

等温等圧下におけるシリコンの物性のシミュレーション

柿本, 浩一
九州大学機能物質科学研究所

末永, 英俊
三菱電機株式会社

尾添, 紘之
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7887>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 12 (1), pp.7-10, 1998-07-31. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :

等温等圧下におけるシリコンの物性のシミュレーション

柿本 浩一・末永 英俊*・尾添 紘之

Physical Properties of Silicon Estimated by Molecular Dynamics Under a Condition of Constant Temperature and Pressure

Koichi KAKIMOTO, Hidetoshi SUENAGA* and Hiroyuki OZOE

Molecular dynamics simulation was carried out to estimate volume expansion coefficients and compressibility of solid and liquid silicon. The numerical simulation employed constant temperature and pressure algorithms based on Andersen's method. Stillinger-Weber potential was used as a model potential. Calculated result shows no anomaly of density in the melt near the melting point. Estimated thermal-expansion coefficients of the solid and the melt are $1.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ and $0.4 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, respectively. Calculated compressibility of the solid and the melt is almost identical to experimental data.

1. 緒言

高度情報化社会の根幹をなすシリコンデバイスは、中央演算処理装置(MPU)の超高速化やメモリーの大容量化に対する要求が迫られている。これらを実現するためには、高品質の大口径単結晶の製造が必須である。シリコン単結晶の口径が増加するに従い、結晶中の温度分布も大きくなる。この大きな温度分布のために、結晶中に応力が誘起されることが従来数値計算等から明らかになっている⁽¹⁾。また、RAM (Random Access Memories)等のデバイスで必須の酸化膜近傍では、非常に大きな応力が発生していることが一般に知られている。このような大きな圧力は、空孔や格子間原子等の点欠陥の拡散係数に大きな影響を与え、結果として酸化膜形成時の生成速度に影響を与えることが推測されている。しかし、現在までに定量的に検討された例はない。

従来、点欠陥の拡散係数の測定にはいろいろな方法が提案されており⁽²⁾、欠陥濃度の温度依存性やサーマルドナ一の空間分布等から拡散係数を推定しているが、報告者によって数桁以上のバラツキが生じているのが現状である⁽²⁾。

これらのデータは、応力の無い場合での値である。しかし、実際には結晶直径の大口径化や FET (Field Effect Transistors)のゲートやドレイン近傍のバズピークでは、高い圧力が発生しており、高圧下における点欠陥の移動現象を定量的に明らかにすることは重要である。

一方、千川ら⁽³⁾によればシリコンの固体液体界面近傍には、固体中に液体ドロップレットが形成されるとの報告がある。このように固体と液体の2相が共存した場合に、体積変化等を考慮し、どの程度の圧力が界面近傍に印加されるかを推定する必要がある。固体が融液に変化する場合、シリコンでは体積が減少するために融液には引っ張りの応力が印加されることとなる。しかし、現在までに報告されている実験結果は、実験の容易さから圧縮応力の場合のみの実験値が報告されているのみである。

そこで、本研究は、一定の圧力下における点欠陥の拡散現象を明らかにするコード開発の前段階として、さらに融液に負の圧力を印加した場合の体積変化を明らかにするために、圧力の制御可能なコード、すなわち定圧定温下における分子動力学コードの開発を行うことを目的とした。

2. 計算方法

計算対象であるシリコンの系を一定圧力と一定温度に

受理日 1998年6月12日

*三菱電機(株)

設定するために、以下のようなアルゴリズムを採用した。まず、温度一定条件に対しては運動エネルギーを設定温度にスケールする方法を用いた。

一定圧力を達成するためには、Andersenの方法⁽⁴⁾を採用した。ここで、Andersenの方法を簡単に説明する。

Fig. 1に示すように閉鎖系の一方にピストンを配置し、容器内の原子の運動に対応してピストンが移動する系を考える。系の体積 V を変数としてもつ拡張力学系のLagrange関数を式(1)のように定義する。拡張系であるために、右辺第1項と2項が示す原子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに加えて、第3項と第4項の仮想ピストンの運動エネルギーとポテンシャルエネルギーをそれぞれ追加することにより、外界からの圧力(P_{ex})とこの系が釣り合い平衡となることが表現できる。

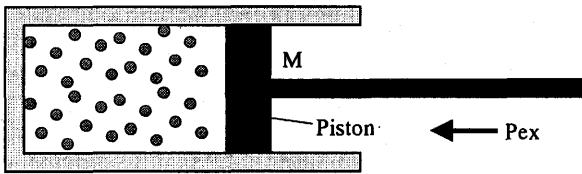


Fig. 1 Schematic diagram of pressure system shield by a piston with ideal mass (M).

$$L_2 = \frac{m}{2} \sum_i L^2 (\dot{s}_i)^2 - \Phi(Ls) + \frac{1}{2} M \dot{V}^2 - P_{ex} V \quad (1)$$

ここで、 m , L , s , Φ , M , V はそれぞれ、原子の運動エネルギー、システムの一辺の長さ、 L で規格化した原子の位置、原子のポテンシャル、ピストンの質量および系の体積である。

$$P_{ex} V = \frac{2}{3} \langle K \rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i r_i \cdot F_i \right\rangle \quad (2)$$

式(1)を変形することにより、式(2)で示す運動方程式が得られる。ここで、 P_{ex} , K , r_i , F_i はそれぞれ外部圧力、運動エネルギー、原子の相対位置、そして力である。さらに、 r_i と F_i はそれぞれの原子の位置ベクトルと力ベクトルである。 $\langle \rangle$ は平均値をとることを意味する。

ここで、式(2)の右辺第2項はビリアル数と呼ばれ、一定圧力の分子動力学計算を行う場合は重要な物理量である。実際の計算では、2体力項と3体力項のビリアルをそれぞれ求め、積算することによりこのシステムのビリアル数を求めた。

求められた各原子の位置、体積そして速度を、同時に予測子修正子法を用いて逐次更新していくことにより一

定圧力の分子動力学計算が可能となった。ここで用いた予測子修正子法は、5次のGear法を用いた。また、計算時間の短縮のためにBook keeping法を採用して原子位置の計算の高速化を行っている。

3. 計算結果

3.1 コードの健全性の確認

今回開発した数値計算コードの健全性をチェックするために、本研究で保存量と規定した式(3)に示すハミルトニアンが計算中に保存しているかを確認する必要がある。Fig. 2にこの系のハミルトニアンの時間変化を示した。これより、保存量であるべきハミルトニアン(H)が時間に対してほぼ一定であることがわかる。

$$H_2(\vec{s}, \vec{\pi}, V, \Pi) = \sum_i \frac{1}{2mL^2} \cdot \vec{\pi}_i^2 + \Phi(L\vec{s}) + \frac{1}{2M} \Pi^2 + P_{ex} V \quad (3)$$

ただし、 π と Π はそれぞれ式(4)と(5)に示す関係を満たす。

$$\vec{\pi}_i = \partial L_2 / \partial \dot{s}_i = mL^2 \dot{s}_i \quad (4)$$

$$\Pi = \partial L_2 / \partial \dot{V} = M \dot{V} \quad (5)$$

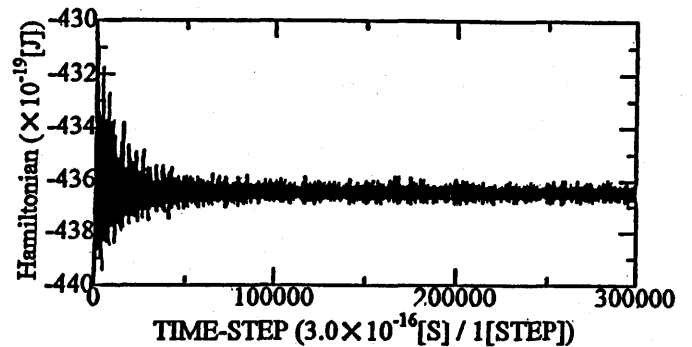


Fig. 2 Hamiltonian of the system as a function of time.

3.2 圧力変化

Fig. 3は印加圧力が0気圧の場合における系の圧力と体積の時間変化を示した。この計算結果から、体積と圧力の時間変化に対する位相関係が180度ずれていることがわかる。

これは、系の体積が収縮すると系内の圧力が上昇することから理解できる。体積と圧力が時間に対して大きく変化している原因は、原子の数が64個と少ないためであ

る。このような変動は原子数が 512 個, 1026 個と増加していきにしたがって減少する傾向にある。

次に詳細な計算結果と実験結果との比較を行う。最初に、固体の印加圧力に対する変化、すなわち体積圧縮率について検討した結果について報告する。Fig. 4 は、このシステムに正負の静水圧を印加した場合の体積時間変化を示した。実験では固体や融液に負の静水圧を印加することは困難であるために、実験結果と計算結果との比較は正の静水圧を印加した場合のみ示した。

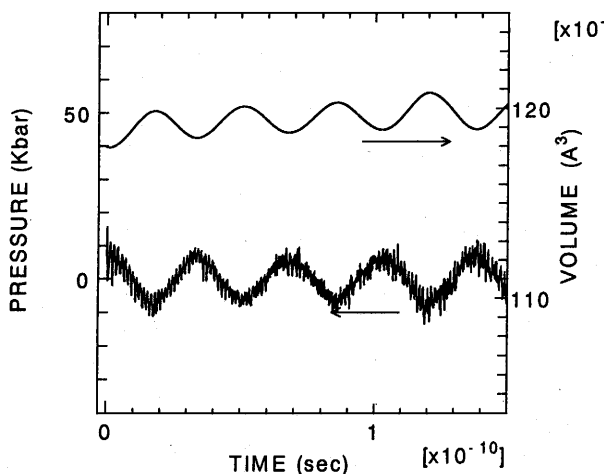


Fig. 3 Volume and pressure variation as a function of time under an external pressure of 0 Kbar.

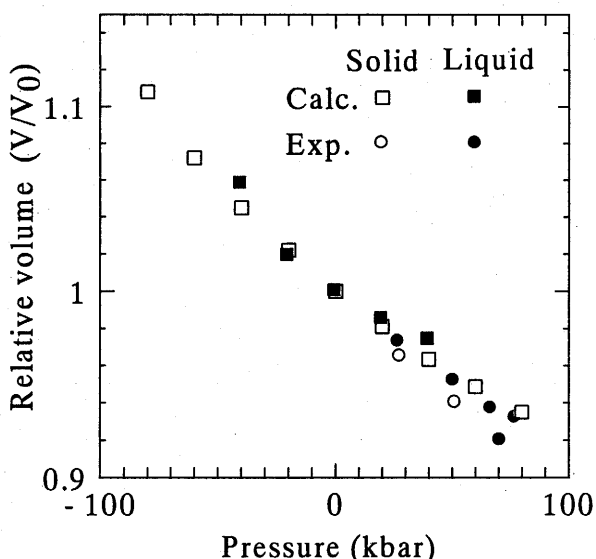


Fig. 4 Relative volume of solid and liquid silicon as a function of positive and negative hydrostatic pressures.

実験結果は Landort-Bernstein⁽⁵⁾ に記載されている推奨値であり、固体と液体ともに正の圧力範囲ではほぼ一致

していることがわかる。さらに、負の圧力を液体と固体に印加した場合の静水圧による密度変化、すなわち体積変化は、正の圧力の場合よりも絶対値は約 10% 大きく、符号が逆転することがわかった。さらに、負の圧力を融液に印加する実験は従来全く行われてはいなかったために、このデータは推測値となる。

千川らにより報告されているように、シリコンの固液界面近傍において、仮に固体中に融液のドロップレットが形成された場合を想定する。固体から融液に相転移した場合、体積変化は約 10% であるために、Fig. 4 から固体と融液に約 100Kbar の非常に大きな圧力が印加されることとなる。この値は圧力により固体から融液に相転移する圧力の約半分であり、現実には固液界面近傍の固体中に液体が存在しているかの再検討が必要であろう。

3.3 温度変化

Fig. 5 はこのシステムの温度を 1600K 一定にしたときの系の温度の時間依存性を示した。設定温度に対して上下 25 度程度の変動が見られるが、温度の平均値は設定温度を示していることがわかる。

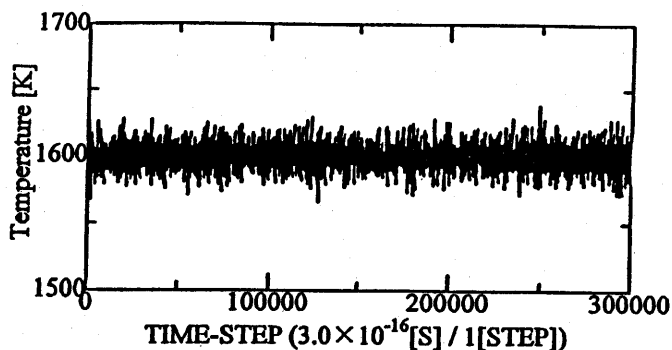


Fig. 5 Temperature of the system as a function of time.

次に、融液対流等で重要な物性値である融液の体膨張係数についての計算結果を示す。Fig. 6 に温度範囲が 0 K から 2000K までの領域における系の密度の温度依存性を示す。実験結果と計算結果を固体と融液においてそれぞれ示す。シリコンの融点である 1685K の温度で固体は、約 10% の体積収縮を伴い融液に相転移していることがわかる。Fig. 7 と Fig. 8 にはそれぞれ固体と融液の温度領域のデータを拡大して示した。

Fig. 7 に示すデータの温度に対する勾配から、シリコン固体の体積膨張率は約 $1.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ という値を得ることができる。これは、Landort-Bernstein の実験データである $1.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ とほとんど一致していることがわかる。ただし、低温における零点振動に起因する密度の温度依存性は本数値解析では表現できないことがわかる。

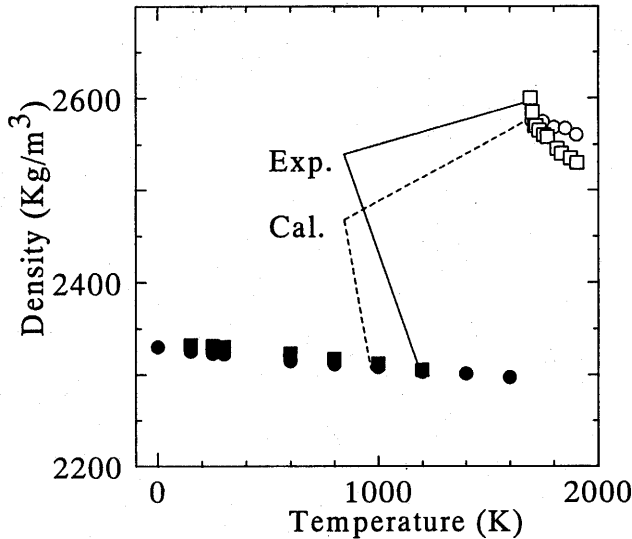


Fig. 6 Density as a function of temperature. Both solid and liquid data are shown.

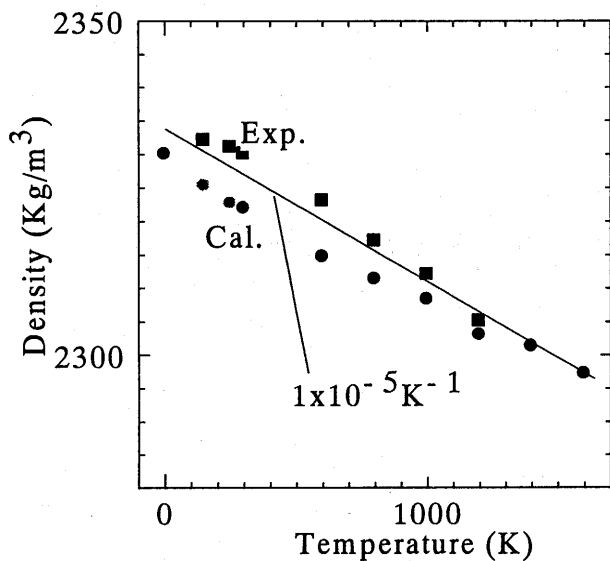


Fig. 7 Temperature dependence of density of solid silicon.

Fig. 8は融点以上の温度領域における密度の変化を示した。図中には実験値⁽⁶⁾を一次関数で近似した場合の体積の変化を実線で示した。本計算の結果から、シリコン融液の体積膨張率は約 $0.6 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ という値を得ることができる。これは、Landort-Bernsteinの実験データ⁽⁶⁾である $1.43 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ の約40%の値である。これは本研究で用いたポテンシャルが固体の物性は表現可能であるが、液体の場合は未だ不十分であることを示している。しかし、定性的には注目すべき点がある。すなわち、融点近傍の温度領域において Fig. 8の実験結果に示すような密度の急激な上昇⁽⁶⁾、すなわち密度異常現象は計算結果からは観測

されなかった。この結果は、以前に Glazov ら⁽⁷⁾によって報告されている傾向とも一致している。したがって、密度異常の現象は純粋なシリコンでしかも平衡系においては観測されない現象であると推測できる。

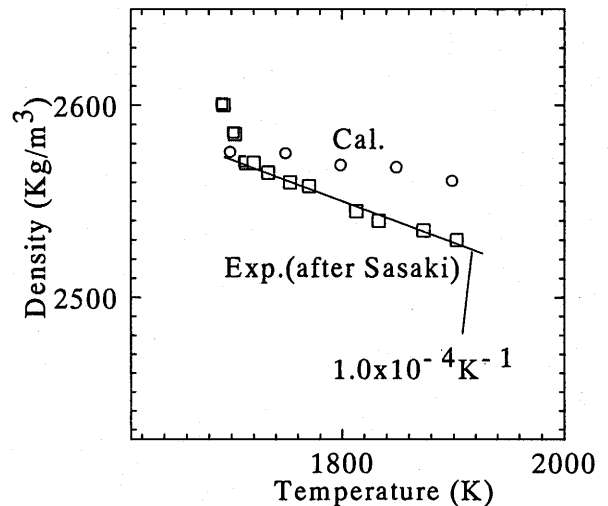


Fig. 8 Temperature dependence of density in liquid state.

4. まとめ

等温等圧の分子動力学コードを開発し、シリコン固体と融液の熱膨張係数と体積圧縮率を推定した。その結果、以下のような値が得られた。1) 固体の体膨張係数 = 約 $1.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, 2) 液体の体膨張係数 = 約 $0.6 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, 3) 固体の体積圧縮率 = 約 $8 \times 10^{-4} \text{Kbar}^{-1}$ である。また、従来報告されているような密度の異常現象は本計算結果では観測されなかった。さらに、固体中に融液のドロップレットが存在すると仮定すれば、融液には約 100Kbar の非常に大きな圧力が印加されることとなる。これは、固体から融液に相転移する圧力の約半分程度の非常に大きな圧力が融液に印加されることとなり再検討の必要がある。

参考文献

- (1) T. Tsukada, M. Hozawa and N. Imaishi, J. Chem. Eng. Japan, 21 184 (1988).
- (2) U. Goesele, Solid State Comm. 45 31 (1983).
- (3) J. Chikawa and S. Shirai, J. Crystal Growth, 39 (1977) 328.
- (4) H. C. Andersen, J. Chem. Phys., 72 2384 (1980).
- (5) Landort-Bernstein Data Book Sereis, Vol. III 369 (1985).
- (6) H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima and S. Kimura, J. Crystal Growth, 139 225 (1994).
- (7) V. M. Glazov, S. N. Chizevskaya and N. N. Glagoleva, "Liquid Semiconductors" Plenum Press (1969) 14.

謝辞 本研究は機能物質科学研究所所長リーダーシップ経費の援助により行われたものである。