

修士論文

電子状態計算による不純物を添加した
非晶質シリカの構造と機械特性の解明

2022年2月7日提出

指導教員 波田野 明日可 講師 

37-206255 宮崎 桜子

電子状態計算による不純物を添加した非晶質シリカの構造と機械特性の解明

氏名：宮崎桜子，指導教員名：泉聡志

キーワード：a-SiO₂，DFT，メルトクエンチ，弾性率，リング統計

1. 背景

半導体は長年微細化（半導体基板に平行な方向の加工寸法の縮小）によって記憶密度を高めてきたが、2000年代以降はリーク電流の発生などにより微細化の技術的限界が近いとされた。IRDSによる半導体寸法予測によれば、2030年ごろには微細化は限界に達すると予測されている[1]。そこで、2007年に3次元 NAND フラッシュメモリが発明されて以降、半導体の高積層化による高密度化が進められてきた。高積層化は急速に進み、2020年には積層数が100層を超えた[2]。

3次元 NAND フラッシュメモリは、2種類の絶縁膜（SiO₂/SiN）を交互に積層した積層絶縁膜を作成し、積層絶縁膜に垂直に穴を形成することで多数の絶縁膜を一度に加工する工程を特徴としている。しかし、高積層化により、積層絶縁膜の界面におけるひずみが蓄積し、内部応力が増大することで、製造工程における絶縁膜の変形やそれに伴う割れ・剥離などの不良の増加という問題が生じた。そこで、絶縁膜の変形を抑えるために絶縁膜の機械的強度の向上が求められている。

2. 先行研究

絶縁体（a-SiO₂）の弾性率に関する研究はこれまでも行われてきた。a-SiO₂は低密度化・炭化水素の添加などにより誘電率を下げると同時に弾性率も低下することが知られている[3][4][5]。誘電率を下げつつ弾性率の低下を抑えられる構造についても研究されている。低密度の場合には密度が同じでも空隙サイズが小さい構造の方が高強度であることが明らかにされており[6]、炭化水素を添加した場合には炭化水素が終端している構造に比べ特定の形で架橋されている構造の方が高強度であることが明らかにされている[7]。これらの研究はa-SiO₂の誘電率を下げつつ弾性率を維持することを最終的な目的としていたが、本研究では絶縁膜の変形を抑えるために誘電率を維持しつつ弾性率を上げることを目的とする。

3. 研究目的／手法

3.1 研究目的

本研究では、絶縁膜として一般的に用いられる a-SiO₂ に C・N・P などの不純物を少量添加したときの構造・弾性率への影響を明らかにすることを目的とする。

3.2 手法

構造の作成には、分子動力学計算でアモルファス構造を作成する際に一般的なメルトクエンチ法を用いた。作成された構造の結合角、リングサイズ（原子の結合がなす最小の環の大きさ）、体積弾性率を計算し、添加量との関係を調べた。計算には DFT 法（PHASE/0）を用いた[8]。k 点数は 1、カットオフエネルギーは 435eV とし、交換相関エネルギーの計算には ggapbe を用いた。

4. 結果

4.1 a-SiO₂の構造と弾性率の密度依存性

a-SiO₂の密度を変化させ、構造を作成した。構造はメルトクエンチ法により得られた構造を構造最適化することで作成された。密度は 1.8~2.4g/cm³ とし、原子数は 90 とした。

Fig. 1 に a-SiO₂ の体積弾性率の密度依存性を示す。体積弾性率は、構造を体積が 1% 大きくなるように 3 方向に引張り、構造最適化した際の応力の変化量から以下の式で計算された。

$$B = \frac{p_1 - p_0}{V_1/V_0 - 1} \quad (4-1-1)$$

ただし、 B は体積弾性率、 p は圧力、 V は格子の体積を示し、添え字の 0 は引張り前、1 は引張り・構造最適化後を示す。体積弾性率は高密度ほど大きくなり、実験値[9]に近い結果が得られることを確認した。

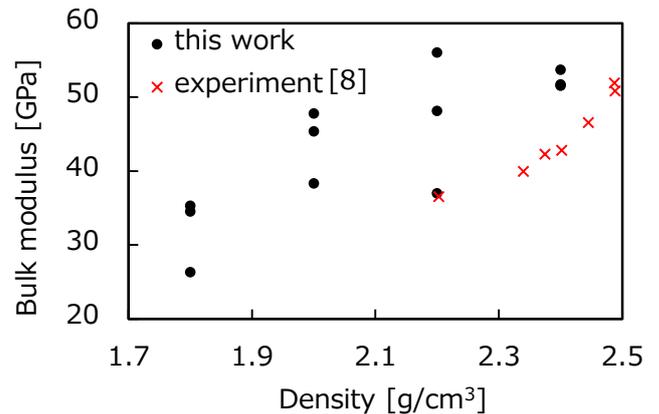


Fig. 1 Density dependence of bulk modulus in a-SiO₂.

Fig. 2 に a-SiO₂ の Si-O-Si 結合角の密度依存性を示す。平均 Si-O-Si 結合角は高密度ほど小さくなる傾向にあった。この原因を調べるためにリング統計とリングの歪み度の計算を行った。

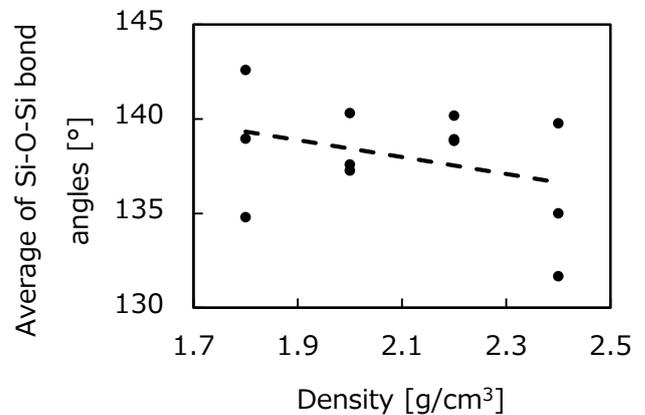


Fig. 2 Density dependence of bulk modulus of average of Si-O-Si bond angles in a-SiO₂.

リングサイズは各原子間結合が属する最短の環の大きさとした（ガットマンの最短経路基準）。最短経路はダイクストラ法により計算した。歪み度は各リングについて近似平面を求め、リングに含まれる各原子の近似平面までの距離の二乗平均と定義した。

$$J = \sum_i \frac{e_i^2}{n} \quad (4-1-2)$$

J は歪み度、 e_i は i 番目の原子の近似平面からの距離、 n はリングサイズを示す。歪み度は高密度ほど大きくなった（Fig. 3）。リングサイズの密度依存性は小さく、結合角に大きな影響は与えないと考えられる。高密度ほど Si-O-Si 結合角が小さくなるのは、リングが三次元的に歪むためと考えられた。

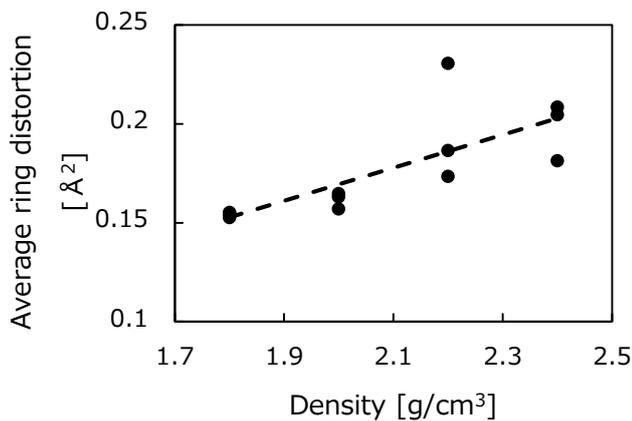


Fig. 3 Density dependence of average ring distortion.

4.2 不純物添加 a-SiO₂ の構造と弾性率の関係

a-SiO₂ に C, N, P をそれぞれ添加し、構造を作成した。構造は先ほど同様にメルトクエンチ法により得られた構造を構造最適化することで作成された。密度は 2.2g/cm³ とし、原子数は Si が 30, O が 60, C, N, P がそれぞれ 1~4 とした。

Fig. 4 に作成された a-SiO₂:C, a-SiO₂:N, a-SiO₂:P 構造を示す。a-SiO₂:C, a-SiO₂:N では、それぞれ CO₂ や NO といった気体分子がみられた。

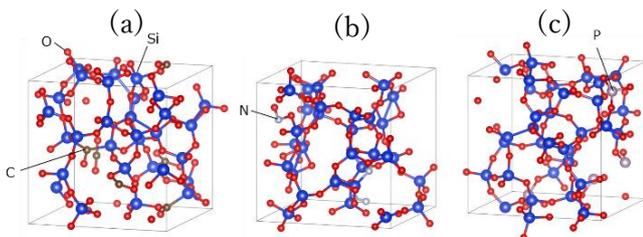


Fig. 4 (a)Si₃₀O₆₀C₄, (b)Si₃₀O₆₀N₄, (c)Si₃₀O₆₀P₄

不純物添加量と体積弾性率の関係を Fig. 5 に示す。ただし、体積弾性率は 3 ケースの平均値を示す。すべての添加物について、不純物添加によって体積弾性率は減少した。

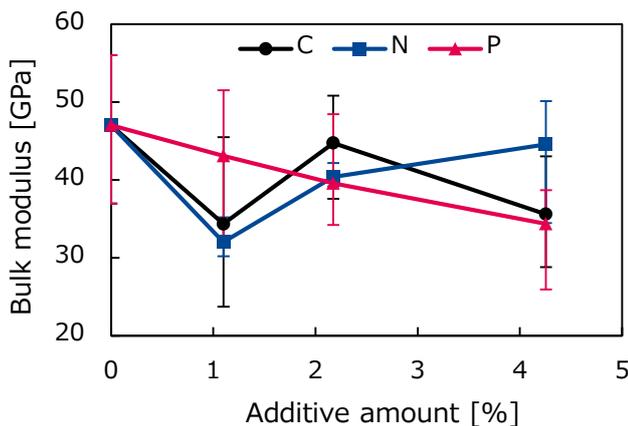


Fig. 5 Additive amount dependence of bulk modulus.

構造の特徴の体積弾性率への影響を調べるために a-SiO₂:C, a-SiO₂:N, a-SiO₂:P を対象に、目的変数を体積弾性率、説明変数を最大リングサイズ、歪み度、3 配位以下の Si 原子数、終端結合数として重回帰分析を行った。

a-SiO₂:C における重回帰分析の結果から、a-SiO₂:C の場合は最大リングサイズが大きいほど体積弾性率が低下することが分かった。理由としては a-SiO₂:C では

分子サイズの大きい気体分子である CO₂ ができやすく、空隙サイズが大きくなるためと考えられる。

a-SiO₂:N における重回帰分析の結果から、a-SiO₂:N においては 3 配位以下の Si 原子数が多いほど体積弾性率が低下することが分かった。

a-SiO₂:P における重回帰分析の結果から、a-SiO₂:P においては最大リングサイズが大きく歪み度の小さい構造ほど体積弾性率が低下することが分かった。

5. 結論

密度を変化させた a-SiO₂ をメルトクエンチ法によって作成した。実験値[9]との比較から、作成された構造の体積弾性率が妥当な値になっていることを確認した。a-SiO₂ の構造の密度依存性を調べたところ、高密度ほど Si-O-Si 結合角が小さくなっていった。原因を調べるため、リング統計と歪み度を用いて構造を分析したところ、高密度ほどリングの歪み度が大きくなるために Si-O-Si 結合角が小さくなることが分かった。

次に、SiO₂ に C, N, P を添加して同様の手法でアモルファス構造を作成し、重回帰分析により構造の特徴と体積弾性率の関係を調べた。a-SiO₂:C, a-SiO₂:P では空隙サイズが大きいほど体積弾性率が低下することが分かった。A-SiO₂:C の場合は気体分子の除去、a-SiO₂:P の場合は O 原子の供給により Si, P の配位数を増やすことで体積弾性率を向上できると考えられた。A-SiO₂:N では 3 配位以下の Si 原子数が多いほど体積弾性率が低下することが分かった。A-SiO₂:P と同様に、a-SiO₂:N でも O 原子の供給により Si の配位数を増やすことで体積弾性率を向上できると考えられた。

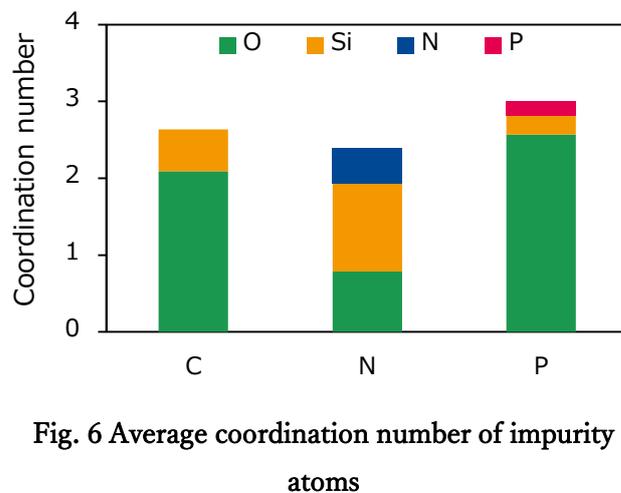


Fig. 6 Average coordination number of impurity atoms

参考文献

- [1] IRDS, "More Moore," 2021.
- [2] Yole Development, "Status of the Memory Industry 2020 report," 2020.
- [3] R. J. O. M. Hoofman *et al.*, *Microelectron. Eng.*, vol. 80, pp. 337–344, 2005.
- [4] A. Grill *et al.*, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6697–6707, 2003.
- [5] C. S. Yang *et al.*, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, pp. 243–247, 2006.
- [6] C. Yuan *et al.*, *EuroSimE 2008*, 2015, 2008.
- [7] N. Tajima *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 1–4, 2006.
- [8] T. Yamasaki *et al.*, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 244, pp. 264–276, 2019.
- [9] T. Goto *et al.*, *材料*, vol.32, no. 362, pp. 64–68, 1983.

目次

図目次	3
表目次	6
1 序論	8
1.1 研究の背景	9
1.2 先行研究	10
1.2.1 絶縁膜としての a-SiOC(H)	11
1.2.2 セラミックとしての a-SiOC	11
1.3 研究の目的および手法	12
1.4 本論文の構成	12
2 研究で用いた計算手法	13
2.1 第一原理計算	14
3 a-SiO ₂ の構造と弾性率の密度依存性	16
3.1 a-SiO ₂ の作成条件	17
3.2 計算の収束判定	18
3.3 a-SiO ₂ の体積弾性率の密度依存性	20
3.4 a-SiO ₂ の構造の特徴	21
3.5 a-SiO ₂ の構造の密度依存性	26
3.6 本章の結論	31
4 不純物添加 a-SiO ₂ 弾性率と構造の関係	32
4.1 不純物添加 a-SiO ₂ の構造の特徴	33
4.2 不純物添加 a-SiO ₂ の体積弾性率の添加量依存性	42
4.3 不純物添加 a-SiO ₂ における構造と弾性率の関係	43
4.3.1 a-SiO ₂ :C における構造と弾性率の関係	44
4.3.2 a-SiO ₂ :N における構造と弾性率の関係	45
4.3.3 a-SiO ₂ :P における構造と弾性率の関係	46
4.4 本章の結論	48
5 結論と今後の課題	49
5.1 結論	50
5.2 今後の課題	50
6 謝辞	51
参考文献	52

図目次

Fig. 1-1 Projected dimensions of semiconductor components[1]	10
Fig. 1-2 Changes in the number of layers of 3D NAND flash memory[2]	10
Fig. 3-1 Input temperature for melt quench calculation	17
Fig. 3-2 Relationship between cutoff energy and total energy in a-SiO ₂	19
Fig. 3-3 Relationship between number of k points and total energy in a-SiO ₂	19
Fig. 3-4 Relationship between threshold for change in total energy and total energy in a-SiO ₂	20
Fig. 3-5 Structure of a-SiO ₂	21
Fig. 3-6 Density dependance of bulk modulus in a-SiO ₂	21
Fig. 3-7 Coordination number of Si atoms in a-SiO ₂	22
Fig. 3-8 Coordination number of O atoms in a-SiO ₂	22
Fig. 3-9 Pair distribution function between Si and O in a-SiO ₂	24
Fig. 3-10 Pair distribution function between O and O in a-SiO ₂	24
Fig. 3-11 Pair distribution function between Si and Si in a-SiO ₂	25
Fig. 3-12 Distribution of O-Si-O bond angles in a-SiO ₂	25
Fig. 3-13 Distribution of Si-O-Si bond angles in a-SiO ₂	26
Fig. 3-14 Tetrahedron display of a-SiO ₂	26
Fig. 3-15 Density dependance of distance at the first peak of Si-Si pair distribution function in a-SiO ₂	27
Fig. 3-16 Density dependance of average of Si-O-Si bond angles in a-SiO ₂	27
Fig. 3-17 Distribution of ring size in a-SiO ₂	29
Fig. 3-18 Density dependance of average ring size in a-SiO ₂	29
Fig. 3-19 Density dependance of average ring distortion in a-SiO ₂	30
Fig. 3-20 Relationship between rin size and ring distortion in a-SiO ₂	31
Fig. 4-1 a-SiO ₂ :C (Si ₃₀ O ₆₀ C ₄)	33
Fig. 4-2 a-SiO ₂ :N (Si ₃₀ O ₆₀ N ₄)	34
Fig. 4-3 a-SiO ₂ :P (Si ₃₀ O ₆₀ P ₄)	34
Fig. 4-4 Gas molecules formed in a-SiO ₂ :C or a-SiO ₂ :N	35
Fig. 4-5 Additive amount dependance of number of gas molecules in a-SiO ₂ :C and a-SiO ₂ :N	35
Fig. 4-6 Additive amount dependance of number of bonds in a-SiO ₂ :C	36
Fig. 4-7 Additive amount dependance of number of bonds in a-SiO ₂ :N	37
Fig. 4-8 Additive amount dependance of number of bonds in a-SiO ₂ :P	37
Fig. 4-9 Typical structures including Si-C or Si-N bond	39
Fig. 4-10 Typical structures including P atom	40
Fig. 4-11 Coordination number of C atoms in a-SiO ₂ :C	40

Fig. 4-12 Coordination number of N atoms in a-SiO ₂ :N.	41
Fig. 4-13 Coordination number of P atoms in a-SiO ₂ :P.	41
Fig. 4-14 Additive amount dependance of number of bonds not included in rings in a-SiO ₂ with impurities added.	42
Fig. 4-15 Typical structures including O atom with a coordination number of 1 in a-SiO ₂ with impurities added.	42
Fig. 4-16 Additive amount dependance of bulk modulus in a-SiO ₂ with impurities added.	43
Fig. 4-17 Additive amount dipendence of maximum ring size in a-SiO ₂ :C.	45
Fig. 4-18 Additive amount dependence of average ring distortion in a-SiO ₂ :C.	45
Fig. 4-19 Additive amount dependance of number of Si atoms with a coordination number of 3 or less in a-SiO ₂ :N.	46
Fig. 4-20 Additive amount dependance of maximum ring size in a-SiO ₂ :P.	47
Fig. 4-21 Additive amount dependance of average ring distortion in a-SiO ₂ :P.	47
Fig. 4-22 Additive amount dependance of number of Si and P atoms with a coordination number of 3 or less in a-SiO ₂ :P.	48

表目次

Table 1 Calculation conditions for melt quench calculation.	18
Table 2 Maximum value of interatomic bond length in a-SiO ₂	22
Table 3 Maximum value of interatomic bond length in a-SiO ₂ with impurities added.	38
Table 4 Bond dissociation energy in a-SiO ₂ with impurities added.	38
Table 5 Summary of multiple regression analysis predicting bulk modulus in a-SiO ₂ with impurities added.	44

1 序論

1.1 研究の背景

半導体は長年微細化（半導体基板に平行な方向の加工寸法の縮小）によって記憶密度を高めてきたが、2000年代以降はリーク電流の発生などの技術的問題のために微細化の限界が近いとされた。Fig. 1-1はIRDS（International Roadmap for Devices and Systems）による2021年から2034年までの半導体寸法予測を示しており、2030年ごろには微細化は限界に達すると予測されている。

そこで、2007年に当時の東芝（後の東芝メモリ、現在のキオクシア）が3次元フラッシュメモリ技術を発表して以降は、半導体の高積層化による高密度化が進められてきた。Fig. 1-2は各社の3次元フラッシュメモリの層数の推移を示しており、2020年には100層を超えている。

3次元フラッシュメモリには大きく分けて3次元NANDフラッシュメモリと3次元クロスポイントメモリの2種類ある。3次元NANDフラッシュメモリは3次元クロスポイントメモリに比べて一層あたりの記憶密度が低いものの、多数の層を一度に形成できるため高積層化に適しているという利点がある。ここでは高積層化の影響に注目するため3次元NANDフラッシュメモリについて述べる。

3次元NANDフラッシュメモリはパンチアンドプラグ技術を用いて作成されている。パンチアンドプラグ技術は、2種類の異なる絶縁膜を積み上げた積層絶縁膜を作成し、積層絶縁膜に垂直に穴を形成することで、多数の絶縁膜を一度に加工することができる。そのため、高積層化による製造コストの増大を抑えられることを特徴としている。

しかし、高積層化が進むにつれて積層絶縁膜におけるひずみが蓄積し、内部応力が増大することで、絶縁膜の変形やそれに伴う割れ・剥離を引き起こしている。そこで、変形を抑えるために絶縁膜の機械的強度の向上が求められている。

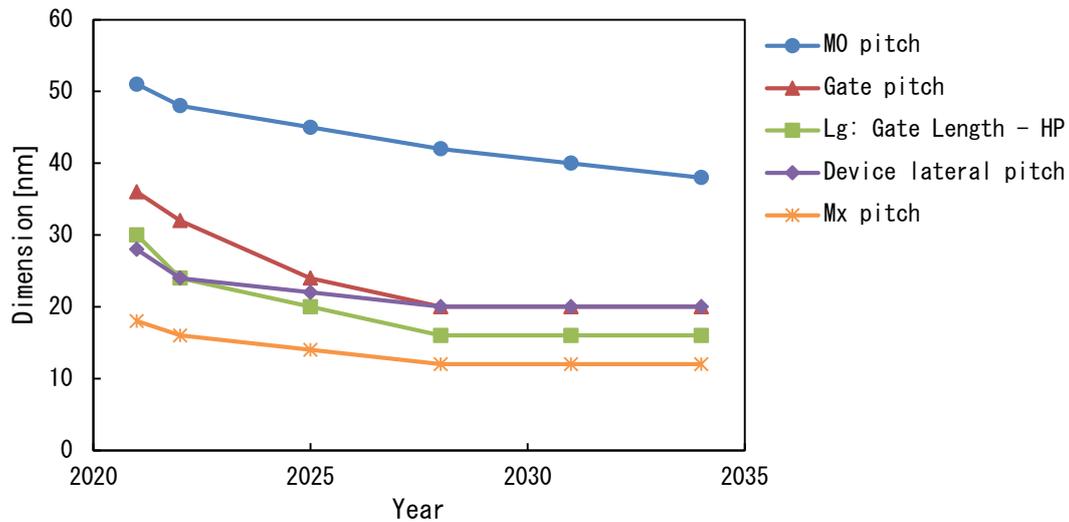


Fig. 1-1 Projected dimensions of semiconductor components[1]

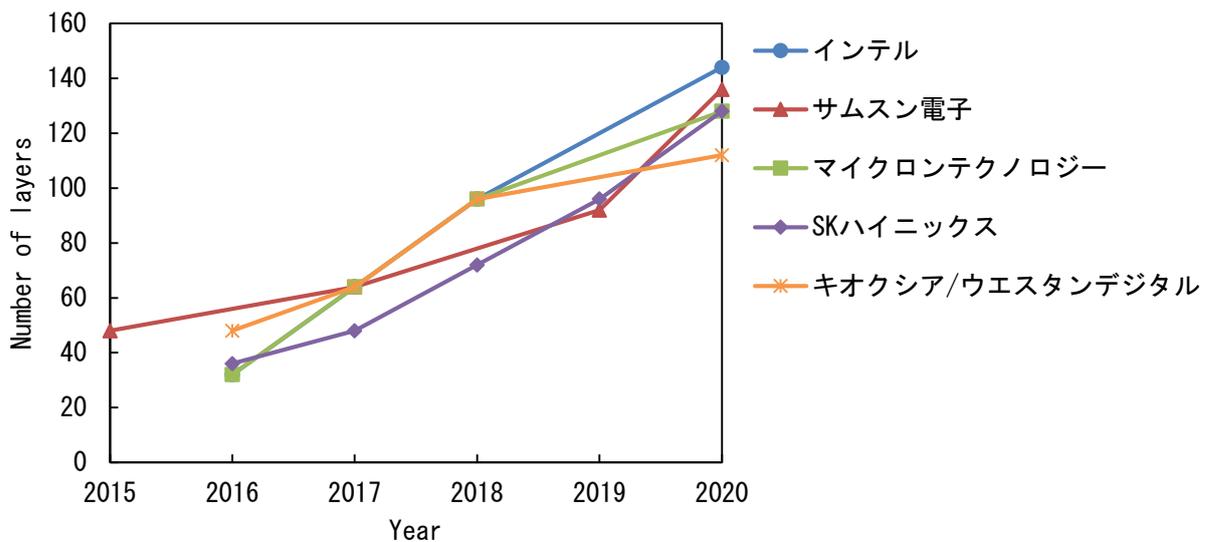


Fig. 1-2 Changes in the number of layers of 3D NAND flash memory[2]

1.2 先行研究

本研究では絶縁膜として一般的である $a\text{-SiO}_2$ に少量の不純物 (C, N, P) を添加することによる弾性率と構造への影響を調査した. C と N は, Si-C 結合と Si-N 結合が Si-O 結合よりも高強度であり, 構造に組み込むことで構造を高弾性率化できると考えられるため, 添加物として選択された. P は絶縁膜の平坦性の向上や, 半導体に混入する汚染物質を捕まえて半導体の性能低下を防ぐことを目的に半導体絶縁膜に添加されることが多いため, 選択された. このうち C は, 誘電率を下げるために炭化水素として絶縁膜に添加されることが多

く、絶縁性を向上させる一方で結合状態によっては絶縁膜の弾性率の低下を引き起こすことや、 $a\text{-SiOC}$ はセラミックとしても利用されることから、炭素または炭化水素を添加した $a\text{-SiO}_2$ の高強度化についてはいくつかの研究がなされている。絶縁膜としての $a\text{-SiOC(H)}$ に関する研究を 1.2.1 に示す。セラミックとしての $a\text{-SiOC}$ に関する研究を 1.2.2 に示す。

1.2.1 絶縁膜としての $a\text{-SiOC(H)}$

$a\text{-SiO}_2$ よりもさらに低誘電率 ($a\text{-SiO}_2$ の比誘電率 3.9 に対し比誘電率 2.7~3.3 程度) な絶縁膜として、炭化水素を添加した SiOCH 系絶縁膜が使用されている。

Alfred ら[3]は PECVD により $a\text{-SiOCH}$ 膜を作成して誘電率を測定し、添加量が増えると誘電率が低下することを示した。Yang ら[4]は ICPCVD により $a\text{-SiOCH}$ 膜を作成して硬度と弾性率を測定し、添加量が増えると硬度と弾性率が低下することを示した。つまり、誘電率を下げる と 機械的強度が低下してしまうという問題がある。機械的強度低下の原因として、炭化水素の原子団が多くの場合終端していることが挙げられる。そこで、 $a\text{-SiO}_2$ に炭化水素を添加することで絶縁性を向上させつつ、誘電率の低下を防ぐことができる構造について研究がなされている。

田島ら[5][6]は経験的配置を用いて、炭化水素の原子団が終端している場合と任意の炭化水素鎖長で架橋されている場合の $a\text{-SiOCH}$ のバルクモデルを作成し、第一原理計算によって誘電率と弾性率を計算した。その結果、炭化水素を $\text{Si-C}_2\text{H}_4\text{-Si}$ の形で組み込むことで誘電率を下げつつ機械的強度の低下を抑えられることを示した。

本研究では機械的強度の向上を目的としているため、強度低下の原因となる水素を含まない構造を対象とした。誘電率を下げることを目的とする場合、炭素添加量は 15~20%程度[3][4][6]だが、本研究では少量の添加による構造・弾性率への影響を調べるために炭素添加量は~5%程度とした。

1.2.2 セラミックとしての $a\text{-SiOC}$

炭素は炭化水素として存在すると $a\text{-SiO}_2$ の機械的強度を低下させるが、ネットワークに組み込まれると機械的強度を向上させることが知られている。

Kaisheng ら[7]は Si 基板上に SiO_2 と SiC を同時スパッタすることで $a\text{-SiOC}$ マイクロピラーを作成し、弾性率を測定して添加量が多いほど高硬度・高弾性率になることを示した。Peter ら[8]は経験的配置で $a\text{-SiOC}$ のバルクモデルを作成し、第一原理計算によって弾性率を計算した。その結果、炭素がネットワークに組み込まれているときは添加量が多いほど高弾性率になることを示した。

Kaisheng らの手法では $\text{SiO}_2 \cdot \text{SiC}$ の構造が $a\text{-SiOC}$ に引き継がれるため、CVD 法により作成される構造とは大きく異なると考えられる。Peter らの手法では経験的配置を用いているため、炭素が実際の構造に比べてネットワークに組み込まれすぎている可能性がある。本研究では、CVD 法で作成される構造に近い構造を得るために、非経験的手法である第一原理

計算によって a-SiOC を作成した.

1.3 研究の目的および手法

本研究の目標は a-SiO₂ を不純物添加によって高強度化することだが, そのためには a-SiO₂ に不純物を添加したときの構造や強度に及ぼす影響を明らかにする必要がある. そこで, a-SiO₂ に C・N・P といった不純物を少量添加したときの構造と弾性率に対する影響を明らかにすることを目的とする.

まず, 密度を変化させた a-SiO₂ のバルクモデルを第一原理計算により作成した. 構造の作成には, 分子動力学法でアモルファス構造を作成する際に一般的であるメルトクエンチ法を用いた. 作成された構造を引張した後, 0K で構造最適化し, 体積と圧力の変化量から体積弾性率を計算した. 体積弾性率の計算値を実験値と比較することで, 妥当な値が得られていることを確認した. また, 構造を結合角, リングサイズ (原子の結合がなす最小の環の大きさ) から分析し, 構造の密度依存性を調査した.

次に, C, N, P を添加した a-SiO₂ のバルクモデルを第一原理計算により作成した. 作成された構造から, 体積弾性率の不純物添加量依存性と, 構造の不純物添加量依存性を調査した. また, 構造が体積弾性率に与える影響を, 構造パラメータを用いた回帰分析により分析し, より高弾性率な構造の条件について考察した.

1.4 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す.

第 1 章「序論」

本研究の背景, 従来の研究, および研究の目的を述べた.

第 2 章「研究で用いた計算手法」

本研究で用いた計算手法である第一原理計算について説明する.

第 3 章「a-SiO₂ の構造と弾性率の密度依存性」

密度の異なる a-SiO₂ の構造を作成する. 作成された構造の結合角, リングサイズ, 弾性率を計算し, 結果について考察する.

第 4 章「不純物添加 a-SiO₂ 弾性率と構造の関係」

a-SiO₂ に量を変えて C, N, P を添加した構造を作成する. 作成された構造の結合角, リングサイズ, 弾性率を計算し, 結果について考察する.

第 5 章「結論と今後の課題」

本研究の結論と今後の課題について述べる.

2 研究で用いた計算手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算とは量子力学（第一原理）に基づいて電子の状態を求め、原子同士の相互作用を計算する手法のことである。古典分子動力学法では、原子間の相互作用を原子間の距離などを引数として実験結果にフィッティングされた関数を用いて表すため、経験的な要素が多く、実際の相互作用力との差が常に問題になる。それに対し、第一原理計算では原子の種類と座標のみに基づいて相互作用力を計算できるため、経験的な要素が含まれず、古典分子動力学法よりも信頼できる計算結果が得られると考えられている。本研究では第一原理計算の中でも現在一般的に使用される密度汎関数理論（DFT : Density Functional Theory）を用いる。

第一原理計算では、相互作用力は原子核、電子に対してシュレディンガー方程式を解くことによって求められる。シュレディンガー方程式は、以下のように表される。

$$H\psi = E\psi \quad (2-1)$$

ここで、 H はハミルトニアン、 ψ は固有ベクトル、 E は固有値を表す。

電子数が N 個の系において、ハミルトニアンをより詳細に記述すると式(2-1)は以下のようになる。ここでは、原子核の質量が電子に比べて十分に大きいことから、電子の運動を解く際は原子核が静止しているとみなす Born-Oppenheimer 近似を用いるため、ハミルトニアンには原子核の運動エネルギーの項は現れない。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (2-2)$$

ここで、 m は電子の質量であり、左辺の第1項は電子の運動エネルギー、第2項は電子と原子核との相互作用、第3項は異なる原子同士の相互作用を表す。 ψ は電子の波動関数、 E は電子の基底状態エネルギーを表す。 ψ は N 個の電子すべての座標の関数であり、以下のように表せる。

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2-3)$$

つまり、式(2-2)を解くには $3N$ 個の変数を同時に解く必要があり、計算量が膨大になる。そこで、DFT では各電子の相互作用を解く代わりに、電子すべてからなる場（電子密度 $n(\mathbf{r})$ ）を考え、各電子が場からのみ力を受けるとすることで、各電子について独立した式を立てることを可能としている（1電子近似）。1電子のシュレディンガー方程式は以下のように表され、Kohn-Sham 方程式と呼ばれる。

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2-4)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{XC}[n(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2-5)$$

ここで、 ϵ_i は i 番目の電子の基底状態エネルギーであり、左辺の第1項は電子の運動エネ

ルギー，第2項は原子核と電子の間のポテンシャル，第3項は Hartree ポテンシャル，第4項は交換相関ポテンシャルを表す．Hartree ポテンシャルは1つの電子と全電子の電子密度との間の相互作用を表し，交換相関ポテンシャルは他の項に含まれないすべての量子力学的な効果を表す．Kohn-Sham 方程式は，式(2-4)・式(2-5)を $n(\mathbf{r})$ について収束計算することで解くことができる．

このように，系全体のシュレディンガー方程式を解くにはすべての電子の座標を同時に解く必要があったが，DFT では電子密度の導入により各電子のシュレディンガー方程式を立てることが可能になり，計算量が大幅に削減されている．

3 a-SiO₂ の構造と弾性率の密度依存性

3.1 a-SiO₂ の作成条件

a-アモルファス構造を作成する際の一般的な手法であるメルトクエンチ法によって a-SiO₂ のバルクモデルを作成した. 設定温度を Fig. 3-1 に示す. a-SiO₂ の融点 (1923K) に対して十分高い温度に保った後, 融点以下に急冷することで得られた構造を 0K で構造最適化することによって構造を作成した. 計算条件を Table 1 に示す. 計算には MD 法よりも信頼できる構造が得られると考えられる DFT 法 (PHASE/0, <https://azuma.nims.go.jp/>) を用いた [9]. 密度汎関数の計算には PAW 法を用いた. 交換相関汎関数としては GGA-PBE を用いた. アモルファス構造を作成するためある程度多くの原子数が必要だったため, 原子数は 90 とした. カットオフエネルギーはメルトクエンチの計算では構造が作成できれば良いため 435 eV としたが, 構造最適化の際には精度が求められるため 870 eV とした. メルトクエンチの計算時間は 1 ケースあたり 10 コアで 10 日程度かかった.

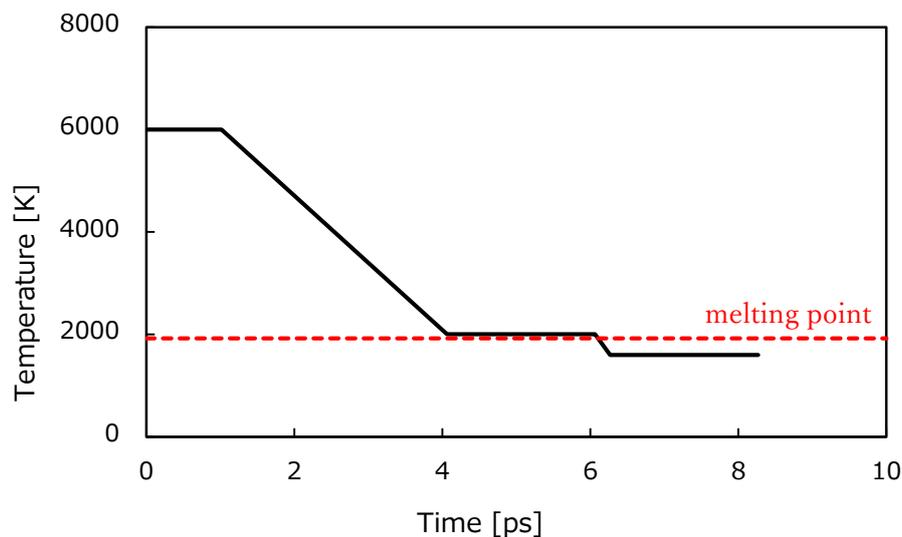


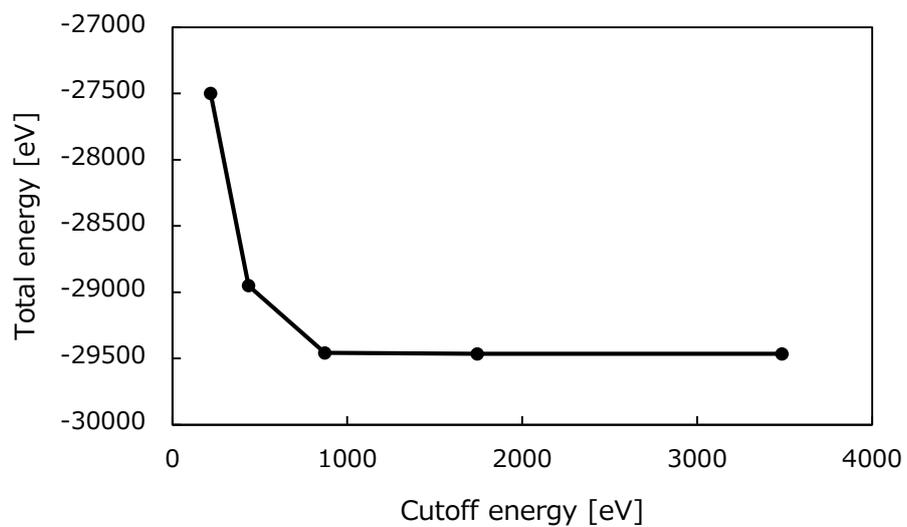
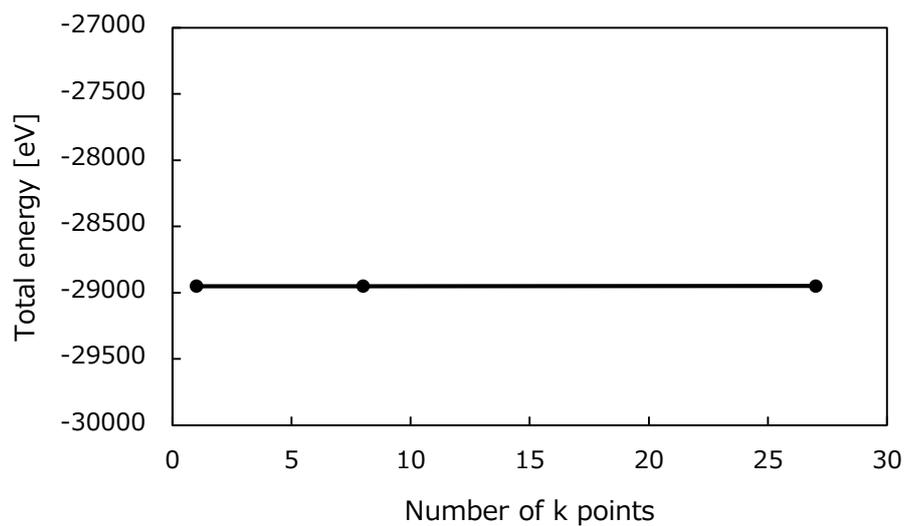
Fig. 3-1 Input temperature for melt quench calculation.

Table 1 Calculation conditions for melt quench calculation.

Ensemble	NTV (Nosé-Hoover thermostat)
Total number of steps	3417
Time step	2.4 fs
Number of k points	1
Cutoff energy	435 eV
Initial placement	random
Number of atoms	90
Exchange-correlation functional	GGA-PBE (PAW)
Software	PHASE/0 2020 (DFT)
Calculation time	10 cores × 10 days

3.2 計算の収束判定

計算精度に関わるパラメータは、カットオフエネルギー、k 点数、全エネルギー変化量の閾値の 3 つある。作成された密度 2.2 g/cm³ の a-SiO₂ 構造に対して、原子を不動とし、計算精度に関わるパラメータを変化させて全エネルギーを計算した結果を示す。Fig. 3-2, Fig. 3-3, Fig. 3-4 に、カットオフエネルギー、k 点数、全エネルギーの変化量の閾値と全エネルギーの関係をそれぞれ示す。ただし、変化させるパラメータを除き、カットオフエネルギーは 870 eV、k 点数は 1、全エネルギー変化量の閾値は 2.7×10^{-4} eV とした。Fig. 3-2 から、カットオフエネルギーは 870 eV で十分収束しているとみなすことができる。しかし、カットオフエネルギーを大きくすると計算量が大きくなるため、メルトクエンチの計算ではカットオフエネルギーを少し精度の落ちる 435 eV とし、構造最適化計算ではカットオフエネルギー 435 eV で構造最適化した後、さらに十分な精度があると考えられるカットオフエネルギー 870 eV で構造最適化を行った。Fig. 3-3, Fig. 3-4 から、k 点数は 1 で十分な精度があり、全エネルギー変化量の閾値は $\sim 10^{-2}$ eV で十分な精度があると考えられる。そこで、メルトクエンチの計算、構造最適化計算ともに、k 点数を 1、全エネルギーの変化量の閾値は 2.7×10^{-4} eV とした。

Fig. 3-2 Relationship between cutoff energy and total energy in a-SiO₂.Fig. 3-3 Relationship between number of k points and total energy in a-SiO₂.

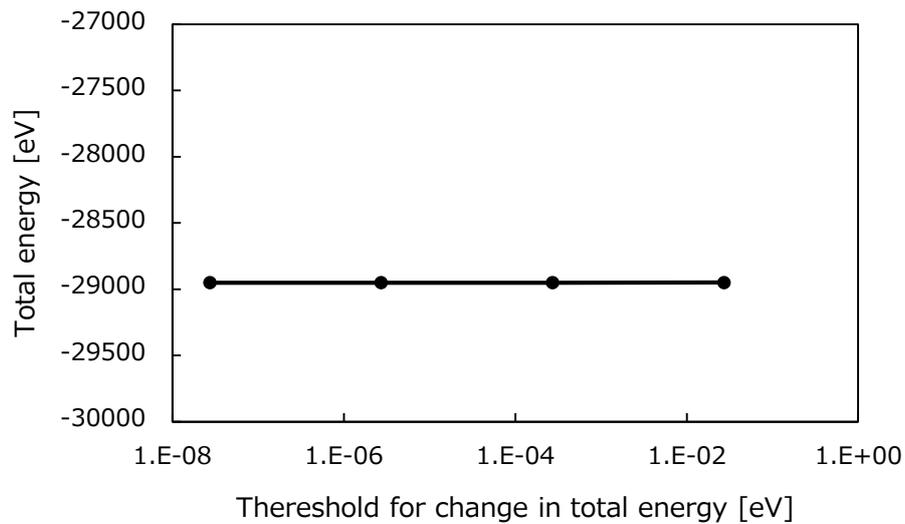


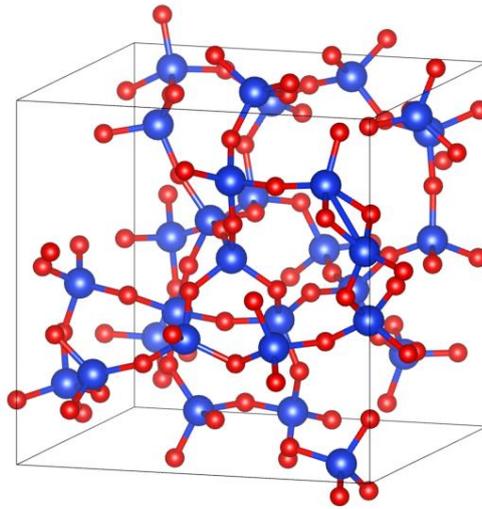
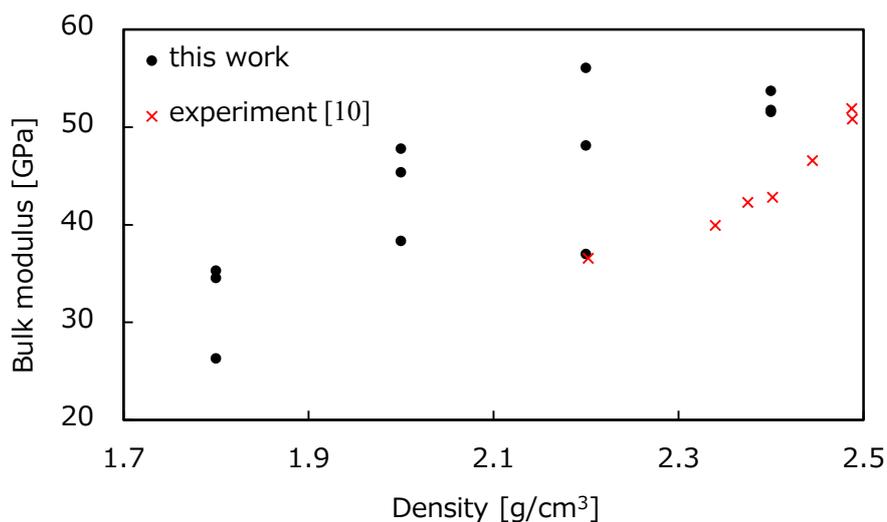
Fig. 3-4 Relationship between threshold for change in total energy and total energy in a-SiO₂.

3.3 a-SiO₂ の体積弾性率の密度依存性

密度を 1.8~2.4 g/cm³ まで変化させて作成された a-SiO₂ のバルクモデルについて、体積弾性率を計算した。密度 2.2 g/cm³ で作成された構造のうちの 1 つを Fig. 3-5 に示す。体積弾性率は、作成された構造を体積が 1%大きくなるように等 3 軸引張り、0K で構造最適化した前後の体積と圧力から、(3-1)によって求められた。

$$B = \frac{p_1 - p_0}{V_1/V_0 - 1}, \quad V_1/V_0 = 1.01 \quad (3-1)$$

ここで、 B は体積弾性率、 p_0 は引張前の圧力、 p_1 は引張後の圧力、 V_0 は引張前の体積、 V_1 は引張後の体積を表す。密度を変化させたときの体積弾性率の計算値と実験値[10]の比較を Fig. 3-6 に示す。体積弾性率は高密度ほど大きくなることが分かる。実験値との比較から、計算値が妥当な値になっていることが分かる。

Fig. 3-5 Structure of a-SiO₂.Fig. 3-6 Density dependence of bulk modulus in a-SiO₂.

3.4 a-SiO₂ の構造の特徴

作成された a-SiO₂ 構造の Si, O それぞれの配位数の分布を Fig. 3-7, Fig. 3-8 に示す. エラーバーは 3 ケースの最大値, 最小値を示す. Si は 4 配位, O は 2 配位でほぼ一定になっており, ほぼ無欠陥の構造になっている. 各原子間結合距離の最大値は Table 2 のように定義した. ただし, 4 原子が環をなしているときは, 環に属する 2 つの Si 間の距離が Table 2 に示す原子間結合の定義を満たしていても, Si-Si 結合は形成されていないとみなした. 4 原子が環をなしているとき Si-Si 結合が形成されているとみなすと, 多くの場合 Si が 5 配位をと

っていることになるが、Si の原子価は 4 であることから、Si-Si 結合が形成されていないと考えた方が実際の電子配置と合っていると考えられるためである。

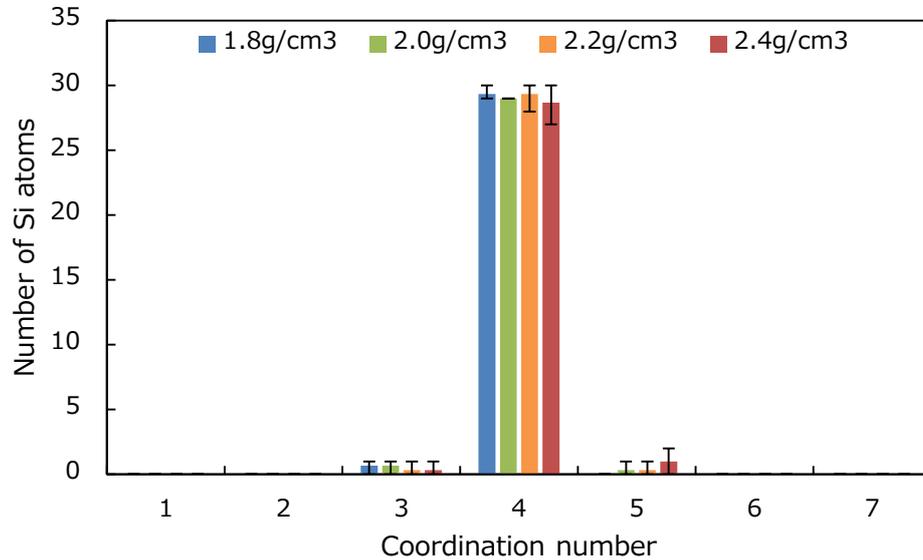


Fig. 3-7 Coordination number of Si atoms in a-SiO₂.

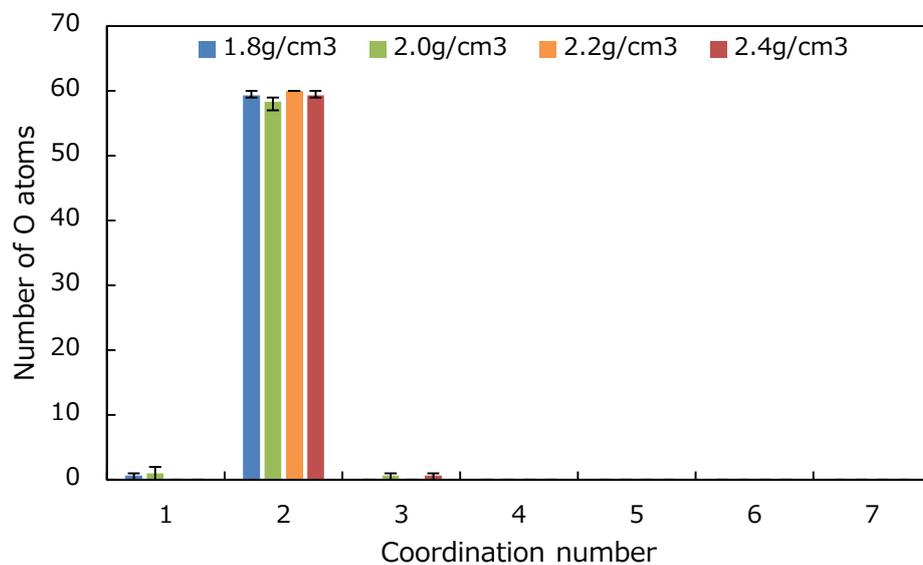
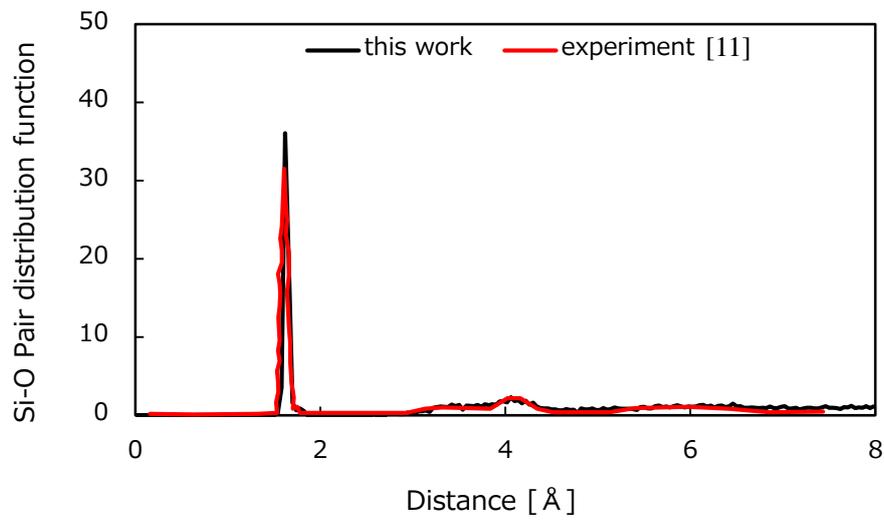
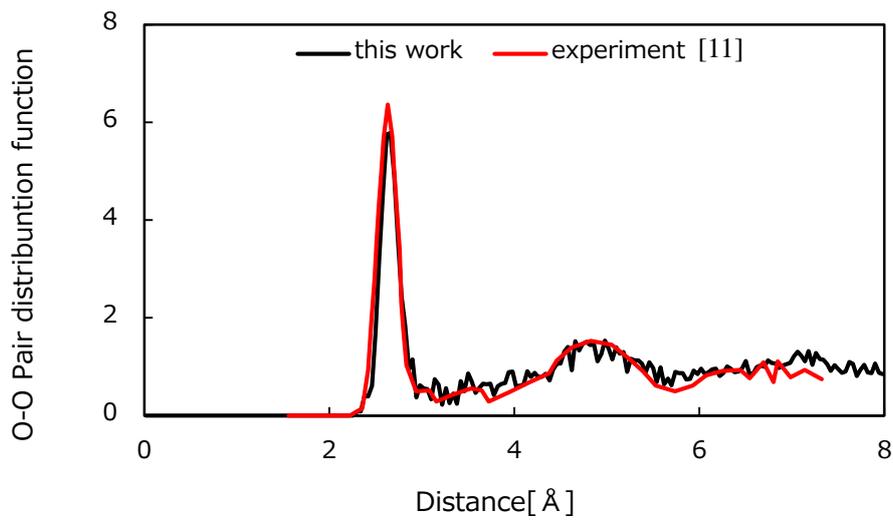


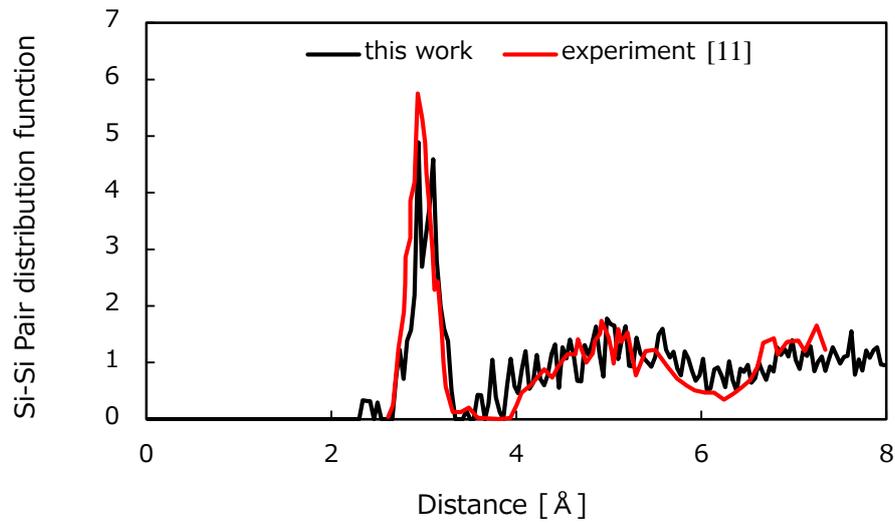
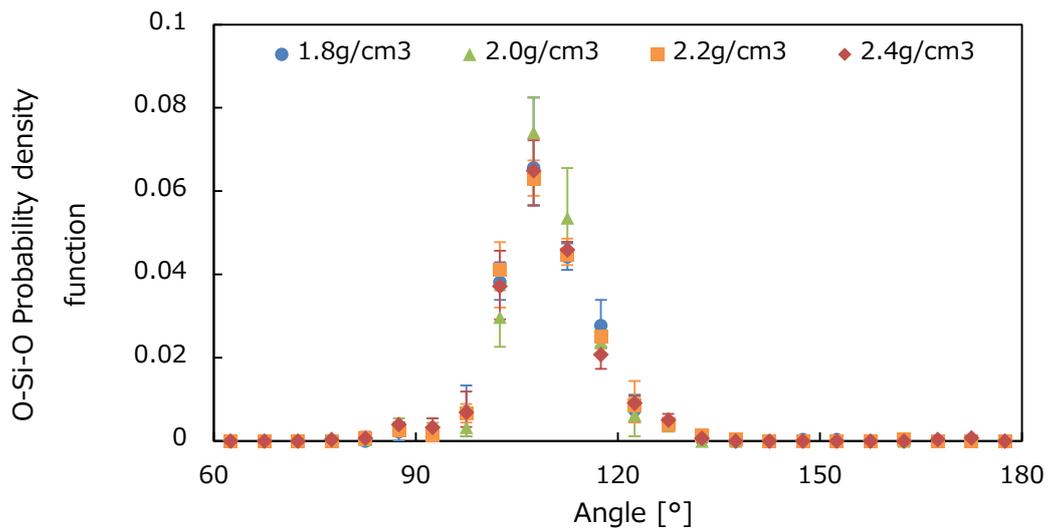
Fig. 3-8 Coordination number of O atoms in a-SiO₂.

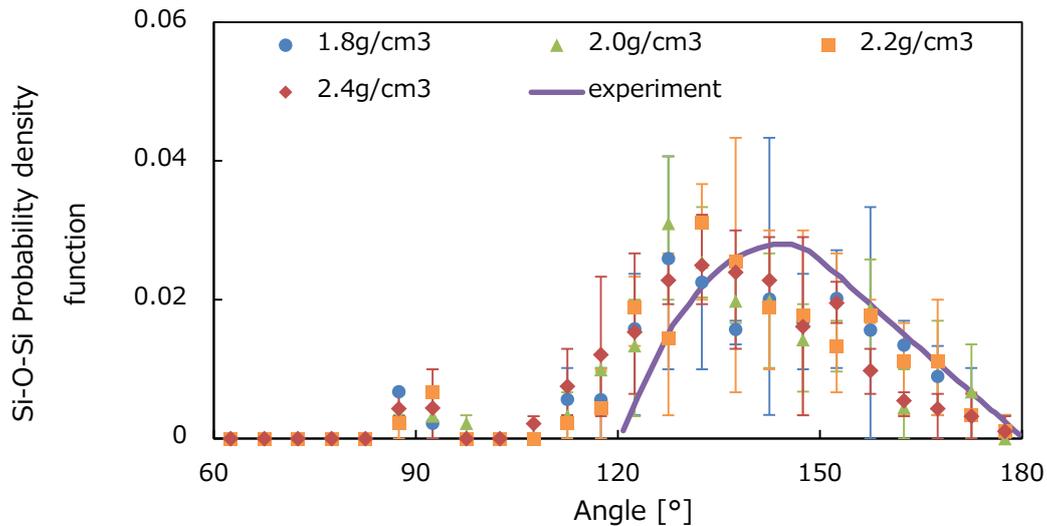
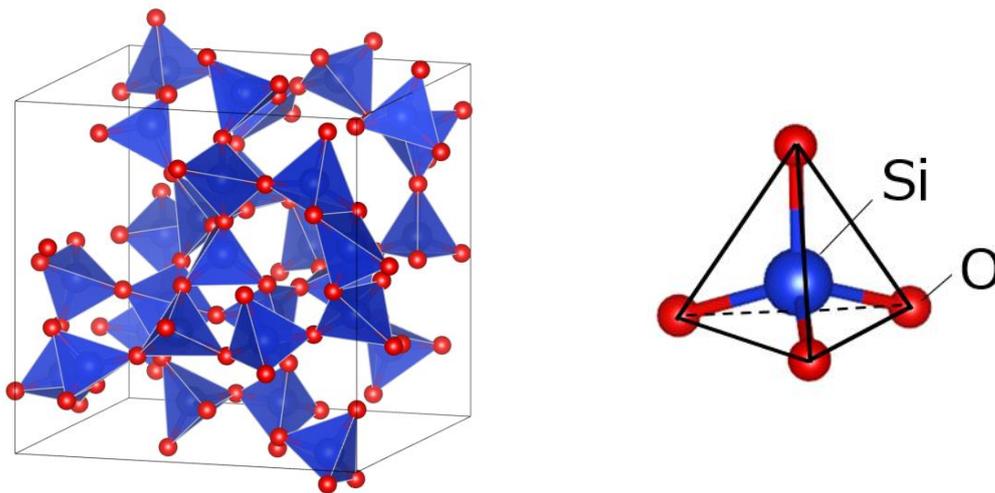
Table 2 Maximum value of interatomic bond length in a-SiO₂.

Bond type	Maximum bond length [\AA]
Si-Si	2.60
Si-O	1.99
O-O	1.82

密度 2.4 g/cm³ の a-SiO₂ 構造の二体分布関数の計算値と実験値[11]の比較を Fig. 3-9, Fig. 3-10, Fig. 3-11 に示す。ただし、計算値は 3 ケースの平均値を表す。各密度の a-SiO₂ 構造の角度分布関数を Fig. 3-12, Fig. 3-13 に示す。ただし、エラーバーは 3 ケースの最大値, 最小値を示す。二体分布関数の計算値と実験値に近い値であることから、作成された構造が実際の a-SiO₂ に近い構造になっていることが分かる。Fig. 3-9 から、Si-O 間の距離は 2Å 程度の位置に第一ピークを示すことが分かる。a-SiO₂ はほとんど Si-O 結合のみで構成されているため、これは Si-O 結合の結合距離を表していると考えられる。Fig. 3-11 から、O-O の距離も 2Å より少し大きい位置に第一ピークを持つことが分かる。これは、SiO₂ が四面体形の SiO₄ が連なった構造になっていることから、同じ四面体に属する O 原子間の距離を示していると考えられる。Fig. 3-10 から、Si-Si 間の距離の第一ピークには少しばらつきがあることが分かる。Si-Si 間の距離のピークは頂点を共有する 2 つの SiO₄ の四面体に含まれる Si 間の距離を示していると考えられる。Fig. 3-14 に作成された a-SiO₂ 構造の四面体表示を示す。構造が 4 つの O 原子を頂点とし、Si を中心とした四面体で構成されていることが分かる。また、Fig. 3-12 から、O-Si-O 結合角は密度によらずほぼ一定の値になることが分かる。これも O-Si-O 結合角が同じ四面体の頂点-中心-頂点のなす角度を表しているためと考えられる。Fig. 3-13 のように、Si-O-Si 結合角が 100~180° まで幅広い値をとることから、2 つの SiO₄ のなす角度は様々な値をとり、そのため Si-Si 間の距離がばらつくと考えられる。Fig. 3-13 から、Si-O-Si 結合角の確率密度は実験値[12]に近い値となることを確認した。

Fig. 3-9 Pair distribution function between Si and O in a-SiO₂.Fig. 3-10 Pair distribution function between O and O in a-SiO₂.

Fig. 3-11 Pair distribution function between Si and Si in a-SiO₂.Fig. 3-12 Distribution of O-Si-O bond angles in a-SiO₂.

Fig. 3-13 Distribution of Si-O-Si bond angles in a-SiO₂.Fig. 3-14 Tetrahedron display of a-SiO₂.

3.5 a-SiO₂ の構造の密度依存性

作成した a-SiO₂ の二体分布関数と角度分布関数の密度依存性を調査したところ、Si-Si 間の二体分布関数と Si-O-Si 結合角の角度分布関数に特に密度依存性がみられた。Fig. 3-15 に Si-Si 間の二体分布関数の第一ピークの密度依存性を示す。Si-Si 間の二体分布関数の第一ピークは高密度ほど小さくなることが分かる。Fig. 3-16 に Si-O-Si 結合角の密度依存性を示す。Si-O-Si 結合角も高密度ほど小さくなる。Si-Si 間の二体分布関数の第一ピークは隣接する SiO₄ 四面体の Si 間の距離を表すため、隣接する SiO₄ 四面体のなす角度である Si-O-Si 結合角が小さくなったことで Si-Si 間の二体分布関数の第一ピークが小さくなったと考えられる。

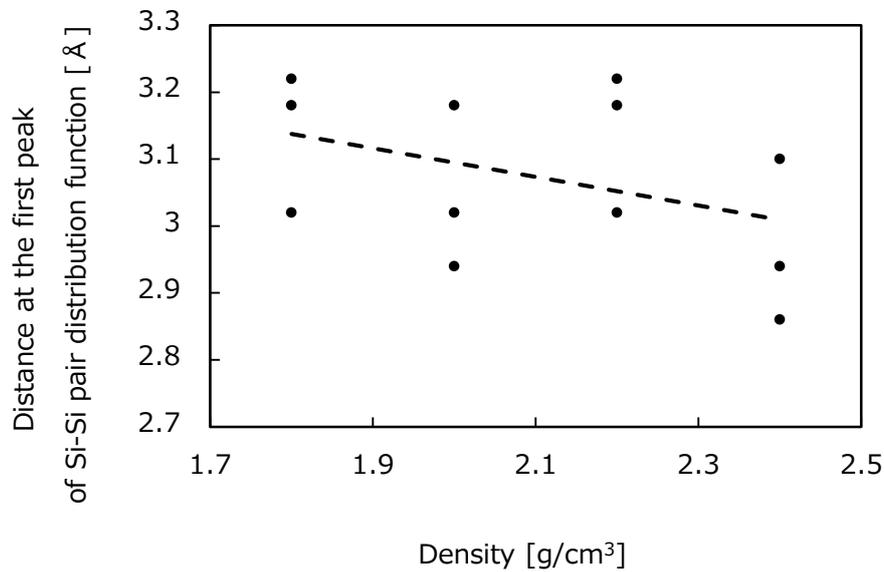


Fig. 3-15 Density dependance of distance at the first peak of Si-Si pair distribution function in a-SiO₂.

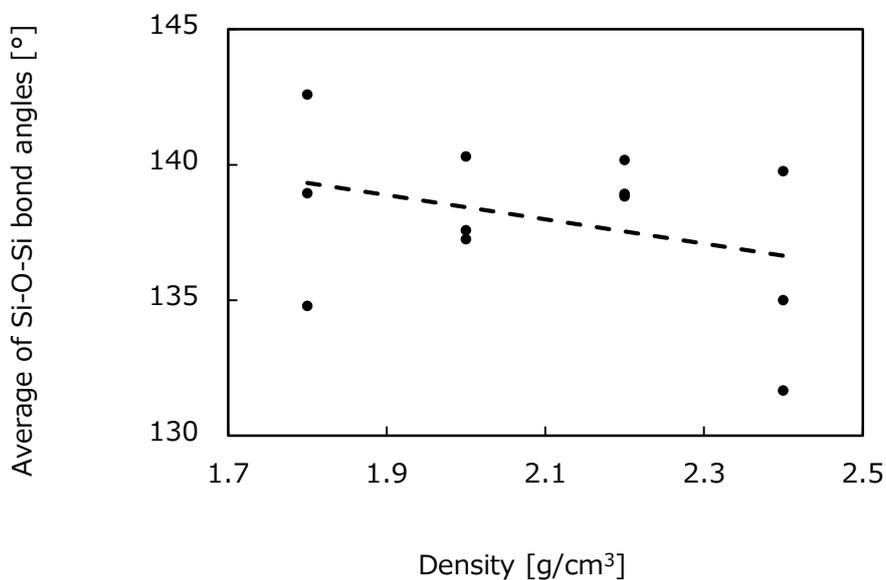
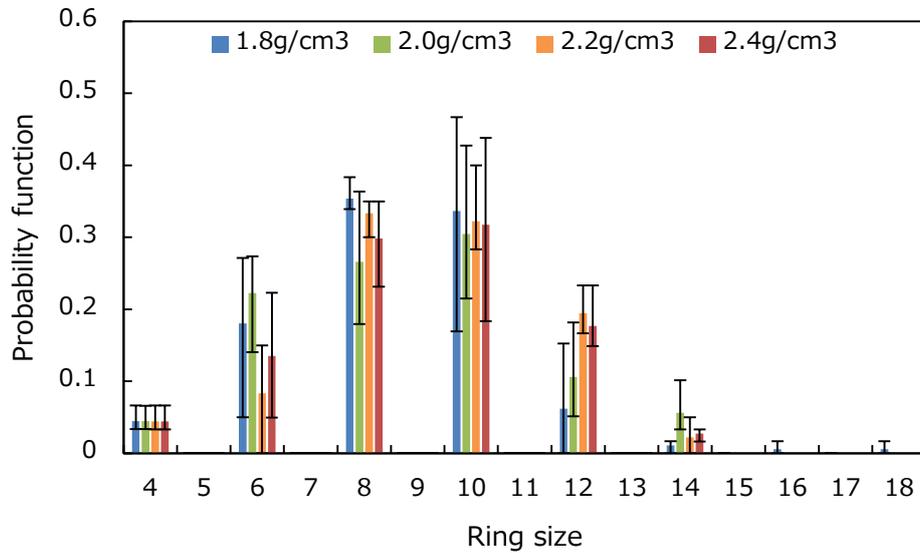
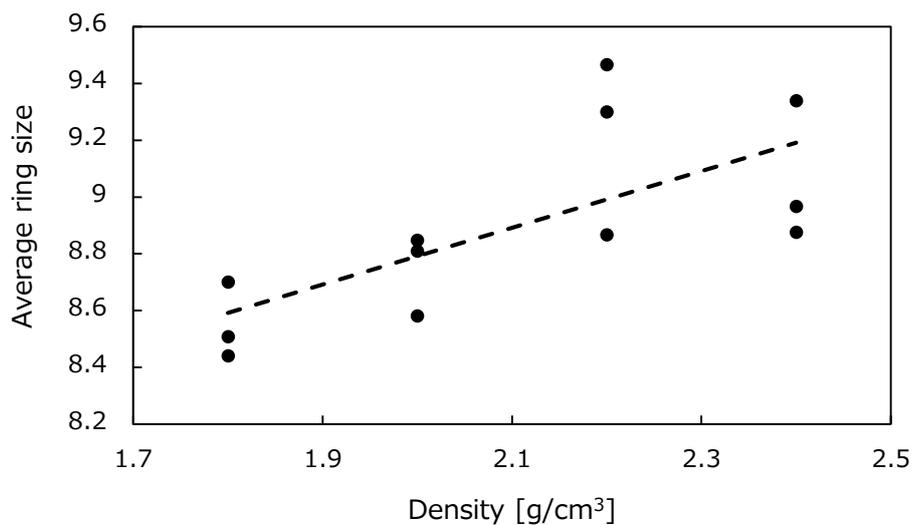


Fig. 3-16 Density dependance of average of Si-O-Si bond angles in a-SiO₂.

Si-O-Si 結合角が高密度ほど小さくなる理由を調べるため、リング統計を行なった。リングというのは原子間結合が形成する環のことを指す。ここでは、ガットマンの最短経路基準

を用いており、リングサイズは各原子間結合の属する最短の環の大きさと定義した。最短経路はダイクストラ法により計算された。リングサイズの密度依存性を Fig. 3-17, Fig. 3-18 に示す。ただし、Fig. 3-17 のエラーバーは 3 ケースの最大値、最小値を示す。Fig. 3-17 から、リングサイズは偶数のみをとることが分かる。これは、構造中に含まれる原子間結合のほとんどが Si-O 結合であるために、リングには Si と O が交互に並んでいるためである。密度によらずリングサイズは 8, 10 が多くなっていた。密度 1.8cm³ の構造では、他の密度に比べてサイズの大きいリングサイズが 16, 18 のリングもみられた。これは、低密度の構造では大きな空隙が存在しているためと考えられる。Fig. 3-18 から平均リングサイズは高密度ほど大きくなる傾向がみられた。Si-O-Si 結合角はリングの内角に相当するため、リングサイズが大きくなるほど Si-O-Si 結合角も大きくなる傾向にあると考えられる。しかし、リングサイズが高密度ほど大きくなるという結果は Si-O-Si 結合角が高密度ほど小さくなることから想定される結果とは逆の傾向となった。これは、リング形状の密度依存性によるものと考えられた。

Fig. 3-17 Distribution of ring size in a-SiO₂.Fig. 3-18 Density dependance of average ring size in a-SiO₂.

リングの形状の特徴を調べるためにリングの近似平面からの誤差を表す歪み度という指標を式のように定義した。近似平面は最小二乗法により求めた。

$$J = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad (3-2)$$

ここで、 J はリングの歪み度、 n はリングに含まれる原子数、 e_i はリングに含まれる各原子の近似平面からの距離を表す。

リングの歪み度の密度依存性を Fig. 3-19 に示す。高密度ほど歪み度が大きくなっている

ことが分かる。また、リングサイズと歪み度の関係を Fig. 3-20 に示す。ただしグラフの値は各構造におけるリングサイズごとの歪み度の平均値を表す。歪み度の定義上リングサイズが大きいほど歪み度が大きくなるため、高密度ほどリングサイズが大きいために歪み度が大きくなっていることも考えられるが、特にリングサイズが大きいときは同じリングサイズでも高密度ほど歪み度が大きくなっていることが分かる。リングの歪み度が大きいほど、そのリングに含まれる Si-O-Si 結合角は小さくなると考えられる。これより、高密度ほど平均 Si-O-Si 結合角が小さくなるのは原子の構成するリングが三次元的に歪んだ構造になっているためと考えられる。

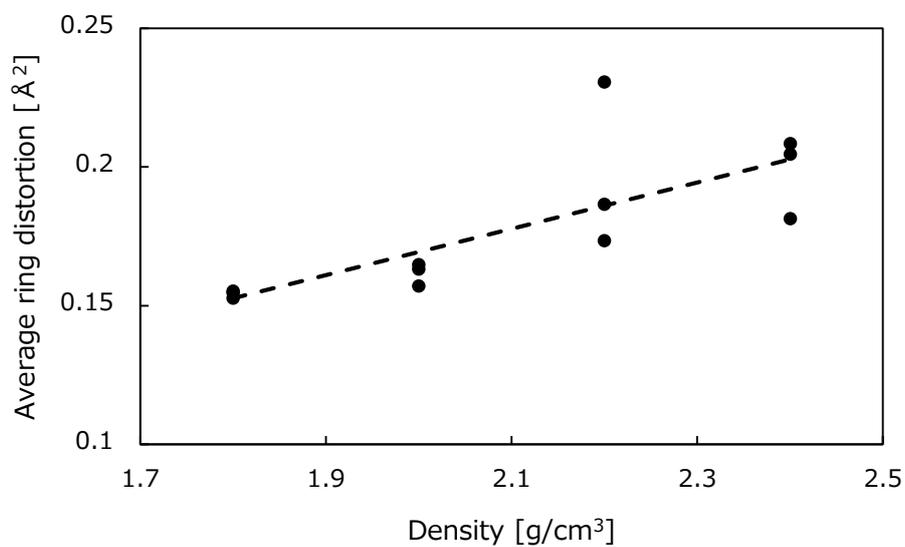


Fig. 3-19 Density dependance of average ring distortion in a-SiO₂.

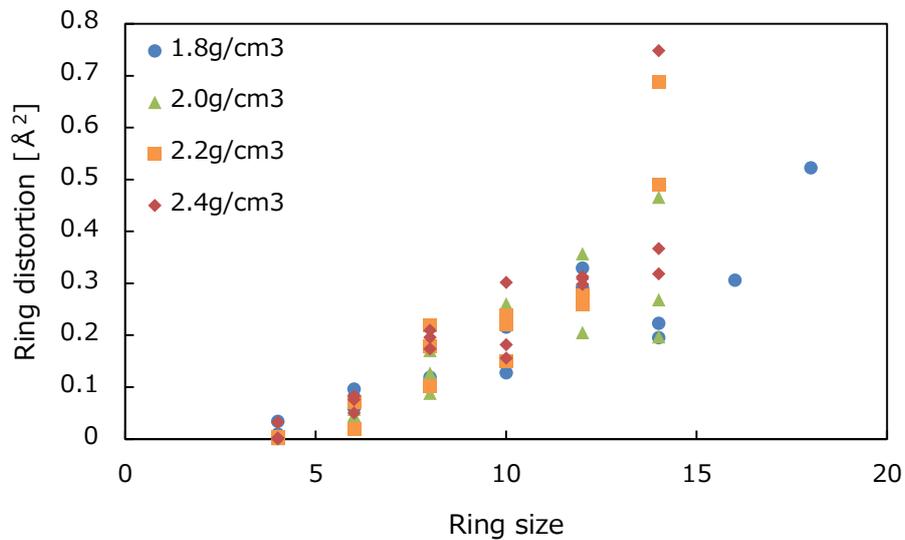


Fig. 3-20 Relationship between rin size and ring distortion in a-SiO₂.

3.6 本章の結論

密度を 1.8~2.4 g/cm³ まで変化させて a-SiO₂ のバルクモデルを作成し、体積弾性率を計算した。実験値との比較から、体積弾性率の計算値が妥当な値であることを確認した。

構造の特徴パラメータとして、結合角、リングサイズ、リングの歪み度を用いて構造を分析した。角度の分析から、高密度ほど Si-O-Si 結合角が小さくなることが分かった。リングサイズとリングの歪み度の分析から、リングサイズは密度によってあまり変わらないが、リングの歪み度は高密度ほど大きくなることが分かった。これより、高密度ほど Si-O-Si 結合角が小さくなるのはリングの歪み度が大きくなるためと考えられた。

4 不純物添加 a-SiO₂ 弾性率と構造の関係

4.1 不純物添加 a-SiO₂ の構造の特徴

次に、SiO₂ に添加量を 1~4% まで変化させて C, N, P をそれぞれ添加したバルクモデルを、a-SiO₂ のバルクモデルを作成した時と同様の計算条件で作成した。原子数は、Si は 30, O は 60 で一定とし、不純物元素の原子数は 1~4 とした。密度は 2.2 g/cm³ で一定とした。C, N, P を添加した構造それぞれについて、作成された構造の一部を Fig. 4-1, Fig. 4-2, Fig. 4-3 に示す。

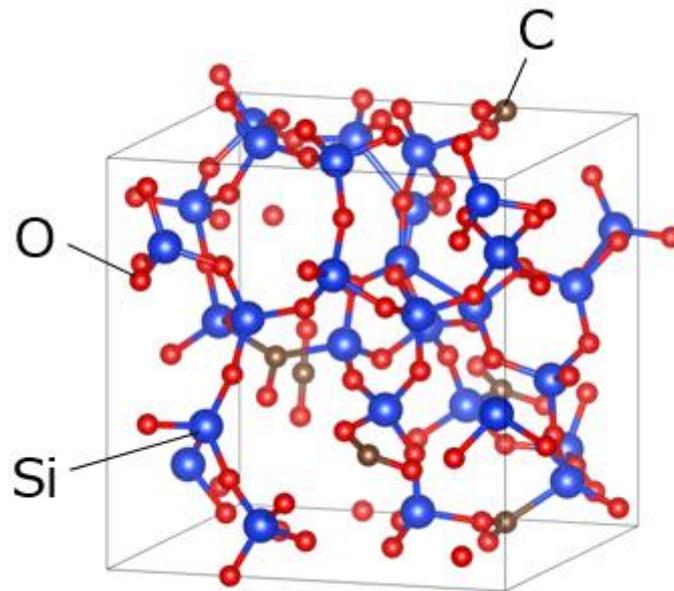
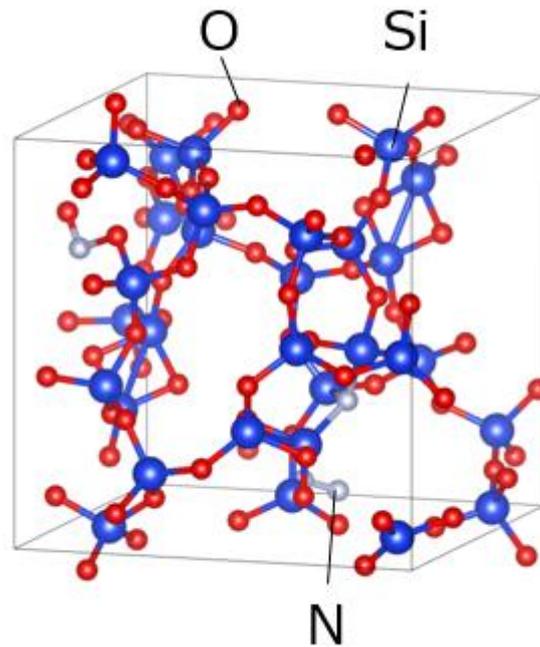
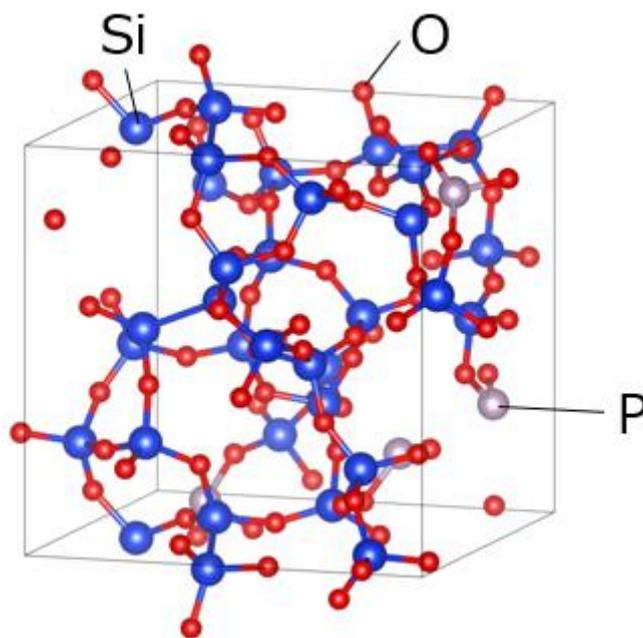


Fig. 4-1 a-SiO₂:C (Si₃₀O₆₀C₄)

Fig. 4-2 a-SiO₂:N (Si₃₀O₆₀N₄)Fig. 4-3 a-SiO₂:P (Si₃₀O₆₀P₄)

C と N を添加した構造の大きな特徴として、添加した不純物原子の一部が CO₂ や NO といった気体分子を形成した。形成された気体分子の種類を Fig. 4-4 に示し、添加量と形成された気体分子数の関係を Fig. 4-5 に示す。ただし、Fig. 4-5 の値は 3 ケースの平均値を示す。

a-SiO₂:C では分子サイズの大きい CO₂ が多く形成された。a-SiO₂:N では、添加量 1~2% では NO が多く、添加量 4% では N₂ や N₂O が形成された。C を添加した構造の方が、N を添加した構造に比べ形成される気体分子数は多くなった。P を添加した構造では気体分子は形成されなかった。

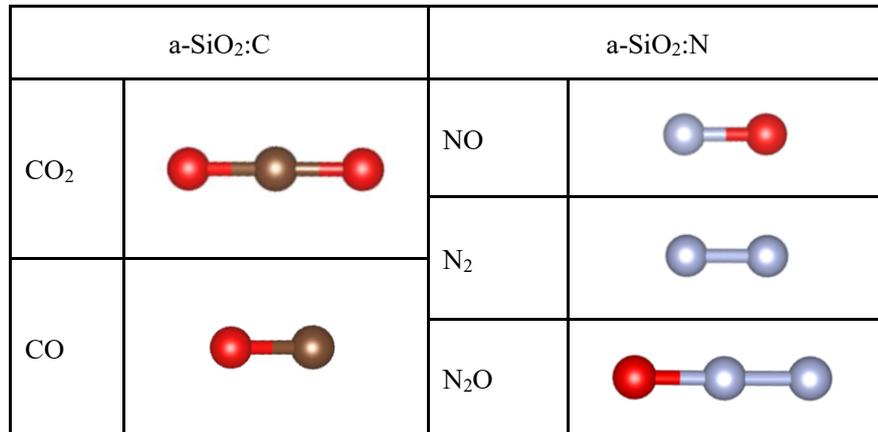


Fig. 4-4 Gas molecules formed in a-SiO₂:C or a-SiO₂:N.

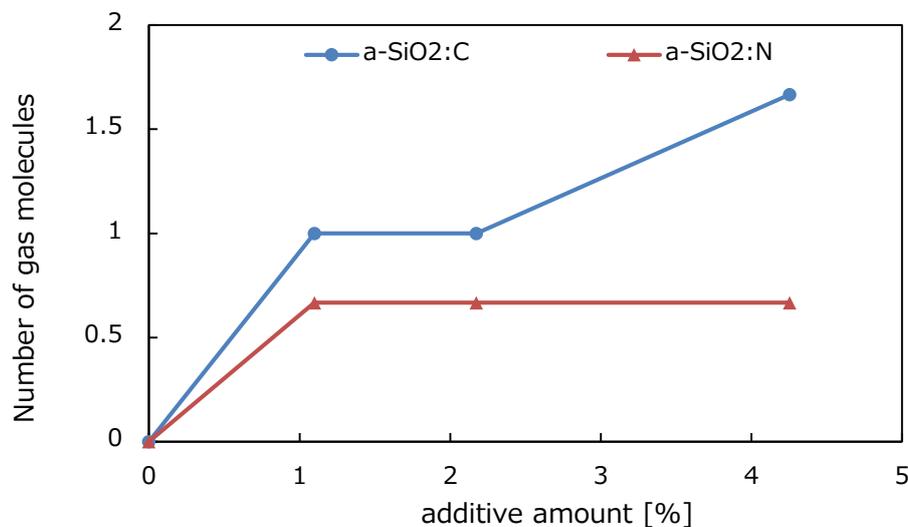


Fig. 4-5 Additive amount dependance of number of gas molecules in a-SiO₂:C and a-SiO₂:N.

C, N, P を添加した構造における添加量と結合数の関係を Fig. 4-6, Fig. 4-7, Fig. 4-8 に示す。ただし、気体分子に含まれる結合は除いており、グラフの値は 3 ケースの平均値を表す。C, N を添加した構造に注目すると、Si-O 結合に比べて構造を高弾性率化できると考えられる Si-C, Si-N 結合が組み込まれていることが分かる。P を添加した構造では、P-O 結合が特に増加した。P は気体分子を形成せず、P の配位数は C, N に比べ多いため、P を添加した構造では結合数の増加量が最も多くなった。結合の種類ごとの原子間結合距離の最大

値を Table 3 に示す。

結合の種類ごとの割合は結合解離エネルギーの大きさによって説明できると考えられる。結合の種類ごとの結合解離エネルギーを Table 4 に示す。結合解離エネルギーが多いほどその結合が安定であることを示している。構造の作成にはメルトクエンチ法を用いており、メルトクエンチの初期に結合の切断に十分なエネルギーを与えているため、作成された構造では安定な結合が優先的に形成されていると考えられる。C 原子の作る結合が C-O, Si-C の順に多くなっているのは、C-O 結合の方が Si-C 結合よりも結合解離エネルギーが大きいと考えられる。N 原子が作る結合では N-N 結合の結合解離エネルギーが最も大きいですが、Si-N 結合の方が多くなっている。これは、N に比べて Si が多く存在しているためと考えられる。P 原子が作る結合でも、最も結合解離エネルギーが大きい P-O 結合が最も多くなっている。

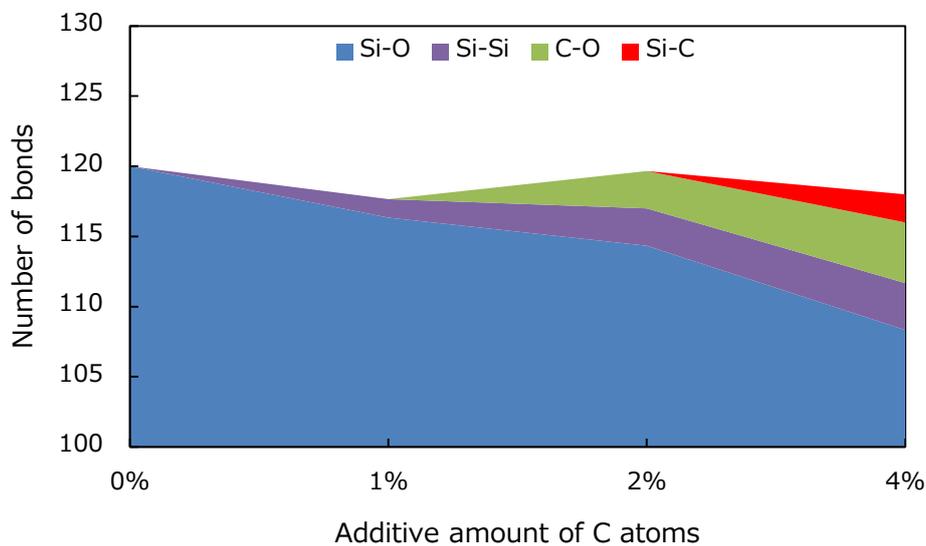


Fig. 4-6 Additive amount dependence of number of bonds in a-SiO₂:C.

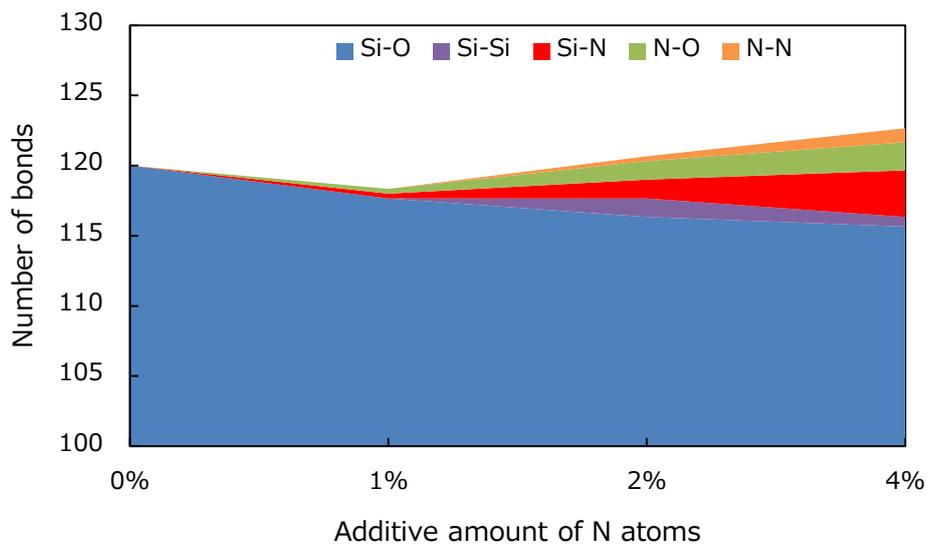
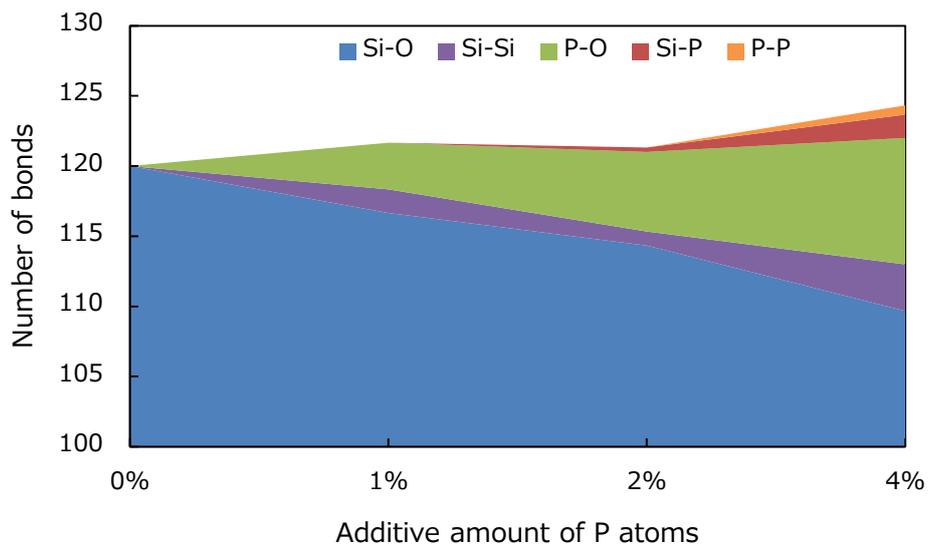
Fig. 4-7 Additive amount dependence of number of bonds in a-SiO₂:N.Fig. 4-8 Additive amount dependence of number of bonds in a-SiO₂:P.

Table 3 Maximum value of interatomic bond length in a-SiO₂ with impurities added.

Bond type	Maximum bond length [Å]
Si-C	2.23
C-O	1.97
C-C	1.89
Si-N	2.12
N-O	1.82
N-N	1.88
Si-P	2.34
P-O	2.09
P-P	2.48

Table 4 Bond dissociation energy in a-SiO₂ with impurities added.

Bond type	Bond dissociation energy [kJ/mol]
Si-O	478 ± 13.4 [13]
Si-Si	334 ± 19 [13]
C-O	810.7 ± 0.8 [13]
Si-C	365 ± 50 [13]
C-C	601.9 ± 19.3 [13]
N-O	115 [13]
Si-N	~435[15]
N-N	843.85 ± 0.10 [13]
P-O	791.3 ± 8.4 [13]
P-P	481 ± 50 [13]
Si-P	272 ± 50 [13]

代表的な Si-C, Si-N 結合を含む構造を Fig. 4-9 に示す. C 原子には 2 割程度の割合で Si 原子が配位したが, O 原子の配位数の方が多く, Si-C 結合が作られても多くの場合同時に C-O 終端ができるために高弾性率化には向かない構造だと考えられた. N 原子には 4 割程度の割合で Si 原子が配位し, 配位している原子の中で Si の割合が最も多かった. さらに, N 原子に Si 原子が配位した場合, 同時に N-O 終端ができることはほとんどなく, N 原子に 3 つ Si 原子が配位した構造が多くみられた. N と結合した Si 原子の配位数も減少しないため, 高弾性率化の見込める構造だと考えられた.

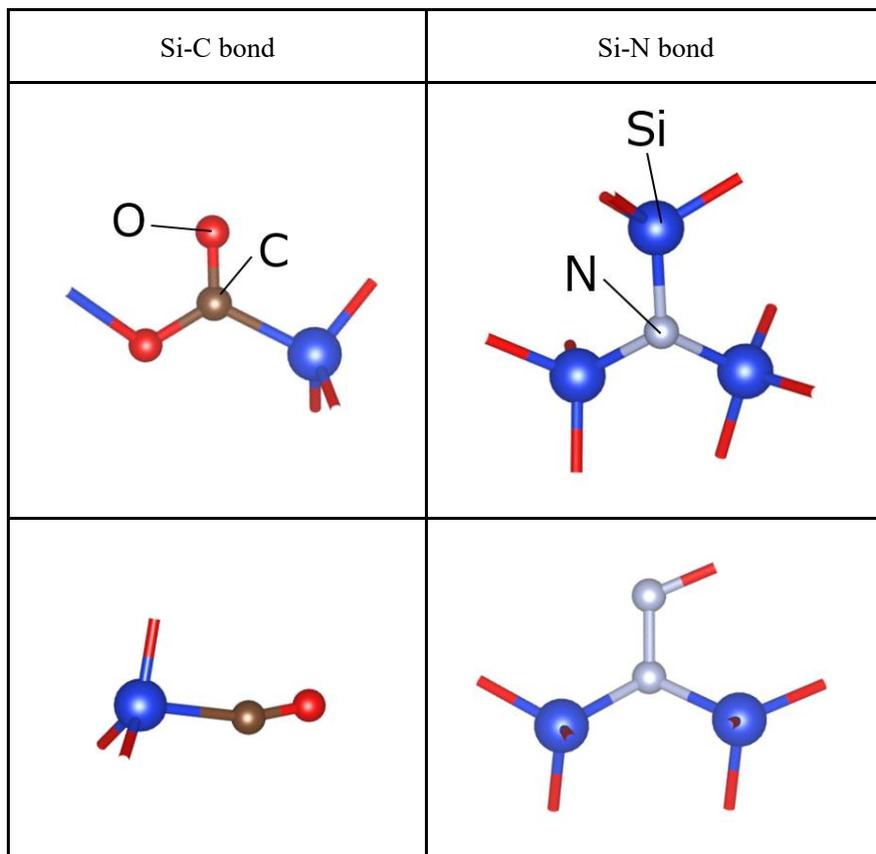


Fig. 4-9 Typical structures including Si-C or Si-N bond.

P を添加した構造では、P-O 結合が多くみられ、P に配位する原子の 9 割が O 原子だった。Fig. 4-10 に示すように、a-SiO₂:P では、C、N 原子では見られない 4 配位の結合状態も多くみられた。C、N、P それぞれの配位数ごとの原子数を Fig. 4-11、Fig. 4-12、Fig. 4-13 に示す。ただし、グラフの値は 3 ケースの平均値を示す。原子の配位数の最大値は一般的にその原子の原子価によって決まる。C の原子価は 4、N、P の原子価は 3 である。Fig. 4-11 から、C 原子の配位数をみると、3 配位が多くなっている。これは、C 原子には 3 配位でも安定な sp² 混成軌道を作る性質があり、sp² 混成軌道における結合は 4 配位の際の sp³ 混成軌道における結合よりも安定であるためと考えられる。Fig. 4-12 から N 原子の配位数をみると、3 配位と 2 配位が多くなっている。これは、N 原子の配位数の最大値が 3 であり、N=O 結合を作った場合は配位数が 2 になるためと考えられる。Fig. 4-13 から、P 原子の配位数は 3 配位が多くなっており、C、N と異なり 4 配位もとることが分かる。3 配位が多くなっているのは P 原子の電子価が 3 であるためであり、4 配位をとるのは P 原子は O 原子などの電気陰性度の高い原子に対してはイオン結合により安定して 4 配位の構造をとるという性質があるためである。

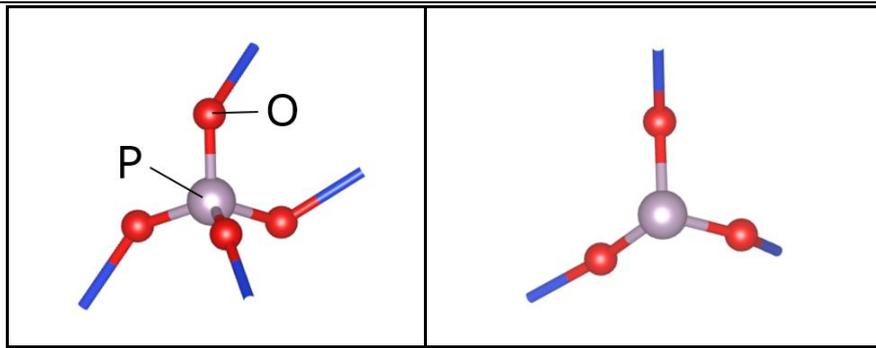
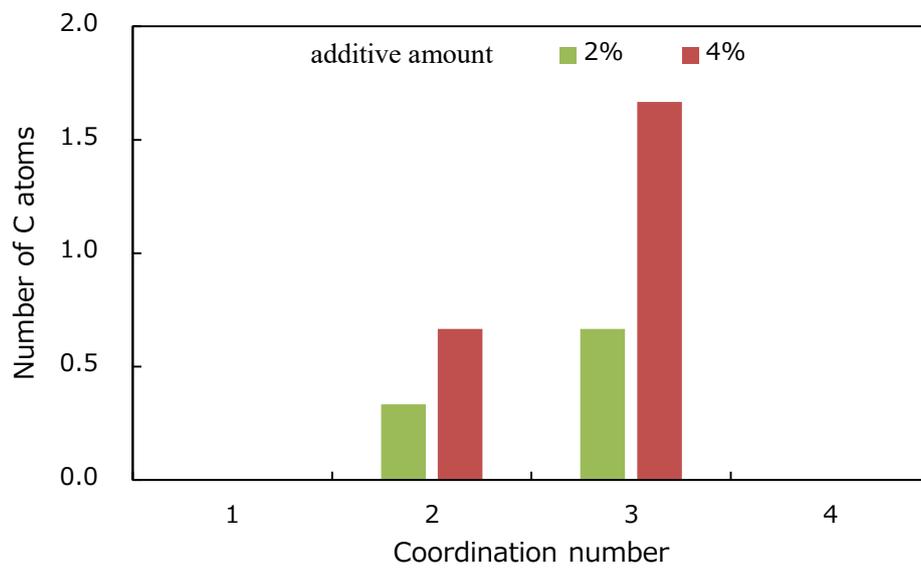
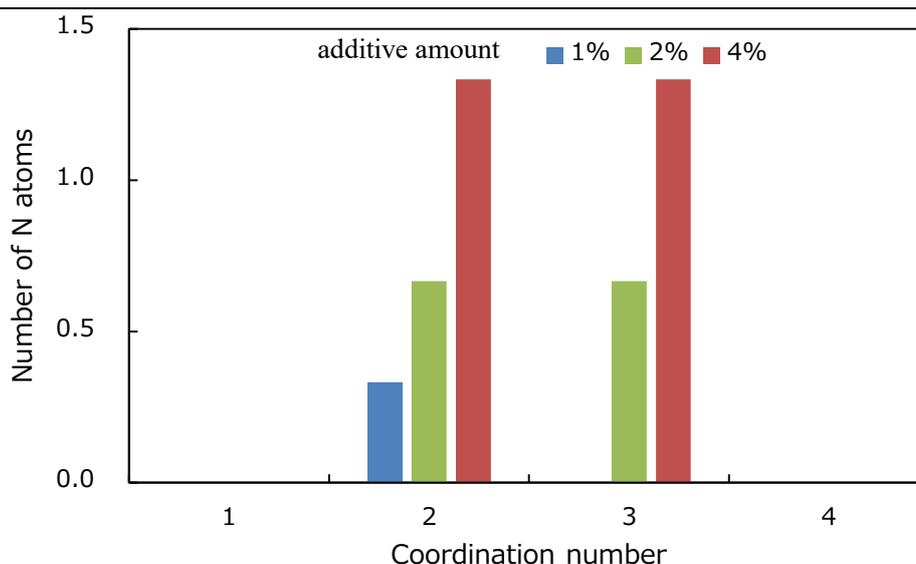
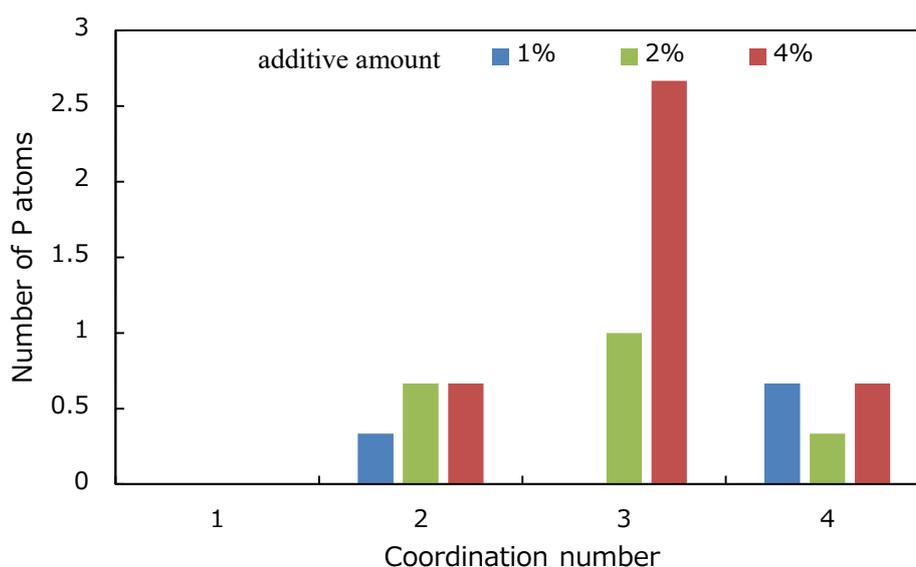


Fig. 4-10 Typical structures including P atom.

Fig. 4-11 Coordination number of C atoms in a-SiO₂:C.

Fig. 4-12 Coordination number of N atoms in a-SiO₂:N.Fig. 4-13 Coordination number of P atoms in a-SiO₂:P.

終端結合数の添加量依存性を Fig. 4-14 に示す。ただし、グラフの値は 3 ケースの平均値を示す。終端結合とは、ここではリングを形成しない結合を指す。終端結合が増加すると、空隙の拡大や、構造の強度に寄与する結合数の減少により弾性率が低下すると考えられる。不純物を添加しない構造では終端結合がみられなかったが、C, N, P すべてについて、添加量が増えるほど終端結合数も増加した。終端結合は、配位数 1 の原子と、配位数 1 の原子に連なる配位数 2 の原子を含む結合であった。これより、配位数 1 の原子が存在するとその原子に結合している原子も終端するため、配位数 1 の原子の数が終端結合数に大きく影響する。配位数 1 の原子はすべて O 原子で、配位数 1 の O 原子と結合している原子のほとん

どが不純物原子だった。代表的な配位数 1 の O 原子の結合状態を Fig. 4-15 に示す。O 原子が配位数 1 になるとき、多くの場合二重結合を形成していると考えられる。不純物を添加すると終端結合が増加するのは、Si 原子は O 原子と二重結合を作りにくいのが、C, N, P 原子は O 原子と安定した二重結合を作る性質があるためと考えられる。

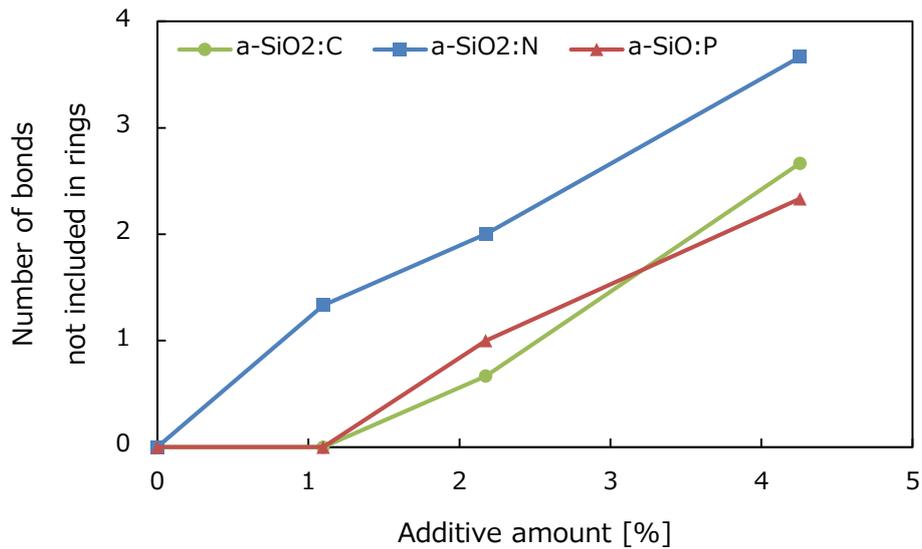


Fig. 4-14 Additive amount dependence of number of bonds not included in rings in a-SiO₂ with impurities added.

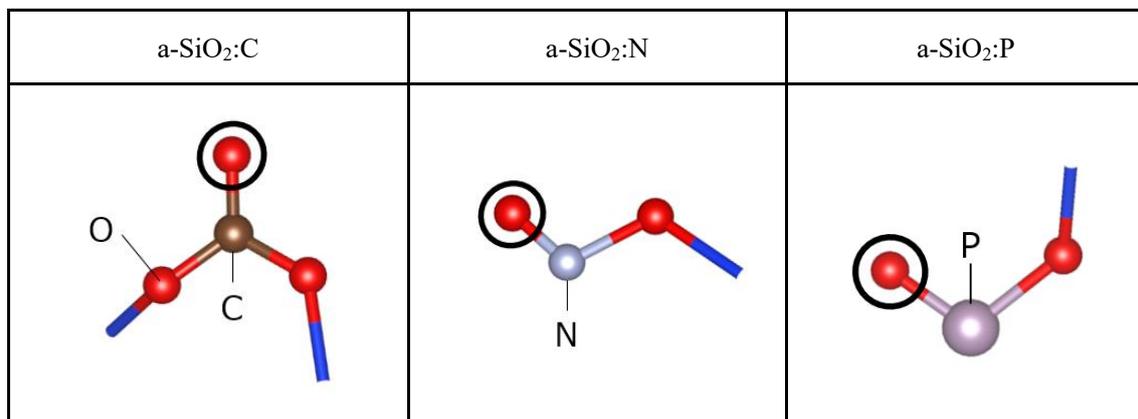


Fig. 4-15 Typical structures including O atom with a coordination number of 1 in a-SiO₂ with impurities added.

4.2 不純物添加 a-SiO₂ の体積弾性率の添加量依存性

C, N, P を添加した a-SiO₂ の体積弾性率の添加量依存性を Fig. 4-16 に示す。エラーバー

は 3 ケースの最大値・最小値を示す。C, N, P すべてについて、添加によって不純物を添加しない構造に比べて体積弾性率は小さくなった。

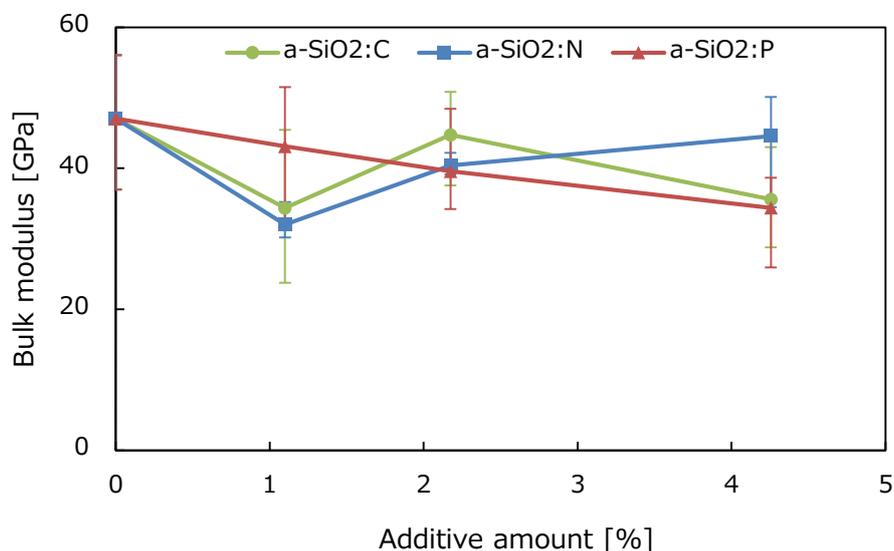


Fig. 4-16 Additive amount dependance of bulk modulus in a-SiO₂ with impurities added.

4.3 不純物添加 a-SiO₂ における構造と弾性率の関係

体積弾性率低下の原因を調べるために、不純物添加による構造の変化と、構造が弾性率に与える影響について調査した。

まず、 B^* の影響を調査するため、構造パラメータと体積弾性率の相関関係を回帰分析により分析した。Table 5 に、a-SiO₂:C, a-SiO₂:N, a-SiO₂:P それぞれについて、添加量 0~4% の構造を対象として、説明変数を最大リングサイズ, 歪み度, 3 配位以下の Si 原子数, 終端結合数とし、目的変数を体積弾性率とした重回帰分析の結果を示す。表中の B は偏回帰係数, $SE B$ は偏回帰係数の標準誤差, β は標準化偏回帰係数を示す。 β の絶対値は各説明変数の重要性を示し, 符号は相関関係の正負を示す。自由度調整済み決定係数 $adjusted R^2$ はデータに対する回帰式の当てはまりの良さを 0~1 の間で示し, 一般に 0.6 以上なら十分に当てはまりがよいと考えられる。 p 値は各説明変数が有効かどうかを示し, ここでは 0.1 以下で有効と考える。

Table 5 Summary of multiple regression analysis predicting bulk modulus in a-SiO₂ with impurities added.

Variable	a-SiO ₂ :C			a-SiO ₂ :N			a-SiO ₂ :P		
	B	SE B	β	B	SE B	β	B	SE B	β
Intercept	90.3	23.0		29.2	19.5		76.5	17.9	
Maximum ring size	-5.06	1.50	-0.776 **	-0.535	1.19	-0.449	-5.35	1.70	-1.01 **
Ring distortion	120	51.0	0.421 *	130	107	1.22	199	67.2	0.928 **
Number of Si atoms with a coordination number of 3 or less	-3.34	2.57	-0.353	-6.09	3.10	-1.96 *	3.43	2.79	.367
Number of bonds not included in rings	1.06	1.42	.235	-0.161	-0.135	-0.135	.893	3.03	.100
Adjusted R ²	.655			.544			.479		

*: p<.1, **: p<.05

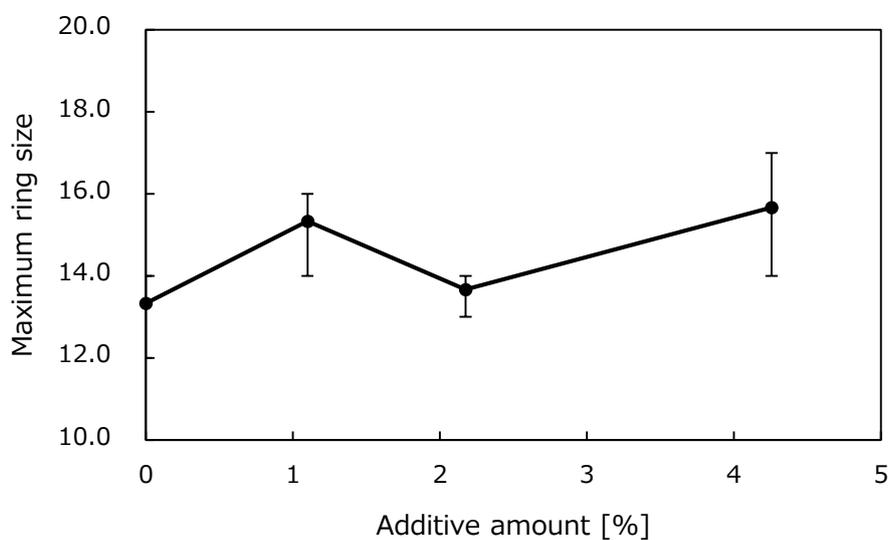
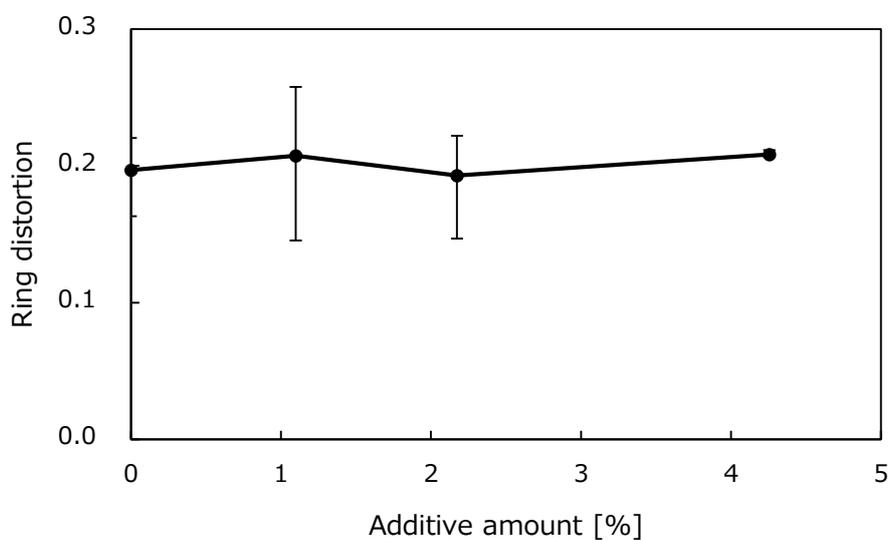
回帰分析の結果をもとに、a-SiO₂:C、a-SiO₂:N、a-SiO₂:P それぞれについて、体積弾性率が低下する原因について考察した。

4.3.1 a-SiO₂:C における構造と弾性率の関係

Table 5 において、a-SiO₂:C に注目すると、p 値から、最大リングサイズと歪み度が体積弾性率に影響していることが分かる。 β の正負から、最大リングサイズが大きく歪み度の小さい構造ほど B^0 が低下することが分かる。

Fig. 4-17, Fig. 4-18 に、a-SiO₂:C における最大リングサイズと歪み度の添加量依存性をそれぞれ示す。エラーバーは 3 ケースの最大値・最小値を示す。Fig. 4-17 から、歪み度は C の添加により大きくなっており、体積弾性率の増加につながると考えられる。Fig. 4-18 から、最大リングサイズは C の添加により大きくなっており、体積弾性率を低下させると考えられる。最大リングサイズが大きくなることは空隙が拡大することを示していると考えられる。C を添加した構造では分子サイズの大きい CO₂ ができやすいため、空隙が拡大し、体積弾性率が低下すると考えられた。

そのため、a-SiO₂:C における B^* の低下を防ぐためには気体分子の除去が重要と考えられた。

Fig. 4-17 Additive amount dependence of maximum ring size in a-SiO₂:C.Fig. 4-18 Additive amount dependence of average ring distortion in a-SiO₂:C.

4.3.2 a-SiO₂:N における構造と弾性率の関係

Table 5 において、a-SiO₂:N に注目すると、p 値から、3 配位以下の Si 原子数が体積弾性率に影響していることが分かる。βの正負から、3 配位以下の Si 原子数が多い構造ほど体積弾性率が低下することが分かる。これは、4 配位だった Si が 3 配位になったことで、結合数が減少したことや、内部変位しやすくなったことによるものと考えられる。Fig. 4-19 に 3 配

位以下の Si 原子数の添加量依存性を示す。添加量 1% のとき 3 配位以下の Si 原子数が増加していることが分かる。添加量 1% のとき、添加した N のうち 7 割が NO 分子を形成し、残り 3 割が N=O 末端を形成した。これにより、Si が結合できる O が減り、配位数が減少したと考えられる。これより、O の割合を増やせば Si の配位数が減少しにくくなり、体積弾性率の低下を防ぐことができると考えられる。

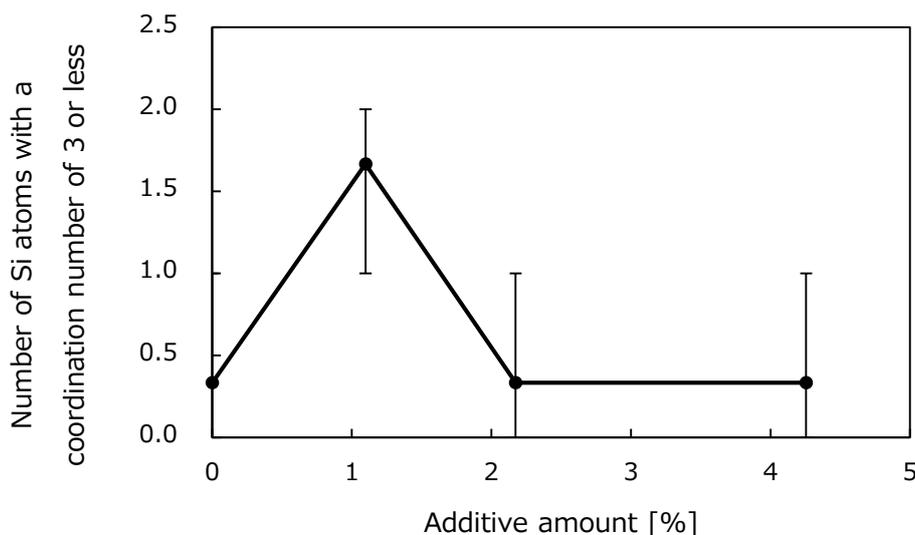


Fig. 4-19 Additive amount dependance of number of Si atoms with a coordination number of 3 or less in a-SiO₂:N.

4.3.3 a-SiO₂:P における構造と弾性率の関係

Table 5 において、a-SiO₂:N に注目すると、p 値から、最大リングサイズと歪み度が体積弾性率に影響していることが分かる。βの正負から、a-SiO₂:C と同様に最大リングサイズが大きく歪み度の小さい構造ほど体積弾性率が低下することが分かる。

Fig. 4-20, Fig. 4-21 に、a-SiO₂:P における最大リングサイズと歪み度の添加量依存性をそれぞれ示す。エラーバーは 3 ケースの最大値・最小値を示す。Fig. 4-20 から、歪み度は P の添加によりあまり変化しなかった。Fig. 4-21 から、最大リングサイズは P の添加により大きくなっており、体積弾性率を低下させると考えられる。

P の添加により最大リングサイズが大きくなる原因について考察する。Fig. 4-22 に a-SiO₂:P における 3 配位以下の Si, P 原子数の添加量依存性を示す。3 配位以下の Si, P 原子数は、P 原子の添加量が多いほど増加することが分かる。P に配位する原子の 9 割が O であり、Si に配位する原子もほとんど O のため、P 添加量が増えると配位できる O が不足し、Si と P の配位数が減少すると考えられる。配位数が減少すると空隙が大きくなり、体積弾性率が低下すると考えられる。これより、a-SiO₂:N の場合と同様に、O が豊富な条件では Si

と P の配位数の減少が起こりにくく、体積弾性率の低下を抑えられると考えられる。

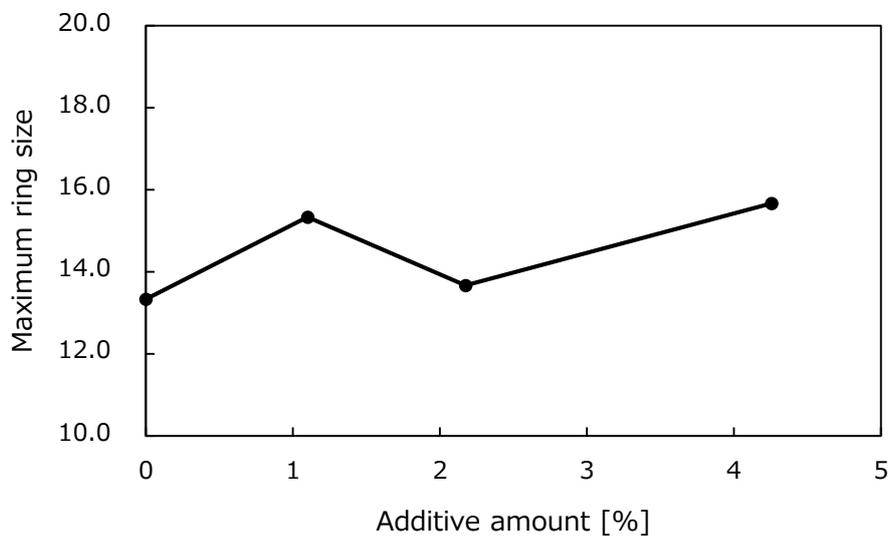


Fig. 4-20 Additive amount dependance of maximum ring size in a-SiO₂:P.

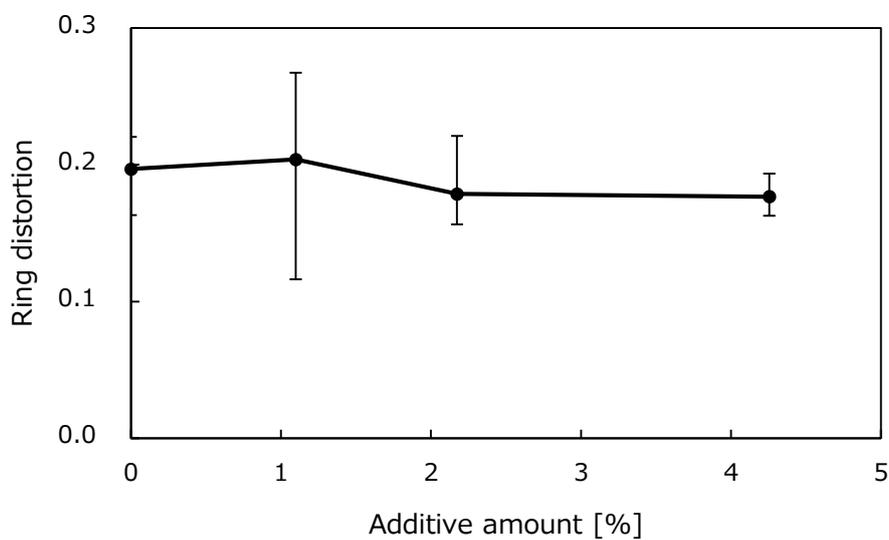


Fig. 4-21 Additive amount dependance of average ring distortion in a-SiO₂:P.

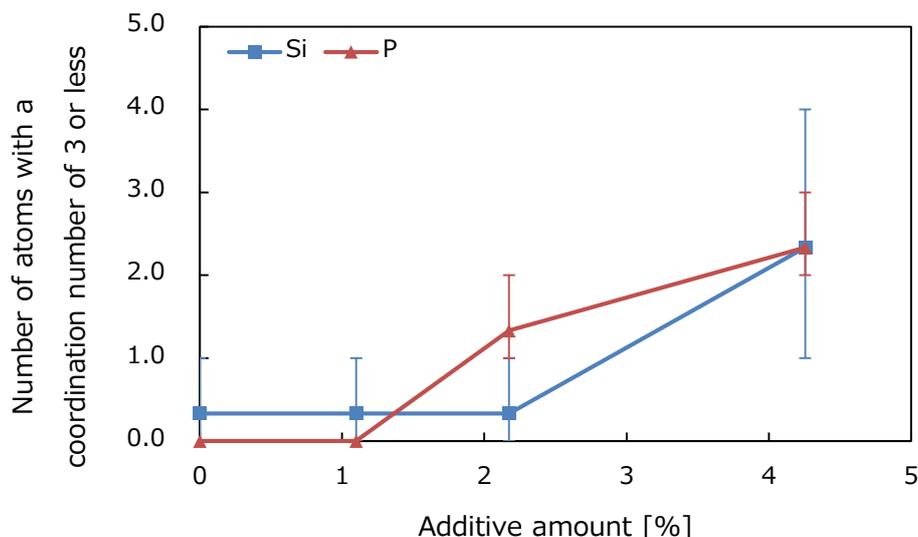


Fig. 4-22 Additive amount dependence of number of Si and P atoms with a coordination number of 3 or less in a-SiO₂:P.

4.4 本章の結論

a-SiO₂に添加量を変えながら C, N, P を加えたバルクモデルを密度一定の条件で作成し、体積弾性率を計算した。すべての不純物について、添加によって体積弾性率は低下した。体積弾性率低下の原因を調べるために、配位数、リングサイズといった構造パラメータを説明変数、体積弾性率を目的変数とした回帰分析を行った。

a-SiO₂:C においては、空隙の拡大により体積弾性率が小さくなっていると考えられた。これは C を添加すると分子サイズの大きい CO₂ ができやすいためと考えられ、a-SiO₂:C で体積弾性率の低下を防ぐためには気体分子の発生を防ぐ、または気体分子を除去することが重要と考えられた。

a-SiO₂:N においては、添加量 1%程度するとき、3 配位以下の Si 原子数の増加により体積弾性率が小さくなっていると考えられた。これは、N を 1%程度添加すると NO 分子や N=O 末端ができやすいため Si が配位できる O が不足し、Si の配位数が減少するためと考えられた。これより、O 原子が豊富な環境では体積弾性率の低下を抑えられると考えられた。

a-SiO₂:P で体積弾性率が低下するのは、Si, P がともに O に配位しやすいため、P の添加により結合できる O が減り、Si, P の配位欠陥が増加することで空隙が大きくなるためと考えられた。そのため、O の豊富な環境では体積弾性率の低下を抑えられると考えられた。

5 結論と今後の課題

5.1 結論

本研究では、 $a\text{-SiO}_2$ に不純物を添加したときの構造と弾性率に対する影響を調査した。

まず、密度を変化させた $a\text{-SiO}_2$ のバルクモデルを作成し、実験値との比較から、体積弾性率の計算値が妥当な値であることを確認した。密度を変化させた $a\text{-SiO}_2$ の構造の分析から、高密度ほど Si-O-Si 結合角が小さくなることが分かり、その理由を調べるために、Si-O-Si 結合角に関連すると考えられるリングサイズと歪み度という構造パラメータを用いて構造を分析した。リングサイズと歪み度の密度依存性を調べたところ、リングサイズは密度依存性が小さく、歪み度は高密度ほど大きくなることが分かった。これより、高密度ほどリングが三次元的な形状になっているために Si-O-Si 結合角が小さくなると考えられた。

次に、 $a\text{-SiO}_2$ に添加量を変えて C, N, P を添加したバルクモデルを作成し、体積弾性率を計算した。その結果、C, N を添加した構造では構造を高弾性率化できると考えられる Si-C, Si-N 結合を組み込むことができたが、C, N, P すべてについて、不純物を添加した構造の方が、弾性率が低下することが分かった。弾性率の低下の原因を明らかにするために、構造パラメータを説明変数、体積弾性率を目的変数として回帰分析を行った。回帰分析の結果、 $a\text{-SiO}_2\text{:C}$ 、 $a\text{-SiO}_2\text{:P}$ では空隙の拡大が体積弾性率低下の主な原因になっていると考えられ、 $a\text{-SiO}_2\text{:N}$ では 3 配位以下の Si の増加が体積弾性率低下の主な原因になっていると考えられた。体積弾性率の低下を防ぐためには、気体分子の除去により空隙の拡大を防ぐことと、O の量を増やし、Si や P の配位数の減少を防ぐことが重要と考えられた。

5.2 今後の課題

本研究により、 $a\text{-SiO}_2$ に C, N, P を添加すると、空隙の拡大や配位欠陥の増加のために弾性率が低下することが分かった。C, N を添加した構造では Si-C, Si-N 結合が組み込まれたものの、欠陥の増加による影響が大きく、弾性率を向上することはできなかった。

そこで、今後の課題として、 $a\text{-SiO}_2$ に C, N を添加し、Si-C, Si-N 結合を組み込みつつ、欠陥の少ない構造を作成できる作成条件を明らかにする必要がある。また、作成された構造に半導体絶縁膜として十分な絶縁性があることを誘電率の計算によって確認する必要がある。

6 謝辞

本研究を進めるにあたり，多くの方からご指導，ご協力をいただきました．感謝申し上げます．

泉教授には，研究会や日々の打ち合わせなどを通してご意見，ご指摘をいただきました．

波田野講師には，修士一年のときの研究内容について，ご指導いただきました．

榊間助教には，分子動力学法や第一原理計算の基礎についてご教授いただき，研究内容について相談に乗っていただきました．

D2の平能さんには，計算の環境構築を手伝っていただき，博士課程進学についてアドバイスをいただきました．

秘書の皆様には，書類申請や備品の手配等，陰ながら厚くご支援賜りました．

研究室の同期・後輩の皆様には，日頃の研生活を通して，大変お世話になりました．

2022年2月7日

宮崎 桜子

参考文献

- [1] International Roadmap for Devices and Systems, “INTERNATIONAL ROADMAP FOR DEVICES AND SYSTEMS™ 2021 UPDATE MORE MOORE,” 2021.
- [2] Yole Development, “Status of the Memory Industry 2020 report,” 2020.
- [3] A. Grill and D. A. Neumayer, “Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6697–6707, 2003, doi: 10.1063/1.1618358.
- [4] C. S. Yang and C. K. Choi, “Mechanical property of the low dielectric carbon doped silicon oxide thin film grown from MTMS/O₂ source,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 2, pp. 243–247, 2006, doi: 10.1016/j.cap.2005.07.049.
- [5] N. Tajima *et al.*, “Molecular modeling of low-k films of carbon-doped silicon oxides for theoretical investigations of the mechanical and dielectric properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1063/1.2336273.
- [6] N. Tajima *et al.*, “次世代SiOCH系低誘電率膜向けプリカーサーの開発,” 太陽日酸技法, no. 25, 2006.
- [7] K. Ming *et al.*, “Strength and plasticity of amorphous silicon oxycarbide,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 516, pp. 289–296, 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.01.035.
- [8] P. Kroll, “Modelling and simulation of amorphous silicon oxycarbide,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 7, pp. 1657–1668, 2003, doi: 10.1039/b301389h.
- [9] T. Yamasaki *et al.*, “Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 244, pp. 264–276, 2019, doi: 10.1016/j.cpc.2019.04.008.
- [10] T. Goto, T. Hanada, and N. Soga, “Elastic Hardness and Fused by Thermal Silica Expansivity of Densified Fused Silica,” 材料, vol. 32, no. 362, pp. 64–68, 1983.
- [11] J. Wang, A. M. Rajendran, and A. M. Dongare, “Atomic scale modeling of shock response of fused silica and α -quartz,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 24, pp. 8128–8141, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9386-1.
- [12] R. L. Mozzi and B. E. Warren, “Structure of Vitreous Silica,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 164, pp. 164–172, 1969, doi: 10.1107/S0021889869006868.
- [13] Y. R. Luo, *Bond dissociation energies*. 2010.
- [14] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. 2007.
- [15] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2d ed. 1958.

以上

修士論文

電子状態計算による不純物を添加した非晶質
シリカの構造と機械特性の解明

p.1 — p.52 完

2021年2月7日

指導教員 波田野 明日可 講師

37-206255 宮崎 桜子
