

論文の内容の要旨

論文題目: Effects of Hydrogen Coverage on Silicon Thin Film Growth Studied by Molecular Dynamics Simulation

(和訳: シリコン薄膜成長における基板表面水素被覆の効果
—分子動力学法による解析—)

氏名: 村松 伸哉

気相からのシリコン薄膜成長において、水素は様々な影響を与えることが知られている。しかし総合的に見た水素の役割については、詳しくは分かっていない。そこで本論文では、

- H ラジカルの照射によるシリコン基板表面の水素被覆の変化
- 水素被覆の変化が、その後の表面反応、拡散に及ぼす影響

という2点に特に注目して、シリコン薄膜成長における水素被覆の役割を明らかにし、総括することを目的とする。そのためのアプローチとして、様々な水素被覆のシリコン基板に気相ラジカルを降らせる分子動力学 (MD) シミュレーションを数多く行い、それらに基づいた定性的、定量的な解析を行った。

今回のように、速い原子と遅い原子を含む系の MD シミュレーションでは、両者の時間刻みを独立に設定できる r-RESPA というアルゴリズムを用いることが有効であるが、この r-RESPA は安定性の面で問題があると言われている。そこで、そのような欠点を改良した MD のアルゴリズムを新たに開発した。各アルゴリズムに従って動かした原子の動きを図1に示す。遅い原子に関する更新について、r-RESPA では座標と速度の更新頻度を少なくしているが、それに対し今回開発したアルゴリズムでは、速度の更新頻度のみを少なくし、座標はその速度に従って毎ステップ更新する。計算に要した時間を、エネルギーのぶれ、および本来の座標からのずれを示すパラメータに対してプロットした結果を図2に示す。これらのグラフは、ある計算精度を得るためにどれだけの計算時間が必要であることを示している。図2に示すように、今回開発したアルゴリズムは、従来のアルゴリズムと比較して良い性能を示すことが分かった。

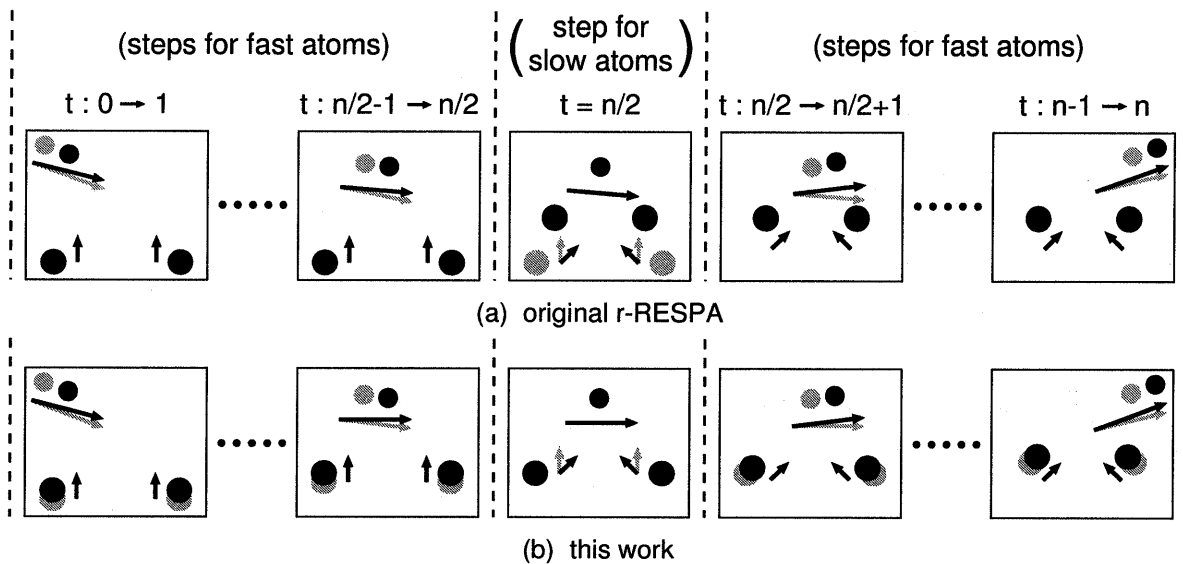


図 1: 各アルゴリズムに従った原子の動き。小さな丸と大きな丸はそれぞれ速い原子と遅い原子を、矢印は各原子の速度ベクトルを示している。操作の前後の状態を灰色と黒で示してある。

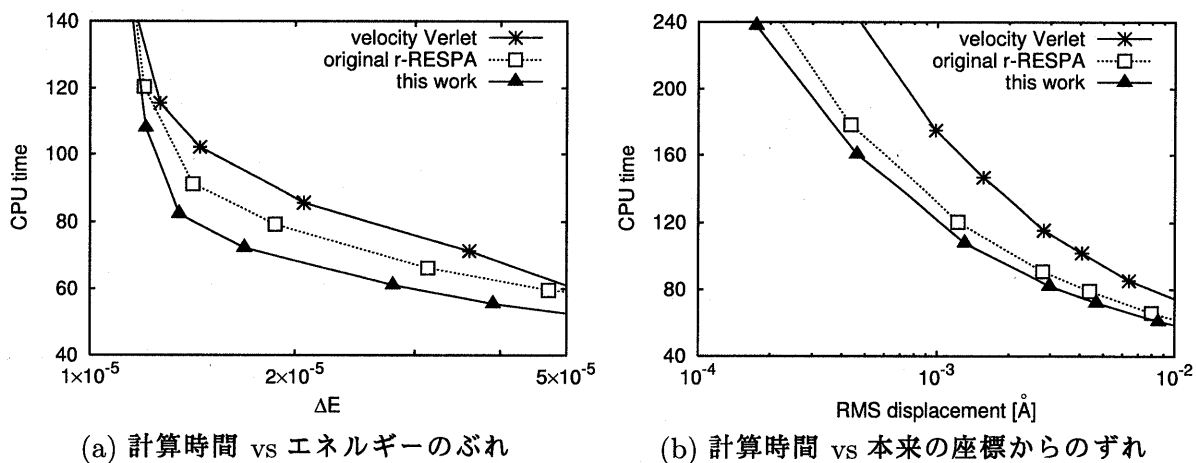


図 2: 各アルゴリズムにおける計算時間、エネルギーのぶれ、本来の座標からのずれの関係。

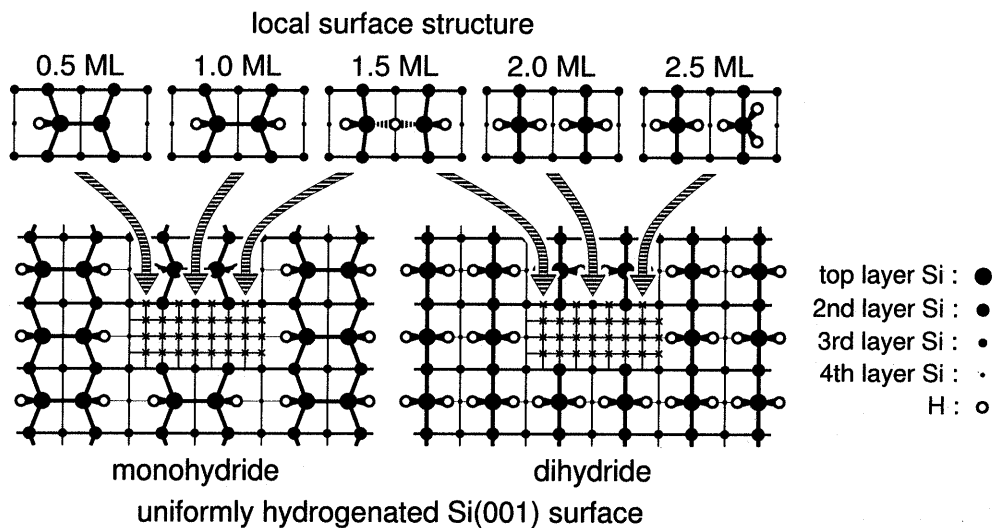


図 3: MD シミュレーションに用いたモデル基板を上から見た図。一様に水素被覆された Si(001) 面に、1つの表面構造が埋め込まれている。各表面構造は 0.5 ML から 2.5 ML の水素被覆度に対応。

次にこのアルゴリズムを用いて、水素被覆シリコン基板に H ラジカルを降らせる MD シミュレーションを行った。水素被覆 Si(001) 面上の安定構造としては、monohydride と dihydride という構造が知られているが、H ラジカル照射中の基板のモデルとして、図 3 に示すような基板を考えた。この基板は、一様な monohydride, dihydride の基板、およびその基板に対し H 原子を吸着させるか引き抜くかしたもので、結果的に、0.5 原子層 (ML) から 2.5 ML の水素被覆度に対応する局所的な構造が埋め込まれた形になっている。このような水素被覆の異なる 6 種類の基板を用意し、それぞれの基板に H ラジカルを降らせることで、H ラジカルの照射によって生じる水素被覆の変化、およびその変化がその後の表面現象に与える影響を調べた。H ラジカルは、図 3 に示されているように局所構造の領域をメッシュ状に区切り、その格子点に向けて真上から降らせた。各原子には、300 K での Maxwell-Boltzmann 分布に従った初速を与えた。ポテンシャルは、Si, H 原子を扱えるように改良された Tersoff 型ポテンシャルを用い、シミュレーションは各格子点に対し 50 回ずつ行った。H ラジカル照射による表面構造の変化を図 4 に示す。水素の吸着および引き抜きにより、ダングリングボンドや結合長の長い weak bond を含む、0.5 ML, 1.5 ML といった構造が生成された。また 2.5 ML 構造の基板に対するシミュレーションにおいて、他の基板ではほとんど見られなかった現象が観測された。その様子を図 5 に示す。H ラジカルが 2.5 ML 構造の backbond への挿入反応を起こし、Si-Si 結合を切断している。各構造における Si-Si 結合の長さを調べてみると、2.5 ML 構造の backbond は他の構造に比べて長くなっていた。以上の結果から、水素被覆が過剰であることは、Si-Si 結合を切れやすくする効果を持つことが分かった。各サイトにおける H ラジカルの吸着確率を図 6 に示す。1 層目の Si 原子の吸着確率を見てみると、0.5 ML, 1.5 ML 構造の吸着確率が高く、これらの表面構造の反応性が高いことを示唆している。一方、より下の層の吸着確率を見てみると、水素被覆が高いほど基板内部への吸着確率が減少するという傾向が見られ、水素被覆には H ラジカルの内部吸着を阻害する効果があることが分かった。

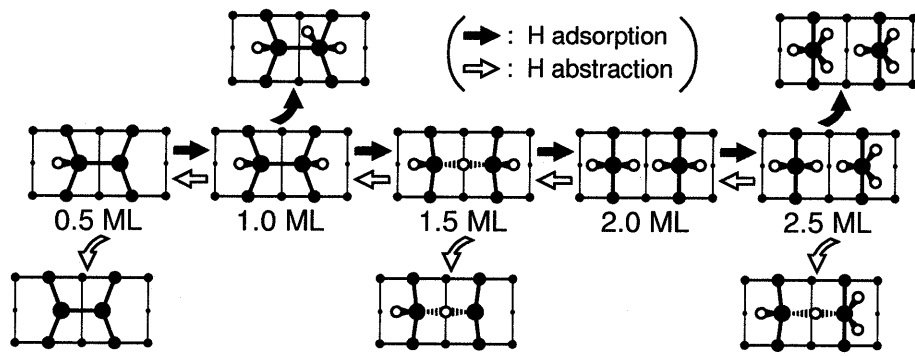


図 4: H ラジカル照射による表面構造の変化。H ラジカルの起こした吸着反応、表面水素の引き抜き反応により水素被覆が変化し、様々な表面構造が生成された。

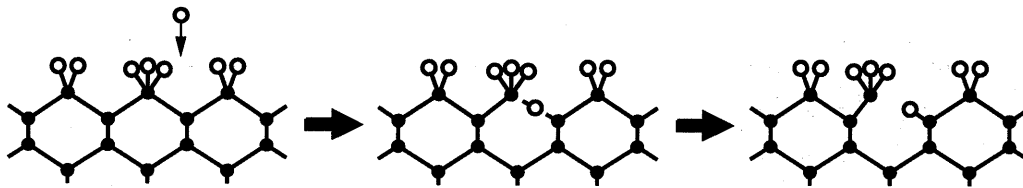


図 5: Trihydride 生成のメカニズム。白丸と黒丸はそれぞれ H 原子、Si 原子を示している。2.5 ML 構造の近くに内部吸着された H ラジカルは、2.5 ML 構造の backbond を切断した。

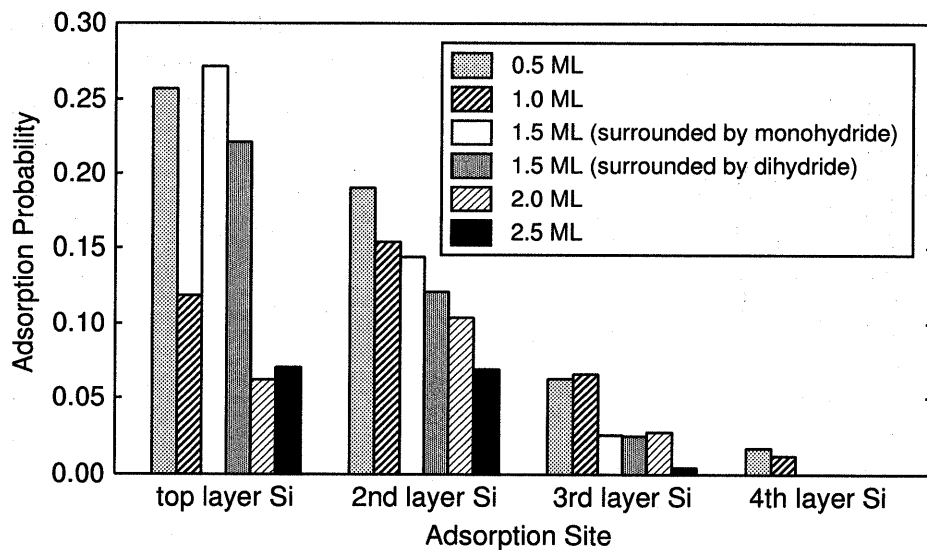


図 6: 各サイトにおける H ラジカルの吸着確率。1600 回のシミュレーション結果から算出した確率を、吸着サイトの深さ別に示してある。

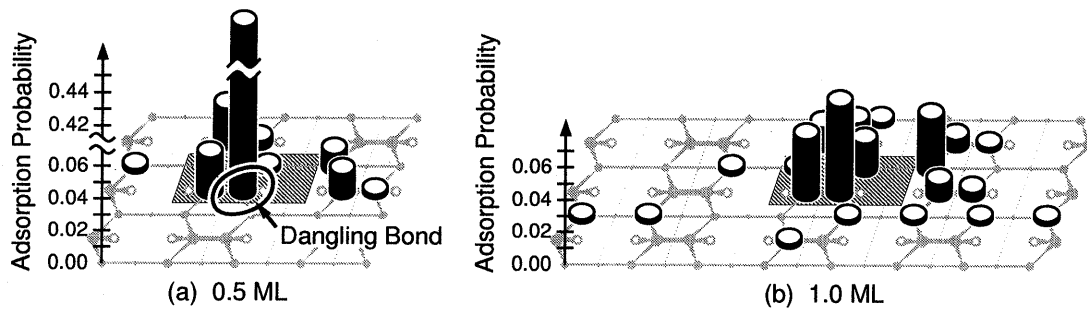


図 7: 各サイトにおける SiH_3 ラジカルの吸着確率。値は 400 回のシミュレーション結果から算出したもの。斜線部はラジカルを降らせた領域を示している。

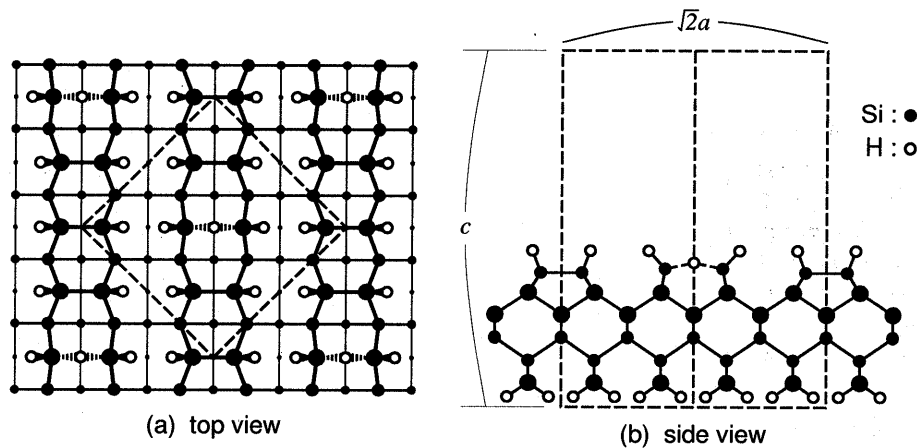


図 8: 電子状態計算に用いた表面構造のスラブモデル。点線はユニットセルを示している。例として monohydride に囲まれた 1.5 ML 構造のモデルを示してある。底にあるダングリングボンドは全て H 原子で終端してある。格子定数は $a = 10.8614 \text{ \AA}$, $c = 24.4382 \text{ \AA}$ に固定。

次に SiH_4 を原料ガスに用いたプラズマ CVD を想定して、 SiH_3 ラジカルを降らせる MD シミュレーションを同様の方法で行い、水素被覆が SiH_3 ラジカルの吸着、表面拡散に及ぼす影響を調べた。各サイトにおける SiH_3 ラジカルの吸着確率を図 7 に示す。図 7 (b) は 1.0 ML 構造の基板に対する結果、図 7 (a) はそこから H 原子を 1 原子引き抜いた 0.5 ML 構造の基板に対する結果である。両者の結果を比較すると、水素被覆は表面の活性を下げ、 SiH_3 ラジカルの表面拡散を促進する効果があることが分かる。またダングリングボンドは、 SiH_3 ラジカルのトータル吸着確率を増加させ、吸着箇所を集中させる効果があることが分かった。

次に密度汎関数法による電子状態計算を行い、MD シミュレーションで観測された表面構造の反応性を調べた。計算に用いたスラブモデルの例を図 8 に示す。このように、中心部分のみ水素被覆を変化させたユニットセルを作成し、最適化構造のエネルギーの値から、各構造の水素吸着、水素引き抜きに伴うエネルギー変化、および表面エネルギーを計算した。その計算結果を表 1 に示す。エネルギー変化はいずれも負の値を示しており、これらの反応が発熱反応であることを示

表 1: 各表面構造の H ラジカル反応に伴うエネルギー変化および表面エネルギー。単位は kJ/mol。

周りの構造	元の表面構造	H 吸着に伴う エネルギー変化	H 引き抜きに伴う エネルギー変化	表面エネルギー
monohydride	0.5 ML	-362.9	—	288.5
	1.0 ML	-129.6	-102.8	158.4
	1.5 ML	—	-336.1	261.7
dihydride	1.5 ML	-342.4	—	172.3
	2.0 ML	-97.5	-123.3	62.8
	2.5 ML	—	-368.2	198.1

している。さらにエネルギー変化の絶対値が大きいことから、H ラジカルを放出して元の構造に戻るような逆反応は起こりにくいと考えられる。また表面エネルギーの値を見てみると、0.5 ML, 1.5 ML, 2.5 ML 構造は、安定相である 1.0 ML (monohydride), 2.0 ML (dihydride) 構造に比べて、エネルギー的に高い状態にあり反応性が高い。しかし最適化構造である以上、その他の構造と比べれば安定なはずなので、これらの構造は準安定構造であると言える。

以上の結果から本論文の結論をまとめると、0.5 ML, 1.5 ML 構造といった、ダングリングボンドや weak bond を含む高活性かつ準安定な表面構造が、H ラジカル反応によって生成することが示された。従来は H 引き抜き反応が重要視されてきたが、H ラジカルの吸着反応によってもこれらの構造が生成されたことから、シリコン基板の反応性は水素被覆の変動によって高められるのだと言える。さらに水素被覆は様々な形で表面現象に影響を与えており、またその効果が大きいということが分かった。水素被覆度が高いことの効果としては、具体的には、

- シリコン基板の Si-Si 結合を伸ばし切れやすくする
- 成膜種の表面拡散を促進する
- ラジカルの内部吸着を阻害する

といった効果が明らかになった、逆に、水素被覆が不完全でダングリングボンドが存在することの効果としては、

- 成膜種の吸着確率を増大させる
- 成膜種の吸着箇所を集中させる

といった効果が示された。

このように水素被覆の様々な効果が示されたが、この中にはシリコン薄膜成長にとって有利に働く効果と、不利に働く効果が存在するため、水素被覆は多ければ良いというものでも、少なければ良いというものでもない。すなわち、成長させようとする薄膜の形状に応じて、最適な水素被覆状態といったものが存在することが推測されるので、シリコン薄膜成長を制御するためには、従来の観点に加えて、水素被覆の制御という観点からも考えていく必要がある。水素被覆は直接制御できるパラメータではないが、基板温度や原料ガス組成といった実験条件を変化させることによって、間接的に制御できると考えられる。ただし、このことは同時に、他の実験条件が、水素被覆の状態を通じての影響も持つことを意味している。よって、実験条件を変化させる際には、この間接的な影響についても十分に考慮すべきである。