

CVD プロセスにおけるシリコン結晶化の分子動力学

Molecular Dynamics Simulation of Crystallization of Amorphous Silicon

正 丸山 茂夫 (東大工)

手島 一憲 (東大院)

Shigeo MARUYAMA and Kazunori TESHIMA, 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. The newly developed crystallization system that consisted of an amorphous Si cluster on an amorphous surface with a small number of seed atoms was used. With this configuration, the artifacts due to 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 50 to 100 atoms and the incubation period became shorter when the seed atoms became larger. The growth velocity of crystallization interface was estimated to be around 23 cm/s.

Keywords : Silicon, Molecular Dynamics Method, Crystallization, Nucleation, CVD Process

1. はじめに

近年、非常に高密度の DRAM が必要とされている。しかし、それに伴うセル面積の減少は静電容量の減少を引き起こし、DRAM の安定動作に問題を生じさせている。その解決方法のひとつは、平面状の面積を増加させることなくセル面積を増加させることである。これを実現するための有効な技術として HSG(Hemispherical-Grained Si)が注目されている⁽¹⁾。HSGは、酸化シリコンの上に CVD を用いて堆積させたアモルファスシリコン層の表面からシリコンの核が生ずる現象だが、この核の大きさや密度を制御することが重要な課題となっている。本研究ではシリコン核の成長に伴う性質を明らかにする為、分子動力学法を用いてシミュレーションを行った。

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⁽²⁾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 0.5fs 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。

計算系を Fig.1 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。

用いた。

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

ここで、 ρ は壁面原子の数密度、 ε, σ は L-J ポテンシャルのパラメータであり、本研究ではそれぞれ 11.564 \AA^{-2} , $4.995 \times 10^{21} \text{ J}$, 3.233 \AA とした。また壁面近傍 ($z < 4\sigma$) の原子について Langevin 法⁽³⁾に基づく温度制御をすることで系を設定温度に保っている。

$$m\ddot{x} = f_{\text{Potential}} + f_{\text{Random}}(\sigma) - \alpha\dot{x} \quad (2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_{\text{Control}}}{\Delta t_s}} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{\pi}{6} \omega_D = \frac{\pi k_B \theta}{6\hbar} \quad (4)$$

ここで $f_{\text{Potential}}$ はポテンシャルによる力、 $f_{\text{Random}}(\sigma)$ は標準偏差 σ のランダムな加振力であり、 $\alpha, T_{\text{Control}}, \Delta t_s, \omega_D$ 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 θ は 645K とした。

本研究ではアモルファス中で結晶化した原子を識別することが非常に重要である。そこで、結晶化した原子を識別するために、次の3つの条件を用いた。

- ①周囲の原子との結合を4つ持つ。
- ②結合角が $109.25 \pm 8^\circ$ である。
- ③10 ps 以上の間、条件①②を満たす。

以上の条件を用いて結晶部分を可視化し、結晶が成長する様子を捉えたものを Fig.2 に示す。

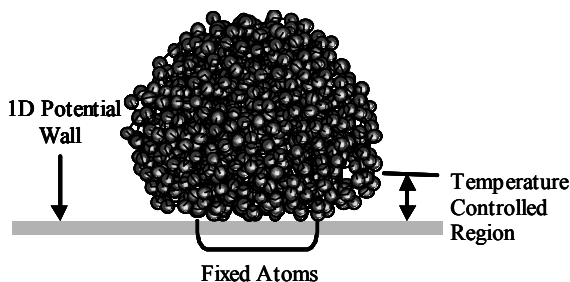


Fig.1 Crystallization on Amorphous Surface

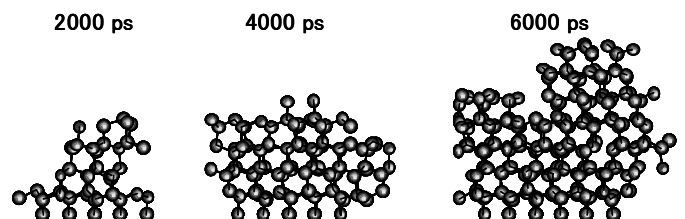


Fig.2 Snapshots of crystal nucleation process (2000K).

Only atoms distinguished as "crystal atoms" are show.

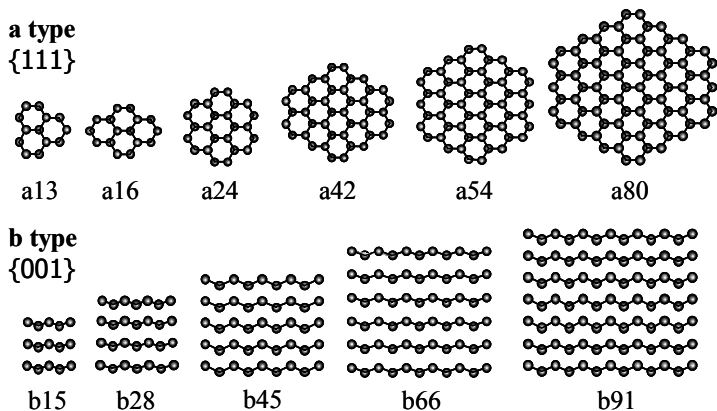


Fig.3 Seed atoms

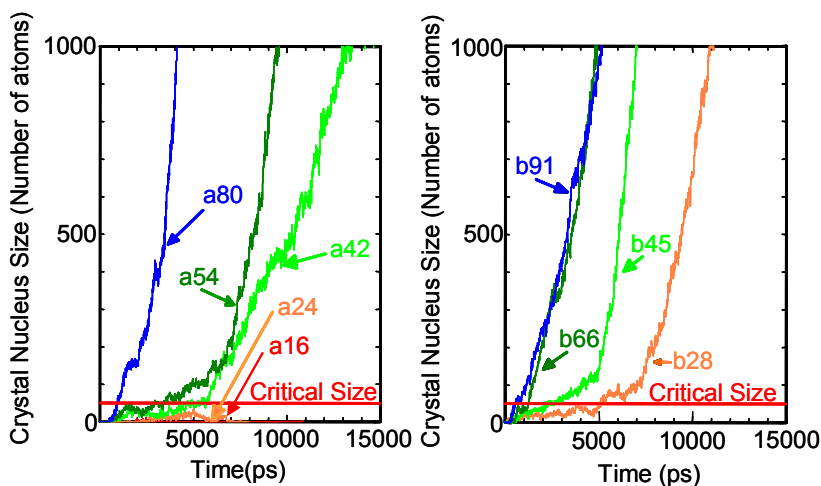


Fig.4 Crystal size of crystal nuclei in Si cluster of 4000 atoms

3. 結果と考察

3.1 臨界サイズ

Fig.3 に用いたシード原子を示す。a-type は {111} 面で、b-type は {001} 面で構成される。Fig.4 に各シード原子の結晶核サイズの時間履歴を示す。a16, a24 では結晶核が 50 以上の大きさまで成長しなかった。一方、それ以外のシードでは最初は 10-50 程度のサイズで成長と減衰を繰り返しているが、50 を超えると安定的に成長し続けた。これは古典核生成理論における臨界核の考え方が適用できると考えられる。Fig.4 で用いたクラスターのサイズは 4000 個であるが、クラスターの大きさを 816・2000・3000 個に設定した場合も同様の結果が得られた。これより、本計算では臨界核を 50 個の原子で構成される半径 8Å の半球に見積もることができた。古典核生成理論を用いてシリコンの均質核生成の臨界核を求めた値⁴⁾は 40 個程度の原子で構成される半径 6 Å 程度の球である。この値はシミュレーションの結果得られた臨界核の原子数・体積・表面積がほぼ一致した。

3.2 潜伏時間

Fig.5 はシード原子の大きさと臨界核に達するまでの潜伏期間の関係を示す。シード原子の大きさと反比例して潜伏時間が短くなるとともに、クラスターの違いによるばらつきも少なくなった。また、大きなクラスターである程、潜伏期間は長くなった。a-type と b-type で大きさが同じくらいのものである a-24 と b-28, a-42 と b-45 を比較すると、b-type が潜伏時間がかなり短くなる傾向が

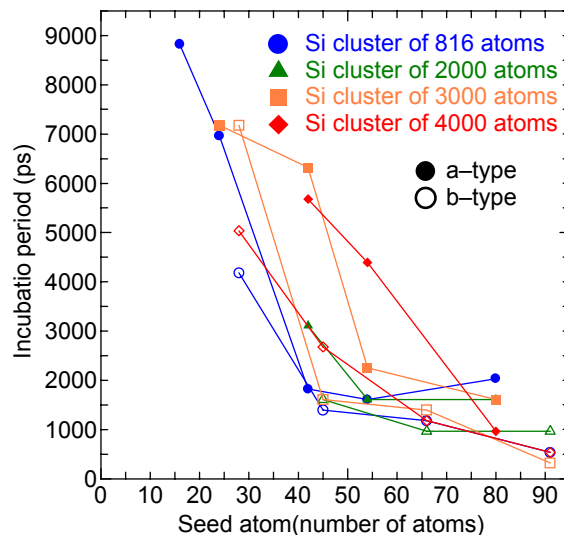


Fig.5 Incubation period

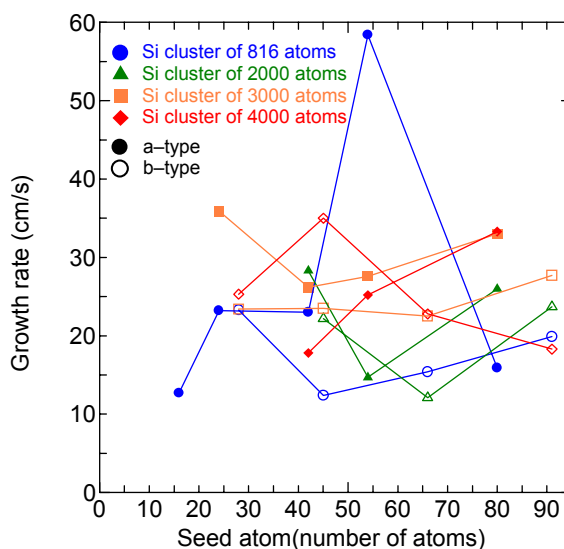


Fig.6 Growth rate

あることが解った。

3.4 成長速度

Fig.6 はシード原子の大きさと成長速度の関係を示す。シード原子を起点として成長する結晶の形を半球状に近い形と仮定し、その半径を計算した。そして、その半径の時間履歴からその傾きを求めてそれを成長速度とした。臨界核に達した後の成長速度はほぼ一定の速度となった。多少のばらつきはあるものの、大部分が 15-30 cm/s に収まり、その平均は 23 cm/s となった。融点近くの温度で成長させた実験で報告されている成長速度は 0.1 mm/s ほどであり、シミュレーションの結果は 2 桁程大きくなっている。また、Tersoff Si (C)を用いて SPE(Solid Phase Epitaxy)の成長速度を求めた値である 160 cm/s より小さい値となった。

4. 参考文献

- (1) S. Berger, *Materials Science and Engineering C*, **15**(2001), 303.
- (2) Tersoff, J., *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 9902.
- (3) Blömer, J. & Beylich, A., *Surface Science*, **423** (1999), 127.
- (4) Corrado, S. & Salvatore, L., *J. Appl. Phys.*, **84** (1998), 5383.