

講演番号 10-NA15

原子衝突による材料科学のための大規模シミュレーション基盤

青木 学聡 (京都大学)

概要

本課題では、イオンビーム、プラズマ、超音速ジェットによる材料加工プロセスの詳細な解析を行うための大規模分子動力学シミュレーション基盤の展開を図る。これまでに並列計算機上で原子衝突現象を扱うための分子動力学シミュレーションプログラム、そしてこれに付随する、多量の原子座標データを扱う解析環境を整備した。これらのシミュレーション環境を用いて、最大 1000 万原子以上からなる標的原子に対する巨大超音速クラスターの衝突過程を数十ピコ秒にわたって追跡するシミュレーションを実施した。得られた原子座標の時系列データから、衝突時におけるクラスターの崩壊、クラスター-固体表面界面における表面反応、反応生成物の脱離過程等を解析し、超音速クラスター衝突による表面加工プロセスの検証を行った。

1. 研究の目的と意義

イオンビーム、プラズマ、超音速ジェット技術は、常温以上の運動エネルギーをもった原子や分子を精密に制御し、標的材料に衝突させる技術であり、これらは半導体製造プロセスと筆頭とするナノテクノロジーにおける製造、計測技術に必須の手法である。ナノテクノロジーの発展に伴い、これらの粒子線技術も更なる高度化、多様化が求められるようになってきている。特に、利用するエネルギー領域の拡大、そして単原子や分子に変わる巨大原子集団(クラスター)の利用は、従来にはない照射効果を示すことから、ナノ精度表面加工、高精度材料分析をはじめとするさまざまな加工、計測技術分野に新しい応用をもたらすものとして期待されている。

そこで本課題では、数 eV から MeV という幅広い範囲での粒子線と固体材料表面との衝突素過程を解明するための、大規模分子動力学法を中心とした原子シミュレーション手法の技術展開を図る。入射エネルギーが数 keV から MeV 領域での原子・固体衝突では、高効率の二次イオン脱離や局所的な材料変性など特異な現象が見られる。この現象の解明には、常温に比べて 5~8 桁という高いエネルギーの局所領域への導入とその散逸、そしてこれに伴う大規模な標的原子の移動がサブナノメートル~マイクロメートルの空間スケール、サブピ

コ~ナノ秒の時間スケールで追跡することが必要となる。一方、運動エネルギー 1keV 以下の低エネルギーイオンビーム、プラズマプロセス、超音速分子流の領域では、材料極表面における超微細加工、表面クリーニング等、多数の原子衝突に繰り返しの後に生じる表面脱離反応や、原子種に応じた表面反応特性に関する、より詳細な理解が求められる。これらの衝突現象を原子スケールで再現・解析するため、最大 1 億(10^8)原子、100nm 立方の標的材料を扱う、あるいは 1 万サンプル以上の衝突現象を対象とした大規模原子衝突シミュレーションを実施する。また、大規模分子動力学シミュレーションにより得られる、極めて多量の原子位置情報に対する多面的な解析を可能とし、さらにマルチスケール、マルチフィジクスシミュレーションとの連携を行うための、並列・分散処理、他階層の記憶領域等を前提とするソフトウェア基盤について検討する。原子の脱離過程や表面構造等、原子座標を一次情報とする特徴的なパラメータの空間、時間的変化の抽出により、粒子衝突シミュレーションデータに対する解析方法を提示し、ナノスケール材料プロセス、計測技術の進展に資することを目的とする。

2. 当拠点公募型共同研究として実施した意義

本研究では京都大学、東京理科大学、同志社大学から6名の教員による共同研究体制を立ち上げた。このうち3名が原子衝突シミュレーション、2名が原子衝突現象の基礎実験と応用、1名がHPC分野をおもな研究領域としている。したがって、原子衝突に関するシミュレーションプログラムの開発、データ解析を中心として、実際の実験および大規模計算手法に関する助言を受けながら研究を進めている。

一方、計算機資源として京都大学学術情報メディアセンターのスーパーコンピュータシステムの提供を受けた。最大4ノード64CPUからなる計算機資源を年間を通じて利用することで、単独のPCでは時間的(繰り返し数)、空間的(扱う原子数)に困難な規模の様々な原子衝突シミュレーションを実施している。

3. 研究成果の詳細

3.1 実施の背景

分子動力学シミュレーションによる表面加工プロセスの一例として巨大クラスターの衝突によるエッチングプロセスの検証を行った。

これまで、プラズマ、イオンビームに代表されるエネルギービームを利用した表面加工プロセスの素過程は、二体衝突の繰り返し(線形カスケード)で理解されてきた。すなわち、プラズマ、イオンビーム中の一つの原子に着目し、その原子が、標的材料中の個々の原子に対し、順番に衝突するモデルである。これに対し、多数の原子の集合体であるクラスターを入射粒子として用いるクラスターイオンビーム技術が新しい表面ナノ加工技術として注目を集めている。特に、標的材料と高い反応性を有する材料からクラスターを生成し、これを超音速で衝突させることにより、高い加工速度、材料選択性、形状違方性を持った、微細加工が可能であることが実験的に確認された¹。

このようなクラスター特有の照射効果は、クラスターを構成する多数の原子が時間的、空間的双方のスケールにおいてきわめて局所的に標的材料原子と相互作用をなす(多体衝突)ことによるが、クラスターサイズ(クラスター1個に含まれる原子・分子数)や衝突エネルギーに対する関係は不明な部分が多い。このような多体衝突現象を計算機により解析するためには、系内に存在するすべての原子の運動を追跡する分子動力学法の適用が必須である。

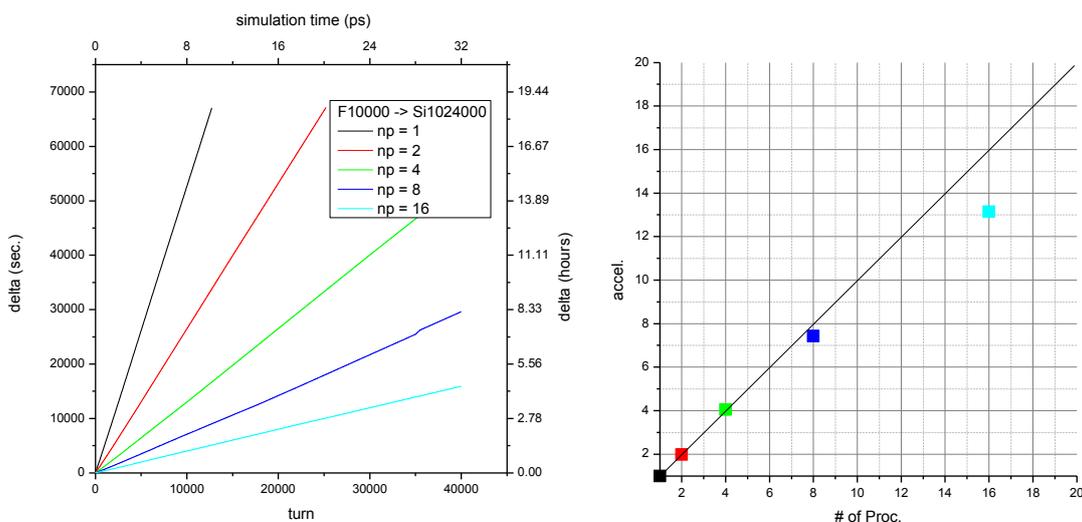


図1: 本分子動力学シミュレーションプログラムによるコア数と実行時間
((F₂)₅₀₀₀ 0.1eV/atom の Si₁₀₂₄₀₀₀ への衝突)

¹ K. Koike, Y. Yoshino, T. Senoo, T. Seki, S. Ninomiya, T. Aoki, J. Matsuo, Applied Physics Express 3 (2010) 126501.

3.2 シミュレーションの概要

超音速反応性クラスターの衝突シミュレーションの具体例として、フッ素分子クラスター $(F_2)_x$ のケイ素(Si)(100)表面への衝突を取り上げる。フッ素あるいはフッ素を含む分子(CF_4 等)は従来のプラズマプロセス、イオンビームプロセスにおいても、Siを化学的にエッチングするための材料として広く利用されるとともに、現在の半導体プロセスにおいてきわめて重要な系である。これを巨大原子集団(クラスター)として衝突させることにより、従来にない表面反応が得られるものと期待される。

クラスターを衝突させる標的材料として、1,024,000原子あるいは16,000,000原子からなる直方体のSi(100)結晶を用意した。それぞれの大きさは、前者については衝突面が43.4nm×43.4nm、深さが10.9nm、後者は86.9nm×86.9nm×43.4nmとなる。

衝突させるフッ素クラスターとして3000分子(F原子数では6,000)、5,000分子(同10,000)、50,000分子(同100,000)を準備した。それぞれのクラスターは1原子当たり0.1eVから1.0eVに相当するエネルギーを与え、Si(100)表面に衝突させる。このエネルギーを速度に換算すると、およそ1km/sから3.2km/sという超音速領域に相当する。また、衝突させるクラスターサイズによって輸送される総エネルギーが異なる。例えば、 $(F_2)_{50000}$ 、1eV/atomの場合、総運動エネルギーは100keVである。これは、産業用イオンビーム装置としては高いエネルギー領域に位置付けられる。

分子動力学シミュレーションで適用する相互作用ポテンシャルとしては、FとSiの化学反応性を取り入れた、Stillinger-Weber型ポテンシャルにより記述した²。また、今後更に大規模な衝突シミュレーションへの展開が予想されることから、ノード間並列が可能なMPIにより並列化を行った。並列化はxyzそれぞれの次元に対する単純な空間

分割を採用した。ただし、衝突系が固体表面及び固体表面に比べて少数のクラスターから構成されるため、クラスター衝突方向(z軸)に対しては原子数分布が極めて不均衡となる。したがってこのz軸に対しては分割を行わず、衝突軸に対し鉛直平面となるxy軸に対してのみ空間分割を行っている。この場合も、クラスターが固体表面中央に衝突するため、それぞれのMPIランクにおいて担当する原子数に多少の不均衡が生じる。

図1に $(F_2)_{5000}$ 、0.1eV/atomの $Si_{1024000}$ への衝突に要した計算時間を示す。16コア(x、y方向に対してそれぞれ4分割)までであれば、コア数の増加に対し、ほぼ線形に計算時間が短縮されることが分かる。また、16コアの場合、40000タイムステップ(32ps相当)の計算を約4時間という現実的な時間内で実行できている。

3.3 実行結果

図2に $(F_2)_{5000}$ クラスターのSi(100)表面への衝突の様子を示す。エネルギーは0.1eV/atom及び1eV/atomである。図中、断面図は衝突中心を含む厚さ2nmの領域を取りだしたものであり、上面図では、F原子を表示していない。また、Fが付着したSi原子については、付着したF原子数に応じて色を付けている。

1原子当たりの入射エネルギーが0.1eV/atom、総加速エネルギーが1keVの場合、クラスターは標的材料内部に侵入せず、表面において崩壊する。この際、多くのF原子、 F_2 分子は材料表面に対し並行方向に散乱する。また一部の F_2 分子は衝突時に乖離し、Si原子と間にSi-F、Si- F_2 といった反応前駆体を形成する。

² F. Stillinger, T. Weber, Physical Review B 31 (1985) 5262-5271. / P. Weakliem, C. Wu, E. Carter, Physical Review Letters 69 (1992) 200-203.

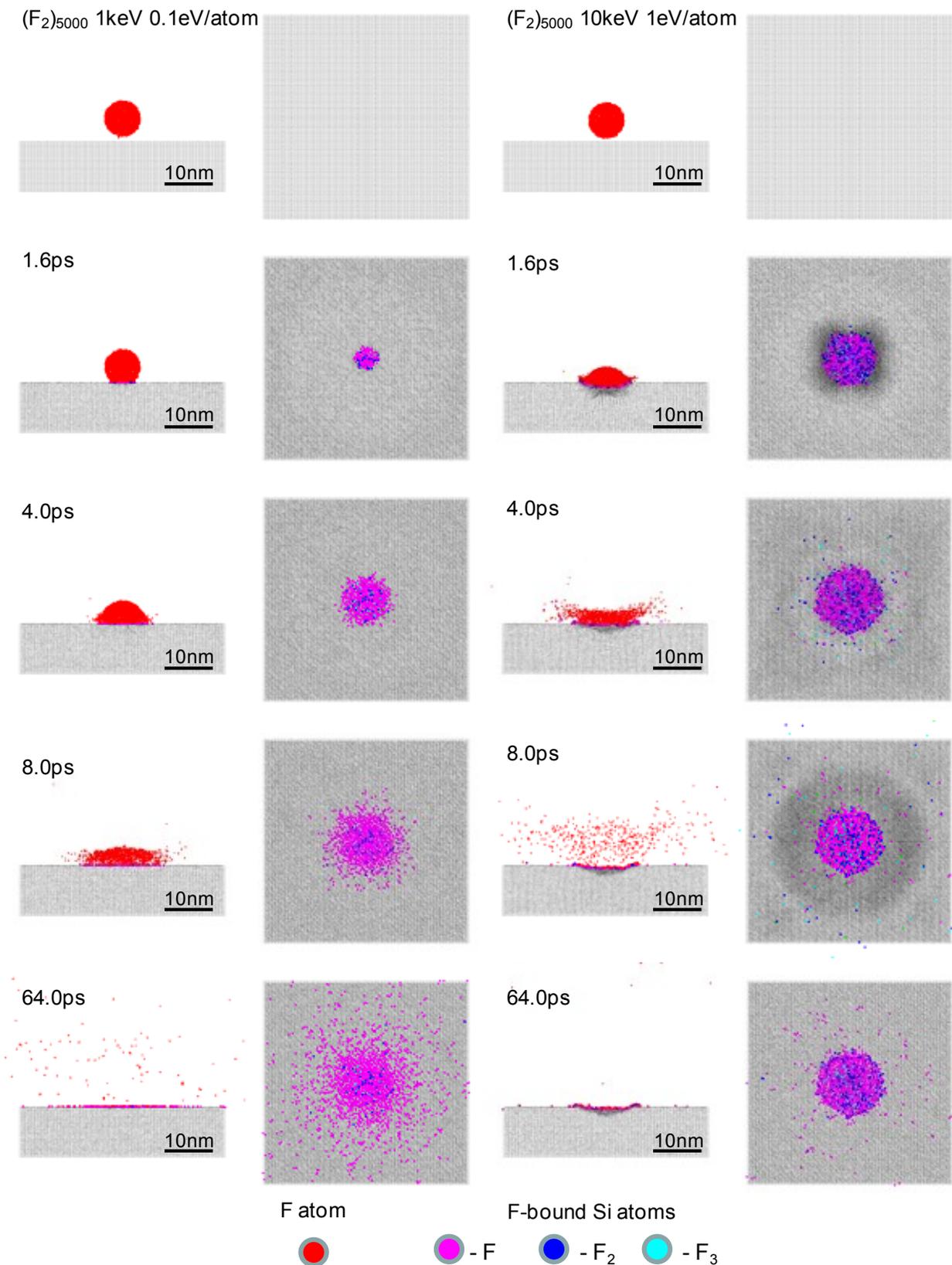


図 2: (F₂)₅₀₀₀, 0.1eV/atom(左), 1eV/atom(右)の衝突

一方1原子当たりのエネルギーが1eV/atom、総加速エネルギーが10keVの場合、クラスタの一部が標的材料内部に侵入する。これに伴い、標的

材料のSiが押しつけられ、その結果、材料表面にクレーター状の表面形状変化が生じる。また0.1eVの場合に比べ、Fが吸着する領域が、クレーター

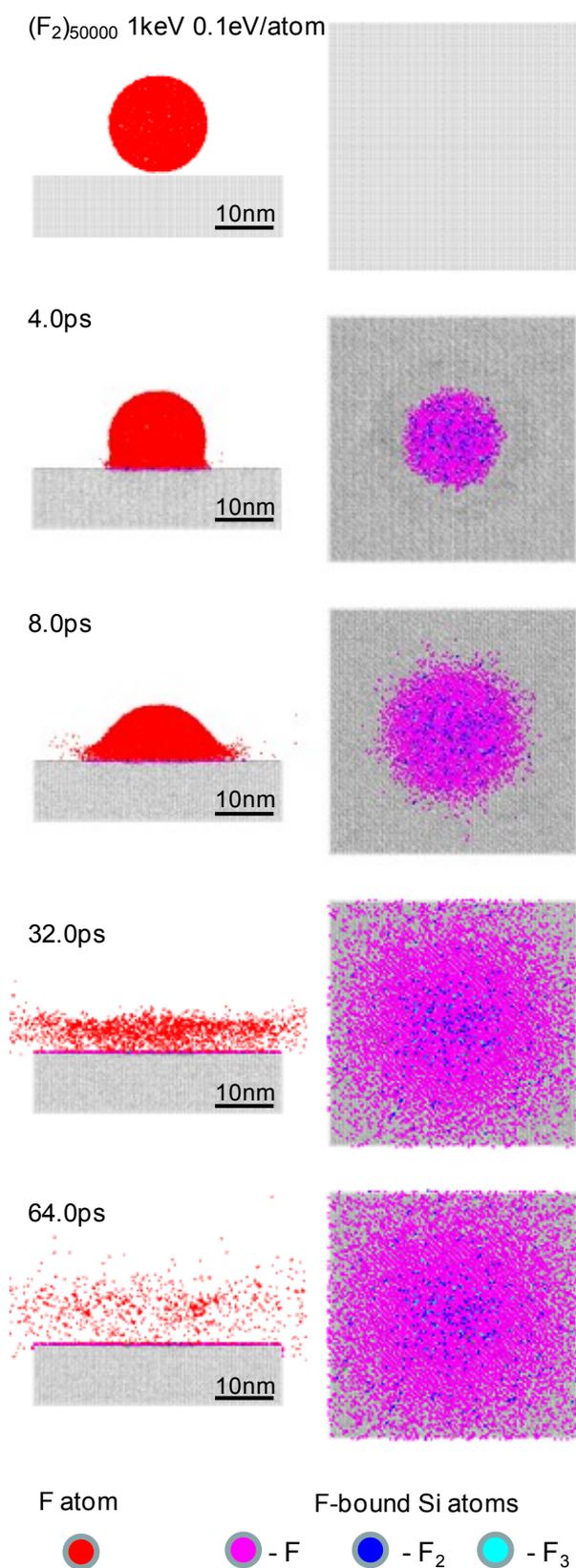


図 3: (F₂)₅₀₀₀₀, 0.1eV/atom の衝突

の内部に集中し、Si-F₃ といったよりフッ化価数の高い反応前駆体が形成される。なお、これと同条件であるが Si と反応性を持たない Ar クラスタ

の衝突 (Ar₁₀₀₀₀, 1eV/atom) では Si 表面がわずかに変形するのみであり、図 2 右に示すようなクレーター状の欠陥は形成されない³。これは、F-Si 接近時においてはケミカルポテンシャルにより F 原子が加速されるためである。

図 2 よりも 10 倍大きなクラスターサイズである、(F₂)₅₀₀₀₀ の衝突を図 3 に示す。この時の加速エネルギーは 1 原子当たりで 0.1eV/atom、総加速エネルギーで 10keV である。これは、1 原子エネルギーで比較すると図 2 左、総加速エネルギーでは図 2 右と一致する。図 2 と図 3 を比較すると、標的的材料上でのクラスターの崩壊と散乱、標的上の Si-F 結合の生成、標的 material 表面形状の変化といった衝突の様子は、図 2 左に示された、1 原子当たりのエネルギーが等しい場合と一致する。

フッ素クラスターの衝突により多くの Si 原子がフッ化物として脱離する。脱離する Si 原子数の入射エネルギーを図 4 に示す。ここで (F₂)₅₀₀₀₀ クラスタの衝突については、原子数 100 万、1600 万の Si(100) 標的に対する値を示しているが、両者に大きな違いがないことが分かる。

図 4 左は縦軸をクラスター一回で脱離する Si 原子数、横軸をクラスターの総加速エネルギーで表した場合、すなわちクラスターを一つの巨大粒子と見立てた場合の脱離数である。一方図 4 右は、図 4 左で表された脱離 Si 数、エネルギーをそれぞれクラスター構成原子数で除した値を示している。図 4 右において、クラスターサイズに関係なくほぼ同様の関係が得られていることが分かった。また、脱離 Si 数はおよそ 0.3eV/atom を境にして急激に増加している。このように脱離 Si 数が急激に増加する閾エネルギーは Ar クラスタの Si あるいは銅へといった非反応系での衝突においても見られるが、その閾エネルギーは数 eV から十数 eV/atom と、今回の場合に比べて極めて高い。また、一般の反応性プラズマ、イオンビームエッチングでは、数十～数百 eV での入射エネルギーが Si 原子の脱離のために要求される。本シミュレーションで実施した F-Si の反応系では、(1)F₂ 分子

³ T. Aoki, T. Seki, and J. Matsuo, Vacuum 84 (2010) 994.

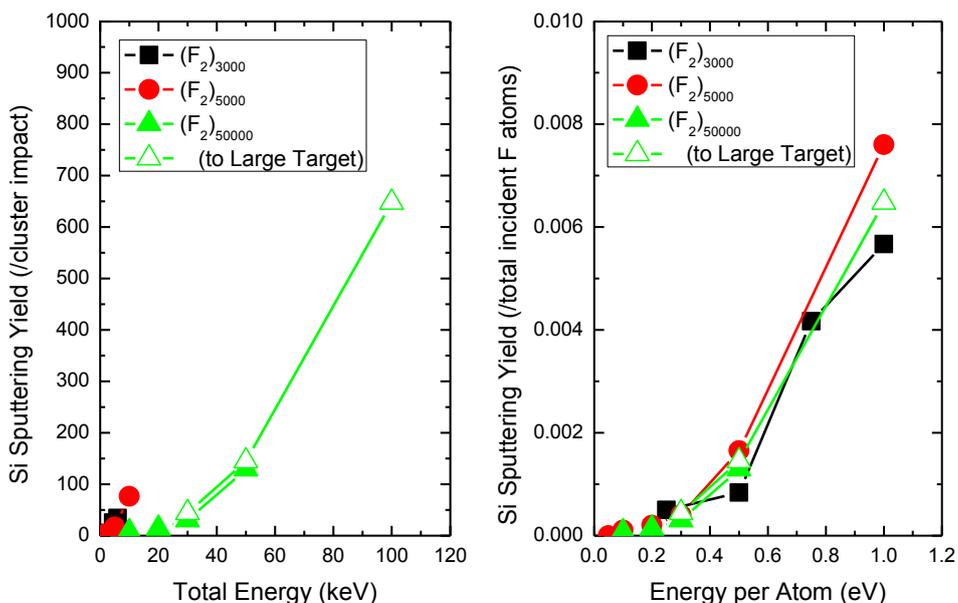


図4: フッ素クラスター衝突によるSi脱離数の入射エネルギー依存性

表1: 各衝突条件におけるフッ素原子の脱離・吸着経路
 ((F₂)₅₀₀₀₀ 1eV/atomのみ Si_{16,000,000} に対する衝突。それ以外は Si_{1,024,000})

	To vacuum								Adsorbed on the target
	F ₂	F	Other F _x	SiF	SiF ₂	SiF ₃	SiF ₄	Other Si _x F _y	
(F ₂) ₅₀₀₀ 0.1eV/atom	8 (Si:2)								1816
	7290	465	419	0	0	0	8(2)	0	
(F ₂) ₅₀₀₀ 0.2eV/atom	7(2)								1681
	7668	386	367	0	0	3(1)	4(1)	0	
(F ₂) ₅₀₀₀ 0.3eV/atom	12(5)								1552
	7854	350	232	0	2(1)	6(3)	4(1)	0	
(F ₂) ₅₀₀₀ 0.5eV/atom	39(13)								1398
	8134	277	152	1(1)	0	30(10)	8(2)	0	
(F ₂) ₅₀₀₀ 1eV/atom	190(76)								1303
	8054	365	88	2(2)	58(29)	78(26)	32(8)	20(11)	
(F ₂) ₅₀₀₀₀ 0.1eV/atom	23(7)								8874
	79250	1608	10245	0	0	3(1)	12(4)	8(2)	
(F ₂) ₅₀₀₀₀ 0.2eV/atom	49(14)								8126
	83072	1494	7196	0	2(1)	15(5)	32(8)	0	
(F ₂) ₅₀₀₀₀ 0.3eV/atom	107(30)								7418
	87760	1396	3319	0	4(2)	27(9)	76(19)	0	
(F ₂) ₅₀₀₀₀ 0.5eV/atom	390(129)								7048
	88680	1448	2434	1(1)	28(14)	171(57)	160(40)	30(17)	
(F ₂) ₅₀₀₀₀ 1eV/atom	1629(670)								7898
	86552	2448	1473	62(62)	448(224)	735(245)	304(76)	80(63)	

の乖離、(2) 標的材料表面での反応前駆体 SiF_x の生成、(3) SiF_x の脱離という反応過程を取る。クラスター衝突の素過程において生じる、高密度の粒子付与、エネルギー付与はこのいずれの段階の反応過程も加速する方向に寄与することから、このような極低エネルギーの閾エネルギーでもって表

面化学反応が効率的に進行すると考えられる。

それぞれクラスター衝突条件における、脱離したフッ化シリコンの状態、標的材料表面への吸着率、入射フッ素分子の乖離率をまとめた表を表1に示す。(F₂)₅₀₀₀、(F₂)₅₀₀₀₀ いずれのクラスターにおいても入射エネルギーの増加に従い、フッ素の吸

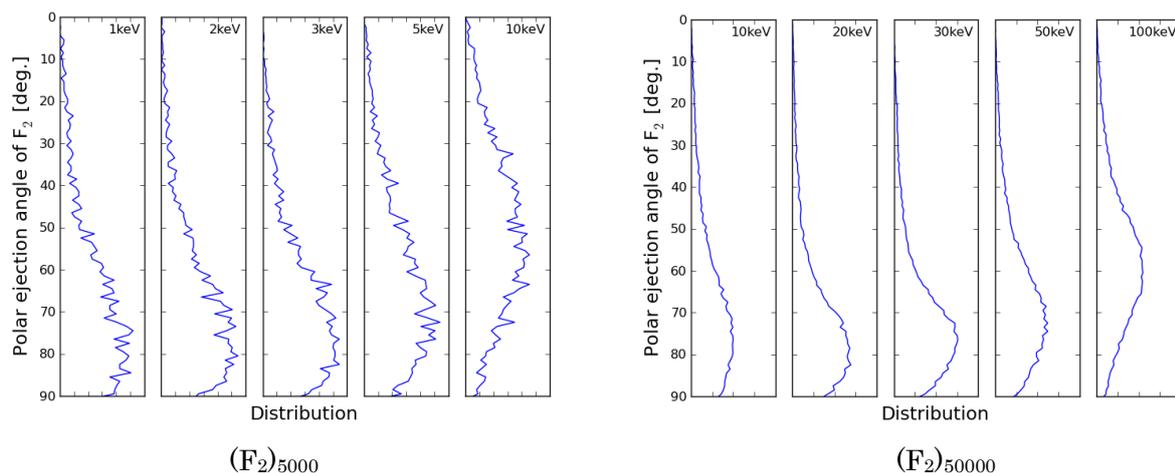


図5: 衝突後の F_2 分子の脱離角度分布

着量が減少する。これは図2に示すように、エネルギーの上昇に伴う、クレーター形成とF-Si界面の局所化によるものである。この傾向は図5に示す、衝突後の F_2 分子の角度分布からも推察される。クラスターと標的材料の衝突では、衝突時クラスター原子と標的材料原子との間で多体衝突が生じ、鉛直成分のみであったクラスター構成原子の運動量、運動エネルギーが衝突箇所を中心として水平方向にも分散する。この時、入射クラスターのエネルギーが十分高い場合、クラスター構成原子の一部が標的材料内部に侵入する。これら標的材料に侵入したクラスター構成原子に対しては、周囲が標的材料原子で囲まれているため、水平方向の分散が抑制され、代わりに反跳方向へ散乱されるようになる。その結果、図5に示されるように F_2 分子の散乱角度はクラスターの入射エネルギーの増加に伴い、入射方向に対し水平方向から鉛直方向へと変化する。

一方脱離するフッ化シリコン中のフッ素価数に注目すると、入射エネルギーの増加に従い、フッ化シリコンの生成量が増加し、かつ、より低いフッ素価数で反応生成物が脱離する。一般の気相エッチングでは、反応性イオンビームエッチングでは、標的材料表面に数nm～十数nmにわたるF-Si混合層が形成され、その中からフッ素が十分に付加した SiF_4 のみが材料表面から脱離する。これに対しクラスターの衝突では、衝突時に多数のフッ素原子がとともに、 SiF_2 や SiF_3 の脱離に十分な運

動エネルギーも同時に局所的に付与される。このことにより、F-Si反応層を標的材料の極最表面に限定し、かつ高い効率のSiの脱離を実現することができる。

4. これまでの進捗状況と今後の展望

多数の原子集団の衝突系に対する分子動力学シミュレーションを実現するため、並列計算機上での分子動力学シミュレーションプログラムの開発及びこれを用いた超音速クラスター衝突のシミュレーションを実施した。巨大クラスター衝突特有の時間、空間双方における局所的な粒子、エネルギー付与により、クラスターと標的材料表面との間で揮発性反応生成物の生成と脱離が促進され、これが、標的材料の高速、低ダメージエッチングに寄与することを示した。

分子動力学法では原則として、粒子の位置、速度のみが一次情報として得られる。したがって、前項で示したような、スナップショットの作図、分子結合状態の抽出、分子の統計的性質等、着目する物理現象、解析モデルデータの導出のためには、原子座標データに対する集団的操作を実施するための多数のプログラム群が必要となる。このような解析作業は、スーパーコンピュータ上に限らず、資源の限られた汎用のPCで実行することも多い。このため、解析プログラムの規模に応じて、オンメモリの並列計算版と分割による逐次処理版双方の作成を行った。これらのプログラム開発を

通じ、種々の計算環境に応じた、原子座標データの集団的操作に必要な要件を抽出、基盤化の検討を進めている。

今後、本課題が当面の目標としている 10^8 原子数に対する巨大粒子衝突の他、単原子イオン衝突による表面改質等、原子衝突現象による材料表面改質現象の解析を進める予定である。

5. 研究成果リスト

学術論文

T. Aoki, T. Seki and J. Matsuo, “Molecular dynamics simulations of large fluorine cluster impact on silicon with supersonic velocity”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B(in press).

国際会議発表

T. Aoki, T. Seki and J. Matsuo, “MD Simulation of Huge Reactive Gas Cluster Impact with Supersonic Velocity”, 10th International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids (Krakow, Poland, 2010/7/19-23)