Si-H 系分子動力学ポテンシャルの開発と CVD 反応過程への応用[†]

泉 聡 志* 佐藤 裕 輔**
原 祥太郎*** 酒井 信 介*

The Development of Molecular Dynamics Potential for Si-H System and Its Application to the CVD Reaction Process

by

Satoshi IZUMI*, Yuusuke SATO**, Shotaro HARA*** and Shinsuke SAKAI*

In order to investigate the reaction probability of silane dissociative adsorption, we developed a new Si-H potential which reproduces the energy and vibration wave number of silicon clusters as well as the activation energy of silane dissociative adsorption. By using molecular dynamics with our potential, the dependence of the reaction probability on the molecular and substrate temperatures was investigated and was compared with the translationally activated process.

Reaction probability increases almost linearly with increased translation energy. The dependence on vibration energy can be approximated by the quadratic curve, that is, the gradient increases with the increase in energy. The effect of the rotational energy is small. The dependence on the substrate temperature qualitatively agreed with the experiment, however, our calculations showed linearity for the dependence on the translation energy, while the experiment showed an exponential function. This is attributed to the dependence on impact angle and differences in the potential surface shape.

Key words: Molecular dynamics, CVD, Chemical kinetics, Silicon, Reaction probability, Silane

1 緒 言

近年の半導体分野では、原子シミュレーションを次世代プロセスシミュレーションへ応用する研究が進んでいる。シラン (SiH₄) によるシリコンの CVD 結晶成長は重要なプロセスであり、原子論的なアプローチが期待される分野の一つである。¹⁾

シランの Si(100)-(2 × 1) 表面への解離吸着過程は、表面のダイマを構成する 2 つのダングリングボンドに対して、SiH₄(g) + 2₋ → H + SiH₃ という過程で進むと考えられている。^{2)~4)} ここで ₋ は表面の反応サイト (ダングリングボンドサイト) を意味する。Gate²⁾ は、清浄な Si 表面での反応確率 (シランは室温、基板 400°C) を 3 × 10⁻⁵ と昇温脱離実験により求めている。また、基板の温度を変化させることによって反応の活性化エネルギー (3kcal/mol (0.13eV)) を求めている。^{3), 5)} しかしながら、低い活性化エネルギーにも関わらず、低温での反応確率は 3 × 10⁻⁵ と非常に小さく、実験結果をうまく説明できていない。このパラドックスに対して、Gate²⁾ らは、反応確率は基板温度よりもシランの内部エネルギーに強く依存する、つまり、遷移状態に到達するためには、シランの特定の自由度が励起される必要があると提案している。Brown⁶⁾ らは密度汎関数法を用いた第一原理計算により、シランの解離吸着の活性化エネルギーを理論的に求めた。反応は傾いて結合している表面のダイマ結合間で生じ、上下に

変位したダイマ原子がそれぞれ親電子、求核原子となる非対称な電子構造が解離吸着の源となっていることを示し、活性化エネルギー 12 ~ 14kcal/mol (0.52 ~ 0.61eV) の値を得ている。実験との活性化エネルギーの差については、Gate らの値は基板の温度を変えた場合の見せかけの活性化エネルギーであり、本当の活性化エネルギーはもっと大きいと考察している。

シランの内部エネルギーの反応確率に対する依存性に関する実験的なアプローチは Jones⁷⁾ らによって行われている。彼らは反応確率が表面に垂直な並進速度エネルギー $E_{\perp}$ の指数関数となることを示した。この傾向は、CH₄ を Ni(111) に吸着させた実験⁸⁾ と同じであるが、シランでは反応確率がノズルの温度に依存しないのに対して、CH₄ ではノズル温度の増加に対して反応確率が増加しているという違いが生じた。Brown⁶⁾ らは、これはシランが内部振動励起なしに反応していることを示しているのではなく、反応に必要な内部振動励起の型がノズルの加熱では得られないと推測している。つまり、反応にはある特別なモードの励起が必要であり、それが表面への衝突によって得られると考えた。このように、シランの解離吸着は単純な熱活性の化学反応論では記述できず、シランの並進・振動エネルギーと基板温度の影響を動的に扱う必要があると考えられる。

本論文では、経験的なポテンシャルを仮定した分子動

[†] 原稿受理 平成 14 年 6 月 10 日 Received June 10, 2002

* 正 会 員 東京大学大学院工学系研究科 〒113-8656 東京都文京区本郷, School of Eng., The Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

** 東芝 研究開発センター 〒212-8582 川崎市幸区小向東芝町, Corporate Res. & Development Center, Toshiba Co., Saiwai-ku, Kawasaki, 212-8592

*** 学生会員 東京大学大学院 〒113-8656 東京都文京区本郷, Graduate Student, The Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

力学を用い、シランの内部振動エネルギー、並進エネルギーおよび基板温度の反応確率への影響を古典的に評価し、Jones らの並進活性プロセスの実験との比較を行う。Si-H 系を扱う分子動力学ポテンシャルとしては、これまでに、Marty,⁹⁾ Kohen¹⁰⁾ (シリコン表面の水素被覆), Hansen¹¹⁾ (表面水素の拡散・脱着), 大平ら¹²⁾ (SiH₃ の表面反応) によって提案されているが、本論文で必要なシランの解離吸着を想定していない。そこで、本論文では新たにシランの解離吸着を再現する Si-H 系ポテンシャルを作成した。

第 2 章には、作成したポテンシャルについて、第 3 章には、シランの反応確率を求める分子動力学の手法について、第 4 章には、反応確率の計算結果について、第 5 章には実験との比較の考察について述べる。

2 Si-H 系分子動力学ポテンシャルの作成

分子動力学ポテンシャル作成のためには、第一にクラスターやバルクの安定構造を再現する必要があると考えられる。また、本論文のように反応を扱う場合は、遷移状態の再現が必要になると考えられる。

本論文では、まず、Marty⁹⁾と同様に H₂, SiH, SiH₂, SiH₃, SiH₄ の水素化シリコンのエネルギー・結合間距離・振動数を高精度に表すことを目指した。かつ、CVD 工程のようなシリコンの成長過程を正しく示すために、Si₂H_x から Si₇H_x までの様々な大きさ・形状（一重・二重結合や環状構造を含む）のクラスターのエネルギーの精度を保証するポテンシャルとした。次に、作成した安定形状を再現するポテンシャルをベースとし、合わせこみパラメータを追加することによって、遷移状態を再現した。具体的には、結晶成長に重要な素過程の遷移状態として、シランの解離吸着と水素のシリコン表面からの脱着の活性化エネルギーについての合わせこみを行った。また、安定形状の合わせこみと干渉しないように配慮した。以下に合わせこみの詳細について述べる。

2.1 ポテンシャル形の設定

ポテンシャル形は、 Tersoff 型¹³⁾を基本形とした。元素が Si のみならば Tersoff ポテンシャルと同じとなる。Marty ポテンシャル⁹⁾と同じように、Si-H 結合について、引力・斥力項に補正関数 F_1 , F_2 , 角度依存項 H を導入した (式 (2), (5))。また、ボンドオーダー項に Brenner ポテンシャル¹⁴⁾のように補正項 G を設定し、Si-Si の二重結合に関する補正を行った (式 (3))。

$$\Phi = \sum_{i,j} V_{ij} \quad (1)$$

$$V_{ij} = Af_c(r_{ij})F_1^{Si-H}(N_{si})\exp(-\lambda_A r_{ij}) - Bf_c(r_{ij})F_2^{Si-H}(N_{si})\exp(-\lambda_B r_{ij}) \quad (2)$$

$$\bar{b}_{ij} = \frac{1}{2}(b_{ij} + b_{ji} + G_{ij}^{Si-Si}(N_i^{tot}, N_j^{tot}, N_{ij}^H)) \quad (3)$$

$$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij}^\eta)^{-\delta} \quad (4)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_k f_c(r_{ik}) \left[c + d \{ H(N_{si}) - \cos \theta_{jik} \}^2 \right] \exp \left[\alpha \left\{ (r_{ij} - R_{ij}^e) - (r_{ik} - R_{ik}^e) \right\}^\beta \right] \quad (5)$$

$$N_{si} = \sum_{j=H} f_c(r_{ij}) \quad (6)$$

$$N_i^{tot} = \sum_k f_c(r_{ik}), N_j^{tot} = \sum_k f_c(r_{jk}) \quad (7)$$

$$N_{ij}^H = \sum_{k=H} f_c(r_{ik}) + \sum_{l=H} f_c(r_{jl}) \quad (8)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R-D \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left(\pi \frac{r_{ij}-R}{2D}\right) - \frac{1}{16} \sin\left(3\pi \frac{r_{ij}-R}{2D}\right), & R-D < r_{ij} < R+D \\ 0, & r_{ij} > R+D \end{cases} \quad (9)$$

f_c はカットオフ関数で、Marty と同じように、二次の微分まで連続な関数を用いた。 N_{si} は Si-H 結合の Si の配位数、 N_i^{tot} は i 原子の配位数、 N_j^{tot} は j 原子の配位数、 N_{ij}^H は N_i^{tot} と N_j^{tot} の中の水素の数である。 F_1^{Si-H} , F_2^{Si-H} は Si-H 結合のみ、 G_{ij}^{Si-Si} は Si-Si 結合のみに適用される。 A , B , λ_A , λ_B , η , δ , R , D , R^e は、原子 i , j にのみ依存する二体間のパラメータである。 α , β , c , d , H は、原子 i , j , k に依存する三体間のパラメータである。 F と G および H の一部は結合状態・環境に応じて離散的な値で表現され、間の値はスプライン関数等により補間される。

2.2 安定構造の合わせこみ

H₂, SiH, SiH₂, SiH₃, SiH₄ のクラスターのエネルギー・結合間距離・振動数を高精度に再現した。かつ、CVD 工程のようなシリコンの成長過程を正しく示すために、大きなクラスターのエネルギーを保証することを目指した。多数のクラスターに対して精度を保証するために、Si₂H_x から Si₇H_x までの様々な大きさ・形状・結合状態を持つクラスターを選定した。これらのすべてのクラスターのエネルギーや結合距離等の実験値を収集することは困難であり、分子動力学ポテンシャルの作成において大きな課題となっている。本論文では、これらの課題を解決するために、合わせこみ物性値はすべて Gaussian98 の G2 計算¹⁵⁾より求めた。G2 計算は、実験値と平均 1.2% 程度の偏差となることがわかっており、ポテンシャルの合わせこみには十分な精度であると考えられる。シリコンクラスターの計算は、Katzner,¹⁶⁾ Swihart¹⁷⁾ らによって既に行われているが、本論文では、絶対ゼロ度の物性値を得るため計算を行った（ゼロ点エネルギーは無視した）。合わせこみ対象は、1. H₂, 2. SiH, 3. SiH₂, 4. SiH₃, 5. SiH₄ に加え、6. Si₂H₂, 7. Si₂H₄, 8. Si₂H₆, 9. HSiSiH₃, 10. Si₃H₈, 11. Si₃H₆A, 12. Si₃H₆B, 13. Si₃H₆*, 14. Si₃H₄A, 15. Si₃H₄B, 16. Si₄H₁₀, 17. Si₄H₈A, 18. Si₄H₈*, 19. Si₄H₆A, 20. Si₄H₆B, 21. Si₅H₁₂, 22. Si₅H₁₀A, 23. Si₅H₁₀B, 24. Si₅H₁₀*, 25. Si₅H₈A, 26. Si₆H₁₄, 27. Si₆H₁₂A, 28. Si₆H₁₂*, 29. Si₆H₈A, 30. Si₆H₆, 31. Si₇H₁₆, 32. Si₇H₁₄A, 33. Si₇H₁₄* である。A がついたものはシレン類、B がついたものはシリレン類である。* がついていいるものは環状クラスターである。これらのクラスターにおいて、合わせこみが必要なパラメータは二体依存の項では Si-Si, Si-H, H-H のパラメータ（カットオフパラメータ R , D , R^e を除く）、三体依存の項では Si-Si-H, Si-H-Si, Si-H-H のパラメータである。

合わせこみは、以下の順序で行った。

(1) SiH_4 , H_2 のエネルギー・結合距離・振動数を合わせこみ (A , B , λ_A , λ_B , c , d , η , δ は Tersoff-Marty と同一)

(2) $\text{SiH} \sim \text{SiH}_4$ のエネルギーと結合距離を合わせこみ ($F_1^{\text{Si-H}}$, $F_2^{\text{Si-H}}$)

(3) 1, 2 の手順により多数のポテンシャルパラメータを作成し, その中で Si_2H_x から Si_7H_x までの 28 種類のクラスタのエネルギーの精度が一番高いものを選定

(4) Si-Si 二重結合を持つ Si_2H_4 , $\text{Si}_3\text{H}_4\text{A}$, $\text{Si}_3\text{H}_6\text{A}$, $\text{Si}_4\text{H}_6\text{A}$ 等のエネルギーが合う補正を追加 ($G_{ij}^{\text{Si-Si}}$)

結果のポテンシャルパラメータを Table I, II, III に示す.

作成したポテンシャルのクラスタのエネルギー値を Marty ポテンシャルと比較して Fig. 1 に示す. 結果は Gaussian の結果からの絶対偏差で示した. 横軸は合わせ込んだすべてのクラスタの番号である. エネルギーはおおむね Marty よりも精度が高く数 % の範囲に収まっている. 平均偏差はそれぞれ 1.0%, 3.3% となった. 偏差が大きい $\text{Si}_3\text{H}_4\text{A}$, Si_6H_6 はいずれも三員環を含む. これは Tersoff ポテンシャルがこのようなコンパクトな構造では不安定であるという性質¹⁸⁾によるものと考えられる. また, H_2 と $\text{SiH} \sim \text{SiH}_4$ の振動数の平均偏差は 7.3% (Marty 7.0%) となった.

2・3 水素脱着の遷移状態の合わせこみ

Fig. 2 左のように, 表面シリコンに 2 個の水素が付着している状態からの水素の脱着の活性化エネルギーを実験

Fig. 1. Absolute deviation of the cluster energy.

Fig. 2. Left : A schematic illustration of the reaction geometry, Right : Calculated potential energy surface for H_2 desorption from $\text{Si}(100) : \text{H}$ surface, The solid line corresponds to the lowest energy reaction path from the surface to the gas phase. The contour plot shows potential energy as a function of d_1 and d_2 . The unit is eV and Å.

Table I. Two-body potential parameters. *Our fitting parameter,^{*1} are the same as Marty-Tersoff⁹⁾,^{*2} are the same as Brenner.¹⁴⁾

	Si-Si	Si-H	H-H
A [eV]	1830.8 ^{*1}	456.00 [*]	97.25 [*]
B [eV]	471.18 ^{*1}	70.659 [*]	29.695 [*]
λ_A [Å ⁻¹]	2.4799 ^{*1}	3.3935 [*]	4.739 [*]
λ_B [Å ⁻¹]	1.7322 ^{*1}	1.6068 [*]	1.869 [*]
η ^{*1}	0.78734	1.0	1.0
δ ^{*1}	0.635	0.80469	0.80469
R [Å ⁻¹]	3.0 [*]	2.25 [*]	1.4 ^{*2}
D [Å ⁻¹]	0.2 [*]	0.15 [*]	0.3 ^{*2}
R^c [Å ⁻¹]	2.35 ^{*1}	1.4824 [*]	0.738 [*]

Table II. Three-body potential parameters. *Our fitting parameter,^{*1} are the same as Marty-Tersoff⁹⁾,^{*2} are the same as Brenner.¹⁴⁾

	Si-Si-Si ^{*1}	Si-Si-H Si-H-Si Si-H-H [*]	H-Si-Si [*]	H-Si-H H-H-Si [*]	H-H-H ^{*2}
α	5.1975	4	2	2	3
β	3	3	1	1	1
c	0	0.0246	1.4	1.1	4
d	0.16	0.4037	0	0	0
H	-0.59826	see Table.3	-	-	-

Table III. Parameters for the correction functions.

$F_1(1)$	1.0736	$H(1)$	-0.04536
$F_1(2)$	1.0873	$H(2)$	-0.04536
$F_1(3)$	0.93248	$H(3)$	-0.361625
$F_1(4)$	1.0000	$H(4)$	-0.4700
$F_2(1)$	0.95788	$G_{ij}^{\text{Si-Si}}(2,2,0)$	0
$F_2(2)$	0.99300	$G_{ij}^{\text{Si-Si}}(2,2,1)$	0.352
$F_2(3)$	0.91607	$G_{ij}^{\text{Si-Si}}(2,2,2)$	0.100
$F_2(4)$	1.00000	$G_{ij}^{\text{Si-Si}}(2,2,3)$	0.100
		$G_{ij}^{\text{Si-Si}}(2,2,4)$	0.176

値¹⁹⁾ (2.49[eV]) にあわせこんだ. 具体的には, Si-H のカットオフ距離 R , D と, Table II の H-Si-H, H-H-Si の三項を変えた.

Hansen と同様,¹¹⁾ 水素はシリコンに較べ十分に高速であると仮定し, 水素のみの座標を変えて Fig. 2 右のようなポテンシャルエネルギーマップを作成し, 活性化エネルギーを求めた. フィッティングは試行錯誤により行った. 図中の実線は反応経路であり, 遷移状態のエネルギーは 2.4[eV] となった.

2・4 シランの解離吸着の遷移状態の合わせこみ

シランの解離吸着の活性化エネルギーは, Ab-initio 計算によって求められている. Jing²⁰⁾ らは, ダイマ列間 (inter-row) で解離吸着が起こる経路について CI 計算を行い, 9kcal/mol (0.39eV) の値を得ている. Brown⁶⁾ らは, Jing らの計算は, 遷移状態を求める際の拘束が強いことを指摘し, 真の最低経路はダイマ結合内 (intra-dimer) で, 12-14kcal/mol (0.52-0.61eV) の活性化エネルギーを DFT により得ている. Lin²¹⁾ は, GGA によりダイマ列間 (inter-row) の活性化エネルギーを求め, 0.72[eV] の値を得ている. これらの計算結果はそれぞれ異なるスキームで行われているため, 直接比較することは難しい. エネルギー経路・活性化エネルギーについてのさらなる詳細な検討が必要であると考えられる. 本論文では, Brown らのダイマ結合内のみの活性化エネルギーを合わせこみ対象とした. よって, 反応確率の定量値の議論は避け, シランの内部エネルギーおよび基板温度の依存性の定性的な議論を行うこととする.

遷移状態の同定には, Bulatov²²⁾らの提案した Gradual Ascent 法 (GA 法) を新たに双方向に改良した Dual-direction Gradual Ascent 法 (DGA 法) を用いた。GA 法では, 安定である初期状態と最終状態の間に仮想調和バネポテンシャルを設定し, バネの剛性を変化させることによって, 初期状態を最終状態に手繰り寄せる。剛性を増やしていくと最初はばねと原子のエネルギーは定常的に増加するが, ある点でエネルギーは最大値を取り, 減少し始める。このような点が遷移状態と考えられる。ただし, GA 法では, 遷移状態が初期状態と最終状態の直線近似から大きく外れる場合は適用が困難である。よって, ここでは, 最終状態を固定せず, バネの剛性を高める過程で, 双方ともに少しずつ遷移状態に近づけていく手法を用いた。具体的には, 初期状態を基準に, バネの剛性を増し, 最終状態を少し変位させる。次に変位させた最終状態を基準に初期状態を少し変位させ, この手順を繰り返す。本手法は, 必ず最低の反応経路を見つける保証はないが, バネの剛性の変え方などを試行錯誤で設定し, 数パターンの計算を行い, 一番低い経路を見つけることによって精度を増すことができる。

合わせこみのために, Si-Si のカットオフ距離 R , D と, Table II の H-Si-Si の三体項により, ボンドオーダーを上げることによって遷移状態のエネルギーを低くし, 活性化エネルギーを再現した。Fig. 3 に解離吸着の初期・遷移・最終状態を示す。初期状態を基準にしたエネルギー値も示した。本ポテンシャルの活性化エネルギーは 0.56[eV] となり, Brown らの値と一致した。しかしながら, 本ポテンシャルでは, 合わせ込んだダイマ結合間 (intra-dimer: Fig. 4 左) の活性化エネルギーが最低経路とはならず, ダイマ列間 (inter-row: Fig. 4 右) と, ダイマ列内 (intra-row: Fig. 4 中) の活性化エネルギーがそれぞれ 0.11, 0.27 [eV] となった。これは, 遷移状態が安定形状に対してより近い形状であるためである。ここでダイマ結合間が最低エネルギーとなるような合わせこみも可能であるが, 前述のように反応経路についての結論は出ていないため修正は行わず, 経路毎の反応確率の傾向を観察し定性的な議論を行う。また, Brown らの計算では, 親電子原子と求核原子が解離吸着を決めていたが, 分子動力学ポテンシャルにこのような電荷の移動を取り入れることは容易でないため, 単に遷移状態のエネルギーを合わせることで同じ活性化エネルギーを実現した。

Initial 0eV Saddle-point 0.56eV Final -0.9eV

Fig. 3. Schematic reaction path for dissociative adsorption of silane (Projection from [110] direction). Energy barrier and difference are 0.56 and -0.9eV respectively.

Intra dimer

Intra row

Inter row

Fig. 4. Three principle reaction paths of the dissociative absorption of silane.

3 シリコン表面のシランの反応確率の計算モデル

反応確率の計算のためには, 実験温度のボルツマン分布により各原子に速度を与え, モンテカルロ法により反応確率を求める。しかしながら, この手法では, 必要なケースすべてに対して独立な計算が必要であり, 分子動力学を用いた反応計算のような計算負荷が大きい場合には向かないと考えられる。そこで, 本論文では, すべての試行において, シランに並進・回転・振動温度をボルツマン分布を用いて与えた後に, 一定値にスケーリングした。内部温度の様々な組み合わせについて, スケーリングされた反応確率 $\hat{P}_R$ を求めて作成したテーブルより反応の近似式を作成する。反応の近似式をボルツマン分布で重み付け積分を行い, 真の反応確率 P_R を求める。これにより任意の分子内温度における計算が可能になり, かつ各内部温度の反応確率への影響が明確になると考えられる。

3・1 Monte Carlo モデル

分子動力学計算は, 面内方向 (x, y 方向) を周期境界条件とした 64 個のシリコン基板 ($1.086 \times 1.086 \times 1.086$ nm) を用意し, 下部 16 個を完全固定し, その上の 16 個に温度スケーリングをかけた。差分法は Verlet 法を用いた。ただし水素原子はシリコン原子より 10 倍程度速度が大きいため, マルチタイムステップ法²³⁾により計算の効率化を行った。時間刻みは 0.54 [fs] (水素は 0.054 [fs]) とした。基板が十分に緩和した後に, シラン分子を衝突させた。基板の状態は 20 種類用意し, 基板の振動のパラツキを考慮した。シランの位置, 方位, 回転軸はランダムとし, 入射角は表面に垂直とした。試行回数は 10^{-3} オーダーの確率を求めるため, 20 000 回とした。

3・2 計算条件

分子の内部温度 (並進 T_t ・回転 T_r ・振動 T_v) を 100K ~ 10000K の間で変化させたデータベースを作成した。基板温度 T_{sub} は 673K, 923K, 1173K の三種類についての影響を調べた。

4 反応確率の結果

主要な反応経路は, ダイマ結合間 (intra-dimer: Fig. 4 左), ダイマ列内 (intra-row: Fig. 4 中), ダイマ列間 (inter-row: Fig. 4 右) で起こる反応と, これらで分類できない, シランが基板との衝突により分解して化学吸着する反応等があった。例えば, 並進・回転・振動温度がいずれも 3 000K の時の反応の割合は, それぞれ 12.8,

20.3, 33.0, 12.3% となり, ほぼ活性化エネルギーを反映した反応確率となった。

スケーリングされた反応確率 $\hat{P}_R$ (ボルツマン分布を考慮しない) の並進・回転・振動エネルギー依存性を Fig. 5 に示す。比較のため, 変化させる内部温度以外は, 分子温度 1173K に設定した。基板温度も 1173K とした。並進エネルギーに対して反応確率は, ほぼ線形に増加するが, 高エネルギーになるほど傾きが小さくなる。反応経路毎の傾向より, 最も活性化エネルギーが低いダイマ列間の反応確率が高エネルギーで飽和していることが傾きが小さくなる原因であることがわかっている。他の経路はほぼ線形となった。振動エネルギー依存性は, ほぼ二次曲線で近似でき, 高エネルギーほど傾きが大きくなった。回転エネルギーは高エネルギーで反応確率が上がらなくなり, 相対的に影響が小さいことがわかった。

作成したデータベースをもとに, すべての条件を満たす近似式を作成した。以下に近似式を示し, パラメータは Table IV に示す。近似式の平均偏差は 10.7% となった。

$$f_R(T_t, T_r, T_v) = (A f_{tr}(T_t) f_{vib}(T_v) + f_{rot}(T_r)) * g(T_{sub}) \quad (10)$$

$$f_{tr}(T) = B_1 T^2 + B_2 T + B_3, f_{rot}(T) = (C_1 T + C_2) \quad (11)$$

$$f_{vib}(T) = D_1 T^2 + D_2 T + D_3, g(T) = E_1 T + E_2 \quad (12)$$

T_t , T_r , T_v , T_{sub} はそれぞれシランの並進・回転・振動温度, 基板温度である。²⁴⁾ 基板温度と記述を統一するためすべて温度の表記で統一した。ただし, $0 < f_R(T_t, T_r, T_v) < 1$ とし, ボルツマン分布をかけて積分を行い, 式(14)のように反応確率を得た。Jones らの実験⁷⁾ の並進速度は, ほぼ一定に揃えられているため, 一定値とした。

$$f(T, \bar{T}) = 3\pi \left(\frac{1}{\pi T} \right) \sqrt{\frac{3T}{2}} \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{T}{\bar{T}} \right) \quad (13)$$

$$P_R(T_t, T_r, T_v) = \iint f_R(T_t, T_r, T_v) f(T_r, \bar{T}) f(T_v, \bar{T}) dT_r dT_v \quad (14)$$

Fig. 5. The dependence of the reaction probability on the translational, rotational and vibrational energy.

Table IV. Parameters for fitting function Eq.(10)-Eq.(12).

A	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁
5.0×10^{-5}	-5.0×10^{-6}	0.1375	34.64	1.17×10^{-5}
C ₂	D ₁	D ₂	D ₃	E ₁
1.80×10^{-3}	2.0×10^{-5}	0.1179	32.54	4.436×10^{-4}
E ₂				
0.4796				

結果を, Jones らの実験と比較した。反応確率の並進エネルギー依存性の比較結果を Fig. 6 ($T_r = T_v = 673K$, $T_{sub} = 1173K$), 基板温度依存性の比較結果を Fig. 7 に示す。基板温度依存性 (並進エネルギー: $E_{trans} = 0.65eV$ ($T_r = 5000K$, $T_r = T_v = 673K$)) は, 定量値は異なるが, ほぼ実験値と同じ傾向となっている。基板の振動によって反応の機会が増える効果は表現されていると考えられる。しかしながら, 並進エネルギー依存性は大きく実験と傾向が異なることがわかる。Brown らの考えるような, 基板への衝突による特別な振動モードの励起は起こらなかったものと考えられる。

5 考 察

Fig. 6 に示したように, 反応確率の並進エネルギー依存性の傾向の違いが生じる原因を考察する。

5・1 振動エネルギーの影響

Jones ら⁷⁾ によれば, 並進エネルギーを活性化した分子ビームの温度はノズルの温度である 673K 程度と推測されているが, 実測はされていない。よって, 回転・振動温度が反応確率に及ぼす影響について調べる。回転・振動温度を基板と同じ温度である 1173K に設定 (0.26eV のエネルギー増加) した結果を Fig. 6 に示す。反応確率は

Fig. 6. The dependence of the reaction probability on the translational energy. Experimental data are shown for comparison.

Fig. 7. The dependence of the reaction probability on the substrate temperature. Experimental data are shown for comparison.

振動温度上昇で増加し、実験と異なる傾向となった。並進エネルギーによる傾向は 673K の場合と同じ線形性を示した。

Jones らの実験によって、このような高温の回転・振動温度が生じたとは考えにくい、もし生じたとしても、単純な振動温度の違いは並進エネルギー依存性の傾向の違いの原因とはならないことがわかった。

5・2 反応経路の影響

本論文では合わせ込んだダイマ結合間以外の経路がより反応確率が高くなった。そこで、反応の経路依存性を調べるため、ダイマ結合間の反応のみに着目し、並進エネルギー依存性を調べた。結果、反応確率は並進エネルギーに対してほぼ線形となり、Fig. 5 と傾向が同じになった。他の経路についてもほぼ同様な傾向が見られるため、反応経路による違いは小さいと考えられる。

5・3 モデル化の問題

本論文では基板に垂直な反応のみを扱ったが、実際には基板のしわや凹凸の影響があると考えられる。⁷⁾ 入射角度を変えた計算、基板の状態を変えた計算の必要があると考えられる。

また、ポテンシャル曲面の違いおよび van der Waals 力の無視の影響も考えられる。一般に反応の並進エネルギー依存性が高い場合は、ポテンシャル障壁が反応物経路（早期障壁）に位置し、逆に振動エネルギー依存性が高い場合は、生成物経路（末期障壁）に位置するといわれている。²⁵⁾ 本論文では、詳細なポテンシャル表面が第一原理計算で得られていないため、反応の活性化エネルギーのみを合わせこみの対象とした。反応の遷移状態は幾何学的に制約された形状であるため、1. Si1-H-SiH₃ の結合の生成、2. Si1-H-SiH₃-Si2（遷移状態）、3. 解離吸着と段階的に結合が生成され、並進エネルギーが効率的に反応に使われず末期障壁となったものと考えられる。ここで Si1, Si₂ はダイマ結合の 2 原子を示す。SiH₄ の解離吸着過程が早期障壁であるか、末期障壁であるかの結論は出ていないが、ポテンシャル曲面のより詳細な情報の合わせこみによって検証する必要があると考えられる。これらは今後の課題として残される。また、本計算では物理吸着に重要な van der Waals 力を無視している。これにより、前駆状態²⁵⁾の影響が無視されることになる。高い並進エネルギーの際には影響は小さいと考えられるが定量化が必要である。

6 結 論

- Si-H 系のクラスターのエネルギーと振動数、および Si 表面における水素の脱着・SiH₄ の解離吸着の活性化エネルギーを表現するポテンシャルを作成した。

- SiH₄ の解離吸着の反応確率の計算を分子動力学により行い、分子内部温度（並進・回転・振動）依存性について調べた。並進エネルギーに対して反応確率は、ほぼ線形に増加する。振動エネルギーは、ほぼ二次曲線的な増加を示す。回転エネルギーの影響は少ないことがわかった。

- 基板温度依存性は実験と定性的に一致するが、並進エネルギー依存性は実験が指数関数になるのに対して、計算は線形となり、定性的にも一致しない。ポテンシャル表面形状の違い、反応の衝突角度依存性の問題などが原因として考えられる。

本研究を進めるにあたって、東京大学工学部化学システム工学科 越光男教授には大変有意義な議論をいただきました。ここに謝意を表します。また、本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金（若手研究 (B) 課題番号 13750070）の援助を受けて実施されたことを付記し謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 日本結晶成長学会, “結晶成長ハンドブック”, p.715 (1995) 共立出版.
- 2) S. Gate, C. Greenlief, D. Beach and P. Holbert, J. Chem. Phys., **92**, 3144 (1990).
- 3) S. Gate and S. Kulkarni, Appl. Phys. Lett., **58**, 2963 (1991).
- 4) H. Rauscher, Surf. Sci. Rep., **42**, 207 (2001).
- 5) S. Gate, C. Greenlief, D. Beach and R. Kunz, Chem. Phys. Lett., **154**, 505 (1989).
- 6) A. Brown and D. Doren, J. Chem. Phys., **110**, 2643 (1999).
- 7) M. Jones, L. Xia and N. Maity, J. Engstrom, Chem. Phys. Lett., **229**, 401 (1994).
- 8) S. Ceyer, Science, **249**, 133 (1990).
- 9) M. Marty and H. Atwater, Phys. Rev., **B51**, 4889 (1995).
- 10) D. Kohen, J. Tully and F. Stillinger, Surf. Sci., **397**, 225 (1998).
- 11) U. Hansen and P. Vogl, Phys. Rev., **B57**, 13295 (1998).
- 12) T. Ohira, O. Ukai, M. Noda, Y. Takeuchi, M. Murata and H. Yoshida, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **408**, 445 (1996).
- 13) J. Tersoff, Phys. Rev., **B38**, 9902 (1988).
- 14) D. Brenner, Phys. Rev., **B42**, 9458 (1990).
- 15) Gaussian 98, Revision A.9, Gaussian Inc.
- 16) G. Katzer, M. Ernst, A. Sax and J. Kalcher, J. Phys. Chem., **A101**, 3942 (1997).
- 17) M. Swihart and S. Girshick, J. Phys. Chem., **A103**, 64 (1999).
- 18) 泉 聡志, 酒井信介, 材料, **51**, 536 (2002).
- 19) M. Radeke and E. Carter, Phys. Rev., **B55**, 4649 (1997).
- 20) Z. Jing and J. Whitten, Phys. Rev., **B44**, 1741 (1991).
- 21) J. Lin and Y. Kuo, Thin Solid Films, **370**, 192 (2000).
- 22) V. Bulatov, S. Yip and A. Argon, Philo. Mag., **A72**, 453 (1995).
- 23) M. Tuckerman, B. Berne and G. Martyna, J. Chem. Phys., **97**, 1990 (1992).
- 24) 小竹 進, “分子熱流体”, p.64 (1990) 丸善.
- 25) J. Steinfeld, J. Francisco and W. Hase, “Chemical Kinetics and Dynamics”, p.395 (1989) Prentice-Hall.