

## 1. 緒論

シリコン CVD (Chemical Vapor Deposition) プロセスの代表例として、熱 CVD・Hot wire CVD (HWCVD)・Plasma enhanced CVD (PECVD)があるが、これらにより生成されるアモルファス・シリコンや微結晶シリコンはそれぞれ薄膜トランジスタ・太陽電池、発光素子の材料として現在広く使用されている。しかし、それらは経験的製法に依存している現状でありそれらの詳細な膜質制御にはシリコン CVD 過程の化学反応素過程からの解明が必要である。シリコン CVD 過程の気相反応モデル・表面反応モデルはこれまでに提案されており [1]-[3]、それらは particle 生成の実験結果を再現できるものの、まだ解決できていない問題が存在する。

具体的な問題点は次の通りである。気相反応に関しては、多経路反応の各分岐経路の反応速度が正確に求められていないという点である。各分岐経路の反応速度は chemical activation の反応速度とも密接に関連しており、シリコン CVD プロセスにおいて重要な役割を果たす。それにも関わらず反応速度が正確に求められていないのは、生成物の検出方法が確立していない点とともに、遷移状態のエネルギーが生成物より低い時の適切な速度定数導出モデルが存在しないためである。表面反応に関しては、disilyne や silene の表面反応性に関して実験的にも理論的にも全く調べられていないため、モデル中で使用されている disilyne や silene の表面反応速度は完全な推測である点というである。特に disilyne は、SiH<sub>4</sub> HWCVD における Si<sup>(3)P</sup>と SiH<sub>4</sub> との主要生成物であることが最近の量子化学計算から予測されており [4]、さらに本研究室における SiH<sub>4</sub> HWCVD の実験において気相反応生成物として検出されている。disilyne の表面反応性が高い場合、シリコン製膜の前駆体としての重要な寄与をしていると考えられるため、その表面反応性を明確にすることは非常に意義がある。

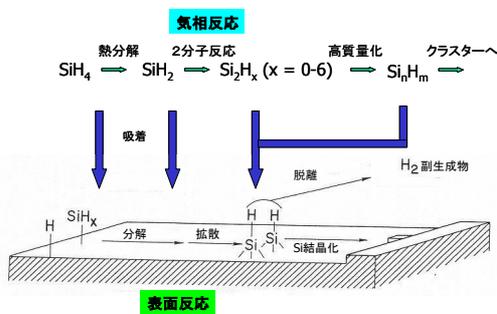


図 1. シラン熱分解反応におけるシリコン薄膜生成過程<sup>[5]</sup>

本研究ではシリコン CVD プロセスの化学反応素過程からの解明を目指し、まず気相反応において、遷移状態のエネルギーが生成物より低い時の適切な速度定数導出モデルを確立し、そのモデルを使用し Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 熱分解反応に関わる分解の各分岐経路の速度定数及び SiH<sub>2</sub> + SiH<sub>4</sub> の各分岐経路 (chemical activation, stabilization) の速度定数を導出する。さらに気相反応において、SiH<sub>3</sub> + SiH<sub>3</sub> の反応機構を明確にするために、室温における各分岐経路の分岐比を実験的に決定する。表面反応に関しては、現在のモデルでは単純な推測でしかない disilyne 及び silene の表面反応性に関

して、量子化学計算によりその表面反応性を明らかにし製膜前駆体としての重要性を明確にする。

## 2. シリコン CVD プロセスの既存モデル

表 1. シリコン CVD プロセス気相反応モデル

Reactions		A factor	Ea kcal mol <sup>-1</sup>
(1) H <sub>2</sub> elimination from silane	Si <sub>n</sub> H <sub>2m</sub> = Si <sub>n</sub> H <sub>2(m-1)</sub> B + H <sub>2</sub>	2 × 10 <sup>15</sup>	ΔH
(2) silylene elimination from silane	Si <sub>n</sub> H <sub>2m</sub> = Si <sub>i</sub> H <sub>2k</sub> B + Si <sub>(n-l)</sub> H <sub>2(m-k)</sub>	2 × 10 <sup>15</sup>	ΔH
(3) silylene elimination from silene	Si <sub>n</sub> H <sub>2m</sub> A = Si <sub>i</sub> H <sub>2k</sub> B + Si <sub>(n-l)</sub> H <sub>2(m-k)</sub> A	2 × 10 <sup>15</sup>	ΔH
(4) isomerization from silylene to silene	Si <sub>n</sub> H <sub>2m</sub> B = Si <sub>n</sub> H <sub>2m</sub> A	1 × 10 <sup>13</sup>	7.5
(5) isomerization from ring-silane to silylene	Si <sub>n</sub> H <sub>2m</sub> = Si <sub>n</sub> H <sub>2m</sub> B	2 × 10 <sup>15</sup>	ΔH

(n ≤ 10)

表 2. シリコン CVD プロセス表面反応モデル

Reactions		A factor	Ea kcal mol <sup>-1</sup>
(1) monosilane with surface Si	$\text{SiH}_4 + 2\text{Si(S)} = 2\text{SiH(S)} + \text{Si(B)} + \text{H}_2$	$8.39 \times 10^{26}$	37.45
(2) higher silane with surface Si	$\text{Si}_n\text{H}_{2m} + 2\text{Si(S)} = 2\text{SiH(S)} + n\text{Si(B)} + (m-1)\text{H}_2$	$8.39 \times 10^{27}$	37.45
(3) H <sub>2</sub> elimination from surface SiH	$2\text{SiH(S)} = 2\text{Si(S)} + \text{H}_2$	$1.73 \times 10^{13}$	47.30
(4) silylene (sticking coefficient)	$\text{Si}_n\text{H}_{2m}\text{B} = n\text{Si(B)} + m\text{H}_2$	1	0
(5) silene (sticking coefficient)	$\text{Si}_n\text{H}_{2m}\text{A} = n\text{Si(B)} + m\text{H}_2$	1	0
(6) disilyne (sticking coefficient)	$\text{Si(H}_2\text{)Si} = 2\text{Si(B)} + \text{H}_2$	1	0

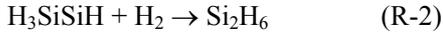
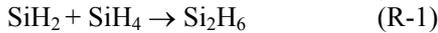
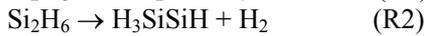
Si(S) : surface Si  
Si(B) : bulk Si

既存の気相反応モデル・表面反応モデルを表 1・2 に示す。気相反応モデルの A factor 及び活性化エネルギーは量子化学計算により導出したパラメータを基に計算されている。表面反応モデルの反応(1)-(4)については速度定数の妥当性が実験により確認されているが、反応(5),(6)については前記の通り、単純な推測である。

### 3. 気相反応素過程に関する結果及び考察

#### 3.1. Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 熱分解反応における分解経路特有の反応速度定数

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 熱分解に関する素反応は次の 3 組の反応である。



本研究では、B3LYP/6-311G++(d,p)レベルの量子化学計算により遷移状態(TS)・生成物・反応物の構造最適化を行い QCISD(T)によりそれらのエネルギーを計算した(図 2)。速度定数計算は Klippenstein により開発された VARIFLEX により行った。マイクロカノニカル速度定数計算には標準的な RRKM モデルを使用し、高圧極限のカノニカル速度定数は熱平衡分布関数によるマイクロカノニカル速度定数の平均化により計算し、fall-off 領域及び低圧領域のカノニカル速度定数は一次元支配方程式による非平衡分布関数を用いて導出した。

構造最適化の結果、SiH<sub>2</sub>+SiH<sub>4</sub> の TS は合計 4 つ見つかったが、これらは最低エネルギーの TS を基準とした torsional motion により記述した。

遷移状態のエネルギーが生成物より低い場合のマイクロカノニカル速度定数導出は、新規 dual transition state theory (D-TST)により行い、その遷移状態(TS)の状態和は次式で表される。

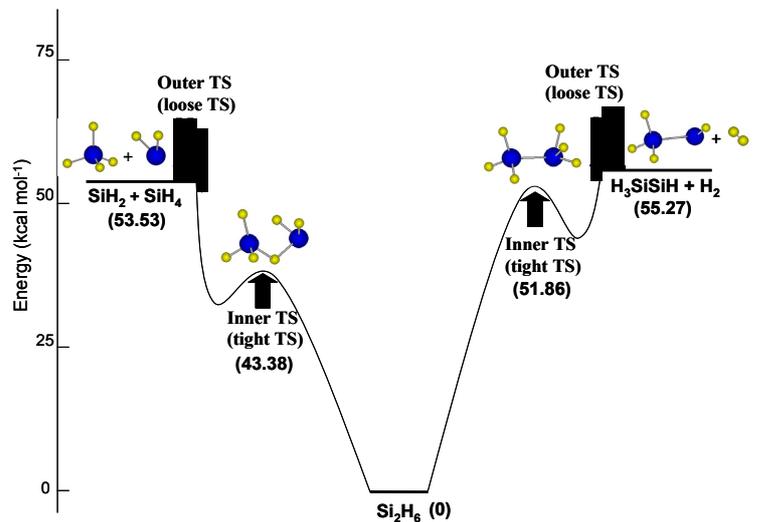


図 2. Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 熱分解反応のエネルギーダイアグラム

$$\frac{1}{N_{TS}} = \frac{1}{N_{outer}} + \frac{1}{N_{inner}} \quad (1)$$

ここで  $N_{TS}$  は D-TST における TS の実効的な状態和、 $N_{outer}$  は Outer TS の状態和、 $N_{inner}$  は Inner TS の状態和を指す。 $N_{outer}$  は Phase Space Theory (PST) により計算し、 $N_{inner}$  の計算には従来の Fixed TST を適用した。

まず分解反応の各分岐経路の反応速度 ( $k_1, k_2, k_{-1}, k_{-2}$ ) について、D-TST モデル ( $N_{TS}$ )、Fixed TST (F-TST) モデル ( $N_{inner}$ )、PST ( $N_{outer}$ ) により  $k_{-1}, k_{-2}$  (高压極限) を計算した結果、 $k_{-1}$  では D-TST モデルと F-TST モデルの差は大きく ( $300\text{K} < T < 1500\text{K}$ )、 $k_{-2}$  では両者は  $700\text{K}$  以上ではほぼ同一となった。このような D-TST モデルと F-TST モデルとの差の相違は、各分解経路 ( $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiSiH} + \text{H}_2$ ) における Inner TS と Outer TS とのエネルギー差に起因していると考えられる。この結果から、 $k_{-2}$  ( $k_2$ ) の導出には F-TST モデルを、 $k_{-1}$  ( $k_1$ ) には D-TST モデルを適用することとした。計算により導出した  $k_1$  は全ての温度域 ( $300\text{K} < T < 1500\text{K}$ ) で実験結果とよく一致していることを確認した。

$\text{Si}_2\text{H}_6$  熱分解における  $k_2$  の分岐比は、温度上昇・圧力上昇とともに増加し  $1400\text{K}$ 、高压極限では約  $0.08$  である。一方  $100\text{Torr}$  以下では無視できる程度である。

続いて  $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$  反応の速度定数 ( $k_{-1}, k_3$ ) について、上記モデル ( $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$  には D-TST,  $\text{H}_3\text{SiSiH} + \text{H}_2$  には F-TST) により導出した結果、 $k_3$  は温度上昇・圧力低下に従い増加し chemical activation 反応に特有の温度・圧力依存性を示した。これに伴い  $k_3$  の分岐比は温度上昇・圧力低下に従い上昇し、約  $1100\text{K}$  以上かつ約  $100\text{Torr}$  以下では支配的経路 (分岐比  $50\%$  以上) であることを明確にした。

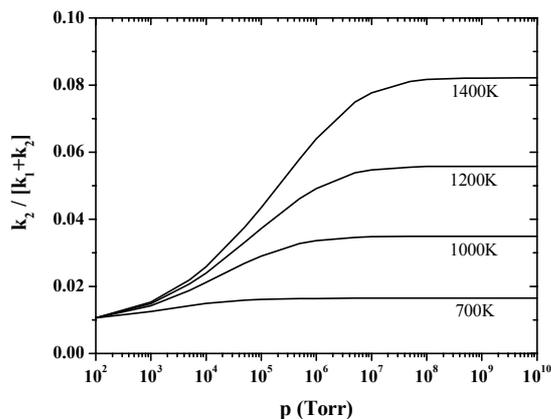


図 3.  $\text{Si}_2\text{H}_6$  熱分解における  $k_2$  の分岐比

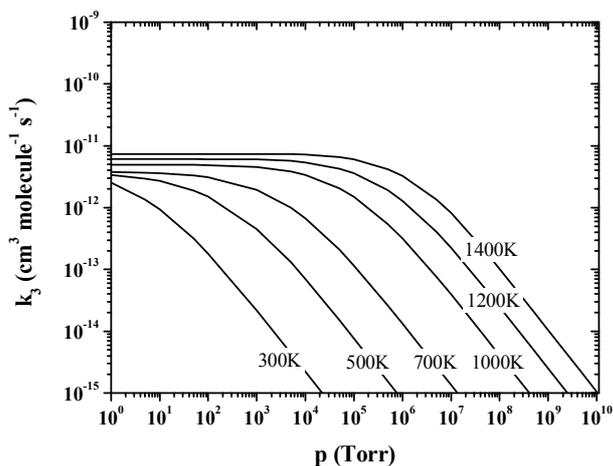


図 4.  $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$  反応における  $k_3$  の温度・圧力依存性

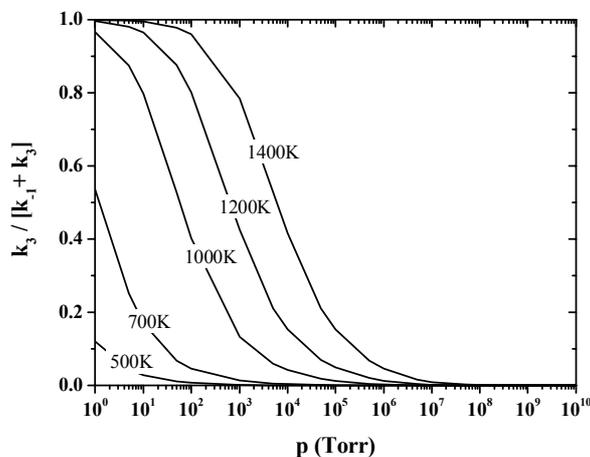
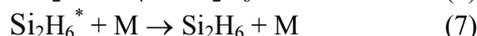
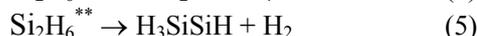
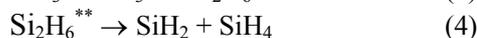
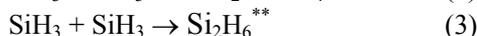
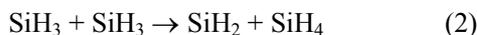


図 5.  $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$  反応における  $k_3$  の分岐比

従って、chemical activation 反応を気相反応モデルに含める必要性を明らかにした。

### 3.2. SiH<sub>3</sub> + SiH<sub>3</sub> の反応機構

SiH<sub>3</sub> + SiH<sub>3</sub> の反応機構は次のように考えられている。



SiH<sub>3</sub> は、C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> の 193nm 光分解 (ArF レーザー)により生成した Cl を用いて次の反応(1)により生成した。



本研究では時間分解質量分析法を用いた実験を行い、実験条件は全圧 2 – 5Torr, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 0.02 – 0.5mTorr, SiH<sub>4</sub> 2 – 10mTorr, 温度 297 ± 2K (室温) である。

次の反応(8)も考慮に入れると、SiH<sub>3</sub> の time profile は(9)((10)式のように表される。



$$\frac{[\text{SiH}_3]}{[\text{SiH}_3]_0} = \frac{\exp(k_8 t)}{1 + \beta(1 - \exp(-k_8 t))} \quad (9)$$

$$\beta = \frac{2(k_2 + k_3)}{k_8} [\text{SiH}_3]_0 \quad (10)$$

SiH<sub>3</sub>の実験におけるtime profileに対し(9)式を用いてfittingすることによりβを求めることができ、さらにSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の実験におけるtime profileに対してfittingを行うことによっても同様にβを求めることができる。

これらのfittingから、SiH<sub>3</sub> + SiH<sub>3</sub>の反応速度は  $k = k_2 + k_3 = (9.5 \pm 3.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定した。

続いて反応(5)の生成物であるH<sub>2</sub>を検出しその収率を求め、 $0.11 \pm 0.04$ と決定した。H<sub>2</sub>の収率は式のように表される (η が収率)。

$$\frac{[\text{H}_2]_\infty}{[\text{SiH}_3]_0} = \frac{1}{2} \eta \left[ 1 - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta) \right] \quad (11)$$

$$\eta = \frac{k_3}{k_2 + k_3} \frac{k_5}{k_4 + k_5} \quad (12)$$

Reimann らは実験により  $k_3/(k_2 + k_3) = 0.59$  と求めており、これと(12)式とから  $k_5$ の分岐比を  $k_5/(k_4 + k_5) = 0.19$  と決定した。3.1. (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 熱分解反応における分解経路特有の反応速度定数) で確立した速度定数導出モデルにより H<sub>2</sub>の収率を計算した結果 0.08 となり実験結果と良く一致した。

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>についても H<sub>2</sub>と同様に収率を求めたところ、僅かに C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>濃度依存性があり、C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>濃度が 0 のときに外挿し Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の収率を 0.7 以上と決定した。

さらに Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が反応(6)を経由して生成していることを確認するために、H<sub>2</sub>添加により SiH<sub>2</sub>

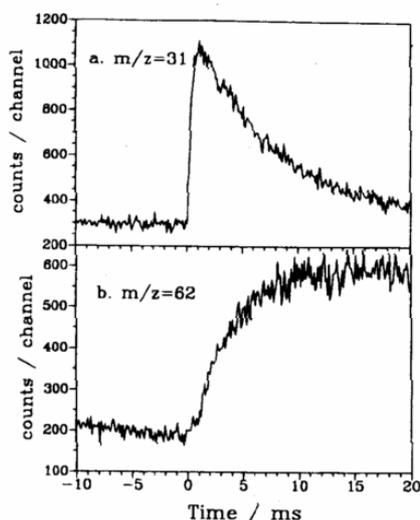
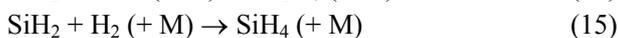
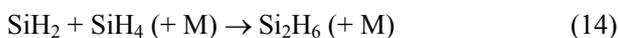


図 6. (a)SiH<sub>3</sub>, (b)Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の time profile

をトラップした時の  $\text{Si}_2\text{H}_6$  生成量の変化を測定した。ここで  $R = [\text{H}_2 \text{ 添加時の規格化した } \text{Si}_2\text{H}_6 \text{ 生成量}] / [\text{H}_2 \text{ を添加しない時の規格化した } \text{Si}_2\text{H}_6 \text{ 生成量}]$  と定義すると  $1/R$  は次式で表される。

$$\frac{1}{R} = 1 + \frac{k_{15}[\text{H}_2]}{k_{14}[\text{SiH}_4]} \quad (13)$$



実験により求めた  $1/R$  を  $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$  に対してプロットすることにより  $k_{15}/k_{14}$  を決定することができるが、その値は Jasinski らや Baggot らが実験により直接求めた  $k_{14}$ ,  $k_{15}$  から算出した  $k_{15}/k_{14}$  に良く一致しており、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  は  $\text{SiH}_2$  との反応(6)を経由して生成することを明確にした。

#### 4. 表面反応素過程に関する結果及び考察

##### 4.1. disilyne の Si(100)-(2×1)表面における反応性

disilyne の表面反応性を明確にする目的で、Si(100)-2×1 表面を取り上げ、 $\text{Si}_9\text{H}_{12}$  クラスターモデル、 $\text{Si}_9\text{H}_{14}$  クラスターモデル(H 終端)により表面を再現し、その吸着過程の活性化エネルギー・吸着エネルギーを量子化学計算により導出した。計算は B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。

計算の結果、H 終端されていない Si(100)-2×1 表面では、最安定構造に関して活性化エネルギーは存在せず吸着エネルギーは  $-56.0 \text{ kcal/mol}$  であった。第二安定構造・第三安定構造においても活性化エネルギーは存在しなかった。これらの結果から、disilyne の H 終端されていない表面における反応性は非常に高い(sticking coefficient = 1)と考えられる。

H 終端されている Si(100)-2×1 表面では、最安定構造に関して  $10.9 \text{ kcal/mol}$  の活性化エネルギーが存在し吸着エネルギーは  $-25.3 \text{ kcal/mol}$  であった。第二安定構造・第三安定構造においては  $14.7 \text{ kcal/mol}$  の活性化エネルギーが存在し、吸着エネルギーはそれぞれ  $-24.3$ ,  $-8.5 \text{ kcal/mol}$  であった。この活性化エネルギーの値( $10.9 - 14.7 \text{ kcal/mol}$ )は、計算による  $\text{SiH}_4$  や  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  の H 終端されていない Si(100)-2×1 表面における活性化エネルギー(それぞれ  $12.0$

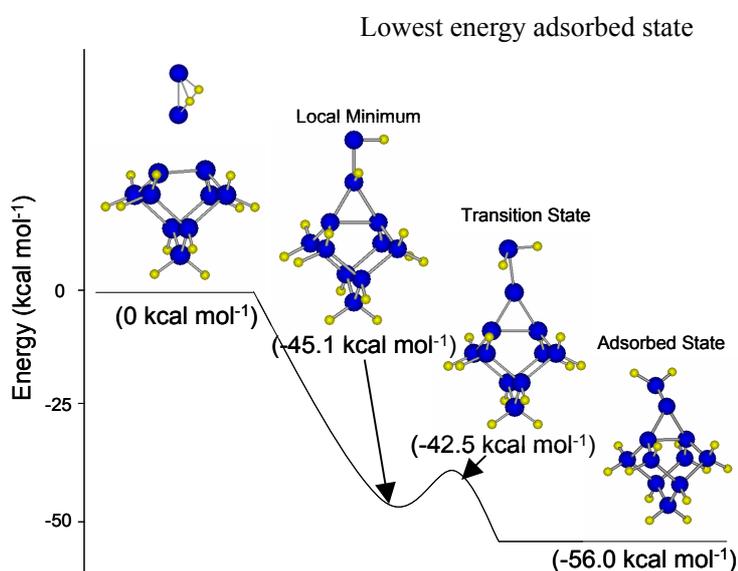


図7. Si(100)-2×1表面におけるdisilyneの吸着最安定構造 (活性化エネルギー・吸着エネルギー)

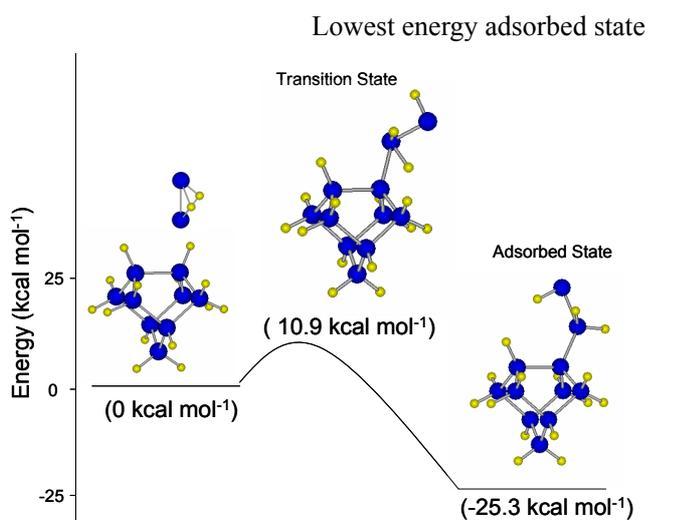


図8. H終端Si(100)-2×1表面におけるdisilyneの吸着最安定構造 (活性化エネルギー・吸着エネルギー)

kcal/mol, 9.0 kcal/mol)と類似しており、disilyne は H 終端されている表面に対して、SiH<sub>4</sub> や CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> の H 終端されていない Si(100)-2×1 表面に対する反応性と同様の反応性があると考えられる。従って、SiH<sub>4</sub> HWCVD における Si(<sup>3</sup>P)と SiH<sub>4</sub>との主要生成物である disilyne の表面反応性は非常に高いことが量子化学計算の結果より予測され、disilyne は製膜前駆体として非常に重要であることを明らかにした。

#### 4.2. silene の Si(100)-(2×1)表面における反応性

silene の表面反応性を明確にする目的で disilene (H<sub>2</sub>SiSiH<sub>2</sub>, Swihart model では Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>A) を代表例として取り上げ、4.1.(disilyne の Si(100)-(2×1)表面における反応性)と同様の方法で Si(100)-2×1 表面吸着過程の活性化エネルギー・吸着エネルギーを量子化学計算により導出した。

計算の結果、H 終端されていない Si(100)-2×1 表面では、最安定構造に関して活性化エネルギーは存在せず吸着エネルギーは -84.8 kcal/mol であった。第二安定構造においても活性化エネルギーは存在しなかった。これらの結果から、disilyne と同様に、disilene の H 終端されていない表面における反応性は非常に高い(sticking coefficient =1)と考えられる。

一方、H 終端表面においては、吸着安定構造は見つからなかった。disilene が終端 H 原子 2つを同時に引き抜く構造は見つかったが、これは disilene の各 Si 原子が終端 H 原子にそれぞれ等距離で近づく場合にのみ起こる反応であり非常に稀であると考えられる。従って、量子化学計算の結果、disilene の H 終端表面における反応性は非常に低いと予測され、disilene の製膜前駆体としての寄与は非常に小さいと予測した。

#### 5. シリコン CVD プロセスの既存モデルへの効果

3. 気相反応素過程に関する結果及び考察、及び 4. 表面反応素過程に関する結果及び考察で導出した気相反応・表面反応速度定数を既存シリコン CVD モデルに適用し、そのモデルによる複合反応シミュレーションを行い、SiH<sub>4</sub> 熱 CVD・Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 熱 CVD・SiH<sub>4</sub> HWCVD の実験結果との比較を行うことにより、本研究で導出した気相反応・表面反応速度定数の妥当性を明確にした (図 9、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 熱 CVD における Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 濃度の温度依存性)。複合反応シミュレーションは温度分布・熱伝導・粘性を考慮した CHEMKIN(CRESLAF)により行った。disilyne の表面反応の活性化エネルギーに関してのみ、現在の SiH<sub>4</sub> HWCVD の実験結果からはその値の妥当性は検討できないが、本研究で導出した活性化エネルギーの時、前記の通り SiH<sub>4</sub> HWCVD における disilyne の製膜前駆体としての寄与が非常に大きいことを示した (図 10)。

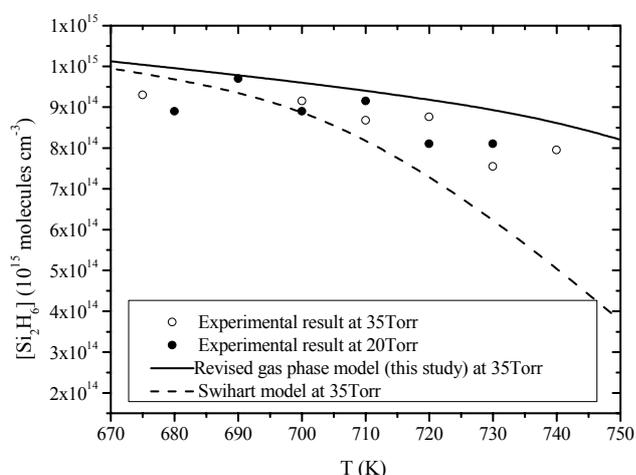


図9. Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>熱CVDにおけるSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>濃度の温度依存性 (本研究で導出した速度定数を適用したモデル(Revised gas phase model)と既存モデル(Swihart model)、実験値との比較)

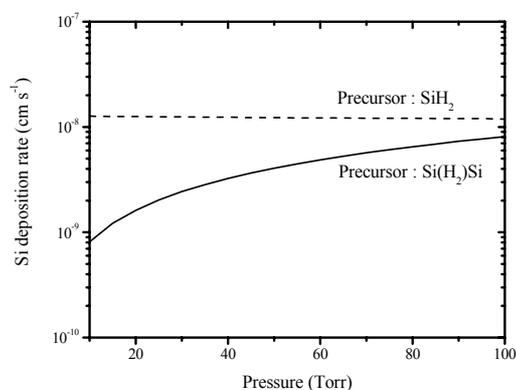


図10. SiH<sub>4</sub> HWCVDにおけるdisilyne (Si(H<sub>2</sub>)Si)の製膜前駆体としての寄与

## 6. 結論

シリコン CVD プロセスの化学反応素過程からの解明を目的とした本研究の成果は次の通りである。

気相反応において、遷移状態のエネルギーが生成物より低い時の速度定数導出モデル (dual transition state theory (D-TST) モデル) を確立した。このモデルを  $\text{Si}_2\text{H}_6$  熱分解反応に関わる速度定数に適用し、 $k_1(\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4)$  における実験値との比較から D-TST モデルの妥当性を明示した。一方、 $k_2(\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{SiSiH} + \text{H}_2)$  については、従来の fixed transition state theory (F-TST) モデルによる計算結果と D-TST モデルによる計算結果との間に明確な差はなく、F-TST モデルで記述可能であることを示した。 $k_1$  に D-TST モデル、 $k_2$  に F-TST モデルをそれぞれ適用し、 $k_2$  の分岐比を温度・圧力の関数として計算することにより、通常の熱 CVD 条件下では  $k_2$  の寄与が小さいことを明らかにした。さらにこのモデルを使用し、これまで実験では求められていない chemical activation 反応の速度定数  $k_3(\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{SiSiH} + \text{H}_2)$  と stabilization 反応速度定数  $k_4(\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6)$  を導出し、chemical activation 反応(3)が約 1100K 以上かつ約 100Torr 以下では支配的となることを明確にした。従って、chemical activation 反応を気相反応モデルに含める必要性を明らかにした。

続いて実験により  $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3$  反応における分解経路の分岐比( $k_4(\text{Si}_2\text{H}_6^{**} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4)$  (4))と  $k_5(\text{Si}_2\text{H}_6^{**} \rightarrow \text{H}_3\text{SiSiH} + \text{H}_2)$  (5))を決定し、さらに  $\text{Si}_2\text{H}_6$  が  $\text{SiH}_2$  を経由して生成する( $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^*$  (6))ことを明らかにし、 $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3$  反応機構を明確にした。また前記速度定数導出モデルによる分岐比が実験結果と良く一致することからモデルの妥当性を再度確認した。

表面反応において、これまで製膜前駆体として重要性が全く認識されていなかった disilyne について、Si(100)-2×1 表面および H 終端 Si(100)-2×1 表面における吸着過程の活性化エネルギー・吸着エネルギーを量子化学計算により導出した。Si(100)-2×1 表面吸着においては活性化エネルギーが存在せず H 終端 Si(100)-2×1 表面吸着においては 10.9-14.7kcal/mol の小さい活性化エネルギーが存在するという結果から、disilyne の表面反応性の高さを予測した。さらにこの結果を適用した複合反応シミュレーションでは、 $\text{SiH}_4$  HWCVD において disilyne は製膜前駆体として高い寄与をしていることを示した。

一方、silene の代表例と考えられる disilene に関しては、Si(100)-2×1 表面吸着においては disilyne と同様に活性化エネルギーが存在しないが、H 終端 Si(100)-2×1 表面吸着においては吸着安定構造が見つからないという結果から、disilene の H 終端表面に対する反応性は低いと予測した。さらにこの結果を適用した複合反応シミュレーションでは、 $\text{SiH}_4$  熱 CVD・ $\text{SiH}_4$  HWCVD の実験結果を良く再現することを示した。これは、シリコン CVD プロセスにおける製膜前駆体として disilene の寄与は小さいことを示唆する。

## 7. 本研究の意義及び今後の発展

本研究により、気相反応において、遷移状態のエネルギーが生成物より低い時の速度定数を正確に求めることが可能となり、chemical activation 反応も含め (表 3 の(2)) 信頼性の高い気相反応モデルを確立した (表 3)。これにより、より正確なシリコン CVD モデルに関する今後の焦点は表面反応モデルに移ると考えられる。表面反応に関しては、これまで推測でしかなかった disilyne, silene (代表例: disilene) の表面反応性を量子化学計算により予測し、(推測を含まない) 実験または理論に基づく基礎的な表面反応モデルを構築した (表 4)。今後の発展として、Si 薄膜の膜質までモデルにより予測することが考えられ、その際には H 終端 Si 表面として monohydride (SiH) だけでなく dihydride ( $\text{SiH}_2$ ), trihydride ( $\text{SiH}_3$ ) まで表面反応モデルに含めることが必要になるが、本研究で構築した表面反応モデルはそのような表面反応モデルの基盤となると考えている。

表 3. 本研究で新規に提案するシリコン CVD プロセス気相反応モデル

Reactions		A factor	Ea kcal mol <sup>-1</sup>
(1) H <sub>2</sub> elimination from silane	$Si_nH_{2m} = Si_nH_{2(m-1)}B + H_2$	$1.74 \times 10^{15}$	51.55
(2) silylene elimination from silane	$Si_nH_{2m} = Si_nH_{2k}B + Si_{(n-1)}H_{2(m-k)}$	$1.48 \times 10^{14}$	53.14
(2') silylene addition to silane to form silylene + H <sub>2</sub>	$Si_nH_{2k}B + Si_{(n-1)}H_{2(m-k)} = Si_nH_{2(m-1)}B + H_2$	$7.59 \times 10^{-12}$	0.736
(3) silylene elimination from silene	$Si_nH_{2m}A = Si_nH_{2k}B + Si_{(n-1)}H_{2(m-k)}A$		
(4) isomerization from silylene to silene	$Si_nH_{2m}B = Si_nH_{2m}A$	$1 \times 10^{13}$	7.5
(5) isomerization from ring-silane to silylene	$Si_nH_{2m} = Si_nH_{2m}B$	$2 \times 10^{15}$	$\Delta H$

(n ≤ 10)

表 4. 本研究で新規に提案するシリコン CVD プロセス表面反応モデル

Reactions		A factor	Ea kcal mol <sup>-1</sup>
(1) monosilane with surface Si	$SiH_4 + 2Si(S) = 2SiH(S) + Si(B) + H_2$	$8.39 \times 10^{27}$	37.45
(2) higher silane with surface Si	$Si_nH_{2m} + 2Si(S) = 2SiH(S) + nSi(B) + (m-1)H_2$	$8.39 \times 10^{28}$	37.45
(3) H <sub>2</sub> elimination from surface SiH	$2SiH(S) = 2Si(S) + H_2$	$2.2 \times 10^{11}$	43.30
(4) silylene (sticking coefficient)	$Si_nH_{2m}B = nSi(B) + mH_2$	1	0
(5) silene	$Si_nH_{2m}A + Si(S) = SiH(S) + nSi(B) + (m-1/2)H_2$	$I_{(sticking\ coefficient)}$	0
(6) disilyne (sticking coefficient)	$Si(H_2)Si = 2Si(B) + H_2$	1	10.9

Si(S) : surface Si  
Si(B) : bulk Si