

Ⅱ. 3 固体表面の反応素過程シミュレーションによるプラズマCVM (Chemical Vaporization Machining) の加工メカニズムの解明

1. 研究の目的と背景

Ⅲ. 1 の 1.2 に詳述しているが、プラズマ CVM とは 1 気圧以上という高圧力雰囲気下でプラズマを発生させ、そこで励起された高密度で反応性の高い中性ラジカルを材料と作用させ、揮発性物質に変えることにより除去を行う純化学的な加工である。Si を試料とし、反応ガスとして F 系ガス、Cl 系ガスを用いてプラズマ CVM 加工実験を行うと、両者とも反応生成物の蒸気圧は室温で十分大きい (SiF₄: 室温で大きい、SiCl₄: 約 200 torr)、両者とも加工現象が見られて当然と予測される。しかし、実際は、F 系ガスでは加工現象が見られるが、Cl 系ガスでは加工現象が見られない、という大きく違う加工実験結果が得られている。

ハロゲン原子が Si 表面を加工するときのひとつの定性的な説明は、ハロゲン原子が Si 原子と強く結合しバックボンドが弱まり切断されやすくなる、というものである。同じハロゲン原子であっても、F と Cl で反応の仕方が違うのは、Si 表面の共有結合 (ダイマー及びバックボンド) に対する影響力が違うからだと考えられる。すなわち、Si の加工において、ハロゲン原子がそのダイマーやバックボンドにどのような影響を与えるかについて調べることが、このような加工現象を明らかにする最も有効な手段である。

そこで、第一原理分子動力学シミュレーションのプログラムを用い、F 系のガスと Cl 系のガスの Si に対する加工特性の違いを検証しようと試みたので、その結果について述べる。

2. 研究実施項目

(1) ハロゲンが吸着したシリコン表面の電子状態

(委託研究(大阪国際女子大学))

(2) プラズマCVMにおける表面反応素過程のシミュレーション

3. ハロゲンが吸着したシリコン表面の電子状態

3.1 計算条件

本シミュレーションの目的は、Si 表面にハロゲン原子を近付けた時に、表面での反応素過程を第一原理に基づく分子動力学を用いて、計算機シミュレーションでの解析を行うことである。計算において、次の周期境界条件を用いた。

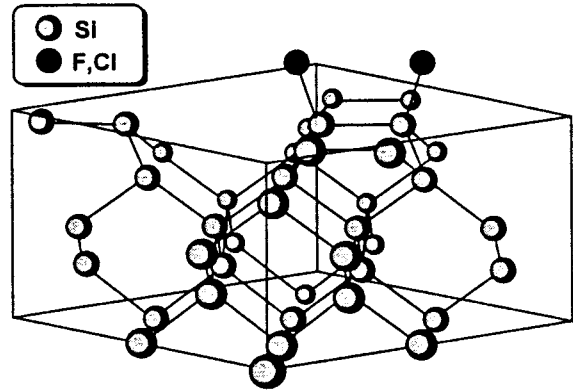
平面波基底を利用するときに、使用したスーパーセルの大きさは、x、y 方向が Si 単結晶の格子定数 $a_0 = 5.428 \text{ \AA}$ の 2 倍、z 方向が 4 倍となっている。計算を行った平面波基底の数は $15 \times 15 \times 33$ (cut-off energy = 16.05 Ry) とした。基本単位となるスーパーセルの原子配置は、Si 原子を z 軸方向に 5 層積み、1 スーパーセルあたり 40 個配置している。最下層の Si 原子のダングリッドボンドには水素原子により終端化している。

また、真空層の厚さは Si 単結晶の格子定数の 3 倍、すなわち、12 原子層とした。

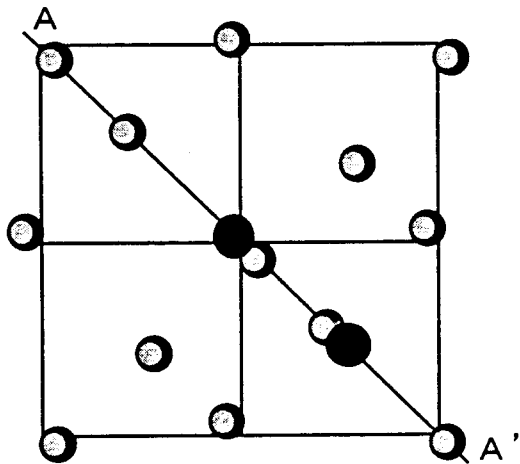
Si の理想表面では、表面原子当り 2 つあるダングリッドボンドのため表面エネルギーが高くなってしまいますので、現実表面では表面原子がダイマー (2 量体) をなし、そのエネルギーを安定化しようとする。そこで、理想表面と (2 × 1) 最構成表面の両方の計算モデルを用い全エネルギーを計算したところ、(2 × 1) 最構成表面の方が低い値を示した。さらに、こ

のSi(2×1)再構成表面に対して分子動力学によって構造最適化を行ったが、ほとんど変化はなかった。したがって、再構成表面は計算の基本となる表面として適切であると判断した。

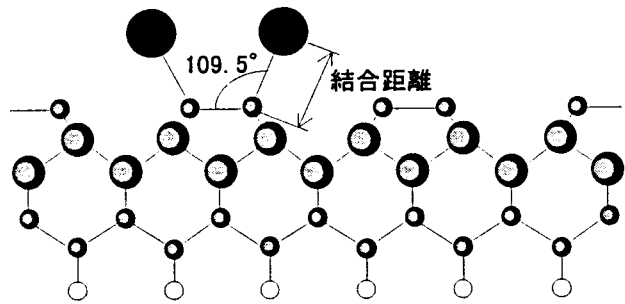
図Ⅱ.3.1、図Ⅱ.3.2、図Ⅱ.3.3に、裏面水素終端化Si(001)2×1再構成表面にハロゲン原子を配置したスーパーセルを示す。ハロゲンは、このスーパーセル表面上に形成された4つのダイマーのうち、1つのダイマーの上に2つ配置した。このとき、F-Si間の結合距離は1.54Åとし、この値はSiF₄ガスにおける結合距離を参考にした。また、EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)により実測を行った文献[1]を参考にしてCl-Siの結合距離は、2.00Åとした。いずれの原子においても、結合角は109°としている。



図Ⅱ.3.1 計算に用いたスーパーセル内部の原子配置図



図Ⅱ.3.2 ハロゲン原子の配置図



図Ⅱ.3.3 AA'断面

3.2 ハロゲン原子の断熱ポテンシャル曲線

まず、Si(001)2×1再構成表面上での断熱ポテンシャルカーブを得るため、構造緩和を行うことなく結合距離を変化させ、全エネルギーを計算した。その計算結果を表Ⅱ.3.1、図Ⅱ.3.4、図Ⅱ.3.5にそれぞれ示す。

この結果から、F原子の場合には、結合距離1.90Å、またCl原子の場合には、結合距離2.12Åにおいてそれぞれトータルエネルギーが最小値を示した。

ただし、Fの場合は、最低値が結合距離1.90Åとなっているが、ポテンシャルカーブを見ても分かるように、曲線に凹凸があるため、この値が最低値だとは断定はできない。これは、Fにおいてcut-off energyがまだ小さすぎるためだと考えられる。

表 II.3.1 各結合距離におけるトータルエネルギー

F		Cl	
結合距離(Å)	トータルエネルギー(H)	結合距離(Å)	トータルエネルギー(H)
1.54	-204.09154	1.90	-194.42473
1.70	-204.21239	2.00	-194.44497
1.90	-204.24218	2.06	-194.44968
2.00	-204.23785	2.12	-194.45059
2.10	-204.23789	2.18	-194.44868
2.20	-204.21736	2.30	-194.43804
2.40	-204.18497	2.60	-194.39663

ここで、単位のHはHartreeのことである。(以下Hとする)

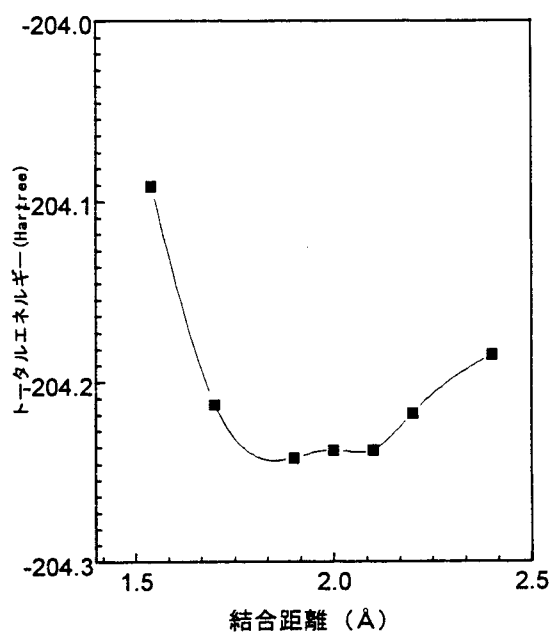


図 II.3.4 F の結合距離とトータルエネルギーの関係

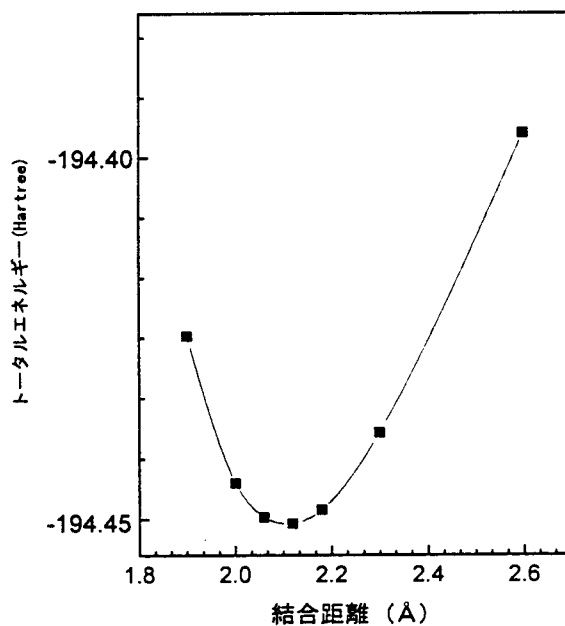
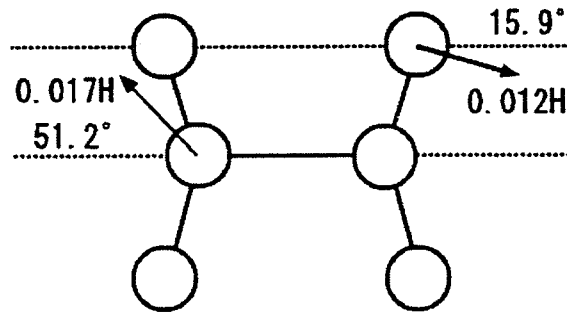
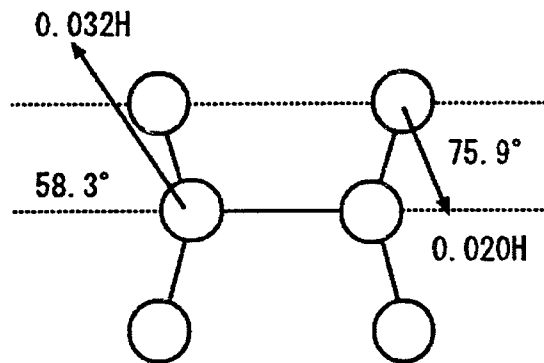


図 II.3.5 Cl の結合距離とトータルエネルギーの関係

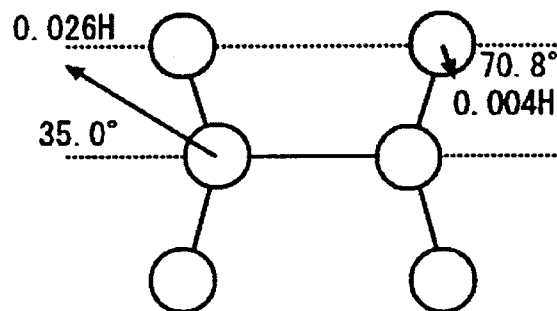
そこで各原子に作用する力を計算してみた。図Ⅱ.3.6はハロゲン原子とそれを配置したダイマーを形成するシリコン原子に作用する力を、F、Clのそれぞれの場合について示したものである。F、Clのいずれの場合においても、ハロゲン原子は開く方向に、ダイマーを形成するシリコン原子は、ダイマーが伸びる方向に、それぞれ力が作用している。さらにFにおいては、結合距離が2.00 Åのときより1.90 Åのときの方がF原子、Si原子に作用する力が小さかった。したがって、結合距離1.90 Åのときが、より安定構造であることが分かる。



(a) F 原子結合距離 1.90 Å



(b) F 原子結合距離 2.00 Å

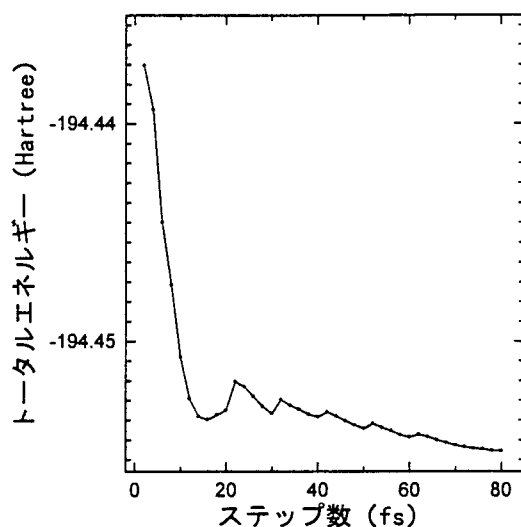


(c) Cl 原子結合距離 2.12 Å

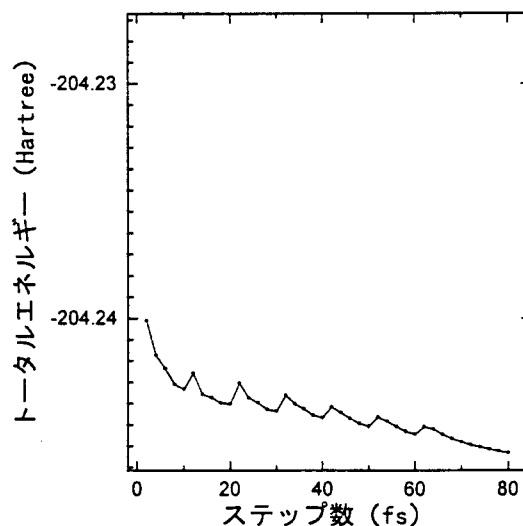
図Ⅱ.3.6 ハロゲン-Si 間結合距離と各原子に作用する力

3.3 ハロゲン原子吸着における構造緩和

次に、F、Clのそれぞれについて、エネルギーの値が最小を示した結合距離の位置において、分子動力学によるシミュレーションを行った。分子動力学を開始したときからのステップ数の対する全エネルギーの変化を図Ⅱ.3.7、図Ⅱ.3.8に示す。



図Ⅱ.3.7 F原子のステップ数に対する全エネルギーの変化



図Ⅱ.3.8 Cl原子のステップ数に対する全エネルギーの変化

このとき、モデルにおけるシリコン原子の下2層の原子16個と最下層のシリコンのダングリングボンドに終端化している水素原子16個は固定し、それ以外の原子をすべて構造緩和した。

構造緩和は、各原子に働くHellmann-Feynman力を計算し、ニュートン力学によりその力の方向に各原子を徐々に移動させることで最適化を行う。

構造緩和の終了は、各原子に働く力が 10^{-3} Hartreeオーダーになったときを目安にした。

構造緩和を行うことによって系の全エネルギーは、Fにおいて 2.77×10^{-3} H(0.07479eV)、Clにおいて 3.92×10^{-3} H(0.10584eV)にそれぞれ下がった。詳細を表Ⅱ.3.2に示す。その結果、構造緩和を行った後の原子配置が求まった。すなわち、これがF、ClがSi(001)2×1再構成表面に物理吸着したときの最安定構造である。このように、ハロゲン原子がダングリングボンドを終端し、吸着した構造をモノクロライド構造と呼ぶ。F、Clにおいて、構造緩和前と構造緩和後の原子配置の変化を示したものが図Ⅱ.3.9である。

この結果から分かるように、Fにおいて緩和前と後では、ダイマーのボンド長が 1.70×10^{-2} Å 伸び2.32Åとなり、F-Si間の結合距離は 1.28×10^{-2} Å縮み1.89Åとなった。結合角は0.06°増え、109.06°となった。また、Clにおいては緩和前と後では、ダイマーのボンド長が 3.29×10^{-2} Å伸びて2.33Åとなり、Cl-Si間の結合距離は 2.01×10^{-2} Å縮んで、2.10Åとなった。結合角は0.26°減り、108.74°となった。

F、Clのいずれの場合においても、緩和前と後ではモデルの構造に大きな変化はなく、このモデルによって得られた断熱ポテンシャル曲線は信頼できるものであることが分かった。

表 II.3.2 構造緩和における変化量

原子	構造緩和前	構造緩和後	変化量
F	-204.24218H	-204.24495H	$2.77 \times 10^{-3} \text{H}$ (0.07479eV)
Cl	-194.45059H	-194.45451H	$3.92 \times 10^{-3} \text{H}$ (0.10584eV)

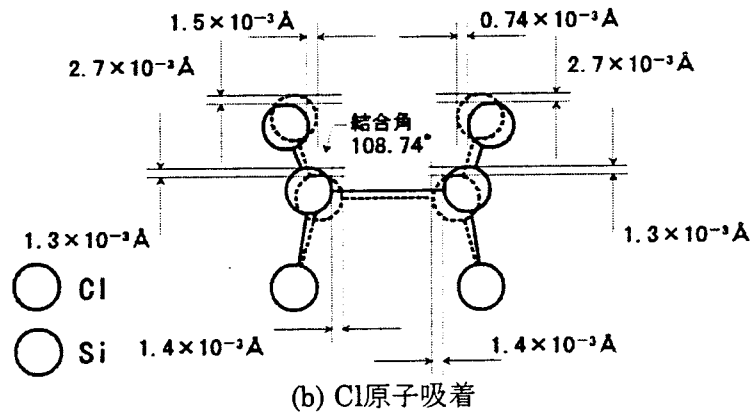
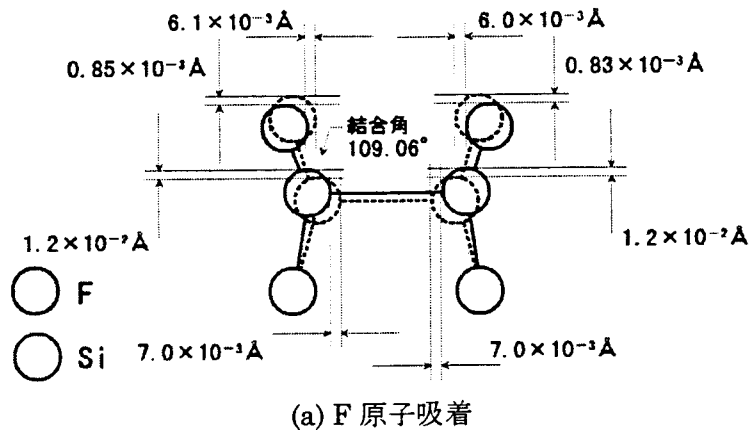
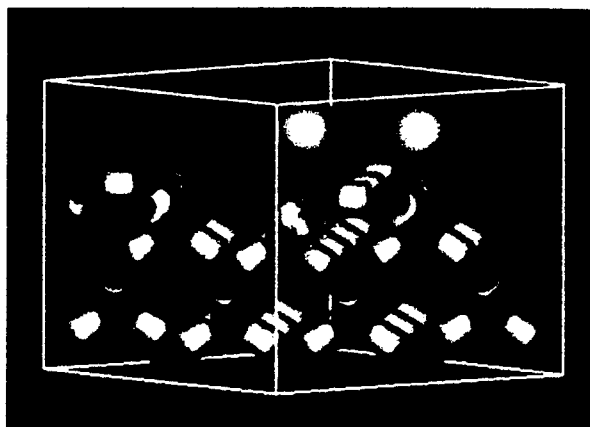


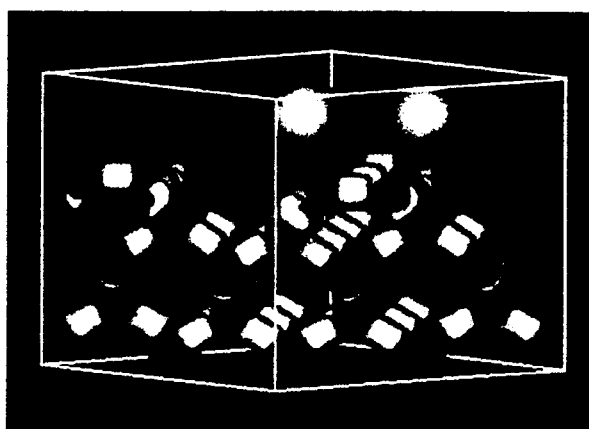
図 II.3.9 構造緩和前と構造緩和後の原子配置の変化

ここで、Si(001)2×1再構成表面にハロゲン原子が吸着したときの電荷密度分布を図Ⅱ.3.10に示す。

この図から、F、Clがシリコン表面へ吸着にすることによって、ダイマー、バックボンドの電荷密度が変化するということはみられなかった。



(a) F 原子の電荷密度分布



(b) Cl原子の電荷密度分布

図Ⅱ.3.10 ハロゲン原子の電荷密度分布

3.4 バックボンドの結合状態の評価

そこで、前節で説明したポピュレーション解析による評価を行った。その結果を図Ⅱ.3.11、図Ⅱ.3.12、図Ⅱ.3.13に示す。

図Ⅱ.3.12、図Ⅱ.3.13から、F、Clのシリコン表面への吸着によるダイマー、バックボンドへの影響の違いがはっきりと現れている。

図Ⅱ.3.11はハロゲン原子がついていないSi再構成表面のみでポピュレーション解析を行った結果である。これを基準としてくらべると、Fではダイマーにおいてボンドポピュレーションが1.025から0.5272と大幅に減少していることが分かる。それに対して、Clでは0.7269とFと比べるとさほど変化していない。また、バックボンドについては、より顕著にFとClの違いが現れている。Fの場合にはバックボンドのボンドポピュレーションが0.7575から0.6612と減少しているのに対し、Clの場合には0.7721とほとんど変化していないことが分かる。

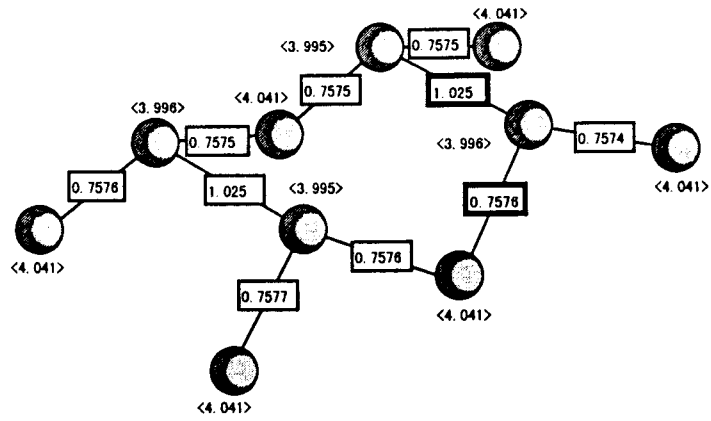


図 II.3.11 ハロゲン未吸着時の結合次数

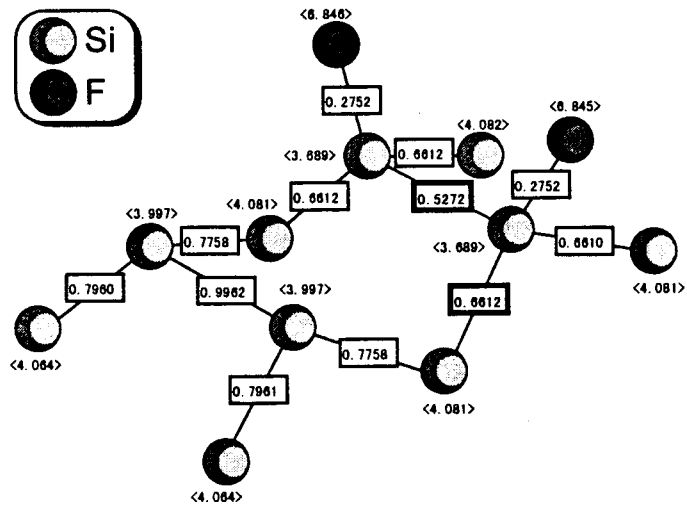


図 II.3.12 F 原子吸着(吸着率 1.0)時の結合次数

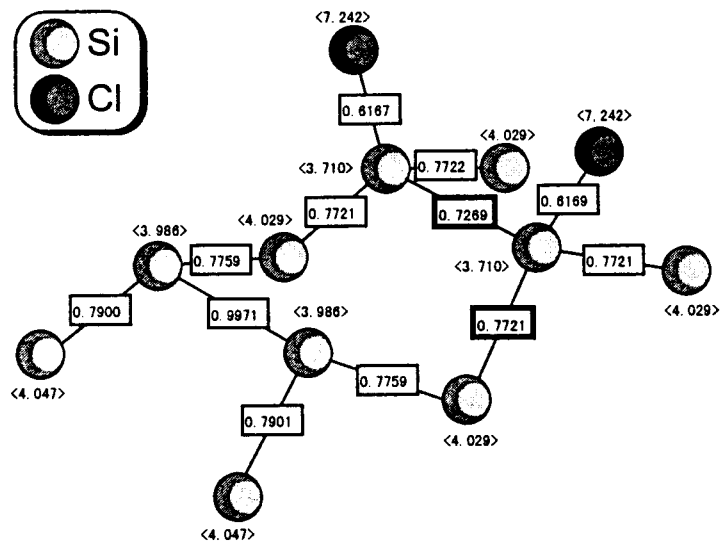
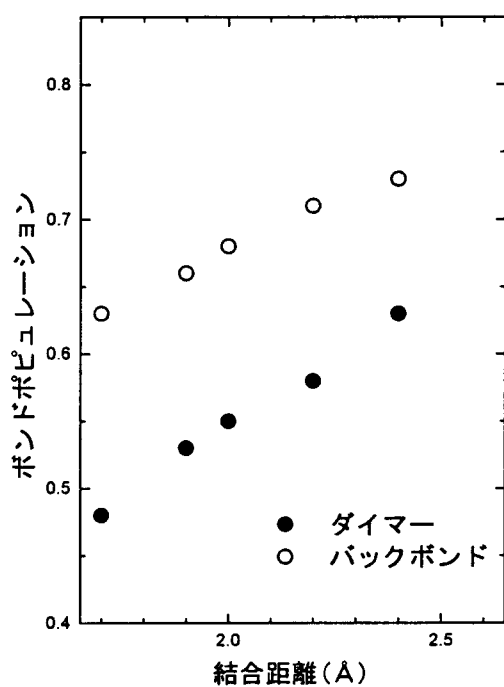


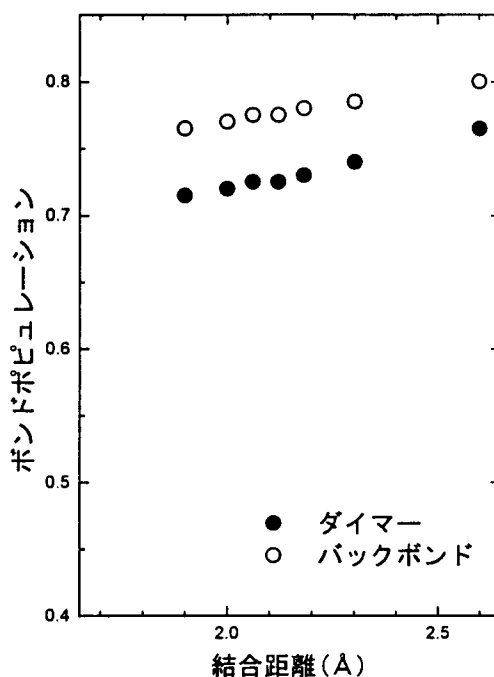
図 II.3.13 Cl 原子吸着(被覆率 1.0)時の結合次数

さらに、断熱ポテンシャル曲線を得たときの各結合距離においても同様にポピュレーション解析を行った。その結果を図Ⅱ.3.14、図Ⅱ.3.15に示す。この図から、F原子においては、結合距離が近づくにつれダイマー、バックボンドのポンドポピュレーションがかなり減少していることが分かる。逆に、Cl原子の場合には、F原子に比べるとダイマーやバックボンドのポンドポピュレーションはそれほど変化していない。

以上のことより、Fの方がClよりもダイマーやバックボンドへの影響が強く、ダイマーの結合強度が弱まっていることを示している。



図Ⅱ.3.14 F原子の各結合距離におけるポンドポピュレーション



図Ⅱ.3.15 Cl原子の各結合距離におけるポンドポピュレーション

4. プラズマ CVM における表面反応素過程のシミュレーション

4.1 F, Cl 吸着 Si(001)2×1 表面のシミュレーション

4.1.1 計算モデル

プラズマ CVM の加工現象における Si 表面に対する F, Cl の相違の計算機シミュレーションを行うにあたり、その計算モデルとして Si(001)2×1 表面のすべてのダングリングボンドに F あるいは Cl 原子を吸着させた表面(被覆率 1)からスタートすることにした。本計算で用いた F あるいは Cl 吸着 Si(001)2×1 表面のスーパーセルを図 II.3.16 に示す。青丸が Si 原子、橙丸がハロゲン(F, Cl)原子、赤丸が H 原子である。スーパーセルの大きさは、x, y 方向に Si の格子定数 $a_0=5.428 \text{ \AA}$ の 2 倍、z 軸方向に 4 倍である。原子配置はスーパーセル内に 5 層の Si 原子層(40 個)を設定し、その最表面は 4 つのダイマーで構成されている。また真空層の部分は 11 原子層とっており、Si 原子の最下層は水素により終端化している。このモデルに対して、平面波展開法による第一原理分子動力学シミュレーションを用いて表面原子の幾何学的位置と電子状態の計算を行った。

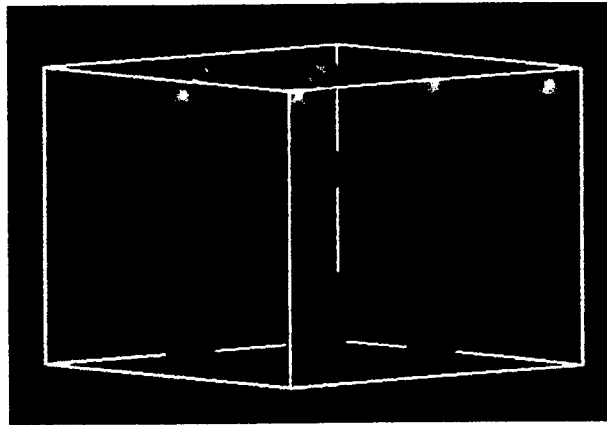


図 II.3.16 本計算で用いたハロゲン吸着 Si(001)2×1 表面のスーパーセル
(青丸 : Si 原子, 橙丸 : ハロゲン(F, Cl)原子, 赤丸 : H 原子)

なお、本計算では擬ポテンシャルを 3. の計算で用いていた HSC ノルム保存擬ポテンシャルからさらにソフトな TM(Tuoullier-Martins) ノルム保存擬ポテンシャルを用いることにより、平面波の基底数をより多く取ることができ計算の高精度化(カットオフエネルギー : 73.9Ry)を図ることができた。

4.1.2 F, Cl 吸着 Si(001)2×1 表面構造のシミュレーション結果

分子動力学シミュレーションにより F, Cl を被覆率 1 で吸着させた Si(001)表面の構造緩和を行った。II.3.3 にも述べたように構造緩和の終了は、各原子に働く力が 10^{-3} Hartree オーダーになったときを目安にした。そのときの F, Cl 吸着 Si(001)表面の表面幾何学構造を図 II.3.17 にそれぞれ示す。図 II.3.17 (a)は F 吸着 Si(001)表面の、図 II.3.17 (b)は Cl 吸着 Si(001)表面の構造緩和後の結果である。

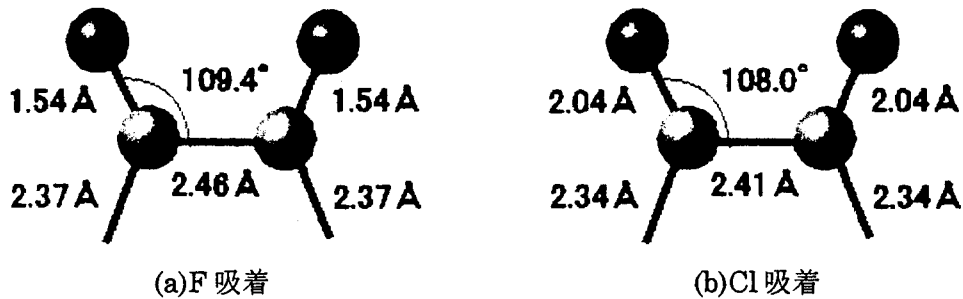


図 II.3.17 F,Cl 吸着 Si(001)2×1 表面(被覆率 1)の表面幾何学構造

4.1.3 ボンドポピュレーション解析による結合状態の評価

F,Cl 吸着 Si(001)2×1 構造のボンドポピュレーション解析による結合状態の評価を行った。その結果を図 II.3.18 に示す。図 II.3.18 (a)はF吸着 Si(001)表面の、図 II.3.18 (b)は Cl 吸着 Si(001)表面のボンドポピュレーションの結果である。



図 II.3.18 F,Cl 吸着 Si(001)2×1 表面(被覆率 1)のボンドポピュレーション

F 吸着と Cl 吸着の Si 原子のバックボンドを比較すると若干ではあるが、F 吸着の方がボンドポピュレーションの値が小さい。このことから、F 吸着のほうが Cl 吸着よりも表面 Si 原子のバックボンドに影響を与え、ダイマー原子の結合強度が弱まっていることがわかる。しかしながら、被覆率 1 の状態では表面 Si 原子のバックボンドを切るのに十分ではないと考えられる。このことから F,Cl のプラズマ CVM における加工現象の違いは、この次に表面に作用する F,Cl 原子の影響の違いが大きいと考えられる。

5. まとめ

計算法シミュレーションを用いたハロゲン原子のシリコンへの加工特性の違いの検証を行った。その結果と考察を以下に述べる。

- (1)裏面を水素で終端化したSi(001)2×1 再構成表面にハロゲン原子を配置したスーパーセルにより、構造緩和を行うことなく結合距離を変化させ、全エネルギーを計算し、断熱ポテンシャル曲線を得た。F原子は結合距離1.90Å、またCl原子は、結合距離2.12Åにおいてそれぞれトータルエネルギーが最小値を示した。
- (2)エネルギーの値が最小を示した結合距離の位置において、分子動力学による構造緩和を行い、ハロゲン原子が吸着したときの最安定構造を求めた。このときの構造をモノクロライド構造と呼ぶ。F原子においては、F-Si間の結合距離は、1.89Åとなり結合角度は109.06°となった。Cl原子においては、Cl-Si間の結合距離は、2.10Åとなり結合

角度は 108.74° となった。ハロゲン原子が吸着しているシリコンのダイマーはいずれも伸びる結果となった。また、ハロゲン原子吸着によりトータルエネルギーは、F原子の場合、 0.07479eV 、Cl原子の場合は、 0.10584eV とそれぞれ下がった。

- (3)モノクロライド構造において、ハロゲン原子が吸着することによるダイマー、バックボンドへの影響を、電荷密度分布とポピュレーション解析で表してみた。
- (4)電荷密度分布では、F、Clがシリコン表面へ吸着にすることによって、ダイマー、バックボンドの電荷密度が変化するということがみられなかった。
- (5)ポピュレーション解析では、F、Clのシリコン表面への吸着によるダイマー、バックボンドへの影響の違いがはっきりと現れた。Fではダイマーにおいてボンドポピュレーションが 1.025 から 0.5272 と大幅に減少しているが、Clでは 0.7269 とFと比べるとさほど変化していなかった。バックボンドについては、Fの場合にはバックボンドのボンドポピュレーションが 0.7575 から 0.6612 と減少しているのに対し、Clの場合には 0.7721 とほとんど変化していなかった。
- (6)断熱ポテンシャル曲線を得たときの各結合距離においても同様にポピュレーション解析を行った。その結果、F原子においては、結合距離が近づくにつれダイマー、バックボンドのボンドポピュレーションがかなり減少したが、Cl原子の場合には、F原子に比べるとダイマーやバックボンドのボンドポピュレーションはそれほど変化しなかった。
- (7)プラズマCVMよりハロゲンがシリコンを加工するとき、ハロゲン原子がシリコンと強く結合しバックボンドが弱まり切断されやすくなると考えられる。F系のガスとCl系のガスのシリコンに対する加工特性の違いは、このバックボンドへの影響の違いであると思われる。
- (8)第一分子動力学による計算機シミュレーションを用い、実際に構造緩和を行いポピュレーション解析を行った結果では、F原子とCl原子のシリコン表面への吸着によるダイマー、バックボンドへの影響の違いがはっきりと現れた。F原子を近付けたときの方が、Cl原子を近付けたときより、シリコンのボンドポピュレーションの値が小さくなる、すなわち、シリコン表面原子間の共有結合（ダイマー及びバックボンド）を切りやすいと言え、加工実験と定性的に一致する。
- (9)ハロゲン原子の存在によってダイマー、バックボンドのボンドポピュレーションは確かに減少したが、シリコン原子の結合が切れることはなかった。つまり、ただハロゲン原子がSi原子のダングリングボンドに吸着しただけでは、結合を切るに至るほどのものではない、ということが言える。このことについては次のように考察される。
- (10)プラズマCVMの加工では、大量に生成されたラジカルが表面上に存在するので、ハロゲン原子が表面のシリコン原子のダングリングボンドに吸着した後、さらに新しいハロゲン原子が供給されることになる。すなわち、F、Clによる加工現象の違いは、吸着後に来るハロゲン原子によって大きく左右すると考えることができる。
- (11)今回の計算機シミュレーションは温度を絶対零度として行ったものである。しかし、実際に実験を行っている場の温度は 300K 程度であり、ハロゲン原子やシリコン原子の熱運動が加工に何らかの影響を与えている事も考えられる。
- (12)ハロゲン原子をモノクロライド構造表面上に近付けてみて、ダイマーやバックボンドへの影響をみてみることで、温度を考慮した実験、計算機シミュレーションを行うことが今後の課題である。

- (13) ボンドの弱体化に対する影響は、F 原子が吸着した時の方が Cl 原子が吸着した時より大きいことが示され、プラズマ CVM における加工実験結果を定性的に説明することができた。
- (14) 計算機シミュレーションによって、Cl₂ 分子は Si(001)2×1 表面上で解離吸着することを示した。
- (15) 第一原理分子動力学シミュレーションにより F,Cl 吸着 Si(001)2×1 表面(被服率 1 のとき)の表面幾何学構造を明らかにした。
- (16) ボンドポピュレーション解析から F,Cl 吸着 Si(001)2×1 表面(被服率 1 のとき)の表面 Si 原子のバックボンドの評価を行い、Cl 吸着に比べ F 吸着の方がバックボンドに影響を与えることがわかった。
- (17) 量子力学による計算により、シリコン単結晶(100)面の再構成結合は、F 原子を近づけた時の方が、Cl 原子を近づけた時より、弱くなることが分かった。

参考文献

- [1] W.Kohn and L.J.Sham:Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140, 4A (1965) 1133.
- [2] G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schluter:Pseudopotentials that work: From H to Pu, Phy. Rev. B26, 6 (1979) 4199.
- [3] N.Troullier and L.Martins:Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phy. Rev. B43, 3 (1991) 1993.
- [4] J.P.Perdew and A.Zunger:Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phy. Rev. B23, 10 (1981) 5048.
- [5] R.Car and M.Parrinello:Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, Phys. Rev. Lett. 55, 22 (1985) 2471.
- [6] I.Stich, R.Car, M.Parrinello and S.Baroni : Conjugate gradient minimization of the functional: A new method for electronic structure calculation, Phys. Rev. B39, 8 (1989) 4997.
- [7] Yuzo MORI,et al: Plasma CVM(Chemical Vaporization Machining) - An Ultra Precision Machining with High Pressure Reactive Plasma- , Technol. Repts. of the Osaka Univ. , 43, 2020 (1993) 261.
- [8] 広瀬喜久治、後藤英和、他：材料表面現象の第一原理分子動力学シミュレーションーシリコン単結晶(001)表面の水素終端化反応ー、精密工学会誌、60,3(1994) 402