

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21023

研究課題名(和文)半導体液体プロセスにおける微視的濡れ性制御：計算科学的アプローチ

研究課題名(英文)Computational approaches to microscopic control of wettability in liquid processes for fabricating semiconductors

研究代表者

本郷 研太 (Hongo, Kenta)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号：60405040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、濡れ性を支配する分子力場パラメータ(ハマカー定数)を、第一原理算定する新規手法を開発した。信頼性の高い第一原理計算法と組み合わせることで、ベンゼンのベンチマーク計算は、実験をよく再現し、当該手法の妥当性を検証できた。当該手法を、アモルファスシリコン薄膜の前駆体インクであるシクロヘキサシランに応用することで、実験参照のない当該系のハマカー定数に対して、信頼性の高い計算科学参照値を得た。当該手法は、実プロセスに現れる実用分子系に対して信頼性の高い力場パラメータを供する汎用手法であり、液体プロセス技術の実用化に向けた最重要課題の一つである、濡れ性制御の動力学解析を可能にすると期待される。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a new ab initio scheme to evaluate the Hamaker constant that is industrially useful for wettability control. Combined with our highly accurate ab initio method, the scheme applied to benzene as benchmark provided an accurate value of the constant comparable with experiments, which validates our scheme. We also applied the scheme to cyclohexasilane that is used as precursor ink to fabricate amorphous silicon thin films, getting a physically reasonable value of Hamaker constant. Thus, our developed methodology can be expected to make it possible to carry out various molecular dynamics simulations for wettability analysis of ink droplets. Such simulations would be necessary toward practical application of the next-generation liquid process (printed electronics) that is a more saving and lower environmental impact technique for fabricating various type of semiconductors, without using an expensive vacuum equipment in the conventional processes.

研究分野：計算材料科学

キーワード：表面・界面物性 濡れ性 シミュレーション 化学物理 第一原理計算 量子モンテカルロ法 分子間力 モデリング

1. 研究開始当初の背景

プリンテッドエレクトロニクス技術(液体プロセス技術)は、半導体原料を含むインクを塗布・焼結して半導体デバイスを製造する汎用的次世代半導体製造技術である[文献①]。特に、省資源・低環境負荷の点に優れており、また幅広いインク(環状シリコンや酸化物半導体)を利用可能となっており、適用範囲が広い。その実用化に向けては、膜質を決める成膜挙動や反応プロセスはインクの濡れ性に強く依存するため、試行錯誤によるインクの調整では成膜の定量的品質管理は難しく、濡れ性制御が当該プロセスの最重要課題となっている。最近、分子動力学(MD)計算によるアルゴン原子液滴の濡れ性解析が行われた[文献②]が、現実プロセスに登場するインク分子は異方性が強く、分子配向依存で相互作用の強さが変化するため、実際の分子物性を十分に反映していない。現実分子系に則したMD計算が実施されない原因は、MD計算の主な研究対象である水分子・有機分子系や無機固体系とは異なり、液体状態の無機分子系に対して、適切な分子力場が未整備であったためである。

分子力場構築の現代的分子科学アプローチは、量子論に基づく第一原理電子状態計算による算定が出发点となる。しかし、現行汎用手法の密度汎関数法や、計算コスト的に実行可能なレベルの分子軌道法では、分子間力、特に分散力をうまく再現できず、そのエネルギー曲線は極小点さえ示さない。現実液体中に存在する分子サイズに対して、こうした分子科学的アプローチを実現できる強力な手法が、量子拡散モンテカルロ(QMC)法電子状態計算[文献③]である。当該手法は、産業応用に現れる分子系に対して、分散力を系統的に再現し得る数少ない手法である。分散力の算定・解析は、近年、バイオ・ナノテク産業応用において需要の高い事項となりつつあるが、第一原理計算分野では、その高精度再現は密度汎関数法にとっての難問であり、その算定自体が当該分野における挑戦的課題である。本研究の提案手法による分子間力評価に研究実績を持つ研究グループは国際的にも数少なく、国内では研究代表者の所属グループ以外には存在しない。本研究は、量子モンテカルロ法による分子間力の第一原理記述という、未だ挑戦性の高い基礎研究を、液体プロセスにおける濡れ性制御という産業応用展開に結びつける点に、新規性を見いだせる。

2. 研究の目的

本研究は、液体シリコンの濡れ性制御を見据え、量子拡散モンテカルロ法に液体シリコンを構成する環状シラン分子の、可能な配向パターンの夫々に対して、分子間相互作用を定量的に明らかにし、濡れ性制御の問題に対する計算科学的アプローチを展開すること

を目的とする。材料科学の現実問題に取り組む場合、第一原理計算で評価可能な、どのような物性量の評価に問題を帰着させるかが問題となる。液体プロセスの濡れ性制御自体を、量子モンテカルロ法により直接取り扱うことは出来ない。一方で、連続体モデルや分子動力学法で取り扱うことは可能であるが、現実問題に呼応する分子間力パラメータは未知であり、意味のあるシミュレーションの実行は難しい。本研究は、現象論・分子論レベルのシミュレーションに現れるハマカー定数を重心に据えて、第一原理計算によるアプローチを階層的に分け、まずは、量子モンテカルロ法電子状態計算で当該物理量を算定するスキームを構築することに傾注した。

3. 研究の方法

本研究は、液体プロセスのインクとして利用されるシクロヘキサシランを対象として、量子モンテカルロ法に基づき、現象論・分子論レベルの濡れ性解析シミュレーションに必要となるハマカー定数を評価する第一原理算定スキームを構築する。具体的には、二量体の典型的な会合パターンに対して、量子モンテカルロ法により分子結合曲線を書き、その漸近形の振る舞い($1/R^6$ の係数 C_6)からハマカー定数 C_6 を評価する。本研究の対象分子系であるシクロヘキサシランを含め、産業応用で利用される分子系は一般に、高精度分子軌道計算で取り扱える分子サイズよりも大きく、また異方性が強い。そのため、この異方性の取扱いには注意が必要であり、本研究では典型的な会合パターンを複数考慮した。

本研究で採用したQMC法は、電子間相互作用をモンテカルロサンプリングにより数値評価するため、非常に高精度で分子間力(特に分散力は電子間相互作用の量子揺らぎに起因し、電子相関の高精度記述を必要とする)を記述できる。しかしながら、物理的に許容できる統計誤差を確保するためには、初期試行関数の最適化などの当該手法の技術的な詳細のみならず、大量のモンテカルロサンプリングを要するため、莫大な計算コストを必要とする。本研究では、このような大規模計算を実施するために、研究代表者の所属機関が所有する大型並列計算機群を利活用した。

4. 研究成果

本研究では、ハマカー定数算定スキームの妥当性を検証するために、分子間力(分散力)で結合している典型分子系であるベンゼン二量体に対して、結合曲線の漸近形からの C_6 定数算定に最適なフィッティングモデルの選択を行った。当該分子系では、各種理論手法や実験によるハマカー定数の参照値が利用可能であり、モデル選択の対象系としては最適である。このベンチマーク研究に基づき、本研究の最終目標となる液体シリコン(シク

ロヘキサシラン ; CHS = Si₆H₁₂) のハマカー一定数を算出する。

(1) ベンゼンのハマカー一定数算定

ベンゼンは、分子間力として π 軌道同士の分散力(π - π スタッキング)を起源として二量体を形成する分散力結合の典型例であり、各種第一原理計算に対するベンチマーク系として、多数の先行研究が行われている。当該系では、多数の会合パターンについて、平衡分子間距離での結合距離、及び、結合エネルギーについてはよく調べられている[文献④]。しかしながら、それらの結合曲線の漸近的挙動、すなわち、ハマカー一定数について第一原理評価はほとんど行われていない。そこで、本研究では、平衡分子間距離で最安定エネルギーを与える、最安定会合配置(Parallel Displacement ; PD 配置)のベンゼン二量体につき、QMC 法による結合曲線の結果[文献⑤]を用いて、 C_6 定数/ハマカー一定数 $A(A = \pi \rho^2 C_6; \rho$ は密度)の評価を行った。結合曲線から C_6 定数を評価する方策として、本研究では、① $1/R^6$ 項を含む典型的な経験的ポテンシャル関数(レナード・ジョーンズ(LJ)型関数等)のフィッティング、② 結合エネルギーの絶対値と結合距離の両対数プロットによる線形回帰、の2つのスキームを比較検討した。

① ポテンシャル関数フィッティング

本研究では、3つのフィッティング関数(6-12LJ型、6-9LJ型、6-exp型)と2つのフィッティング領域([3.0, 6.0]、[3.5, 6.0]) (単位は Å)を対象として、関数形とフィッティング領域の性能比較を行った。モデル選択の基準としては、当該フィッティング関数の与える平衡分子配置における結合距離 R と結合エネルギー ΔE が、文献値を再現するかどうかで判断した。最良のモデル選択は、フィッティング領域を [3.5, 6.0] とした 6-12LJ 関数であった。得られたハマカー一定数値は、 $A_{QMC} = 51 \pm 4$ [zJ] となり、実験値 $A_{exp} = 50 \pm 2$ [zJ] と良く一致していた (図1)。

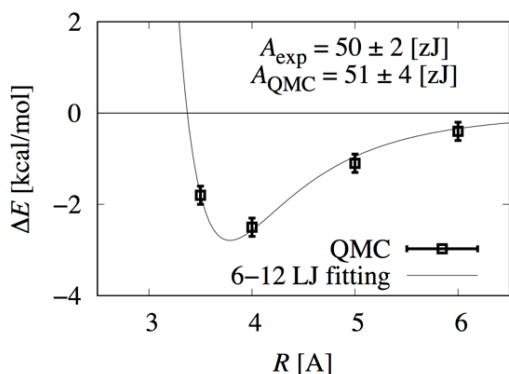


図1: ベンゼン二量体 PD 配置の QMC 法による結合曲線と 6-12LJ フィッティング関数。

② 対数プロット

分子間相互作用は遠方では分散力が主要

項となるので、結合距離 R が十分大きい領域では、その漸近的挙動は、 $\Delta E \sim -C_6/R^6$ となるので、 $\ln|\Delta E|$ と $\ln R$ をプロットして、 R の大きい領域で線形回帰を行うと、その傾きは -6 で、 $C_6 = \exp(\text{切片値})$ として求めることが出来る (図 2)。こうして得られたハマカー一定数は、 $A_{QMC} = 54 \pm 12$ [zJ] となり、6-12LJ フィッティングと統計誤差の範囲内で一致し、かつ、実験値とも良く一致した。

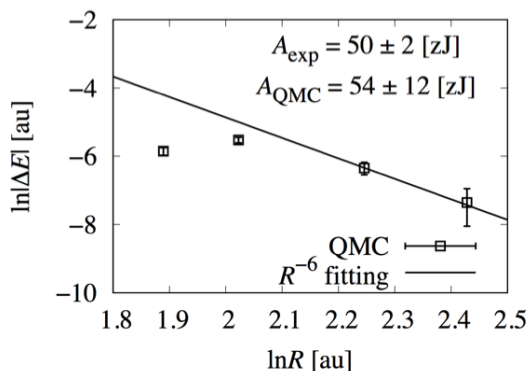


図2: ベンゼン二量体 PD 配置の結合エネルギーと結合距離の両対数プロット、及び、漸近領域での $1/R^6$ フィッティング。

③ スキームの性能比較

上述のように、ポテンシャル関数フィッティングと対数プロットの両スキームは、統計誤差の範囲内で一致する結果を与えるが、対数プロットの統計誤差は、6-12LJ フィッティングの3倍と大きい。これは、 $\ln R$ が大きくなるにつれ、 $\ln|\Delta E|$ の統計誤差が大きくなるためである。そのため、両対数プロットに基づくスキームによって、6-12LJ フィッティングに基づくスキームと同程度の統計誤差を実現するには、結合エネルギー自体の統計誤差を1桁程度小さくする必要がある。これは百倍程度のモンテカルロサンプリング数を要するため、計算コストの観点から現実的ではない。この点から判断して、 C_6 算定スキームとして、6-12LJ フィッティングに基づくスキームの方が、実用性の高いスキームであることがわかった。

④ C_6 定数の分子配置依存性

ベンゼン二量体では、代表的な分子会合パターンである、T-shape 配置と Sandwich 配置については、PD 配置よりもエネルギー的に不安定な配置であるが、量子化学の高精度手法である CCSD(T) 法により、それらの結合曲線から評価したハマカー一定数が報告されている: $A(\text{T-shape}) = 169$ [zJ]、 $A(\text{Sandwich}) = 26$ [zJ]。これらの値は、実験値 $A_{exp} = 50 \pm 2$ [zJ] と大きく異なっている。実は、これら2つの配置は、遠方での漸近形が $1/R^6$ よりも速く減衰しており、そのような結合曲線に対して無理矢理、 $1/R^6$ 項を当てはめたために、実験値からの乖離が生じたと考えられる。従って、これらの配置は濡れ性挙動には直接的には影響を与えないと考えられる。以上の結果

から、ベンゼン系では濡れ性挙動を支配するハマカー定数は、最も安定な二量体会合配置から得られることがわかった。

(2) CHS のハマカー定数算定

CHS は、ベンゼンとは異なり、その最高占有軌道は σ 軌道となっており、従って、 σ - σ スタッキングを起源とした分散力結合により二量体を形成している。 σ スタッキング系は、 π スタッキング系と比較して、先行研究事例に乏しく、図 3 に示す、典型的な 3 つの会合配置に対して QMC 法を適用し、各結合曲線を算出した。また本研究では、QMC 法による計算結果の比較参照を目的に、量子化学の高精度手法である CCSD(T) 法を用いて、各結合曲線を算出した。

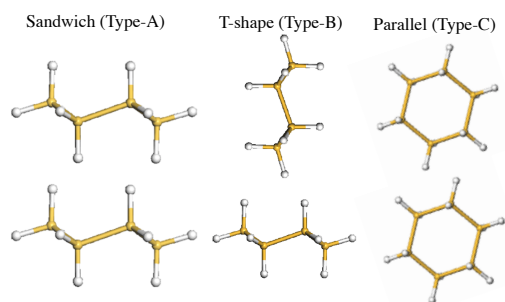


図 3: 本研究で考慮した CHS 二量体の典型的な会合配置。

① 結合曲線の漸近的挙動とハマカー定数

両対数プロットで線形回帰を行ったところ、Type-A 以外は $1/R^6$ 以外のべき乗則に従うことがわかった。また、平衡分子配置における結合エネルギーと結合距離を 3 つの会合配置で比較したところ、Type-A が最安定会合配置であることがわかった。このことから、(1) で示したベンゼン系と同様に、CHS の場合も、最安定会合配置でのみ漸近的挙動が $1/R^6$ になることがわかった。従って、ハマカー定数の算定については、Type-A の配置だけを対象にした。

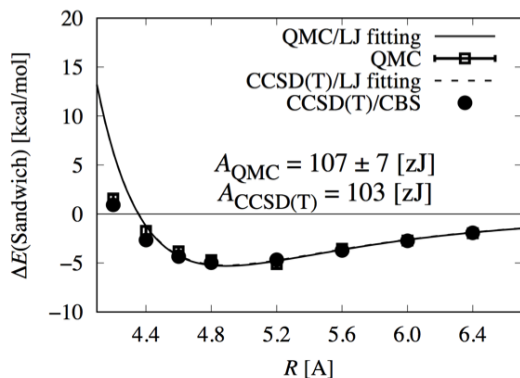


図 4: QMC 法と CCSD(T) 法で算出した、CHS 二量体 Sandwich (Type-A) 配置の結合曲線とフィッティング。

Type-A の結合曲線と 6-12LJ 型関数による

フィッティングの結果を図 4 に示す。ここでは、(1) でのベンゼン系におけるフィッティングモデル選択の知見から、6-12LJ 型関数のみを使用している。QMC と CCSD(T) の結果を比較すると、遠方での漸近的挙動は非常に良く一致しており、得られたハマカー定数は、 $A_{\text{QMC}} = 107 \pm 7$ [zJ]、 $A_{\text{CCSD(T)}} = 103$ [zJ] となり、両者の一致は極めて良い。

本研究では、新たなフィッティングスキームとして、結合エネルギーの相関エネルギー成分 ΔE_{corr} (QMC/CCSD(T) 法とハートレー・フォック法の差として定義される) に対して、 $1/R^6$ 項のみでフィッティング (以下、相関フィッティングと称する) を行った (図 5)。結合エネルギー ΔE 自体のように極値と変曲点を持つような複雑な挙動を LJ 型関数のような単純な関数形で近似しなければならないのに対して、 ΔE_{corr} 自体は、二次摂動論によれば、その主要項は単調増加関数 $-1/R^6$ となることが知られており、フィッティングに伴う誤差が少ないと期待される。実際、図 5 の ΔE_{corr} フィッティングで得られるハマカー定数は、 $A_{\text{QMC}} = 105 \pm 2$ [zJ]、 $A_{\text{CCSD(T)}} = 106$ [zJ] となり、LJ フィッティングと非常に良く一致するばかりでなく、QMC 法の結果では、統計誤差自体も小さい値となる。以上の結果から、結合曲線に基づくハマカー定数算定スキームとしては、相関フィッティングが最良の選択であることがわかった。

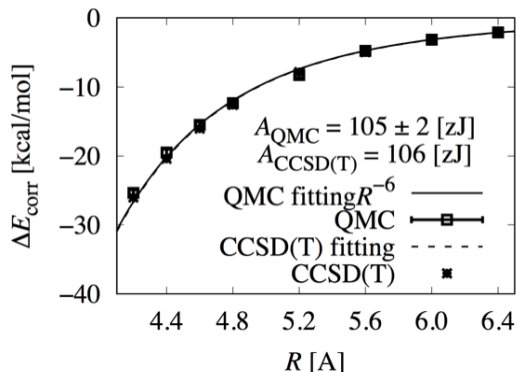


図 5: QMC 法と CCSD(T) 法で算出した相関エネルギー。

② A 値の妥当性検証

CHS 系では、ハマカー定数 A の実験参照値は知られていないので、実験と理論計算の単純な比較検証を行うことができない。そこで本研究では、得られた A 値が妥当な定量性を示すかどうかを検証するために、 C_6 定数/ハマカー定数算定の初等理論であるロンドン理論に基づく算定値、及び、Casimir-Polder 理論に基づく系統的な Si_nH_m クラスターの C_6 定数評価 [文献⑥] の回帰分析に基づく推定値を評価した: $A_{\text{London}} = 81$ [zJ]、 $A_{\text{Reg}} = 110$ [zJ]。ロンドン理論は、Casimir-Polder 理論における励起遷移の寄与を、第一イオン化エネルギーの寄与で近似する枠組みであり、A 値を過

小評価することが知られているが、(2)①で得られたA値は概ね100 [zJ]程度であり、ロンドン理論で知られている過小評価と矛盾しない。また、 C_6 定数は分極率の二乗に比例し、分極率は概ね分子量(あるいは分子中の原子数)に比例するため、 C_6 定数は分子量に対して二乗の依存性を示す。従って、 Si_nH_m クラスターの分子量依存性と C_6 定数の2次の関数関係を仮定して、回帰曲線を求めて、CHS(Si_6H_{12})の分子量を代入し、 A_{Reg} を算出した。 A_{Reg} 値は、本研究の結合曲線から算出したA値と同程度の大きさであり、従って、本研究で得られたA値は、利用可能なデータの範囲内で、妥当な結果ではあると考えられる。

<引用文献>

- ① Simoda, T.; et al.; Nature 2006, 440, 783-786; Minemawari, H.; et al., Nature 2011, 475, 364-367.
- ② Taura, G.; et al.; J. Fluid Sci. Tech. 2010, 5, 208-218.
- ③ Needs, R. J.; et al.; J. Phys.: Condens. Matter 2010, 22, 023201.
- ④ Park, Y. C.; et al.; J. Phys. Chem. A. 2006, 110, 5091.
- ⑤ Azadi, S.; Cohen, R. E.; J. Chem. Phys. 2015, 143, 104301.
- ⑥ Botti, S.; et al.; Phys. Rev. B 2008, 78, 035333.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Tom Ichibha, Zhufeng Hou, Kenta Hongo, and Ryo Maezono, "New Insight into the Ground State of FePc: A Diffusion Monte Carlo Study", Scientific Reports, 査読有, 7, 2017, 2011 (doi:10.1038/s41598-017-01668-6).
- ② Kousuke Nakano, Kenta Hongo, and Ryo Maezono, "Phonon dispersions and Fermi surfaces nesting explaining the variety of charge ordering in titanium-oxypnictides superconductors", Scientific Reports, 査読有, 6, 2016, 29661 (doi:10.1038/srep29661).

[学会発表] (計6件)

- ① Kenta Hongo, "Recent Developments in Materials Simulations and Informatics", The Third Asian Conference on Defence Technology (3RD ACDT), 2017年1月18日, Phuket (THAILAND) (国際基調講演)
- ② 本郷研太, "第一原理電子状態の進展とその統計科学・データ科学との融合展開", 第5回日本MRS講演会, 2016年12月22

日、横浜情報文化センター大会議室(神奈川県横浜市)(国内招待講演)

- ③ Kenta Hongo and Ryo Maezono, "Quantum Monte Carlo simulations of molecular interactions using high performance computing", EMN Meeting on Computation and Theory, 2016年10月13日, Las Vegas, NV (USA) (国際招待講演)
- ④ 本郷研太, "第一原理量子モンテカルロ法による大規模電子状態計算", 第一回JAIST-ISM シンポジウム—シミュレーション科学とデータ科学の協同, 2016年1月27日, 北陸先端科学技術大学院大学(石川県能美市)(国内招待講演)
- ⑤ Kenta Hongo and Ryo Maezono, "QMC high performance computing of molecular interactions", Pacificchem 2015, 2015年12月18日, Honolulu, Hawaii (USA)
- ⑥ 本郷研太, 前園涼, "分子間相互作用の量子モンテカルロ法シミュレーション", 第9回分子科学討論会 2015 東京, 2015年9月17日, 東京工業大学(東京都目黒区)

[図書] (計1件)

- ① Kenta Hongo and Ryo Maezono, "Practical diffusion Monte Carlo simulations for large noncovalent systems" in Recent Progress in Quantum Monte Carlo, (ed. L. Mitas, P.-N. Roy, and S. Tanaka), ACS Division of Physical Chemistry, 2016, pp.124-147.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本郷 研太 (HONGO KENTA)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号: 60405040

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

前園 涼 (MAEZONO RYO)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授