

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 1日現在

機関番号：12601
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23656143
 研究課題名（和文）シリコンのプラズマ CVD 薄膜生成におけるエピタキシャル成長の分子動力学法解析
 研究課題名（英文）Molecular dynamics study of epitaxial growth of silicon thin film via a plasma CVD
 研究代表者
 澁田 靖 (SHIBUTA YASUSHI)
 東京大学・大学院工学系研究科・講師
 研究者番号：90401124

研究成果の概要（和文）：

本研究では、シリコンのプラズマ CVD 薄膜生成における初期クラスター形成過程を分子動力学法により解析し、基板上でクラスターがエピタキシャル成長および粒成長する条件を見出した。また多数のクラスター堆積過程の計算を行い、小さなクラスターの連続堆積により、エピタキシャル成長が可能であることを示した。さらに、水素原子がエピタキシャル成長に与える影響を検討した。水素がない Si クラスターと比べ、SiH クラスターは、より低温の基板でも変形/自己組織化することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, the initial formation process of Si precursor clusters during the thin film synthesis via a plasma CVD is investigated by the molecular dynamics (MD) simulation. The threshold of conditions for the epitaxial/grain growth is estimated from the simulation results. In addition, the MD simulation of the multiple deposition process of Si clusters is performed and it is revealed that the successive deposition of smaller cluster leads to the epitaxial growth. Moreover, the effect of hydrogen on the Si epitaxial growth is discussed. From the MD simulation, it is revealed that epitaxial growth can be occurred with SiH clusters, which are smaller than the Si cluster used for aforementioned simulation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：分子動力学法，シリコン，エピタキシー，Chemical Vapor Deposition，ナノクラスター

1. 研究開始当初の背景

ナノ構造制御をマクロ領域で実現し産業ベースで展開できる次世代薄膜化技術として、低電子・ガス温度、高密度プラズマ流の特徴をもつメゾプラズマが期待されている。神原(連携研究者)らは、最近、350°C、40nm/secで300cm²/Vs近いホール移動度を示すエピタキシャルシリコン薄膜堆積を実証し、成膜前駆体形成に関わるプラズマ/基板境界層でのX線小角散乱その場計測により、緩く結合し

た数 nm 程度のクラスターの存在と低温高速高品質エピタキシャル成長との密接な相関関係を見出した。

一方、近年の計算機環境の進歩により、数 nm のクラスター構成全原子の軌跡を直接追跡する分子動力学法(MD)計算が可能となった。例えば澁田(研究代表者)らは、触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブ(SWNT)生成機構解明の為に、積極的に MD 法計算を導入し、炭素原子が数 nm の金属クラスター

を核として SWNT のキャップ構造を生成するという触媒成長モデルを提案した。このモデルは多くの古典MD・第一原理計算で再現され、さらに、TEM 現場観察により実験的にも正しいことが証明された。数値計算により触媒金属の直径を制御することで SWNT 直径の制御が可能であるとの指針を実験研究者に示すことで、SWNT の高速大量合成というブレイクスルー達成の一翼を担ってきた。

向上したその場計測の分解能と MD 計算のスケールが重なりつつあるが、上記のような計算機支援による原子スケールの材料設計の成功例は、国内外とも皆無に等しいのが、研究開始当初の現状であった。

2. 研究の目的

本研究では、シリコンのプラズマ CVD 薄膜生成における初期クラスター形成過程を MD 法シミュレーションにより解析し、エピタキシャル成長最適条件を導くこと研究目的とする。

具体的には、メソプラズマにおいて、X 線小角散乱その場計測により得られた数 nm のナノクラスターの存在と低温高速高品質エピタキシャル成長との相関関係を基に、これまで申請者が独自に開発してきたナノクラスターと基板の相互作用を一意に取り扱える MD モデルを拡張し、クラスター構成原子が衝突・拡散・エピタキシャル成長する全過程を解析する。

3. 研究の方法

本研究では、シリコンのプラズマ CVD 薄膜生成において、基板に到達したナノクラスター構成原子が拡散・エピタキシャル成長する過程の MD 計算を行う。具体的には、二体ポテンシャルである Lennard-Jones ポテンシャルや、多体シリコン Tersoff ポテンシャルを用い、原子数百個～数千個程度のクラスターを用い、実験で制御可能な狭い範囲を超えた幅広い条件で、クラスターの基板への衝突・拡散・エピタキシャル成長過程の一連の解析を行う。また、得られた数値解析結果を、X 線小角散乱その場計測によるデータと比較し、実験で示唆されたクラスターサイズとエピタキシャル成長の相関性の起源を原子論的視点から裏付ける。

4. 研究成果

(1) Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルを用いた予備計算.

まず簡単のため、Si 原子間を LJ ポテンシャル、Si 原子-基板間を一次元平均化 LJ(1DLJ)ポテンシャルを用いて、冷却下での Si 原子凝縮による Si クラスター生成過程および、凝縮で得られた Si クラスターの基板上での結晶

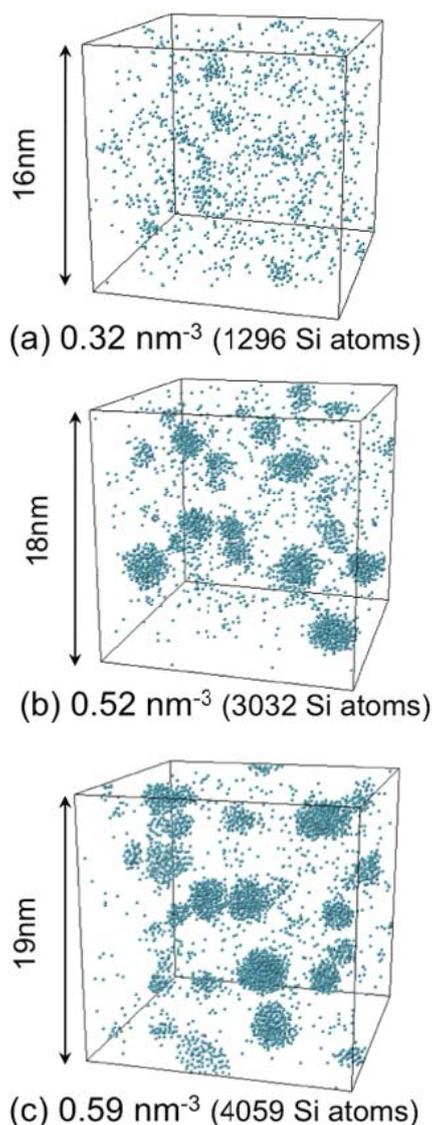


図1 気相 Si 冷却過程の数密度依存性

化過程のシミュレーションを行った。図1に様々な数密度の気相 Si を $2.7 \times 10^{12} \text{ K/s}$ で冷却して得られた構造を示す。冷却速度が同じでも Si 数密度が高いほど、得られる Si クラスターサイズが大きくなることが確認できた。

次に最も高い数密度(c)で得られたクラスター Si_{216} を用い、Si クラスターの基板衝突および基板上での結晶化過程のシミュレーションを行った。基板温度、初期クラスター温度をパラメータとし、系統的な計算を行った。基板温度が高くなり、融点に対する比が 0.7 程度以上の基板温度の場合、容易に結晶化することが確認された。またクラスター初期温度の影響は少なかった。これは、小さなクラスターに比べ、大きな基板がヒートシンクとして働いていることを意味する。よって、基板上 Si クラスター内部の結晶化条件は、基板温度に大きく依存するという結論

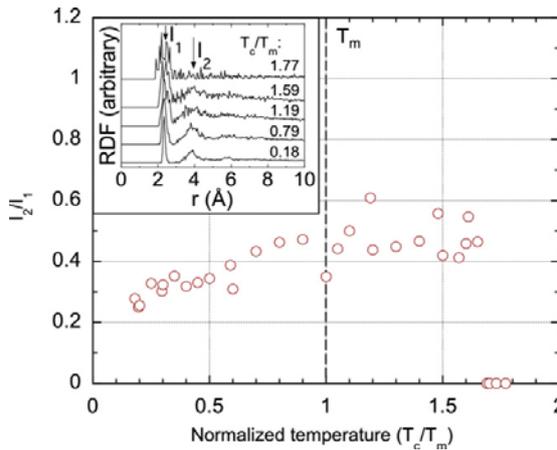


図2 Si気相凝縮過程におけるSi動径分布関数第一/第二ピーク比の温度依存性

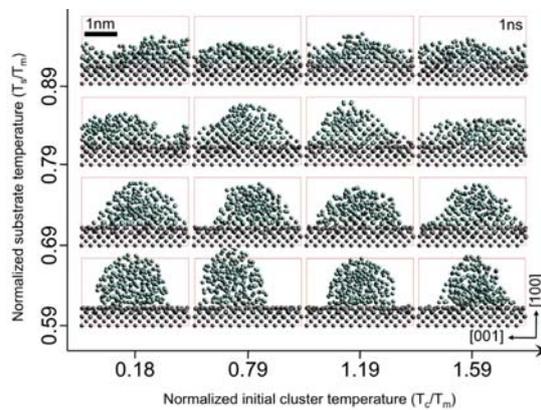


図3 Si(100)基板におけるSiクラスター拡散・エピタキシャル成長過程

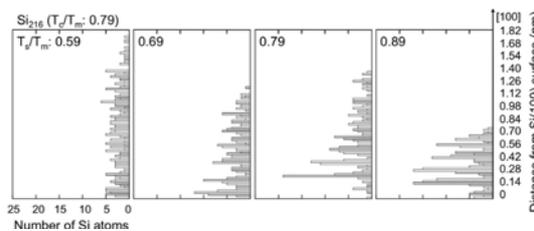


図4 クラスター温度比 0.79 の場合におけるクラスター内部の原子秩序

を得た。

(2) Terstoff ポテンシャルを用いた基板上 Si クラスターの拡散およびエピタキシャル成長過程のシミュレーション

前項の LJ ポテンシャルは二体項であり、厳密には原子角依存性を考慮できない。そこで sp3 構造を再現する Si 多体ポテンシャルとして確立した Terstoff ポテンシャルを用い、前項同様、Si 気相凝縮による Si クラスター生成過程及び、Si 基板上での Si クラスター拡散・エピタキシャル成長過程のシミュレーションを行った。

ンを行った。

まず、Si 気相凝縮過程における、各クラスター内部原子の動径分布関数(RDF)の第一・第二ピーク比の温度依存性調べ、冷却過程におけるクラスター化を定量化した(図2)。このピーク比はクラスター内部の結晶化状態を示す。図より融点以下においてピーク比が減少し、クラスターが生成し、局所構造が秩序化していることが確認される。

図3に Si(100)基板における Si クラスター拡散・エピタキシャル成長過程の計算結果を示す。図より融点比 0.7 以下の基板温度ではクラスターは衝突前の構造をほぼ維持する一方、高温になるにつれ、クラスター構成原子は基板上を頻りに拡散し、特に融点比 0.9 程度では、球形構造からほぼ平面構造に変化した。図4に、クラスター温度比 0.79 の場合におけるクラスター内部の原子秩序を、構成原子数を基板表面から距離の関数として示した。基板温度が上昇するにつれ、クラスター構成原子分布が、基板に近づくことが分かる。さらに、温度が上昇するにつれ、分布の大きさが周期的になり、基板近傍の Si 原子が、エピタキシャル成長していることが確認できる。

さらに、多数のクラスターの堆積過程を計算した。図5に、20個および5個のクラスターを、融点比 0.79 の温度の基板上に、連続堆積

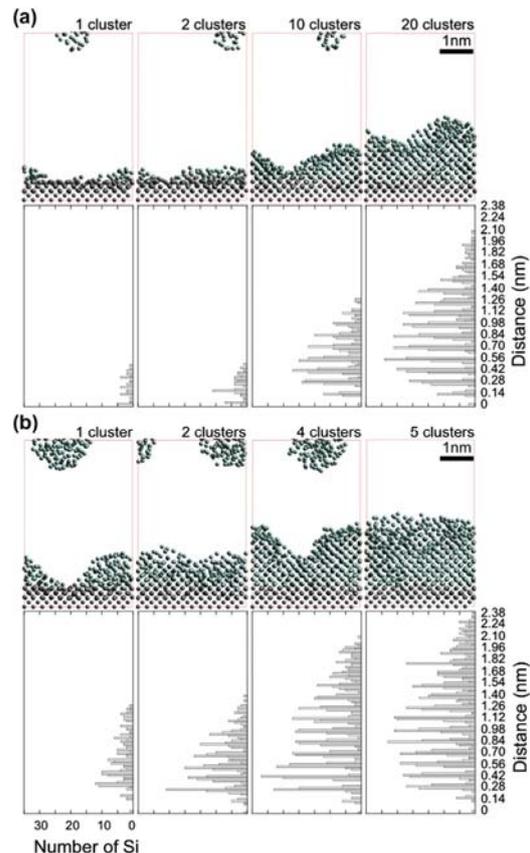


図5 Si クラスター連続堆積過程計算

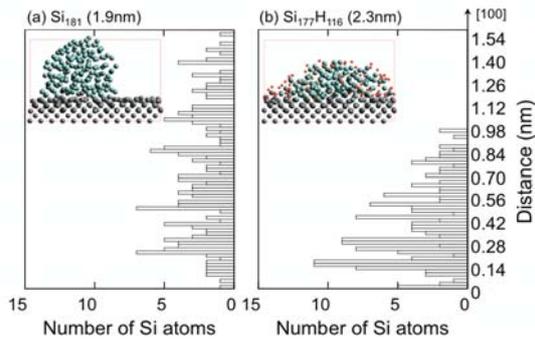


図6 Si(100)基板上における2 nm程度のSiおよびSiHクラスターの構造比較

させた計算結果を示す。いずれの場合も、基板表面から5~6層のSi原子はエピタキシャル成長していることが確認された。

(3) SiH クラスターを用いた計算 実際の実験では、SiH₄ から解離した水素原子の影響がエピタキシャル成長に与える大きいと考えられる。そこで、Si-H 多元系の計算を行った。具体的には今まで同様、Si, H 混合気体を冷却し、得られたSiH クラスターをSi(100)基板上で緩和し、構造変化過程を解析した。図6に融点比 0.69 の温度の基板上における、Si原子数 180 程度の、Si クラスターおよびSiH クラスターの構造比較を示す。同程度のサイズにおいても、SiH クラスターのほうが扁平率がおおきくなり、水素原子のクラスター構造における影響が大きいことが確認できた。また、その他の物性についても、水素原子の有無による違いを詳細に検討した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Y. Shibuta,

"A molecular dynamics study of effects of size and cooling rate on the structure of molybdenum nanoparticles", 査読有

Journal of Thermal Science and Technology, 7 (2012) 45-57.

2. L.W. Chen, Y. Shibuta, M. Kambara, T. Yoshida,

"Molecular dynamics simulation of Si nanoclusters in high rate and low temperature epitaxy", 査読有

Journal of Applied Physics, 111 (2012) 123301. doi:10.1063/1.4729057]

3. L.W. Chen, Y. Shibuta, M. Kambara, T. Yoshida,

"Nanocluster dynamics in fast rate epitaxy under mesoplasma condition", 査読有

Chemical Physics Letters, 564 (2013) 47-53.

doi:10.1016/j.cplett.2013.02.005

[学会発表] (計 3 件)

1. L.-W. Chen, Y. Shibuta, M. Kambara, T. Yoshida

"Molecular dynamics study of nanoclusters' role in mesoplasma epitaxy"

IUMRS-ICA, Sep. 2011, Taipei.

2. L.-W. Chen, Y. Shibuta, M. Kambara, T. Yoshida

"Nanocluster dynamic simulation during high rate epitaxial deposition

under mesoplasma condition"

11th APCPST + 25th SPSM, Oct, 2012, Kyoto, Japan.

Y. Shibuta

"Understanding phase transformation in metal nanoparticles from atomic viewpoint", (invited)

ICEAN-2012, 12 Oct, 2012, Brisbane, Australia.

[その他]

ホームページ等

<http://www.mse.t.u-tokyo.ac.jp/shibuta/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

澁田 靖 (SHIBUTA YASUSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：90401124

(2)研究分担者：なし

(3)連携研究者

神原 淳 (KAMBARA MAKOTO)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：80359661