周囲では時間ステップを細かく取って計算を行なう。「カグループ」クラスの派生クラスとして「F 高速グループ」「F 高速カグループ」というクラスを設計し、「速度グループ」クラスの派生クラスとして「V 高速グループ」「V 高速カグループ」というクラスを設計することにより可能になった。
- (3) 固定・定温などの領域を設定する。「速度グループ」クラスの派生クラスとして「V 固定グループ」「V 定温グループ」というクラスを設計することにより可能になった。
- (4) 計算領域から出た原子を削除する。「原子」クラスのオブジェクトを消去することにより可能になった。
- (5) 計算領域に新たに原子を追加する。「原子」クラスのオブジェクトを生成することにより可能になった。
- (6) 複数のポテンシャルを併用する。「ポテンシャル」クラスのオブジェクトを複数生成し、「組み合わせ」クラスで選択肢を追加することにより可能になった。

以上より、本研究で作成したクラスを用いれば、様々な条件や設定を併用することが可能になった。

また、シリコンのアルゴンによる物理スパッタを対象とし、入射原子の振る舞い、衝突後のエネルギーの分布、表面の形状などについて解析を行なった。その結果、以下のようなことが明らかになった。

- 表面の衝突位置によって現象が大きく変わる。結合の弱いダイマ結合部への衝突が最も効果的なエッチングとなる。逆に、奥まった表面部への衝突はエッチングが起こらない。
- 解離原子数はイオンエネルギーには依存せず、衝突位置に強く依存する。
- ダメージはイオンエネルギーに大きく依存し、点欠陥が生成される。

今後の展望としては、 C^{++} シミュレータへのさらなる機能追加、全く異なる分子動力学の系への応用が考えられる。また、エッチングシミュレーションにおいては、イオンの入射角度や、基板の荒さ等のエッチングに及ぼす影響、それらの実験への対応・マクロ現象への結びつきが重要であると考えられる。

関連図書

- [1] 徳山, "半導体ドライエッチング", 産業図書, 1992
- [2] M.E.Barone, D.B.Graves, \Chemical and Physical sputtering of fluorinated silicon," J.Appl.Phys.77(3), pp.1263-1274, 1995.
- [3] B.A.Helmer, D.B.Graves, \Molecular dynamics simulations of Cl_2^+ impacts onto a chlorinated silicon surface: Energies and angles of the reflected Cl_2 and Cl fragments", J.Vac.Sci.Tecnol.A 17(5), 1999
- [4] B.A.Helmer, D.B.Graves, \Molecular dynamics simulations of fluorosilyl species impacting fluorinated silicon surfaces with energies from 0.1 to 100 eV", J.Vac.Sci.Technol.A.15(4), 1997
- [5] H.Feil, J.Dieleman, B.J.Garrison, \Chemical sputtering of Si related to roughness formation of a Cl-passivated Si surface", J.Appl.Phys.74(2), 1993
- [6] M.V.Ramana Murty, Harry A.Atwater, \Defect generation and morphology of (001) Si surfaces during low-energy Ar-ion bombardment", Physical Review B, volume 45, number 3, 1992
- [7] M.I.Current, D.Lopes, M.A.Foad, J.G.England, C.Jones, D.Su, \200eV-10 KeV boron implantation and rapid thermal annealing: Secondary ion mass spectroscopy and transmission electron microscopy study", J.Vac.Sci.Technol.B 16(1), 1998
- [8] Tucker!, \オブジェクト指向開発講座", 翔泳社, 1998
- [9] オブジェクト指向研究会, \オブジェクトモデリング表記法ガイド", ピアソン, 2000
- [10] 杉野博史, 安井勝俊, \オブジェクトモデリングプロセスガイド", ピアソン, 2000
- [11] S.B. リップマン著, 富士ゼロックス情報システム・中山秀樹訳, \C++ プライマー", トッパン株式会社, 1993
- [12] 泉聡志, \分子動力学を用いたき裂先端現象の研究", 東京大学修士論文, 1994

- [13] D.W.Heermann, 小澤哲, 篠島妥, \シミュレーション物理学", シュプリンガー・フェアラク東京株式会社, 1990
- [14] William G.Hoover 著, 田中實訳, \フーヴァー分子動力学", 共立出版株式会社, 1998
- [15] 日本機械学会, \原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション", コロナ社, 1996
- [16] 田中實, 山本良一, \計算物理学と計算化学", 海文堂, 1988
- [17] 神藤欣一, \パソコンによる計算物理入門", 海文堂, 1996
- [18] 河村雄行, \パソコン分子シミュレーション", 海文堂, 1990
- [19] 上田顯, \コンピューターシミュレーション", 朝倉書店, 1990
- [20] Terso®, J., Phys. Rev. B37(1988), 6991
- [21] Terso®, J., Phys. Rev. B38(1988), 9902
- [22] Terso®, J., Phys. Rev. B39(1989), 5566
- [23] 北川浩, 北村隆行, 渋谷陽二, 中谷彰宏, \初心者のための分子動力学法", 養賢堂, 1997
- [24] G.C.Abell, Phys. Rev. B31(1985), 6184
- [25] 分子熱流体, 小竹, 丸善 (1990)p39
- [26] M.Tuckerman, B.J.Berne, G.J.Martyna, \Reversible multiple time scale molecular dynamics", J.Chem.Phys. 97(3), 1992
- [27] Richard J.Sadus, \Molecular Simulation of Fluids Theory, Algorithms and Object-Orientation", ELSEVIER, 1999

以上

1～51 ページ 完

修士論文

平成12年 8月25日 提出

76167 貝原 裕次郎