

# シリコン結晶化過程の分子動力学シミュレーション

## MD Simulation of Crystallization Process of Silicon

伝正 丸山 茂夫 (東大工)

\* 井上 知洋 (東大院)

Shigeo MARUYAMA and Tomohiro INOUE

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Crystal growth process of silicon was studied by molecular dynamics method using the Tersoff (C) potential. With the solid phase epitaxy (SPE) configuration, the crystal growth in [001] and [111] directions were compared. It was observed that growth in [111] direction was dominant in Si crystallization at the high temperature region possibly because of instability of (001) amorphous/crystal (a/c) interface. Then, the newly developed crystallization system that consisted of a Si cluster on an amorphous surface with a small number of seed atoms was also simulated. With this configuration, the artifacts induced by the periodic boundary condition could be completely neglected. From the time profile of the Si crystal nuclei size, the classical critical nuclei size was estimated to be around 110 atoms.

Keywords : Silicon, Molecular Dynamics, Crystallization, Nucleation

### 1. はじめに

シリコンの結晶化や薄膜成長プロセスを制御することは、半導体産業においてきわめて重要な課題であり、現在までに多くの研究がなされてきた。近年では量子ドットなどを用いた新たな超微細デバイスの実現のために、シリコンウェーハ上の結晶構造を直接制御できる技術の実現が期待されている。しかし CVD などのサブマイクロスケールの製造・加工技術においては、工業的実用化が先行し実際に起きている分子レベルの現象や機構の解明が追いついていない状況である。さらなるプロセスの微細化と最適化のために、製造プロセス中の各反応素過程について体系的な知識の構築が必要となっている。本研究ではシリコンの結晶化過程を明らかにするために、固相中の結晶成長と初期結晶核の成長の様子を分子動力学シミュレーションによって再現し検討した。

### 2. 計算方法

Si 原子間のポテンシャル関数に Tersoff Si(C)モデル<sup>(1)</sup>を用いた古典分子動力学シミュレーションを行った。運動方程式の時間積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.4fs とした。なお、シリコンの融点の実験値は約 1700K であるが、Tersoff Si(C)モデルではおおよそ 2600K 程度になることが知られており、以下で述べる温度の絶対値は実際の現象と直接比較することはできない。本研究で用いた二つのモデルについて詳細を示す。

#### 2.1 固相中の結晶成長

計算系を Fig. 1 に示す。シリコン単結晶を加熱・急冷しアモルファス化させた後に、系の一端を 1800~2600K の設定温度に保ち、結晶化の進行とともにアモルファス/結晶(a/c)界面が移動する様子を観察した。結晶化方向として[001]および

[111]方向の計算を行った。なお結晶の最下層の原子位置を固定し、その一つ上の層の原子に対し Langevin 法に基づく温度制御<sup>(2)</sup>を施すことにより[Eq. (1)]、仮想的に一定温度のバルク固体を実現している。

$$m \ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_{Potential} + \mathbf{f}_{Random}(\sigma) - \alpha \dot{\mathbf{x}} \quad (1)$$
$$\sigma = \sqrt{2\alpha k_B T_{Control} / \Delta t_s}, \quad \alpha = m \frac{\pi}{6} \omega_D, \quad \omega_D = k_B \theta / \hbar$$

ここで  $\mathbf{f}_{Potential}$  はポテンシャルによる力、 $\mathbf{f}_{Random}(\sigma)$  は標準偏差  $\sigma$  のランダムな加振力であり、 $\alpha$ 、 $T_{Control}$ 、 $\Delta t_s$ 、 $\omega_D$  はそれぞれダンピング係数、設定温度、計算時間刻み、デバイ振動数である。シリコンのデバイ温度  $\theta$  は 645K とした。

#### 2.2 初期結晶核の成長

計算系を Fig. 2 に示す。1次元ポテンシャルで表した仮想的な壁面(アモルファス表面を想定)に、アモルファス状のクラスター粒子を付着させ、結晶核の成長を観察した。この際、1次元ポテンシャルの仮想壁面だけでは長時間の計算でも結晶核が生成する結果を得られなかったため、壁面上にあらかじめ結晶格子位置に固定したシード原子を配置しそこからの結晶の成長を観察した。壁面ポテンシャルには L-J ポテンシャルを平面積分した以下の式を用いた。

$$E_{wall}(z) = 4\pi\rho\varepsilon\sigma \left\{ \frac{1}{5} \left( \frac{z}{\sigma} \right)^{-10} - \frac{1}{2} \left( \frac{z}{\sigma} \right)^{-4} \right\} \quad (2)$$

$\rho$  は壁面原子の数密度、 $\varepsilon$ 、 $\sigma$  は L-J ポテンシャルのパラメータである。本研究ではそれぞれ  $1.1564 \times 10^{19} \text{ (m}^{-2}\text{)}$ 、 $4.995 \times 10^{-21} \text{ (J)}$ 、 $3.233 \times 10^{-10} \text{ (m)}$  とした。また壁面近傍 ( $z < 4\sigma$ ) の原子について 2.1 と同様に温度制御することで系を設定温度に保っている。

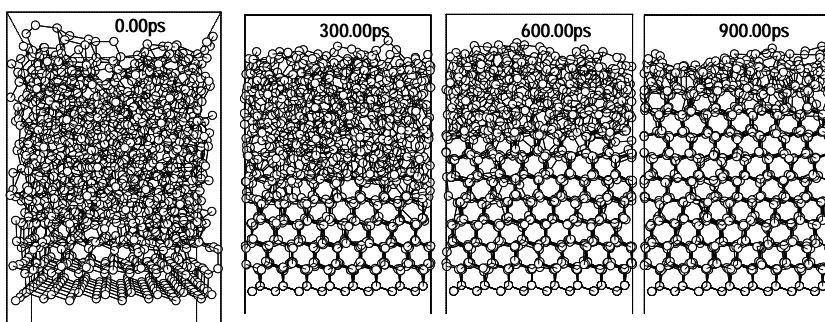


Fig. 1 Snapshots of Solid Phase Epitaxy (SPE) growth ([111]direction at 2100K).

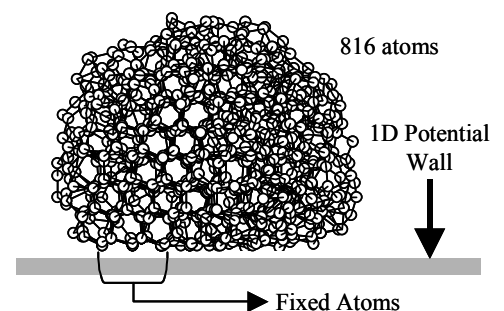


Fig. 2 Crystallization on Amorphous Surface

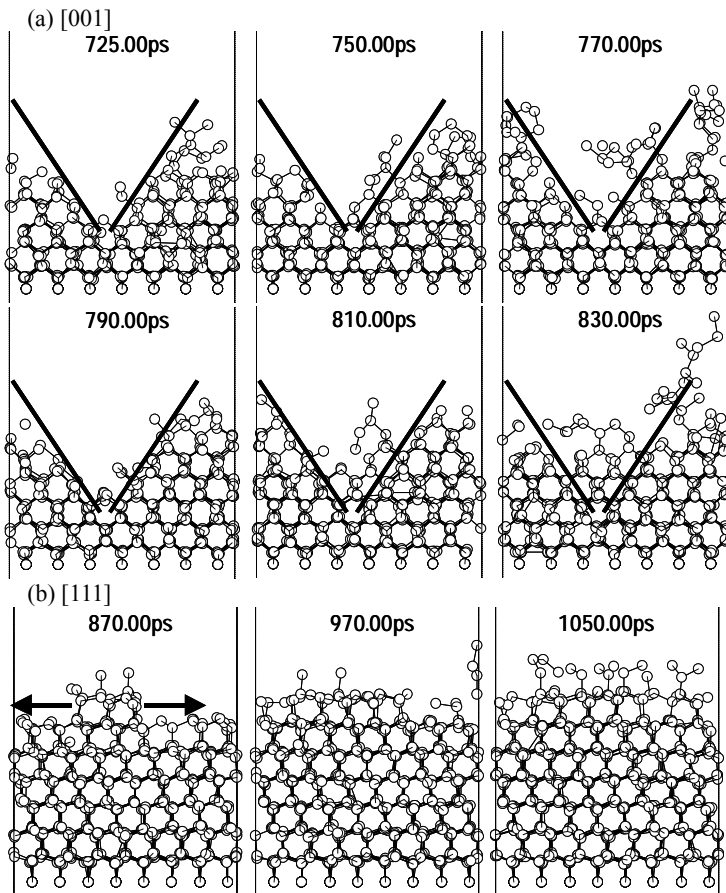


Fig. 3 Crystal growth mechanism for [001]/[111] direction (2000K).

### 3. 結果と考察

#### 3.1 結晶成長機構と活性化エネルギー

[001], [111]それぞれの方向での結晶化過程を Fig. 3 に示す。なお Fig. 3 では、それぞれのサイトのポテンシャルエネルギーが  $-4.25\text{eV}$  以下である原子を取り出して結晶部分の原子のみを可視化した。[111]方向では結晶成長は(111)面に沿った Layer-by-Layer の成長機構が支配的であるのに対し、[001]方向では(111) facet による V 字の a/c 遷移領域が頻繁に見られた。このことから結晶成長がどちらの方向でも、(111) a/c 界面の存在が重要な役割を果たしていると考えられる。同様の計算を設定温度を変えて行い、アモルファス/結晶 (a/c) 界面位置の時間変化から結晶成長の最大速度を求め、Arrhenius Plot をとった (Fig. 4)。2250K 以下では [001], [111] 方向の活性化エネルギーはそれぞれ  $1.3\text{eV}$ ,  $1.2\text{eV}$  となり、Motooka ら<sup>(3)</sup> によって報告されている [001] 方向への結晶化数値計算の高温での活性化エネルギーとほぼ一致した。彼らもこの値は facet での Si 原子の diffusion barrier によるものであろうと議論しているが、本計算結果から特に (111) a/c 界面での Si 原子拡散の活性化エネルギーを意味することが明らかとなった。一方、2300K 以上では結晶化速度は飽和し最大  $4\text{m/s}$  程度であった。実験から報告されているシリコンの結晶化速度の最大値は  $1\text{cm/s}$  のオーダーであり、シミュレーション結果との直接の比較は容易でない。なお 2600K では一度結晶化した領域が再びアモルファス化するなど、二相の平衡状態が観察された。

#### 3.2 初期結晶核からの成長

シード原子数 24 個の場合について、結晶成長の様子を Fig. 5 に示す。図中、破線で表された(001)a/c 界面は(111)界面に比べて安定に存在しないことが分かる。そのため結果的に [111] 方向を中心に結晶が成長するのだと考えられる。またこの(001)a/c 界面の不安定性は、Fig. 3-(a)において V 字型の遷移領域が構成される原因であると考えられる。

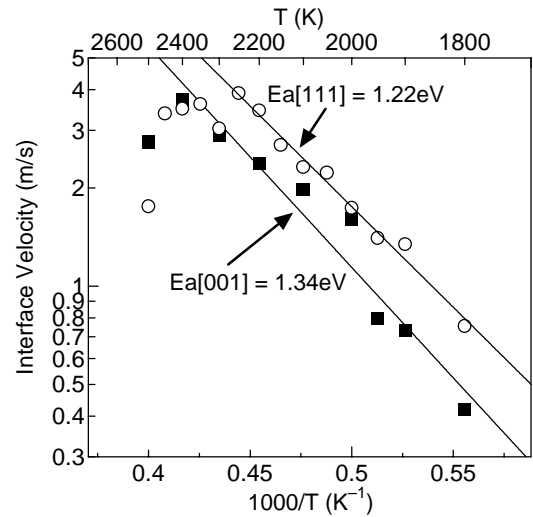


Fig. 4 Arrhenius plots of crystal growth rate.

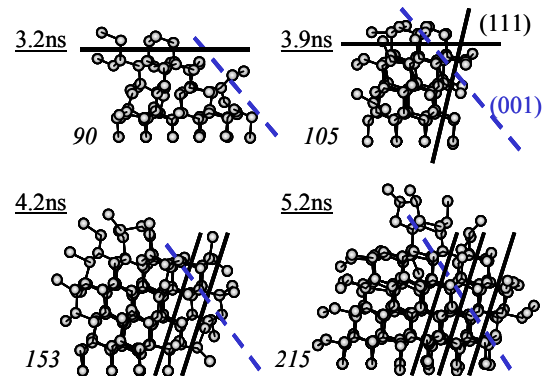


Fig. 5 Snapshots of crystal nucleation process (2000K).

*Italic numbers denotes cluster size of nuclei.*

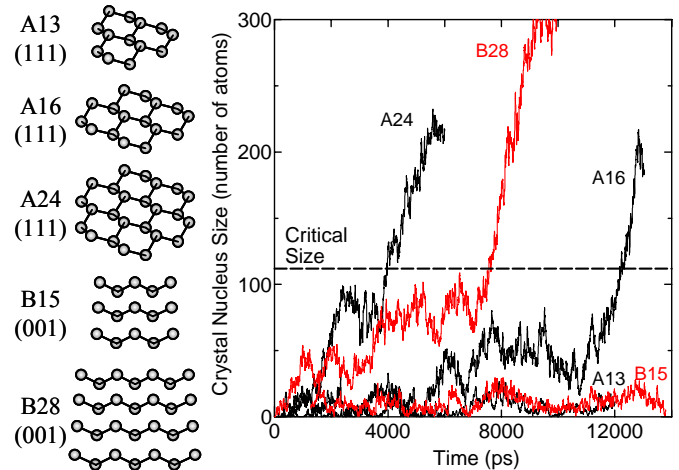


Fig. 6 Critical size of crystal nuclei.

シード原子数 13-28 の場合について、結晶核サイズの時間履歴を Fig. 6 に示す。A13 および B15 では結晶核が 30 以上の大きさまで成長しなかったが、それ以外のシードでは 30-100 程度のサイズで成長と減衰を繰り返し、最終的に 100 を越えたあたりから結晶核は急激に成長した。この挙動は凝縮核生成の場合の時間履歴とよく似ており、原子拡散の障壁が高い固相中の結晶成長においても古典的核生成理論における臨界核の考え方が適用できることを示している。このとき、本計算から見積もられた結晶核の臨界サイズはおおよそ原子数 110 程度であった。

### 4. 参考文献

- (1) Tersoff, J., *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 9902.
- (2) Blömer, J. & Beylich, A., *Surface Science*, **423** (1999), 127.
- (3) Motooka, T., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **61** (2000), 8537.