

CVD 法におけるシリコン基板表面への炭素原子吸着の 分子動力学シミュレーション

東北大学 大学院 工学研究科 機械知能工学専攻 萱場 智雄
坂 真澄

概要 CVD 法によるダイヤモンド合成過程における、シリコン基板表面への炭素原子吸着のメカニズムの把握を目的として、シリコン基板表面に炭素原子を飛来させるシミュレーションを行った。異なる炭素原子の入射条件で種々シミュレーションを行い、炭素原子が基板に吸着する割合に入射速度および入射角依存性がないことを示した。また、吸着位置とダイヤモンドとの位置関係について考察し、ダイヤモンドは、直接飛来した炭素原子を跳ね返すこともあるが、最終的に炭素原子の吸着位置になる場合が多いことを明らかにした。

1. はじめに

ダイヤモンド薄膜が、新素材として近年注目を集めている。これに伴い、CVD 法によるシリコン基板上へのダイヤモンド核発生の微視的機構の解明が重要となっている^{(1)~(7)}。

CVD 法によるダイヤモンド合成過程において、炭素原子がシリコン基板に吸着するメカニズムは未だ明らかになっていない。基板表面に飛来したすべての炭素原子が吸着するわけではないと考えられるが、その詳細はわかっていない。

ここではダイヤモンド核発生機構の把握を目的として、炭素原子がシリコン基板に吸着する過程を対象とした分子動力学シミュレーションを行う。なお問題を単純化するため、反応ガスとして、メチルラジカル等ではなく炭素ラジカル（炭素原子）を対象とする。炭素原子の個数は1個とする。あくまで素過程を対象とするため、水素ラジカルの存在は無視する。

上記の条件のもと、シリコン基板表面に向けて炭素原子を飛来させるシミュレーションを行う。炭素原子の投入位置は15パターン設定する。まず炭素原子の投入条件として、入射速度を6種類変化させ、炭素原子が基板へ吸着する割合に速度依存性がないことを示す。次に一定速度のもとで、3種類の入射方向について入射角を5種類変化させ、同じく角度依存性がないことを示す。以上の計算における炭素原子の吸着位置の分布を示し、同位置について考察を加える。

2. 計算方法

2.1 計算条件 原子間ポテンシャルとして、 Tersoff ポテンシャル⁽⁸⁾を用いる。原子 i, j, k をセル内の三つの原子としたとき、原子 i, j 間のポテンシャル ϕ_{ij} は、次式で与えられる。

$$\phi_{ij} = f_c(r_{ij}) \left\{ A e^{-\lambda r_{ij}} - B(r_{ik}, \theta_{jik}) e^{-\mu r_{ij}} \right\} \dots\dots (1)$$

ここで r_{ij} は原子 i, j 間の距離, r_{ik} は原子 i, k 間の距離であり, θ_{ijk} は三原子 j, i, k の張る角度である。 f_c はカットオフ関数であり, A, λ, μ は原子 i と原子 j の種類に依存する定数である。関数 B も原子 i と原子 j の種類に依存する定数を含む。

系の時間を進展させる方法として, Verlet の方法⁹⁾を用いる。すなわち時刻 t における原子 i の位置 $\mathbf{R}_i(t)$, 速度 $\mathbf{V}_i(t)$, 作用する力 $\mathbf{F}_i(t)$ より, 次式を用いて $\mathbf{R}_i(t + \Delta t)$ を算出する。

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{V}_i(t)\Delta t + \frac{1}{m_i}\mathbf{F}_i(t)(\Delta t)^2 \dots (2)$$

ここで m_i は原子 i の質量である。上式は Newton の運動方程式の, 時間刻み Δt に対する漸化式である。動力学計算の 1 サイクルを 1 ステップと呼ぶ。計算は Δt を 1 fs とし, 5000 ステップ行う。

2.2 シリコン基板モデル シリコン基板は 72 個のシリコン原子からなる。シリコン基板モデル A, B を計算に供する。ここで両モデルは, 実計算開始前に, 緩和計算をそれぞれ 106910 ステップ, 111910 ステップ行ったものである。基板モデル A を図 1 に示す。基板底面の 8 個の原子はシミュレーションにおいて位置を変化させないものとする。また基板底面の上の 2 原子層を, 常に 1123.15 K に温度補正することにより, 基板全体の温度を制御する。セルは, x, y, z 方向の長さがそれぞれ 1.086, 1.086, 5.000 nm の直方体で, xy 方向に周期境界条件を, z 方向に反射境界条件を与える。基板表面からの仰角を θ とし, z 軸まわり反時計方向に x 軸を起点として角度 ϕ をとる。

2.3 炭素原子の投入条件 投入目標位置を図 2 に示す。同位置は, 投入する炭素原子が, 初期状態のまま等速直線運動した場合に到達するシリコン基板表面の位置である。計算 1 として, 基板上方より垂直に, 炭素原子の速度 v を 500~3000 m/s に種々変化させ入射させる。計算 2 として, v 一定のもと, 3 種類の ϕ について θ を $\pi/12 \sim 5\pi/12$ rad まで種々変化させ入射させる。行う計算を表 1 に示す。なお上記計算は, すべて 2 種類のシリコン基板モデル A, B に対し行う。

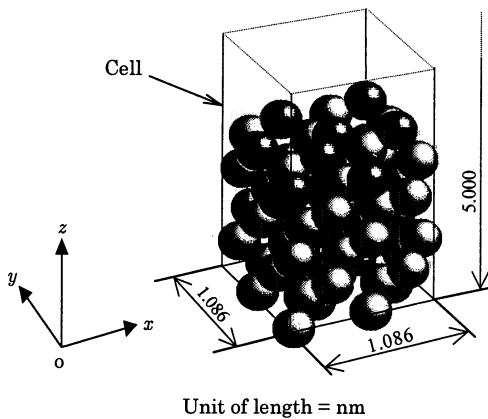


図 1 セルおよびシリコン基板モデル A

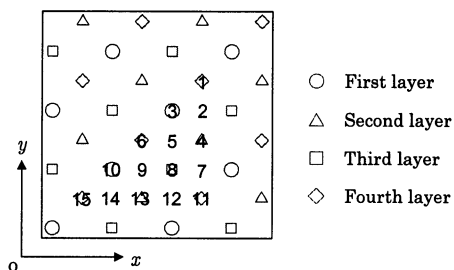


図 2 シリコン基板表面上の炭素原子の投入目標位置

表 1 計算条件

Calc.1	v (m/s)	500	1000	1500	2000	2500	3000
	θ (rad)	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
	ϕ (rad)						
Calc.2	v (m/s)	2000	2000	2000	2000	2000	
	θ (rad)	$\pi/12$	$\pi/6$	$\pi/4$	$\pi/3$	$5\pi/12$	
	ϕ (rad)	$\phi = -\pi/4, 0, \pi/4$					

3. 結果および考察

計算 1, 2 における結果をそれぞれ表 2, 3 に示す。両表において, TP は図 2 における投入目標位置を表しており, 表中の黒印は炭素原子が吸着した場合, 無印は吸着せず反射した場合を示している。ここで同じ欄における上段は基板 A を用いたときのもの, 下段は基板 B を用いたときのものである。なお後出の図 3 および 4 と対応づけるため, 表中の黒印として v や θ の条件ごとに異なる形状 (●, ◆等) を用いている。両表における最右欄は, 当該条件において投入した炭素原子が最終的に基板に吸着する割合 f_a % である。

計算 1 において, 各 v において f_a はほぼ同じ値であることから, シリコン基板表面への炭素原子の吸着の割合には速度依存性がないことがわかる。また同じく計算 2 より, θ 依存性もないことがいえる。表 2, 3 において, 用いる基板が A か B かによって吸着するかしなないかが若干異なっている場合もあるが, これは基板 A と B では基板表面の原子位置と速度が微妙に異なっているという理由による。

図 3, 4 に, それぞれ計算 1, 2 の, 吸着した炭素原子の最終位置を表している。両図より, 同位置には分布がみられることがわかる。ここで図 3 中の領域 a は, シリコン基板表面にダイヤモンドが構成されている位置である。一方領域 b は, 他のダイヤモンドの構成によりすき間が空いているところである。炭素原子は主として両領域に吸着している。ここで対称性を考慮して, 投入目標位置を図 2 のごとく 15 箇所としているため, 基板表面全域にわたって炭素原子が吸着しているわけではないことに注意を有する。

表 2 計算 1 の結果

v \ TP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	f_a
500	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	87
1000	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	83
1500	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	83
2000	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	80
2500	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	87
3000	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	80

※ただし欄内上段は基板モデル A, 下段は同 B に対する結果

表2および3をみると、ダイマ位置であるTPが3の場合には、反射される炭素原子が多い。一方、図3および4において、ダイマ位置には多くの場合炭素原子が吸着している。すなわちダイマ位置は、そこに直接飛来した炭素原子は跳ね返すが、最終的に炭素原子の吸着位置になることが多い。

なお計算は主としてsクラスで行ったが、表中の一個の記号に相当する計算において、要した User Time は約 600 秒、Memory Size は 11 MB であった。

表3 計算2の結果

(a) $\phi = -\pi/4$ (rad)

$\theta \backslash$ TP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	f_a	
$\pi/12$	●	●	●	●	●	●		●	●	●	●	●	●	●	●	●	83
$\pi/6$	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	77
$\pi/4$	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	87
$\pi/3$	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■		■	■	■	■	77
$5\pi/12$	▲	▲		▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	83

(b) $\phi = 0$ (rad)

$\theta \backslash$ TP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	f_a	
$\pi/12$	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●		●	73	
$\pi/6$	◆		◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	80
$\pi/4$	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	90
$\pi/3$	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	83
$5\pi/12$	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	87

(c) $\phi = \pi/4$ (rad)

$\theta \backslash$ TP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	f_a	
$\pi/12$		●	●	●	●	●	●	●	●			●	●	●	●	70	
$\pi/6$	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	80
$\pi/4$	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	77
$\pi/3$	■	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	77
$5\pi/12$	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	80

※ただし欄内上段は基板モデルA、下段は同Bに対する結果

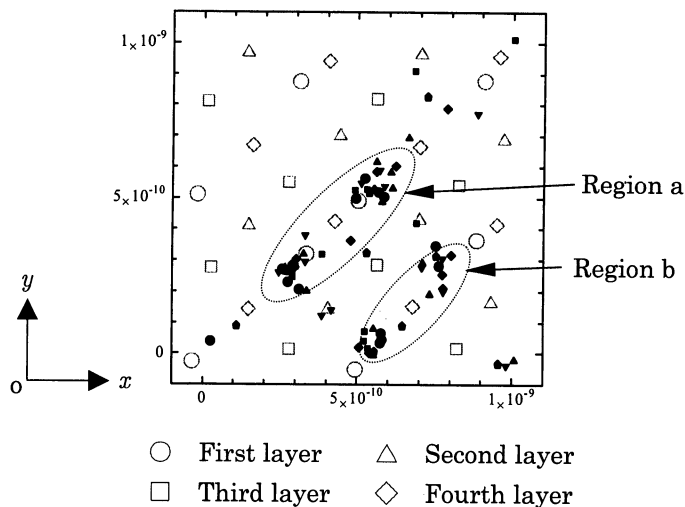


図3 計算1におけるシリコン基板モデルAに対する炭素原子の吸着位置

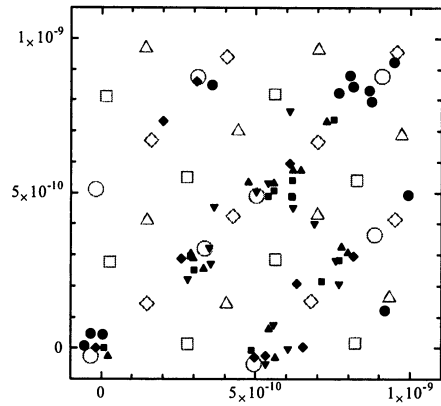
4. おわりに

CVD 法によるダイヤモンド合成過程における、シリコン基板表面への炭素原子吸着のメカニズムの把握を目的として、シリコン基板表面に炭素原子を飛来させるシミュレーションを行った。異なる炭素原子の入射条件で種々シミュレーションを行い、炭素原子が基板に吸着する割合に入射速度および入射角依存性がないことを示した。また、吸着位置とダイヤモンドとの位置関係について考察し、ダイヤモンドは、直接飛来した炭素原子を跳ね返すこともあるが、最終的に炭素原子の吸着位置になる場合が多いことを明らかにした。

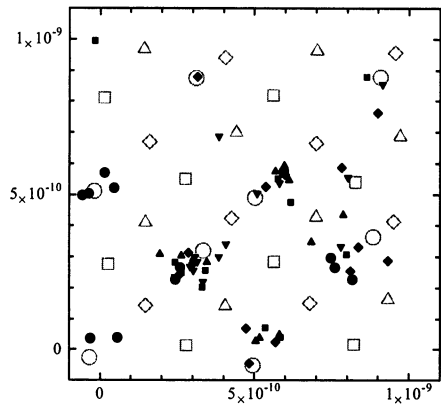
本研究における計算は、東北大学大型計算機センターとの共同研究として SX-4/128H4 を用いて行ったことを記し、謝意を表す。特に、演算負担経費の面で多大な便宜を取りはかって頂いたことに感謝の意を表す。また計算の実施にあたり協力を得た、東北大学工学部機械知能工学科4年濱田喜生君に感謝の意を表す。

文 献

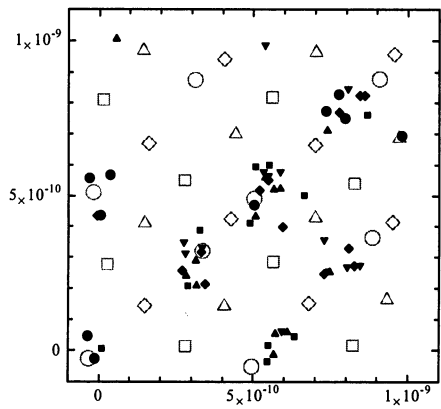
- (1) 萱場智雄・ほか3名, 機論, **61**-582, A(1995), 436-440.
- (2) Kayaba, T.・ほか2名, *Proc. ICES*, **1** (1995), 598-603.
- (3) 萱場智雄・ほか3名, 機論, **64**-621, A(1998), 1369-1374.
- (4) Kayaba, T.・ほか3名, *Proc. SEM*, (1998), 31-32.
- (5) Kayaba, T.・ほか3名, *ASEM*, EEP-24(1998), 83-85.
- (6) 萱場智雄・ほか3名, 機論, **64**-627, A(1998), 2747-2753.
- (7) 萱場智雄・ほか3名, 機論, **65**-639, A(1999), 2348-2355.
- (8) Tersoff, J., *Phys. Rev., B*, **39**-8(1989), 5566-5568.
- (9) Verlet, L., *Phys. Rev.*, **159**-1(1967), 98-103.



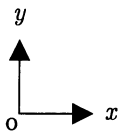
(a) $\phi = -\pi/4$ (rad)



(b) $\phi = 0$ (rad)



(c) $\phi = \pi/4$ (rad)



- First layer △ Second layer
- Third layer ◇ Fourth layer

図4 計算2におけるシリコン基板モデルAに対する炭素原子の吸着位置