

シリコン結晶化の分子動力学シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation of Crystallization Process of Silicon

正 丸山 茂夫 (東大工) 学 井上 知洋 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA, Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656
Tomohiro INOUE, Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Key Words: Molecular Dynamics Method, Silicon, Crystallization

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。しかし固液界面での結晶成長と比較し、CVDによるシリコン単結晶のエピタキシャル成長などに代表されるような、気相・クラスター相からのシリコン薄膜の生成プロセスについてはその物理的な機構など未解明の部分が多い。特にCVDプロセスについては制御すべきパラメータの数が非常に多く、各反応素過程についての体系的な知識の構築がなお求められている。本研究では、シリコンの薄膜生成に至る前段階としての結晶の核生成過程に注目し、シリコン基板にクラスター状のシリコン粒子が付着する様子を分子動力学シミュレーションによって検討した。同時に、表面やクラスターを含む系でのシリコン原子間ポテンシャルモデルの妥当性にも検討を加えた。

2. 計算方法

本研究で用いた典型的な計算系を Fig. 1 に示す。原子 200 個 × 4 層のシリコン単結晶基板とプレアニールされた Si₁₀₀ クラスターを配置し、クラスターに初速度を与えて結晶の(111)面と衝突、付着させた。シリコン基板部分は、設定温度にてポテンシャルエネルギーが最小になるよう周期境界セルサイズを緩和させたものを用いた。Fig. 1 の例 (基板温度 2000K) では計算領域は 33.47 × 38.65 × 60.0 Å の直方体セルである。なお側面は周期境界条件、上面はミラー境界条件としている。またシリコン基板部分について、第 4 層 (最下層) の原子位

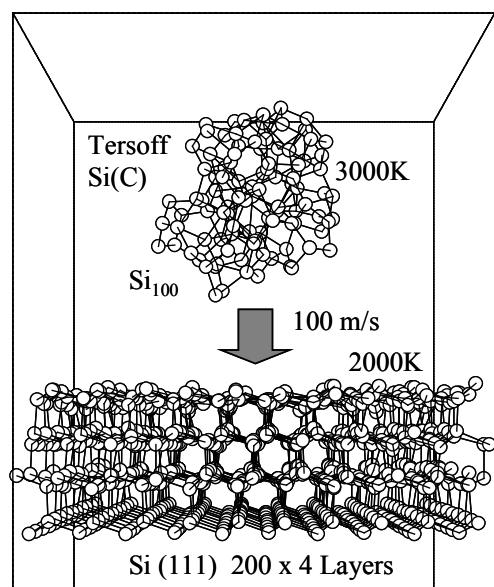


Fig. 1 Simulation Model.

置を固定し、第 3 層の原子に Langevin 法に基づく温度制御 [Eq.(1)]を施すことにより、仮想的に一定温度のバルク固体表面を実現している⁽¹⁾。

$$m \ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_{Potential} + \mathbf{f}_{Random}(\sigma) - \alpha \dot{\mathbf{x}}$$

$$\sigma = \sqrt{2\alpha k_B T_{Control} / \Delta t_s} \dots \dots \dots (1)$$

$$\alpha = m \frac{\pi}{6} \omega_D$$

$$\omega_D = k_B \theta / \hbar$$

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 σ のランダムな加振力であり、 α , $T_{Control}$, Δt_s , ω_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。

シリコンの原子間ポテンシャルには Tersoff モデル^(2,3)を用い、異なるパラメータセット Si(B)と Si(C)を比較した。運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.4 fs とした。Table 1 に本研究で用いた関数形とパラメータを示す。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 3000K、Si(B)では 1000K 程度となる。

3. 結果と考察

Tersoff Si(C)モデルを用いた計算結果のスナップショットを Fig. 2 に示す。基板温度 2000K、クラスター初期温度 3000K、クラスター原子数 100、クラスター初期速度 100 m/s である。基板に付着したクラスターは時間とともに基板表面に沿って平坦な構造へ遷移していく様子が分かる。クラスターのなかでも特に基板に近い部分では、初期の段階から基板表面原子と結合し、表面の結晶構造にマッチする形での結晶化が進

Table 1 Potential Forms and Parameters.

Tersoff Potential					
$E_{Tersoff} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} f_C(r_{ij}) \{f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\}$					
$f_R = A \exp(-\lambda_1 r) \quad f_A = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}$					
$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \quad g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2}$					
$f_C = \begin{cases} 1 & (r < R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} (r - R) / D \right] & (R - D < r < R + D) \\ 0 & (r > R + D) \end{cases}$					
Tersoff	Si(B)	Si(C)	Tersoff	Si(B)	Si(C)
A (eV)	3.2647 × 10 ³	1.8308 × 10 ³	c	4.8381	1.0039 × 10 ⁵
B (eV)	9.5373 × 10 ¹	4.7118 × 10 ²	d	2.0417	1.6217 × 10 ¹
λ ₁ (Å ⁻¹)	3.2394	2.4799	h	0.0	-5.9825 × 10 ⁻¹
λ ₂ (Å ⁻¹)	1.3258	1.7322	R (Å)	3.0	2.85
β	3.3675 × 10 ⁻¹	1.1000 × 10 ⁻⁶	D (Å)	0.2	0.15
n	2.2956 × 10 ¹	7.8734 × 10 ⁻¹	Si debye temp. (K)		645

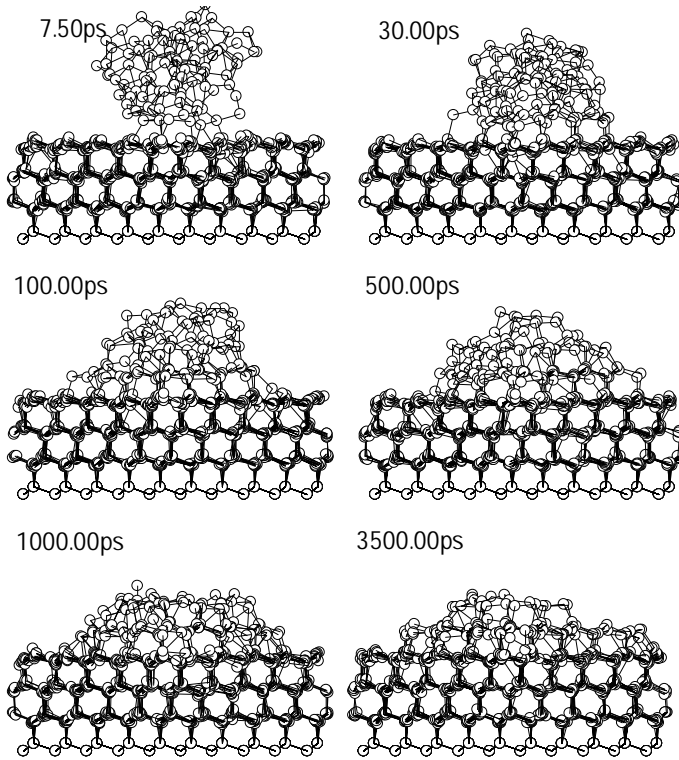


Fig. 2 Crystallization Process of Si₁₀₀ with Si(C) Model.

んでいることがわかる．この初期的にできた結晶層を第一層としてその上に第二層の結晶化が進行していくが、時間が経つにつれ第二層部分の原子も第一層として取り込まれていくため、最終的には第一層だけの完全にフラットな構造へとアニールされることが予想される．実際クラスターサイズを小さくして (Si₅₀) 計算した系では、完全に一層だけの構造までアニールされた (Fig.3)．同じように基板温度を 1600K として計算した系でも結晶化過程を観察したが、平坦な構造へのアニール速度が小さくなる以外は 2000K の場合との顕著な違いは現れなかった．

次に、 Tersoff Si(B)モデルを用いた計算の様子を Fig. 4 に示す．基板温度は 800K、クラスター初期温度が 700K である．Si(C)と Si(B)モデルでは融点そのものが大きく異なるため単純に結果を比較することはできないが、表面への付着過程に顕著な違いが見られた．Si(B)の系では、クラスターは付着してもすぐに基板表面には広がらず、クラスター全体のアニールに従って次第に表面へと拡散していく．表面と結合した原

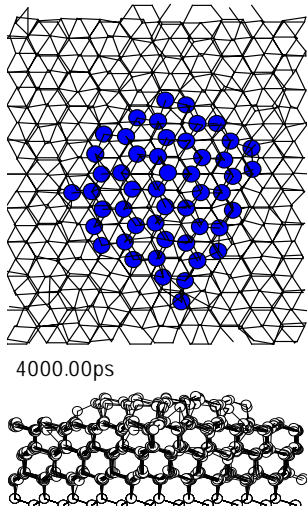


Fig. 3 Annealed State from Si₅₀ with Si(C) Model.

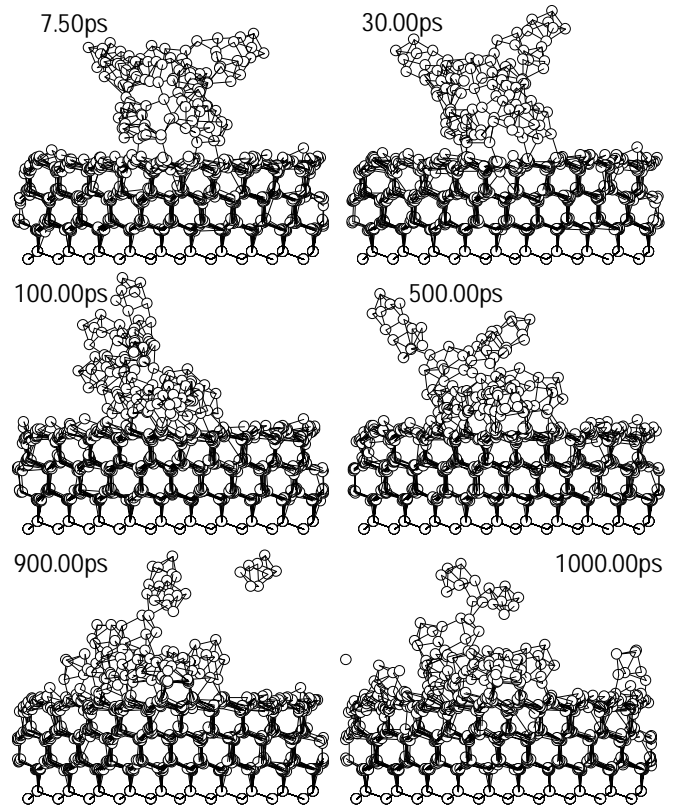


Fig. 4 Crystallization Process of Si₁₀₀ with Si(B) Model.

子も直ちに結晶構造にトラップされるのではなく、アモルファスな構造を保っている．また、時間が経つにつれクラスター部分から Si₆ ~ Si₈ 程度の小さなクラスターが解離する様子が見られた．

Fig. 5 に結晶過程のポテンシャルエネルギーと平均結合数の履歴を示す．Si(C)では結晶構造が平坦になるにつれ結合数が小さくなっていくのに対し、Si(B)では一定の値を保っている．この両モデルの結果の相違は、ポテンシャルモデルの結合性の違いによると考えられる⁽⁴⁾．Si(C)モデルでは共有結合性が強く、ポテンシャルエネルギーに与える結合間角度の影響が非常に大きい．このため Si(C)では結合間角度が拘束されやすく、ダイヤモンド的な部分構造がローカルでも安定となる．一方 Si(B)モデルではポテンシャルエネルギーの角度依存性が極めて小さいため、基本的には配位数が飽和しない程度の close-pack 構造が安定となる．その結果、Si(C)の場合は結晶核となる基板表面付近でダイヤモンド的な構造が選択されやすいのに対し、Si(B)ではそのような効果が働かず、結晶構造への急激なアニールが起こらないと考えられる．

なお、どちらのモデルでも基板表面でのクラスターの移動はこの時間スケールでは極わずかであったが、(100)表面でも同様の計算を行い検証する必要がある．

参考文献

- (1) Blömer, J. & Beylich, A., *Surface Science*, **423** (1999), 127.
- (2) Tersoff, J., *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 6991.
- (3) Tersoff, J., *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 9902.
- (4) 丸山 & 井上, 機械学会第 12 回計算力学講演 (1999), 133.

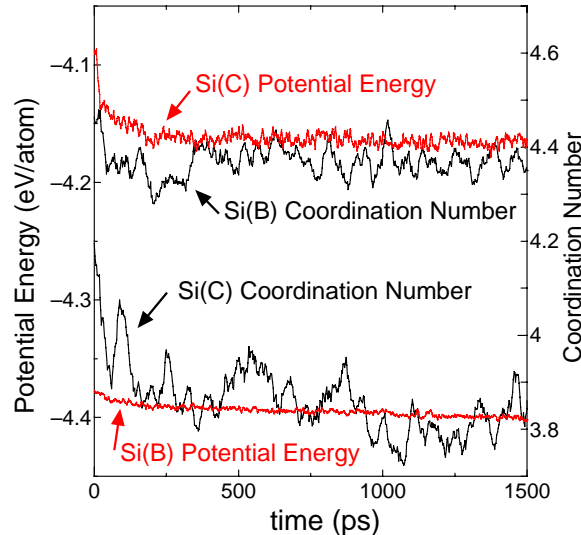


Fig. 5 Potential Energy and Coordination Number.