

量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発とエレクトロニクスシステムの電子・原子レベル設計

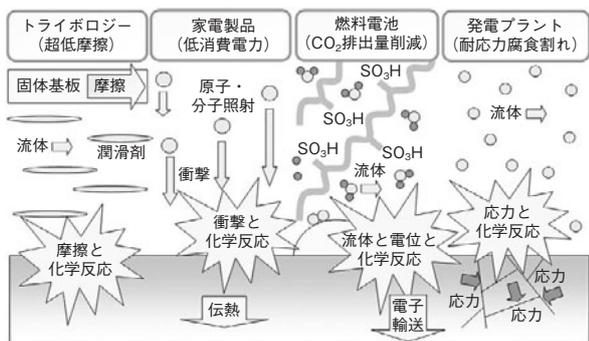


東北大学大学院 工学研究科

教授 久保 百司

1 量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発

従来、エレクトロニクス分野では、その機能・性能評価にマクロスケールでのプロセスシミュレーションやデバイスシミュレーションが広く活用されてきた。しかし、近年のナノテクノロジーの発展により、ナノスケールで起こる「化学反応」が、マクロスケールでのエレクトロニクスシステムの機能・性能に大きく影響を与えるようになり、エレクトロニクスシステムといえども「化学反応」の電子レベル制御が必須となってきている。さらに、急速に複雑化が進むエレクトロニクス分野においては、「化学反応」と「摩擦、衝撃、応力、流体、電位、伝熱」などが複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象の深い理解に基づくプロセス・デバイス設計が強く求められている。そこで筆者らは、開発済みの第一原理分子動力学シミュレータViolet[1]を発展させ、上記の複雑現象を解明可能なマルチフィジックスシミュレータの開発に成功した。また、より大規模系でのシミュレーションを実現するためにTight-Binding近似に基づく量子分子動力学シミュレータColorsを開発し、それに基づくマルチフィジックスシミュレータの開発にも成功した[2][3]。さらに、これら開発シミュレータを多様なエレクトロニクスシステムの理論設計に応用した(第1図)。

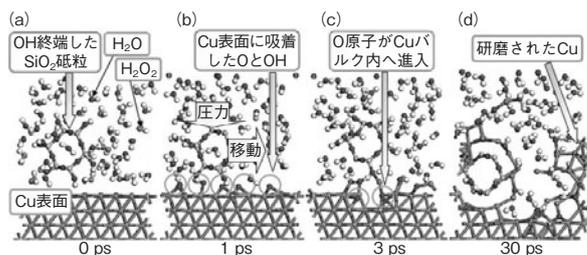


第1図 量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発と応用

2 Cu配線における化学機械研磨プロセスのTight-Binding量子分子動力学シミュレーション

近年、LSIの微細化、多層化に伴い、ダマシンプログラムなど高度な半導体素子製造プロセスの使用が必須となっている。ダマシンプログラムでは、さまざまな材料の混在するデバイス表面を極めて高い精度で平坦化することが必須であり、その手法として化学機械研磨プロセスが用いられている。化学機械研磨とは、SiO₂、CeO₂などの砥粒を懸濁した酸やアルカリのエッチング液を用い、布製のパッドで半導体表面を研磨することで、余分に成膜された銅やシリコン酸化膜などを除去する方法である。しかし、この化学機械研磨プロセスは、「化学反応と摩擦」が複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象であるため、そのメカニズムは全く解明されていない。

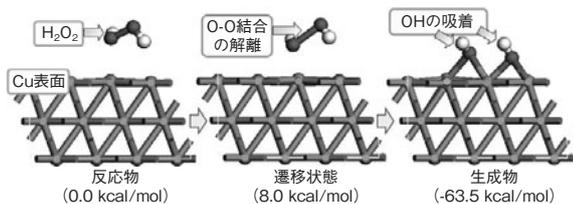
そこで、筆者らはTight-Binding量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータを用いて、SiO₂砥粒によるCu配線の化学機械研磨プロセスについて検討を行った。ここで研磨液としては、SiO₂砥粒を懸濁した過酸化水素水を用いた。シミュレーションの最初の1ピコ秒(ps)はSiO₂砥粒を静止させた状態で緩和計算を行い、その後、砥粒に速度と圧力を加えて化学機械研磨過程のシミュレーションを行った(第2図)。まず、1psまでの緩和計算において、Cu表面上でH₂O₂が化学反応を起こして、Cu表面にOおよびOHが吸着する様子が観察された(第2図(b))。さらに、SiO₂砥粒の終端OH基が



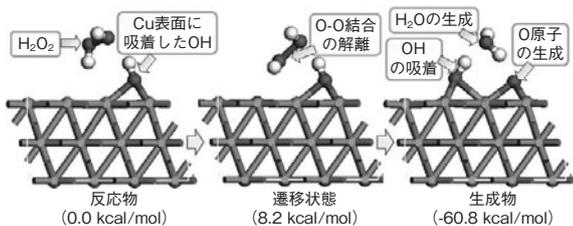
第2図 過酸化水素水存在下でのSiO₂砥粒によるCu表面の化学機械研磨シミュレーション

解離し、Cu表面に吸着する様子も観察された。次に、1 ps以降の摩擦シミュレーションにより、Cu表面に吸着したO原子が、SiO₂砥粒の摩擦によって、Cuバルク内へと拡散し、Cu表面に酸化膜が形成された（第2図 (c)）。その後、30 psではSiO₂砥粒による研磨により、Cu酸化膜が表面からはぎ取られていく様子が観察された（第2図 (d)）。つまり、H₂O₂とSiO₂砥粒の終端OHによる酸化反応によって脆弱となったCu表面が、SiO₂砥粒により研磨されるという化学機械研磨メカニズムが明らかにされた。

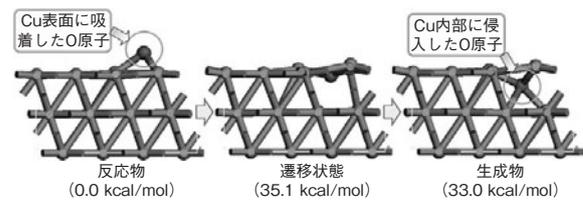
次に、上記で観察されたCu表面の酸化プロセスのエネルギー変化について、第一原理計算により評価を行った。第3図に示すCu表面でH₂O₂のO-O結合が解離し、2個のOHが吸着する過程の活性化エネルギーは、8.0 kcal/molとなった。次に、Cu表面に吸着したOHがH₂O₂と反応する過程について検討を行った。その結果、H₂O₂が2個のOHに解離し、その内の1個が表面上のOHからHを奪って表面吸着Oが生成し、もう1個のOHが表面に吸着する過程の活性化エネルギーは8.2 kcal/molであった（第4図）。第3図と第4図の反応は活性化エネルギーが低く、常温で十分起こりうる反応である。また、これらの化学反応は研磨前の第2図 (b) で確認されており、Tight-Binding量子分子動力学法の結果と一致する。次に、上記でCu表面に吸着したO原子が、Cuバルク内に侵入する過程について検討したところ、活性化エネルギーは、35.1 kcal/molと高く、常温では起こらないことが理解された（第5図）。つまり、第2図 (c) で確認されたCu表面の酸化反応は、SiO₂砥粒による機械的摩擦によって引



第3図 H₂O₂のCu表面への吸着反応



第4図 Cu表面における吸着O原子の生成反応



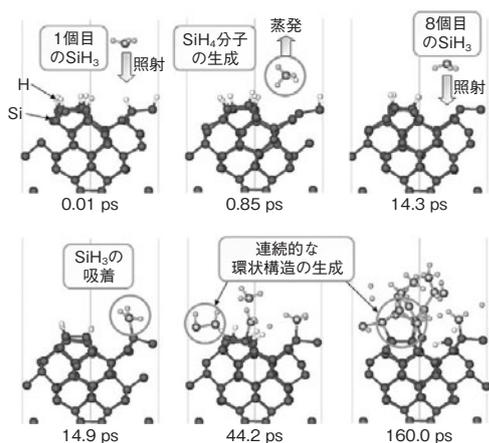
第5図 表面O原子のCuバルク内への拡散反応

き起こされたものであることが理解された。これらの結果は、「化学反応と摩擦」が複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象によって、化学機械研磨プロセスが成立していることを示している。

3 薄膜太陽電池における結晶成長プロセスのTight-Binding量子分子動力学シミュレーション[4]

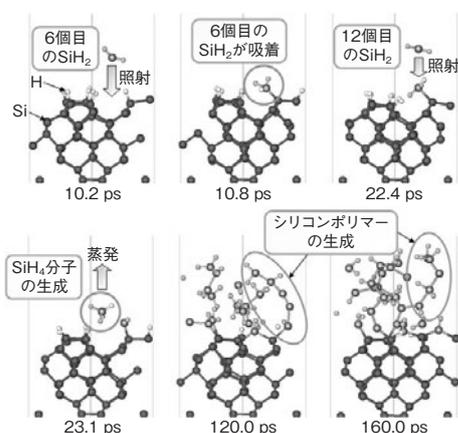
近年、自然エネルギーを利用した太陽電池の利用拡大が切望されており、太陽電池の低コスト化や高効率化が強く求められている。次世代の太陽電池としてさまざまな太陽電池が提案されているが、その中でも薄膜太陽電池は、量産性が高くコストダウンが図れる特徴があり、その開発に強い期待が寄せられている。しかし、薄膜Si太陽電池では、薄膜中のダングリングボンドを介して光劣化が起こることが大きな問題となっており、現状ではダングリングボンドを少なくする成膜技術は確立されていない。ここで、Si薄膜の成膜には、シランガスSiH₄が用いられ、プラズマ分解によりSiH₃ラジカルやSiH₂ラジカルが生成し、それらが前駆体としてSi表面に到達する。そこで筆者らは、開発したTight-Binding量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータを用いて、SiH₃ラジカルとSiH₂ラジカルによるSi薄膜成長のメカニズムについて検討を行い、ダングリングボンドの少ないSi薄膜を成膜するための設計指針を得ることを目的とした。

SiH₃ラジカルによる成長過程シミュレーションの結果を、第6図に示す。0.01 psで1個目に照射したSiH₃により水素終端したSi(001)面からH原子が引き抜かれ、SiH₄分子が生成する様子が明らかにされた。その後、0.85 psにおいてSiH₄分子は蒸発し、Si(001)面にダングリングボンドが生成した。2, 3, 5個目に照射したSiH₃は表面から跳ね返される一方、4, 6, 7個目に照射したSiH₃は、1個目と同様にH原子を引き抜く様子が観察された。その後、8個目に照射したSiH₃が、14.9 psにおいて先にH原子の引き抜き反応で生成したダングリングボンドに吸着し、新しいSi-Si結合が生成した。その後もSiH₃によるSi表面からのH原子の引き抜きと、生成したダングリングボンド

第6図 SiH₃ラジカルによるSi薄膜の成長シミュレーション

へのSiH₃の吸着が繰り返されることで、Si薄膜が成長する様子が明らかにされた。

次に、SiH₂ラジカルによる成長過程のシミュレーションの結果を第7図に示す。1～5個目に照射したSiH₂は表面から跳ね返されたが、6個目に照射したSiH₂は、Si(001)表面からH原子の引き抜きを行い、SiH₃となった。さらに興味深いことに、このSiH₃は蒸発することなく、そのままH原子が引き抜かれたダングリングボンドに吸着した。SiH₃を照射した場合には、新しいSi-Si結合の形成には、H原子の引き抜きを行うSiH₃とH原子が引き抜かれたサイトに吸着するSiH₃の2個のSiH₃ラジカルが必要なに対し、SiH₂ラジカルの場合には、1個のSiH₂ラジカルで新しいSi-Si結合が生成するという全く異なる結晶成長メカニズムが明らかにされた。この結果は、SiH₃ラジカルに比較してSiH₂ラジカルを用いた方が成長速度が速いことを示唆している。次に、7個目から11個目に照射したSiH₃は表面から跳ね返された。12個目に照射し

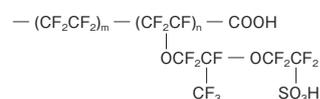
第7図 SiH₂ラジカルによるSi薄膜の成長シミュレーション

たSiH₂は、23.1 psにおいて表面からH原子を2個引き抜きSiH₄分子となって蒸発した。その後、14個目に照射したSiH₂が26.7 psにおいて、上記で生成したダングリングボンドに引き寄せられて吸着した。これらの結果は、SiH₂ラジカルを照射した場合には、成長中にダングリングボンドが多く生成することを示している。実際にSiH₃を用いた第6図では、最終的にきれいな環状構造が形成されるのに対し、SiH₂を用いた第7図では、アモルファス層の原因となるシリコンポリマーの生成が観察された。薄膜シリコン太陽電池の光劣化の防止には、ダングリングボンドの生成の抑制が必須であることから、SiH₃ラジカルに比較してSiH₂ラジカルを用いると成長速度は速くなるが、ダングリングボンドの多い薄膜が生成するという問題点が存在することが明らかにされた。また上記の結果は、「化学反応と衝撃」が複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象の解明に成功したことを意味する。

4 固体高分子形燃料電池における劣化反応ダイナミクスの第一原理分子動力学シミュレーション

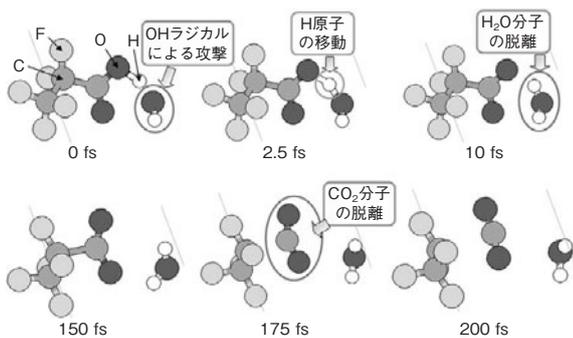
近年の環境問題やエネルギー問題の深刻化に伴って、燃料電池の実用化に大きな期待が寄せられている。中でも、固体高分子形燃料電池(PEFC)は、定置用途だけでなく、自動車や携帯機器など幅広い応用可能性があり、活発な研究開発が行われている。2009年に家庭用燃料電池エネファームが市販化されたが、自動車用PEFCに関しては早期実用化に向けて、まだまだ多くのプレイクスルーが必要である。特に、PEFCにおける長寿命化の実現には、電解質の分解、白金触媒の溶出[5]などに代表される材料の耐久性の向上が重要課題である。そこで筆者らは、第一原理分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータを活用し、PEFC電解質の劣化反応ダイナミクスについて検討した。

本稿では、PEFCの電解質として広く使用されているナフィオン(第8図)の劣化反応について検討した結果を紹介する。ナフィオンの劣化反応は、白金触媒上で発生した過酸化水素から発生するOHラジカルによって引き起こされることが実験的に指摘されている。そこで、COOH基を含むナフィオンの主鎖末端モデルを作成し、この主鎖末端のCOOH基を、OHラジカルが攻撃したときの化学反応ダイナミクスについて検討を行った。その

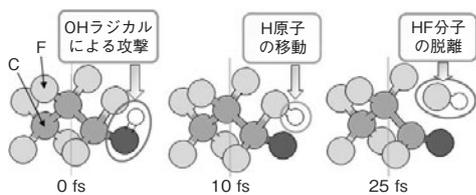


第8図 ナフィオンの構造

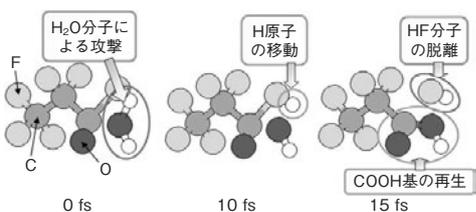
結果、第9図に示すように、COOH基のHとOHラジカルが反応し、10フェムト秒 (fs) 後にはH₂O分子が生成・脱離する化学反応が明らかにされた。さらに、175 fs後には、主鎖末端からCO₂分子が脱離する化学反応も明らかにされた。ここで、CO₂分子が主鎖末端から脱離したことにより、主鎖末端のC原子はラジカルとなっている。そこで、さらにこの主鎖末端のCラジカルに2個目のOHラジカルを攻撃させた。具体的には、主鎖末端のCラジカルにOHラジカルを結合させた状態からシミュレーションを行った。第10図に示すように、OH基のH原子が末端CFのF原子に近づくことで、O-H結合、C-F結合の解離が起こり、HF分子が生成・脱離する化学反応が明らかにされた。さらに、ここで生成したCOF末端にH₂O分子を攻撃させるシミュレーションを行った。第11図に示すように、COF末端のF原子とH₂O分子のH原子が



第9図 ナフィオンの主鎖末端にOHラジカルが攻撃した場合の第一原理分子動力学シミュレーション



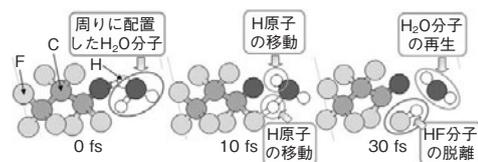
第10図 2個目のOHラジカルの攻撃によりナフィオンの主鎖末端がCF₃CF₂CF₂OHとなった後の分解反応



第11図 ナフィオンの主鎖末端がCF₃CF₂COFとなった後のH₂Oの攻撃による分解反応

反応して2個目のHF分子が脱離し、さらに残ったCO末端にH₂O分子のOHが接近して、COOH基が再生した。つまり、第9図～第11図の一連の化学反応が、この後も繰り返されることで、ナフィオンの劣化が進むことが明らかとなった。

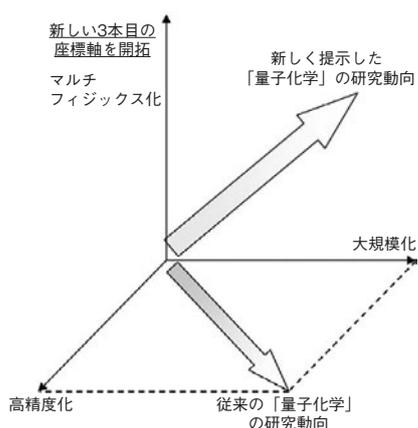
また、実際にはナフィオン膜の周りには多くの水分子が存在することから、主鎖末端の周囲にH₂O分子が存在する場合について検討を行った。具体的には、第10図に示したCF₃CF₂CF₂OHからHF分子が脱離する化学反応において、末端OHの近くにH₂Oを配置してシミュレーションを行った。第12図に示すように、末端OHのH原子がH₂O分子に奪われH₃O⁺となり、その後、H₃O⁺から先ほどとは異なるH原子が主鎖末端のF原子と結合し、HF分子が脱離する化学反応が明らかにされた。ここで、生成したHF分子のH原子は、H₂O分子のH原子であることから、第10図の反応経路とは大きく異なる。そこで、HF分子が脱離する化学反応において、水分子が存在しない場合と存在する場合の化学反応の活性化エネルギーを比較した。その結果、水分子が存在しない場合の活性化エネルギーは44.8 kcal/molであるのに対し、水分子が存在する場合は22.5 kcal/molと、水分子が存在する場合の方が活性化エネルギーが低いことが明らかにされた。これは、ナフィオンの劣化反応において、水分子が触媒機能を果たしていることを示している。また、上記の結果は、「化学反応と流体」が複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象によって、電解質の劣化が起こっていることを意味している。



第12図 ナフィオンの主鎖末端がCF₃CF₂CF₂OHとなった後の分解反応において、周りにH₂Oが存在する場合の分解反応

5 今後の展望

これまでの量子化学計算手法の開発を目的とした研究プロジェクトは、常に「①高精度計算」または「②大規模計算」の実現を目的としてきた。この研究開発動向に対し、筆者らは「③マルチフィジックス現象の解明」を可能とする量子化学計算手法の開発という全く新しい3本目の座標軸を提案している (第13図)。これは、従来は静的な材料設計のみを目的としてきた量子化学計算手



第13図 筆者の研究戦略－量子化学の新しい方向性

法を、プロセス設計・デバイス設計を実現可能な計算手法として大きく発展させることを意図している。これまで、マクロスケールでのプロセス・デバイスシミュレータが重要な役割を果たしてきたエレクトロニクス分野において、電子・原子レベルでのプロセス・デバイス設計を実現するマルチフィジックス量子分子動力学法は、今後、企業における研究開発に大きな革新をもたらすことは確実である。

参考文献

- [1] T. Shimazaki et al., "Analytical energy gradient of gaussian and fourier transform (GFT) method for periodic condensed systems," Chem. Phys. Lett., vol.503, pp.316-321, 2011.
- [2] K. Hayashi et al., "Tribochemical reaction dynamics simulation of hydrogen on a diamond-like carbon surface based on tight-binding quantum chemical molecular dynamics," J. Phys. Chem. C, vol.115, no.46, pp.22981-22986, 2011.
- [3] K. Hayashi et al., "Fate of methanol molecule sandwiched between hydrogen-terminated diamond-like carbon films by tribochemical reactions: Tight-binding quantum chemical molecular dynamics study," Faraday Discuss., vol.156, pp.137-146, 2012.
- [4] T. Kuwahara et al., "Development of crystal growth simulator based on tight-binding quantum chemical molecular dynamics method and its application to silicon chemical vapor deposition processes," J. Phys. Chem. C, vol.116, no.23, pp.12525-12531, 2012.
- [5] T. Shimazaki et al., "Density functional theory study on quasi-three-dimensional oxidized platinum surface: Phase transition between α -PtO₂-like and β -PtO₂-like structures," Theor. Chem. Acc., vol.130, no.4-6, pp.1031-1038, 2011.

《プロフィール》

久保 百司 (くぼ ももじ)

1990 京都大学 工学部石油化学科 卒業

1992 京都大学大学院 工学研究科石油化学専攻 修士課程修了

1992-2001 東北大学 工学部分子化学工学科 助手

1999 東北大学 博士 (工学)

2001-2007 東北大学大学院 工学研究科材料化学専攻 助教授

2008-現在 東北大学大学院 工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター 教授

2008-現在 東北大学 未来科学技術共同研究センター 教授 (兼任)

2009-現在 東北大学 流体科学研究所 教授 (兼任)

専門技術分野：

計算科学, 量子化学, 量子分子動力学法

主な著書：

自動車用電気二重層キャパシタとリチウムイオン2次電池の高エネルギー密度化・高出力化技術 (技術情報協会, 2005)
プラズマディスプレイ材料技術の最前線 (シーエムシー出版, 2007)

主な編書：

Journal of Information Display (Korean Society of Information Display, 2008-2012)