

# 反応性力場分子動力学法および密度汎関数法による 化学気相成長および原子層成長プロセスの解析

ReaxFF Molecular Dynamics and Density Functional Theory Studies  
for Analysis of Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition Processes

上根直也<sup>1,2</sup>、馬淵拓哉<sup>2,3</sup>、Jin Yong<sup>4</sup>、財津優<sup>4</sup>、安原重雄<sup>4</sup>、○徳増崇<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大学 流体科学研究所

<sup>2</sup>東北大学 大学院工学研究科 ファインメカニクス専攻

<sup>3</sup>東北大学 学際科学フロンティア研究所

<sup>4</sup>株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ

2022/12/22 15:30-16:10



TOHOKU  
UNIVERSITY



# Contents

反応性力場分子動力学法および密度汎関数法による  
化学気相成長および原子層成長プロセスの解析

1. 研究背景
2. 方法と理論
3. CVD法における気体分子表面反応機構の反応性力場分子動力学解析
4. PECVD法におけるSiGe成膜機構の反応性力場分子動力学解析
5. ALD法におけるBN成膜機構の実験および反応性力場分子動力学解析
6. 結論



携帯端末



自動運転



IoTデバイス

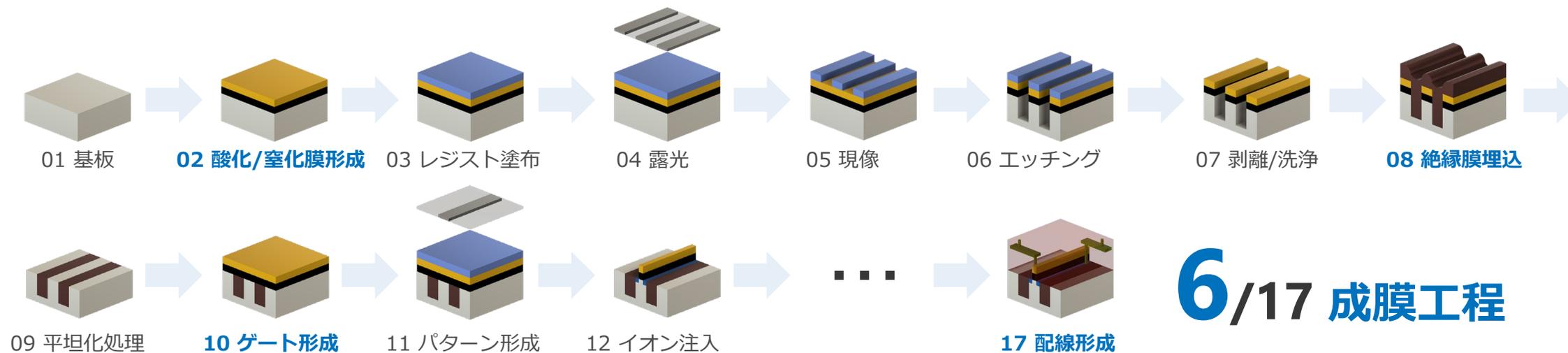


人工知能



ビッグデータ

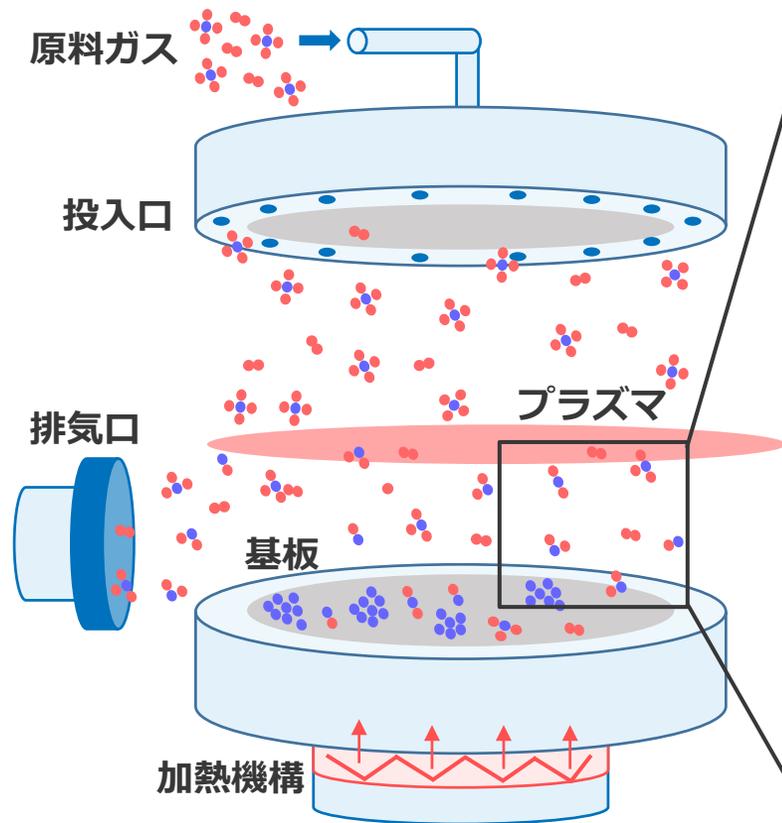
## 半導体集積回路 (IC) の製造工程



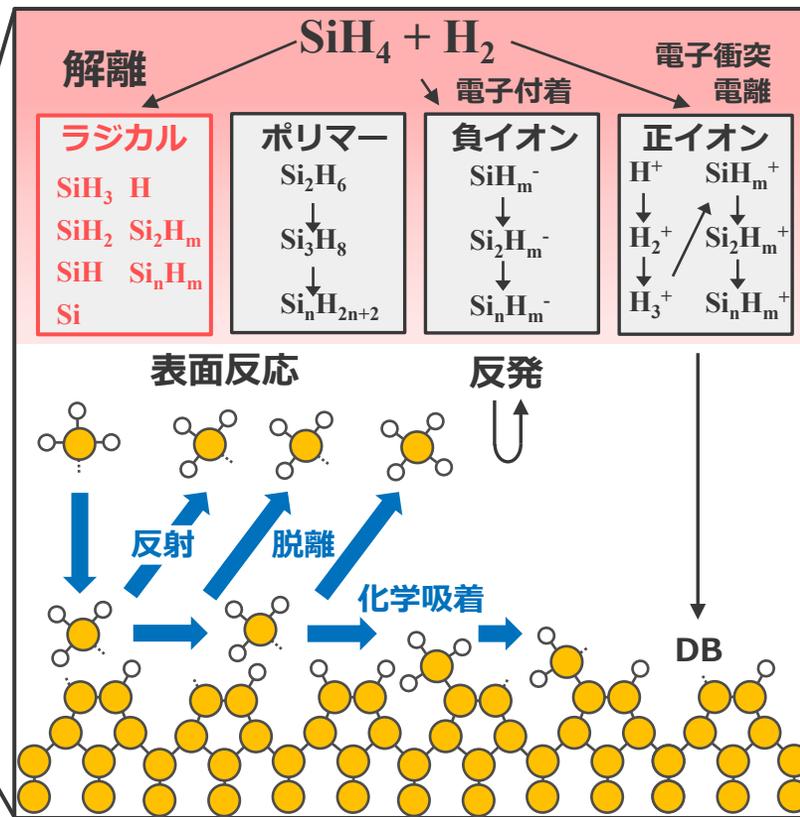
半導体材料の成膜は今後の材料開発の中でも重要なトピック

[1] NTT DOCOMO, inc., KY-o1L, 2018-11-22  
[2] Toyota Motor corp., e-Palette, 2018-01-09  
[3] Amazon.com, inc., Amazon echo, 2020-09-25

### プラズマCVD成膜装置



### 成膜過程 (気相反応・表面反応) [21]



一次気相反応

(電子衝突)

二次気相反応

(化学種衝突)

表面反応

(表面衝突)

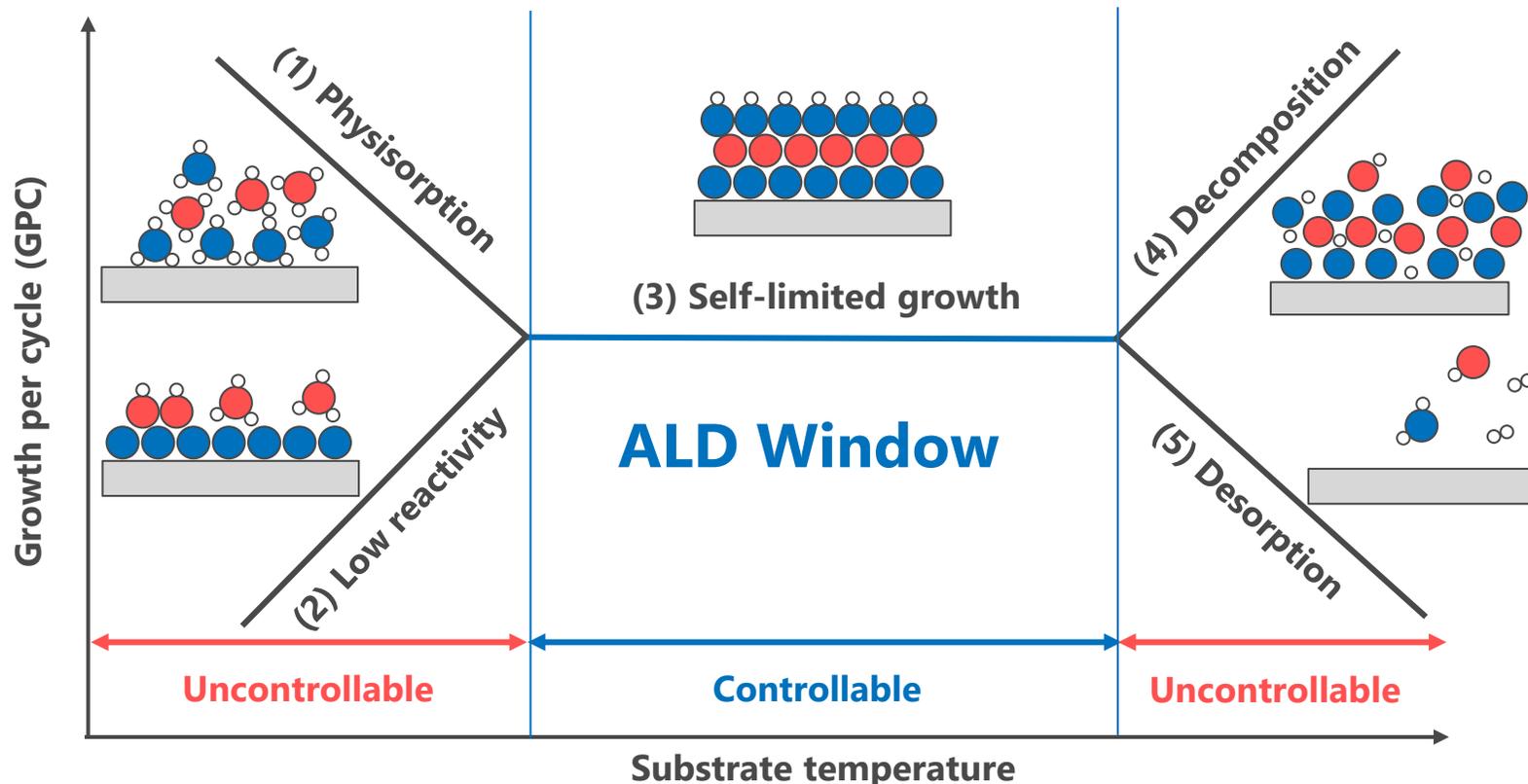
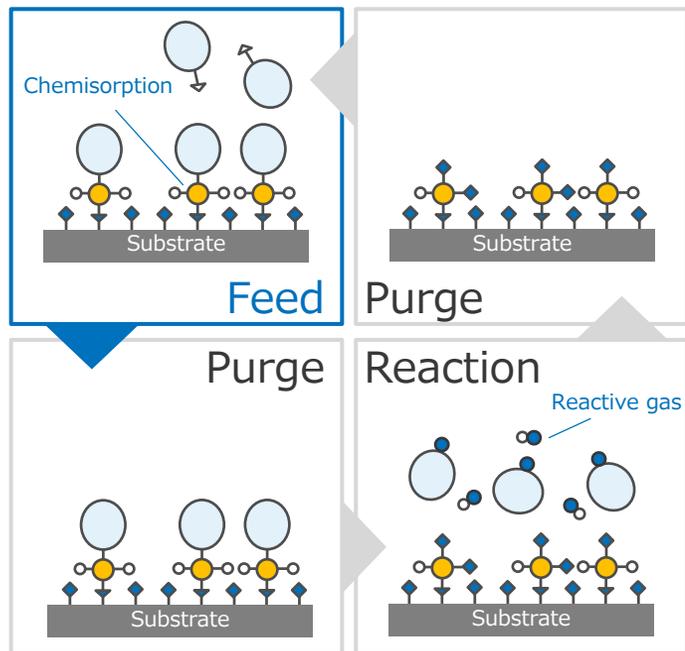
薄膜成長

CVD法では気相及び表面における反応動力学現象を経て薄膜が成長

[21] J. Plasma Fusion Res. Vol.91, No.53,14-316 (2015)

ALD法はCVD法的一种であるが，原子層単位での膜厚制御を可能とする．これは自己終端性によるものであり，以下の4つのステップを繰り返すことで実現される．

## ALD法による成膜プロセス



ALD法は自己終端性を満たす必要があるため反応動力学現象は更に複雑

## 実験による先行研究 (1855年~)

### 入力データ

原料組成  
流入速度  
印加電圧  
堆積温度 etc.

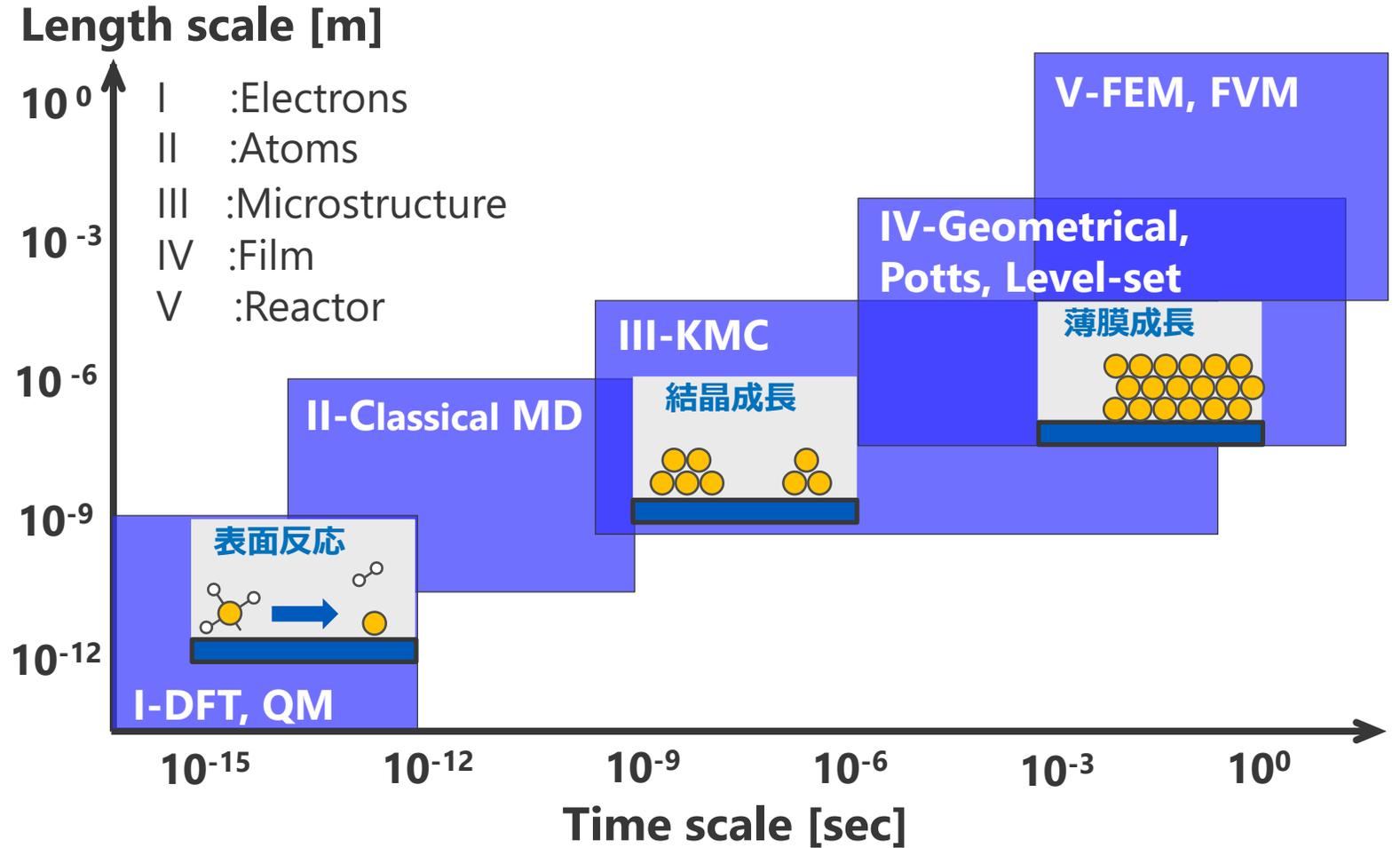
相関関係  
↔

### 出力データ

結晶構造  
結合形態  
不純物濃度  
成膜速度 etc.

- Siを中心とした様々な材料のプロセスパラメータと成膜速度や膜質との相関関係が調査された
- プロセスパラメータは膨大な数が存在するため、多変数パラメータの最適化は多大な労力を伴う
- 本質的な要因を解明することは難しい

## 数値シミュレーション研究



時空間スケールの異なる数値シミュレーションがCVD/ALDプロセスが活用

## 研究目的

**CVD/ALD法による表面近傍での反応動力学現象を正確に理解し、プロセスパラメータが反応機構や薄膜成長機構に及ぼす影響を解明する。**

## 第2章

### 手法と理論

計算化学の手法を概観した後に、本研究で使用する計算手法について理論を述べる。

## 第3章

### CVD法における気体分子表面反応機構の反応性力場分子動力学解析

Si薄膜を成長させるPECVDプロセスにおいて生成される気体分子を単体で表面に衝突させることによって、反応動力学現象を表面素過程に分解して解明する。

## 第4章

### PECVD法におけるSiGe成膜機構の反応性力場分子動力学解析

SiGe薄膜を成長させるPECVDプロセスにおいて生成されるラジカルを連続的に表面に衝突させて成長薄膜の組成および結晶性を解析し、反応動力学過程を含む反応機構および成膜機構を解明する。

## 第5章

### ALD法におけるBN成膜機構の実験、密度汎関数および反応性力場分子動力学解析

BN薄膜を成長させるALDプロセスにおいて、ALDウィンドウの存在を実験的に確認する。

また、密度汎関数法および反応動力学的手法によって、基板温度が成膜機構に及ぼす影響を解明する。

## 第6章

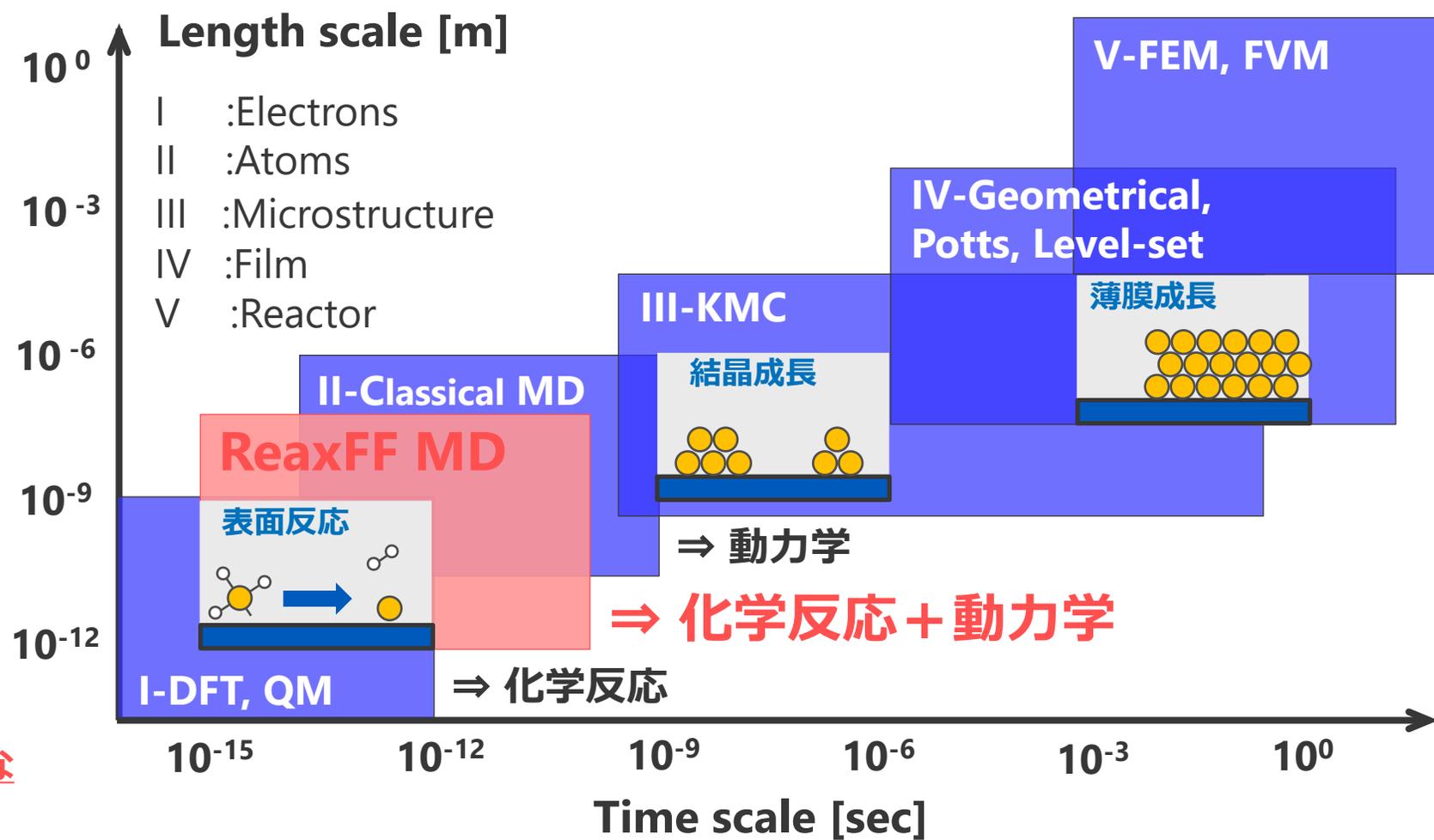
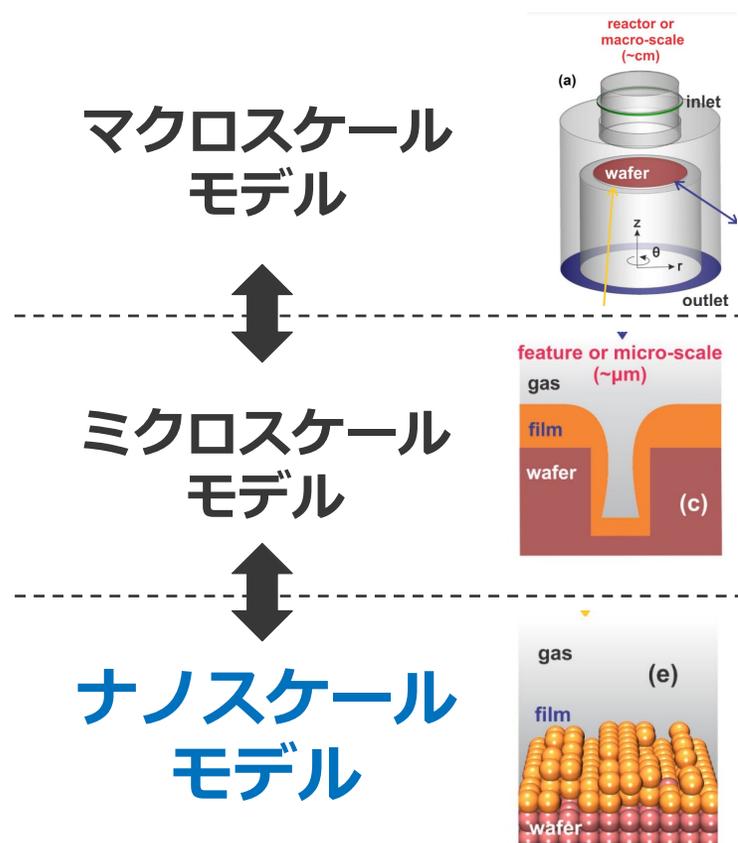
### 結論

本研究の結言を述べる

# Contents

反応性力場分子動力学法および密度汎関数法による  
化学気相成長および原子層成長プロセスの解析

1. 研究背景
2. 方法と理論
3. CVD法における気体分子表面反応機構の反応性力場分子動力学解析
4. PECVD法におけるSiGe成膜機構の反応性力場分子動力学解析
5. ALD法におけるBN成膜機構の実験および反応性力場分子動力学解析
6. 結論



化学反応と動力学の両方を考慮可能な  
数値シミュレーション手法が必要

比較的高精度なDFT法と反応动力学現象を考慮可能なReaxFF MD法を選択

電子密度が求めれば系の基底状態における電子エネルギーが確定するというHohenberg-Kohnの定理に基づいたKohn-Sham方程式を解くことで、電子密度と全電子エネルギーを計算する方法。

- **Schrödinger Equation**

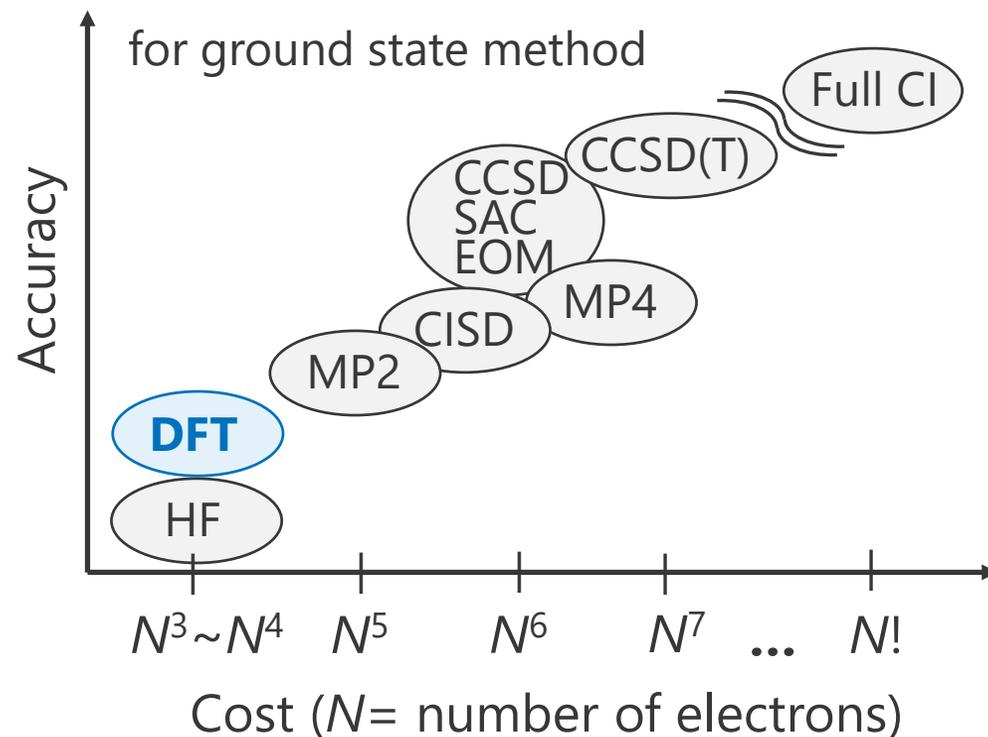
$$H\psi = E\psi$$



Hohenberg-Kohn theorems

- **Kohn-Sham Equation**

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} + V^{eff} \right] \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$$



計算コストと精度の観点からDFT法を採用

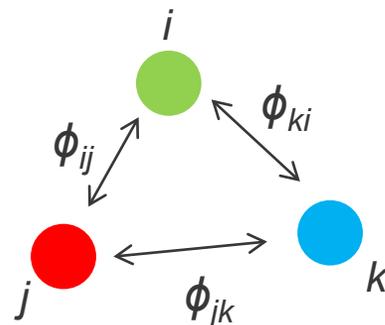
原子・分子を質量を持つ粒子として扱い、古典的な運動方程式を逐次数値的に解くことで、多体系の時間発展を模擬する手法

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (\text{ニュートンの運動方程式})$$

$$\left[ \begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d\mathbf{F}_i(t)}{dt} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \\ \mathbf{F}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{F}_i(t) + \frac{d\mathbf{F}_i(t)}{dt} \Delta t + O(\Delta t^2) \end{aligned} \right]$$

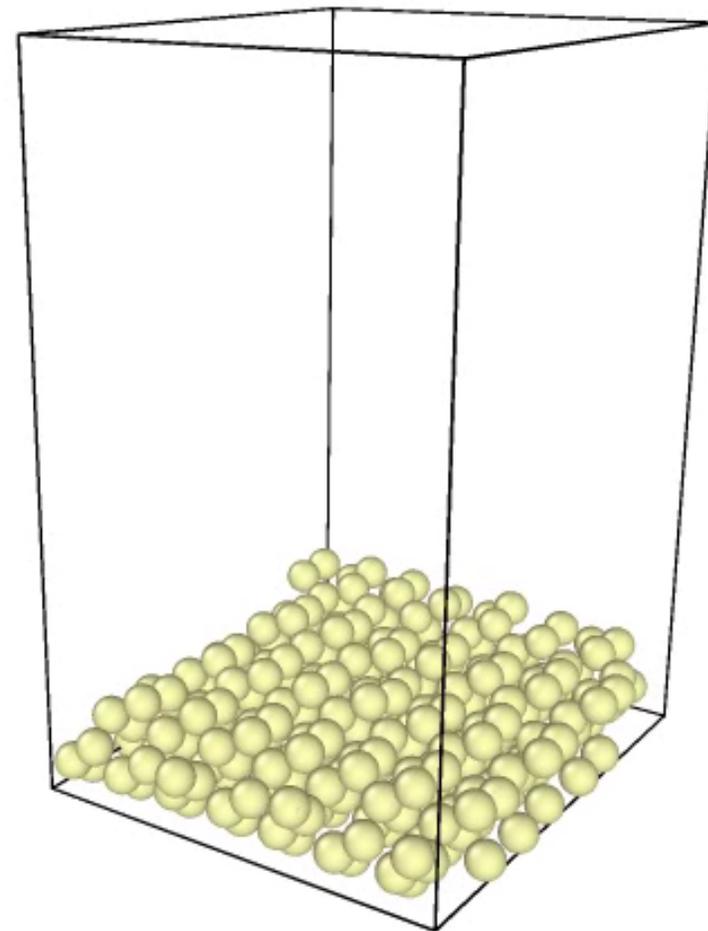
$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) - \mathbf{F}_i(t)}{\Delta t} \Delta t + O(\Delta t^3)$$



$r_i$  : *i*原子の位置  
 $m_i$  : *i*原子の質量  
 $\phi_{ij}$  : *i*原子に作用するエネルギー

$$\left[ -\nabla \sum_{j=1, i \neq j}^N \phi_{ij} = \mathbf{F}_i \right]$$



自身が対象とする系に合わせて適切な力場 (Force-Field : FF) を選定する必要

$$E_{system} = E_{bond} + E_{angle} + E_{tors} + E_{conj} + E_{over} + E_{under} + E_{coa} + E_{pen} + E_{lp} + E_{C2} + E_{triple} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}$$

結合次数依存項 結合次数非依存項

結合次数 (Bond order: BO)

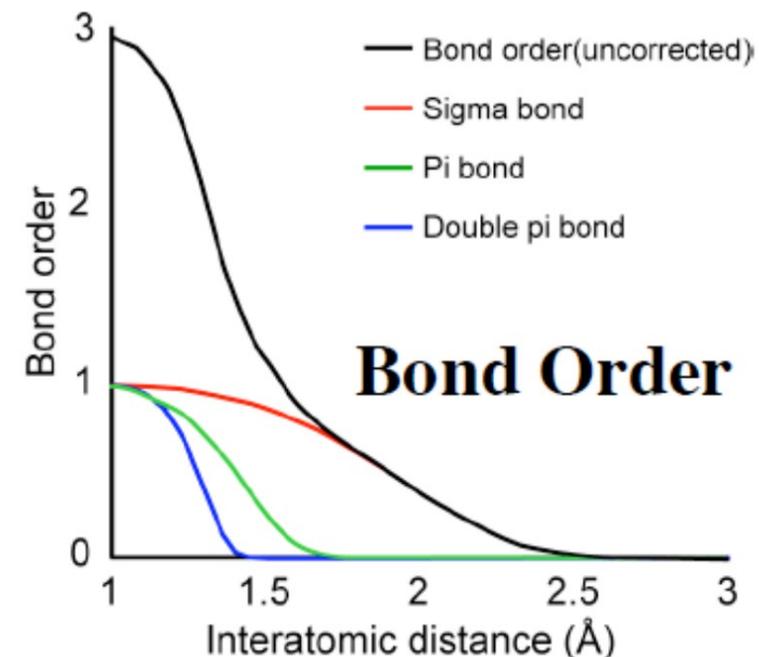
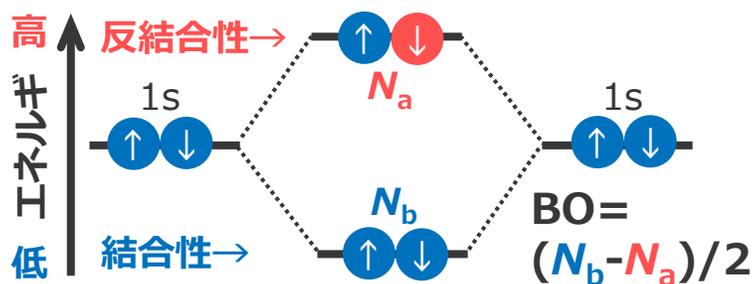
- 結合性/反結合性軌道の電子数の差
- 化学結合の強さを定量的に表す値
- ReaxFFでは $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\pi\pi$ 結合に分割した連続値として扱う

$$BO'_{ij} = BO_{ij}^{\sigma'} + BO_{ij}^{\pi'} + BO_{ij}^{\pi\pi'}$$

$$= \exp \left[ p_{bo1} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] \quad \sigma \text{結合}$$

$$+ \exp \left[ p_{bo3} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] \quad \pi \text{結合}$$

$$+ \exp \left[ p_{bo5} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \quad \pi\pi \text{結合}$$



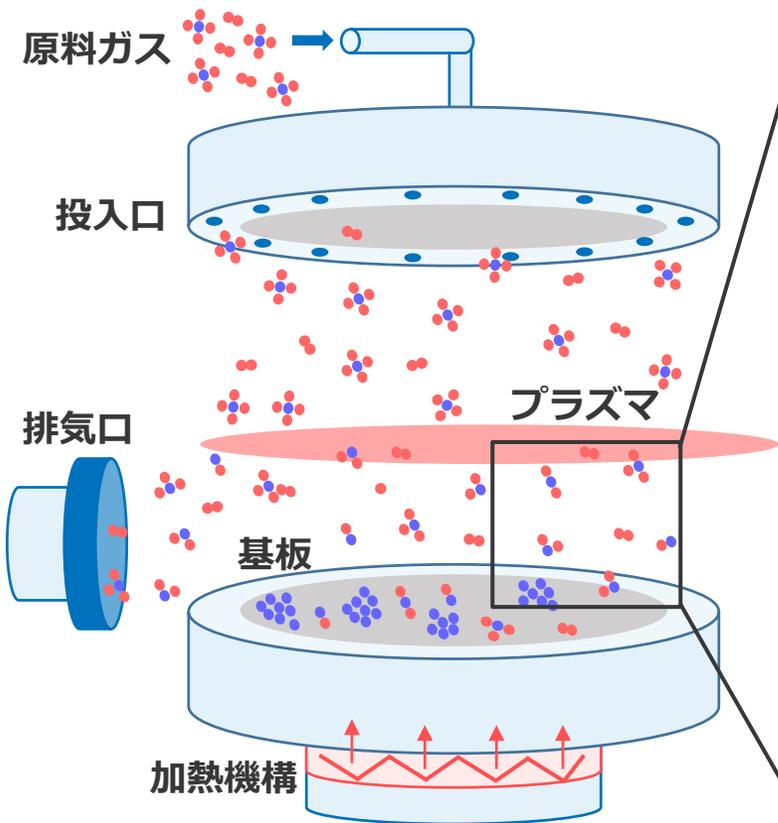
ReaxFF MDは結合次数依存の関数形式を採用し化学反応を再現可能

# Contents

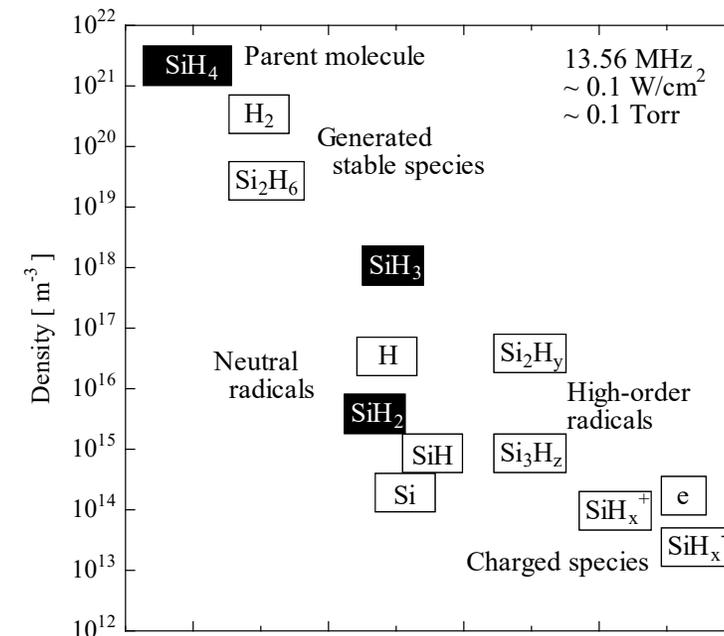
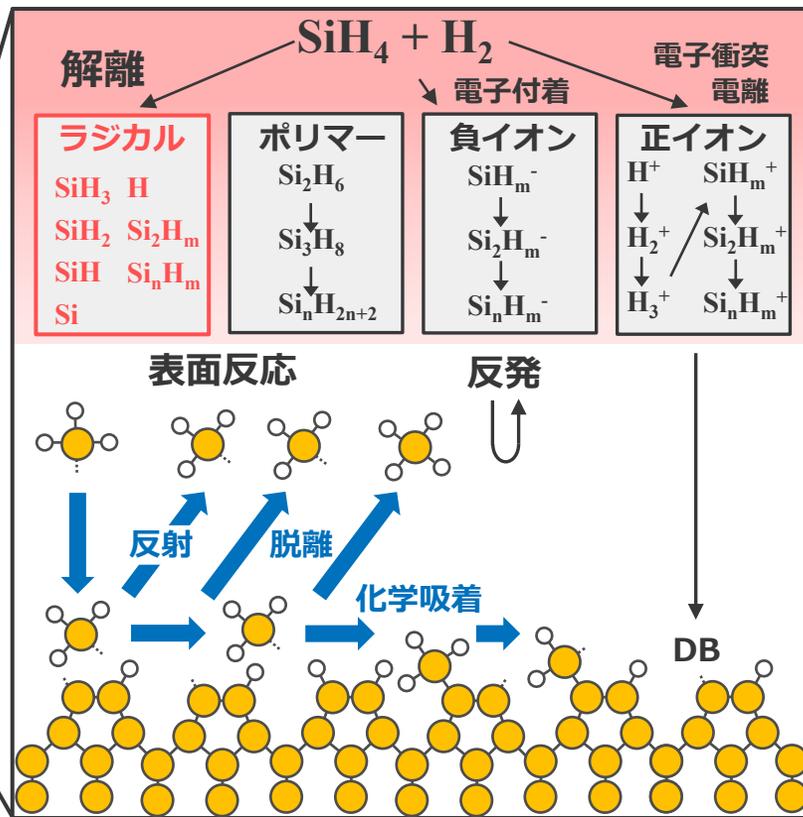
反応性力場分子動力学法および密度汎関数法による  
化学気相成長および原子層成長プロセスの解析

1. 研究背景
2. 方法と理論
3. CVD法における気体分子表面反応機構の反応性力場分子動力学解析
4. PECVD法におけるSiGe成膜機構の反応性力場分子動力学解析
5. ALD法におけるBN成膜機構の実験および反応性力場分子動力学解析
6. 結論

## プラズマCVD成膜装置



## 成膜過程 (気相反応・表面反応)



- ・親分子であるSiH<sub>4</sub>
- ・主要成膜前駆体であるSiH<sub>3</sub>
- ・膜質劣化の原因として知られるSiH<sub>2</sub>

これらの主要分子の表面反応機構解明は  
PECVDプロセスのモデル化に向けて重要

H原子が被覆したSi表面上で基板温度がSiH<sub>x</sub> (x = 2-4)の表面反応に及ぼす影響を解明

$$E_{system} = \underbrace{E_{bond} + E_{angle} + E_{tors} + E_{conj} + E_{over} + E_{under} + E_{coa} + E_{pen} + E_{lp} + E_{C2} + E_{triple} + E_{H-bond}}_{\text{結合次数依存項}} + \underbrace{E_{vdWaals} + E_{Coulomb}}_{\text{結合次数非依存項}}$$

## 結合エネルギー項

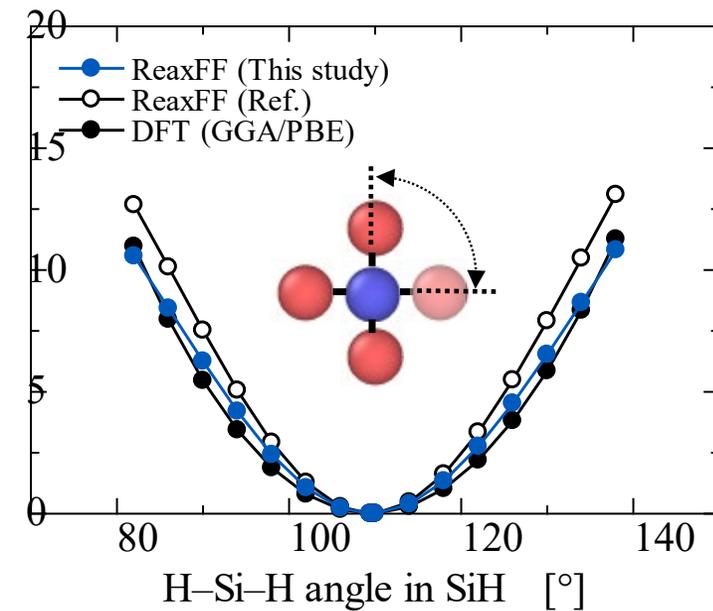
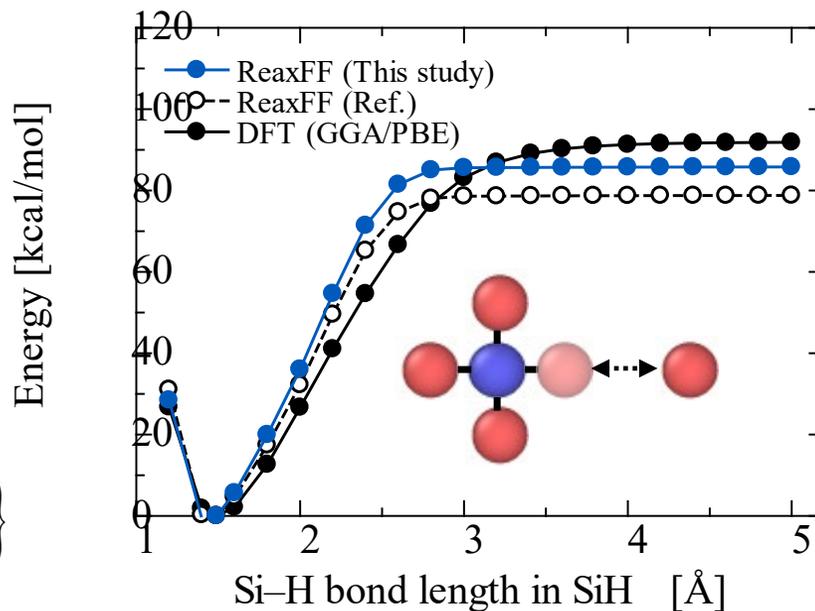
$$E_{bond} = -D_e^\sigma + BO_{ij}^\sigma \cdot \exp \left[ p_{be1} \left( 1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{be2}} \right) \right] - D_e^\pi \cdot BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi}$$

- 結合解離エネルギー:  $D_e$
- 結合エネルギーパラメータ:  $p_{be}$

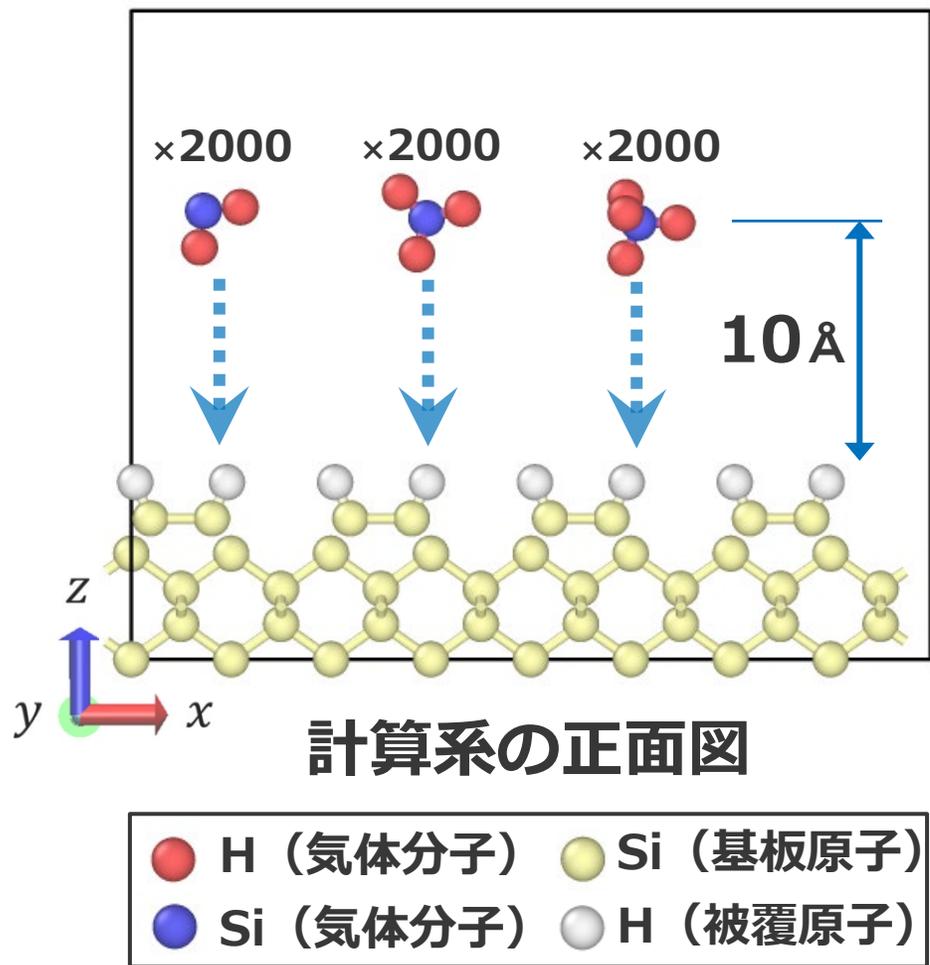
## 角度エネルギー項

$$E_{angle} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{ p_{val1} - p_{val1} \exp \left[ -p_{val2} (\theta_o(BO) - \theta_{ijk})^2 \right] \right\}$$

- 角度エネルギーパラメータ:  $p_{val}$



DFT法から得られる結果を再現するように既存のポテンシャルパラメータを修正



● 系全体

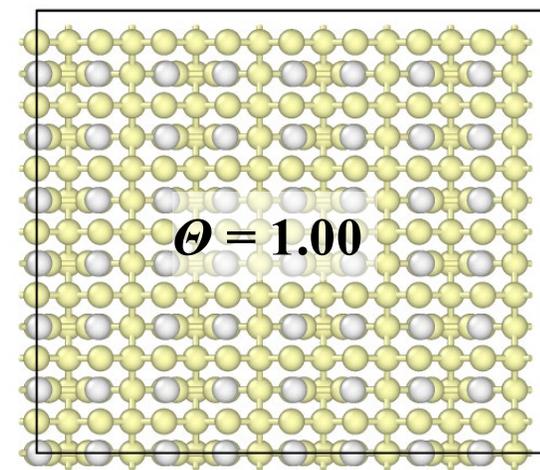
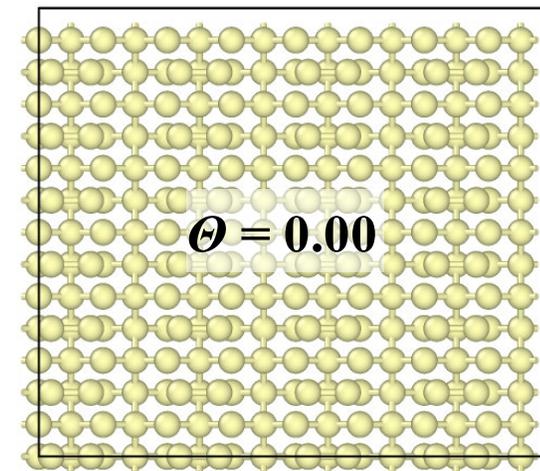
サイズ : 30.72×26.88×25.00 [Å<sup>3</sup>]  
 時間 : 15 ps (0.25 fs × 60000)  
 試行回数 : 各条件2000回

● 気体分子

化学種 : SiH<sub>4</sub> / SiH<sub>3</sub> / SiH<sub>2</sub>  
 入射速度 : 300K (最確速度)  
 位置 : X, Y = 無作為, Z = 固定

● 水素被覆基板

原子種/結晶面 : Si(100)-(2×1)  
 原子数 : 224個 (Si)  
 H被覆率 : 0.00-1.00 (0.25刻み)  
 基板温度 : 300K-1200K (100 K刻み)



基板温度とH被覆率を独立して変化させた時に熱運動が表面反応に及ぼす影響を解析

気体分子が表面に衝突した後の挙動に応じて、4種類のイベントに分類した。

## 1. 反射 (Reflection)

— 衝突後に**表面拡散** (Z方向の速度が2回以上変化) せずに直接的に計算系外へ出た

## 2. 脱離 (Desorption)

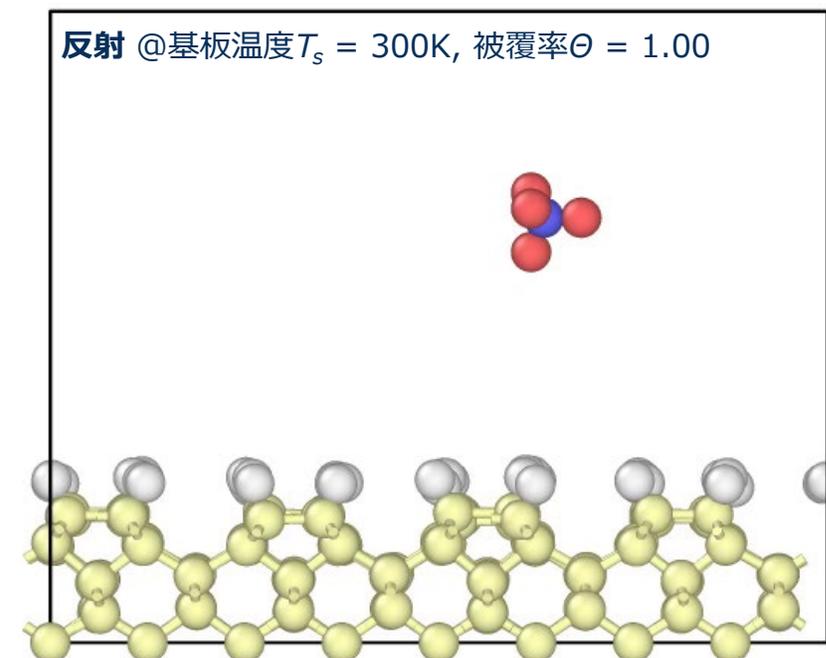
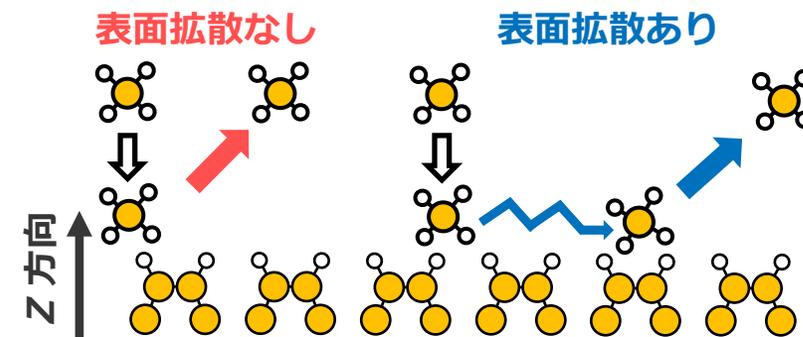
— 衝突後に**表面拡散**を経て, 計算系外へ出た

## 3. 化学吸着 (Chemisorption)

— 計算終了時に**Si<sub>sub</sub>-Si<sub>gas</sub>結合**が形成された

## 4. 物理吸着 (Physisorption)

— 計算終了時に基板上に存在し **Si<sub>sub</sub>-Si<sub>gas</sub>結合**が形成されない (Si-H結合および物理吸着を含む)



特定の瞬間の幾何学的構成と運動状態に基づいて表面反応を分類

気体分子が表面に衝突した後の挙動に応じて、  
4種類のイベントに分類した。

## 1. 反射 (Reflection)

- 衝突後に**表面拡散** (Z方向の速度が2回以上変化) せずに直接的に計算系外へ出た

## 2. 脱離 (Desorption)

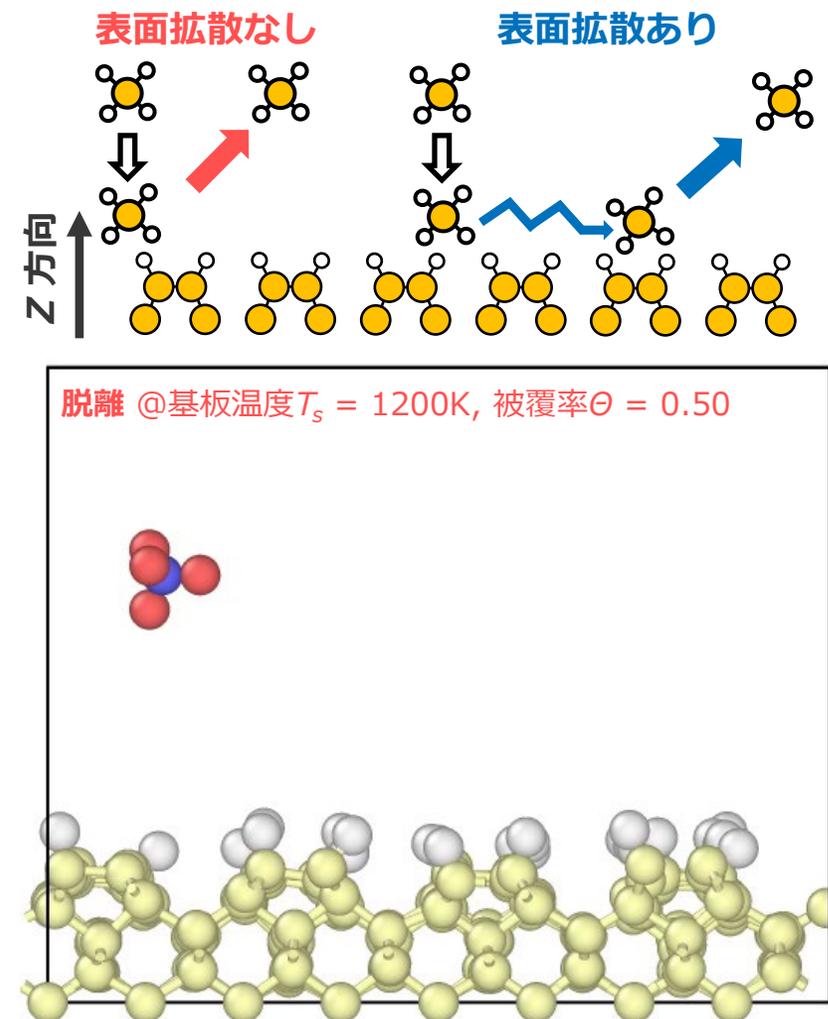
- 衝突後に**表面拡散**を経て, 計算系外へ出た

## 3. 化学吸着 (Chemisorption)

- 計算終了時に**Si<sub>sub</sub>-Si<sub>gas</sub>結合**が形成された

## 4. 物理吸着 (Physisorption)

- 計算終了時に基板上に存在し **Si<sub>sub</sub>-Si<sub>gas</sub>結合**が形成されない (Si-H結合および物理吸着を含む)



特定の瞬間の幾何学的構成と運動状態に基づいて表面反応を分類

気体分子が表面に衝突した後の挙動に応じて、4種類のイベントに分類した。

## 1. 反射 (Reflection)

- 衝突後に**表面拡散** (Z方向の速度が2回以上変化) せずに直接的に計算系外へ出た

## 2. 脱離 (Desorption)

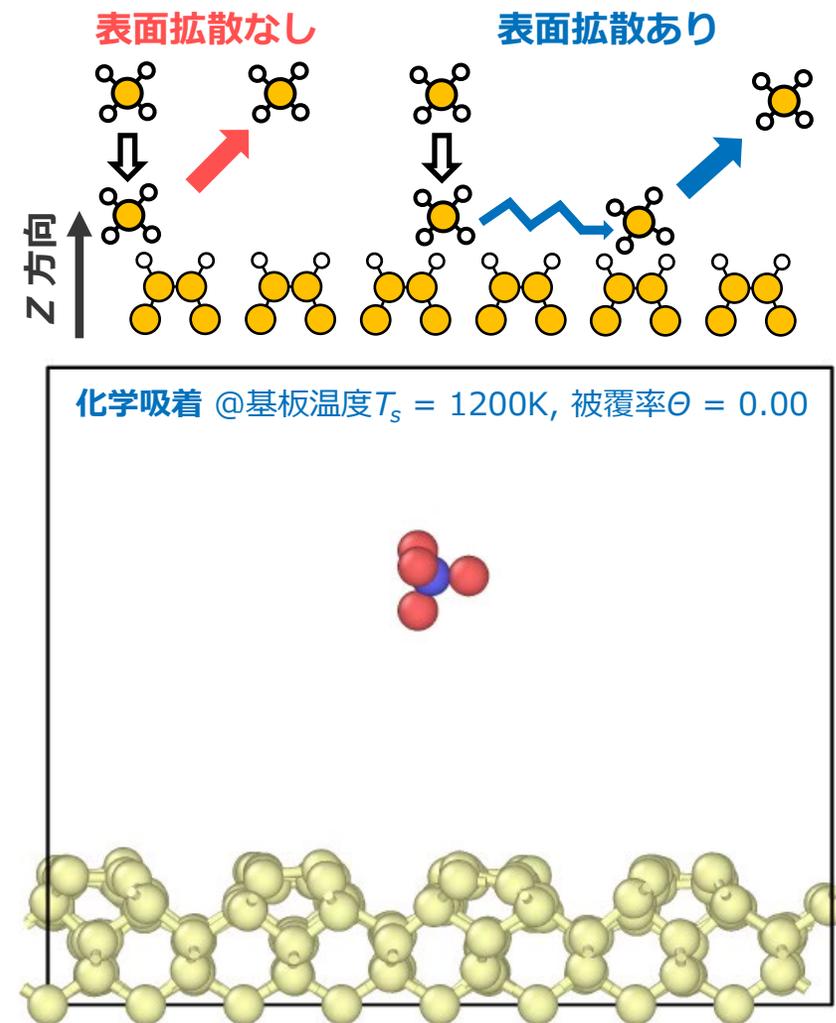
- 衝突後に**表面拡散**を経て, 計算系外へ出た

## 3. 化学吸着 (Chemisorption)

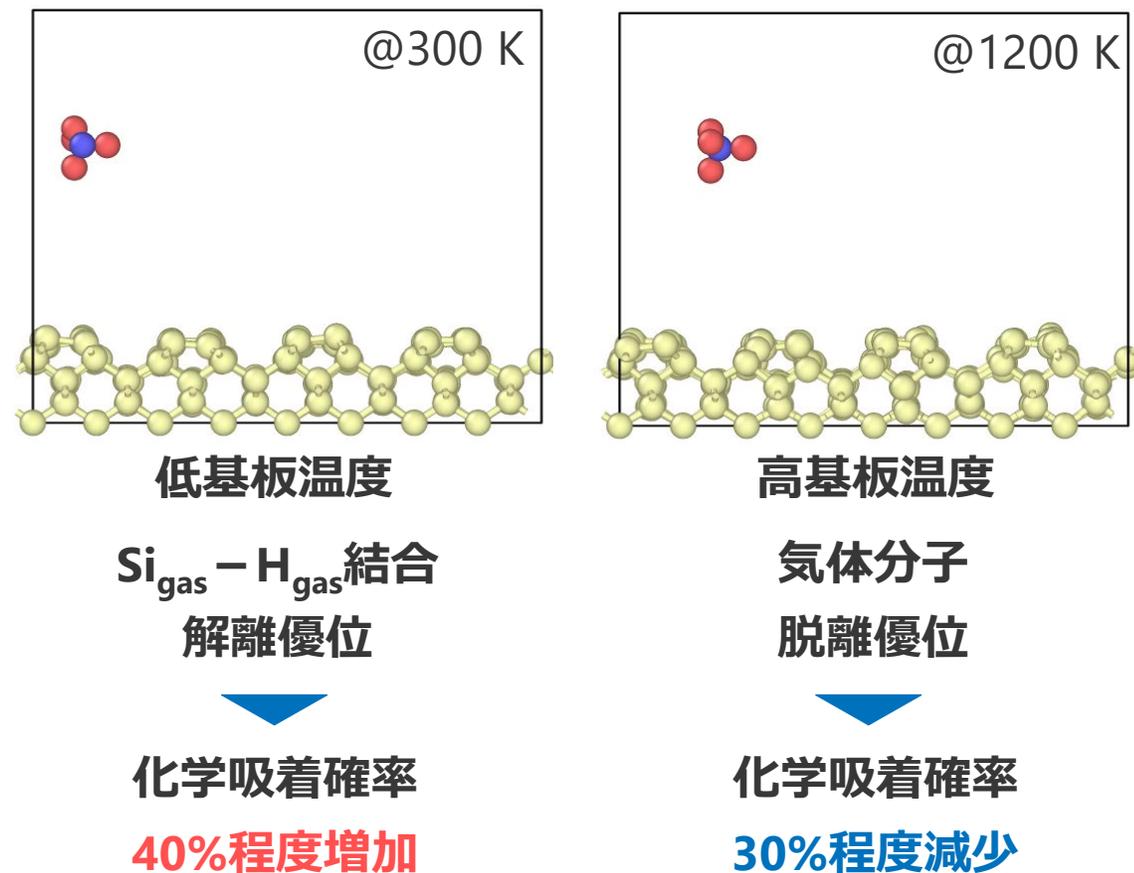
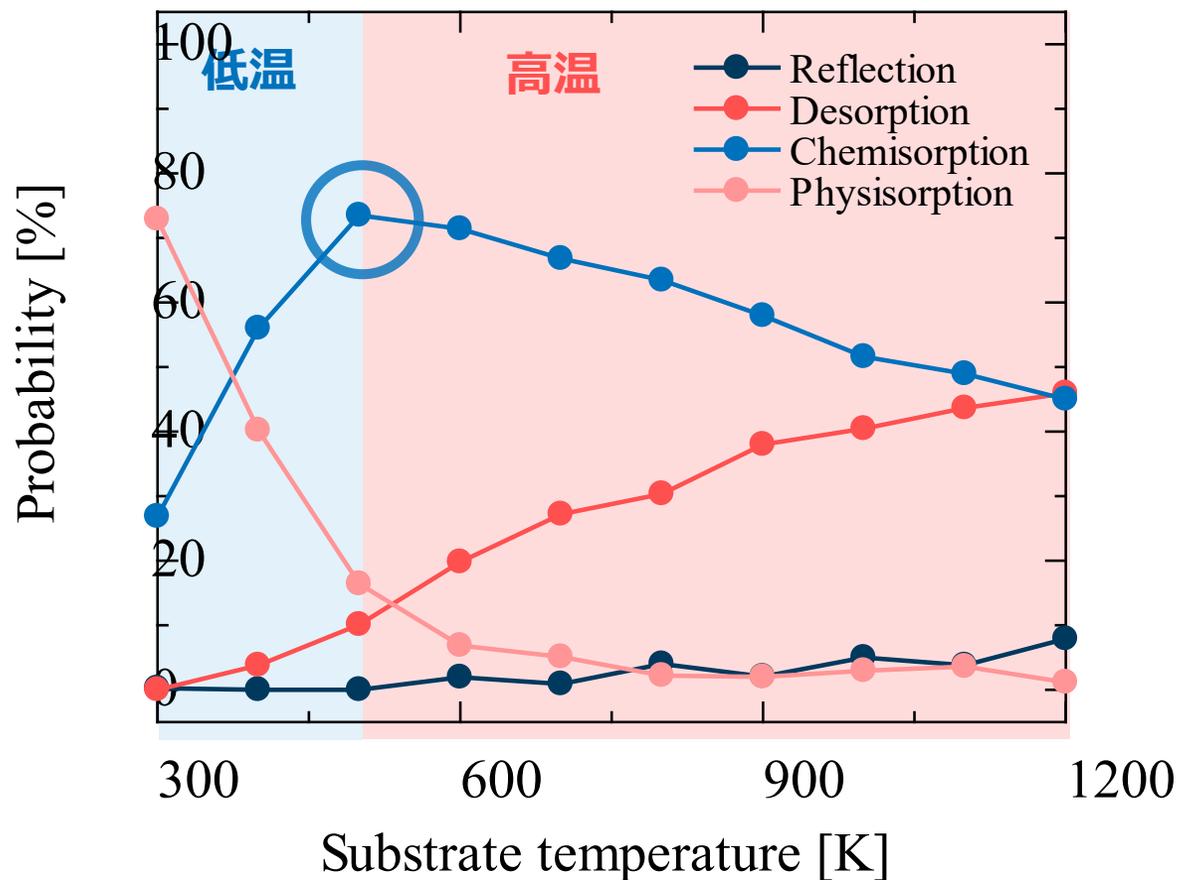
- 計算終了時に**Si<sub>sub</sub>-Si<sub>gas</sub>結合**が形成された

## 4. 物理吸着 (Physisorption)

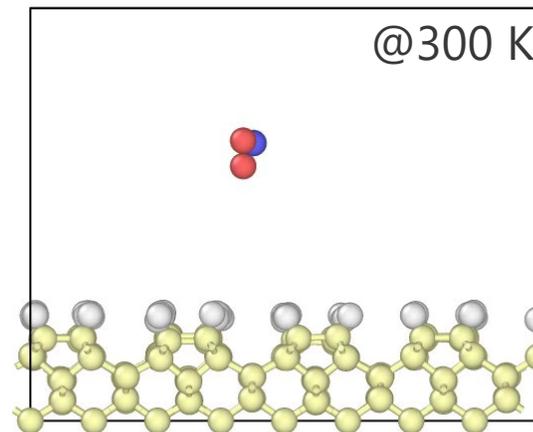
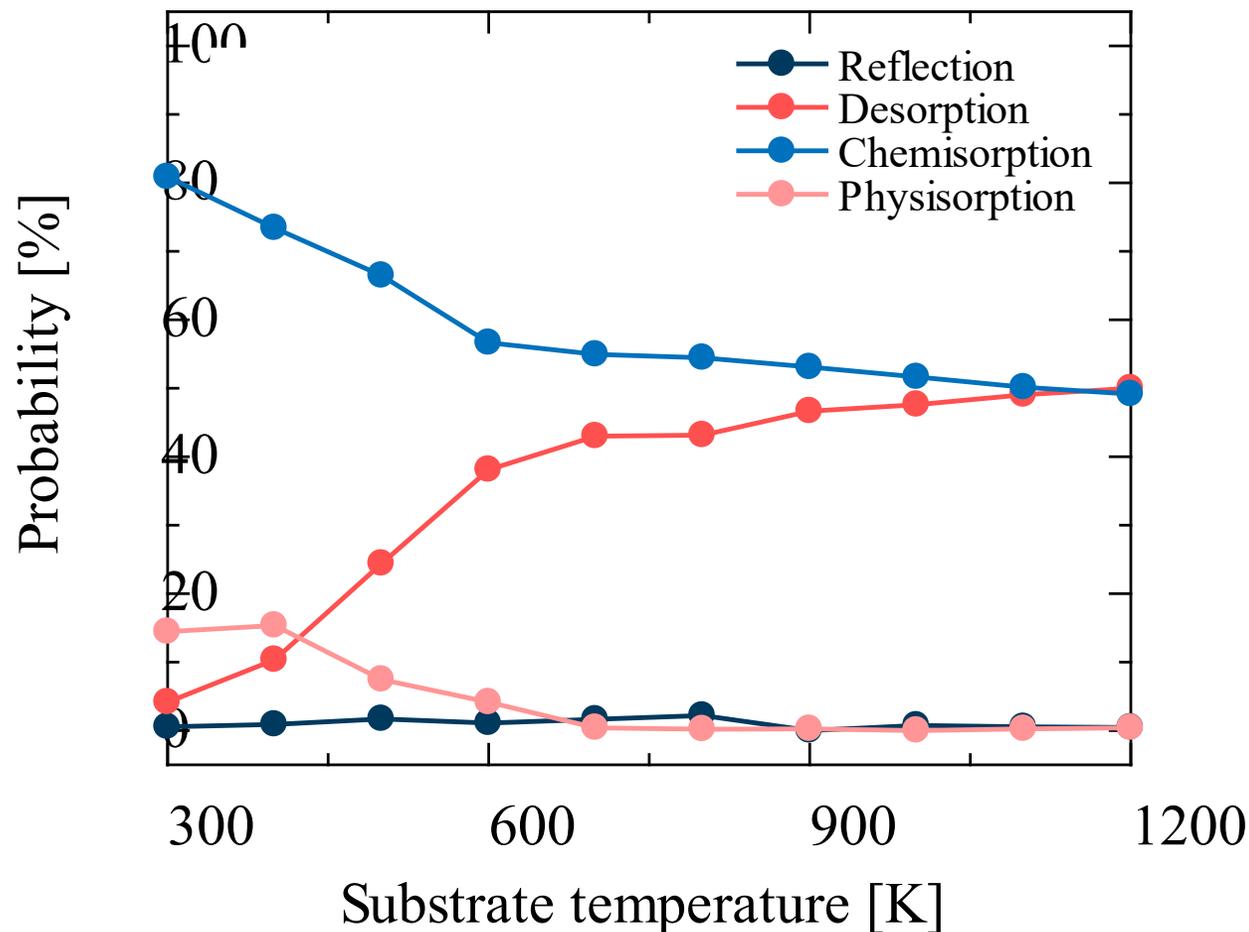
- 計算終了時に基板上に存在し **Si<sub>sub</sub>-Si<sub>gas</sub>結合**が形成されない (Si-H結合および物理吸着を含む)



特定の瞬間の幾何学的構成と運動状態に基づいて表面反応を分類



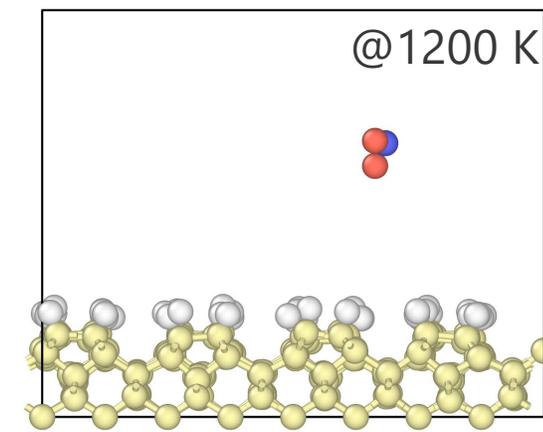
$\text{SiH}_4$ は気体分子内の結合解離効果と脱離効果のバランスで化学吸着確率が決定する。  
 ⇒ 従来モデルでは熱運動による脱離効果は未考慮のため精度の大幅な改善が期待



低基板温度

基板 価電子なし  
気体 価電子2個

H原子を取り込んで  
 $\text{SiH}_3$ として化学吸着



高基板温度

基板 価電子なし  
気体 価電子2個

H原子を取り込んで  
 $\text{SiH}_3$ として脱離

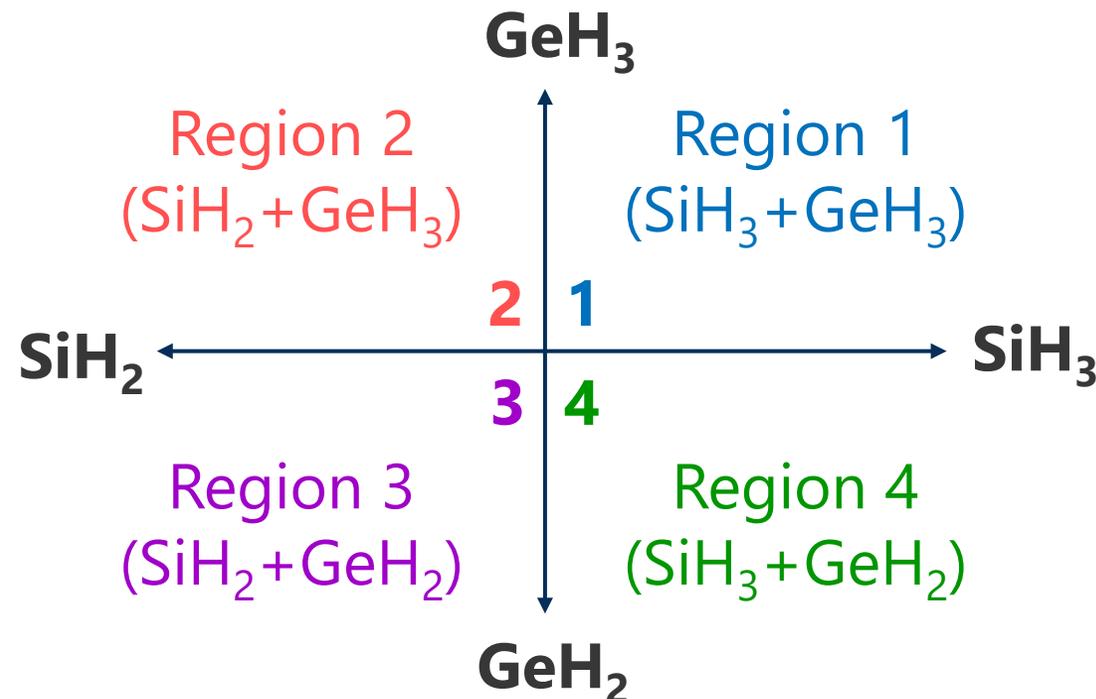
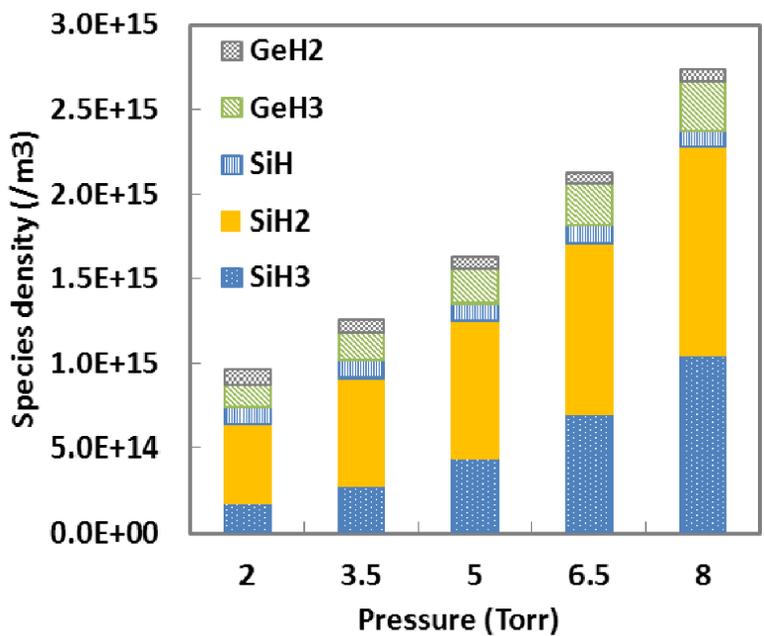
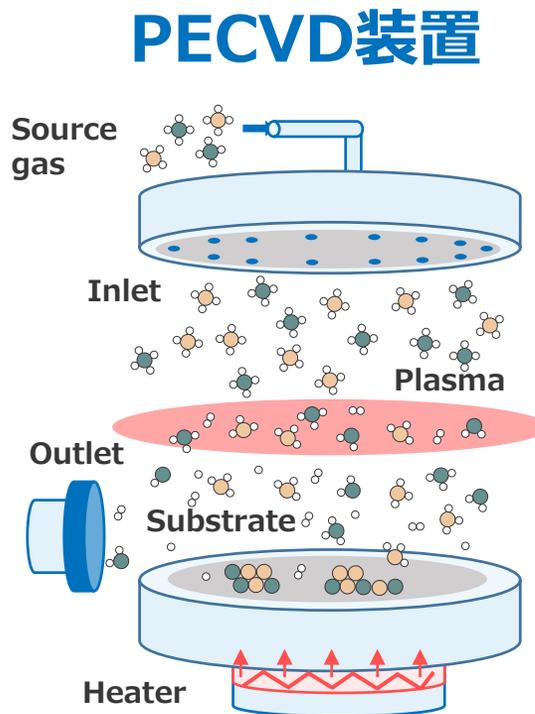
被覆H原子に衝突した $\text{SiH}_2$ は低基板温度では化学吸着し, 高基板温度では脱離

# Contents

反応性力場分子動力学法および密度汎関数法による  
化学気相成長および原子層成長プロセスの解析

1. 研究背景
2. 方法と理論
3. CVD法における気体分子表面反応機構の反応性力場分子動力学解析
4. PECVD法におけるSiGe成膜機構の反応性力場分子動力学解析
5. ALD法におけるBN成膜機構の実験および反応性力場分子動力学解析
6. 結論

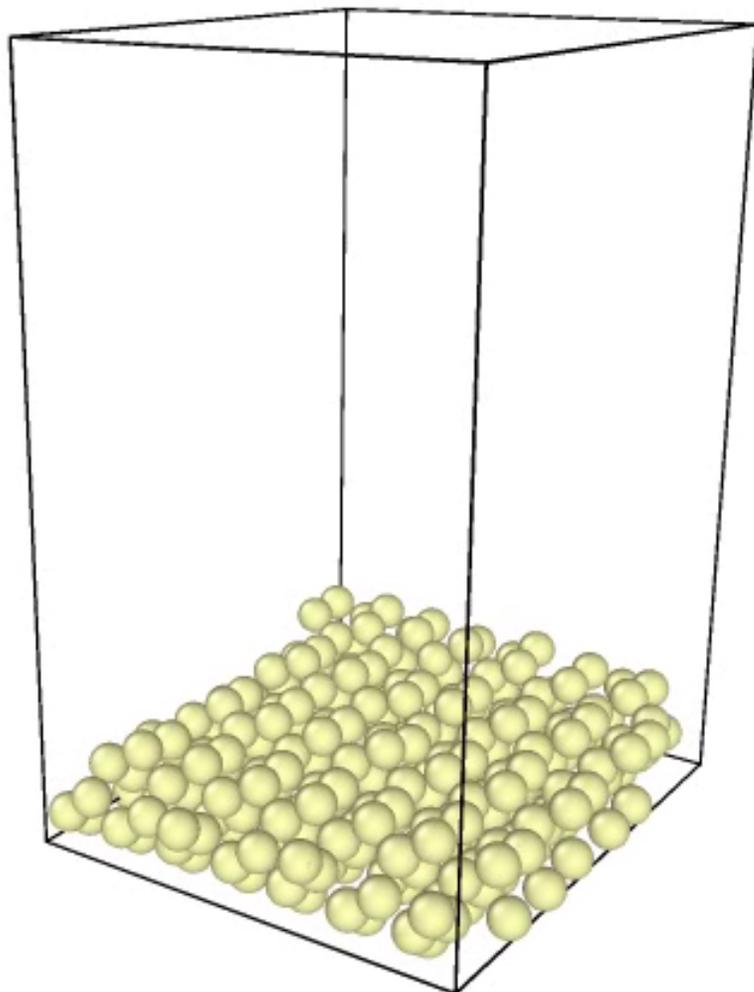
SiGe薄膜はプロセスパラメータを変化させることで、バンドギャップなどの物性を段階的に制御可能であることから、産業的に数多くの応用例が見られる。



気体分子組成が薄膜組成および構造に及ぼす影響と成膜機構の解明を目的

[1] J. Alloys Compd. Vol. 803, No. 30, 260–264 (2019)  
 [2] J. Electron. Mater., Vol. 48, No. 11, 7360–7365 (2019)  
 [3] Phys. Status Solidi, Vol. 215, No.12, 1700736 (2018)

[38] MRS Online Proceedings Library volume 1426, 403–408 (2012)



- : 追加H原子
- : 基板Si原子
- : 追加Si 原子
- : 追加Ge原子

## ● 系全体

系大きさ : **30.72×26.88×45.00 [Å<sup>3</sup>]**

緩和時間 : 7.5 ps / 60 ps (前/後)

時間刻み : 0.25 fs

## ● 気体分子

分子組成 : **SiH<sub>3</sub>/SiH<sub>2</sub> + GeH<sub>3</sub>/GeH<sub>2</sub>を5%刻み**

位置 : X, Y = 無作為, Z = 1-2 Å/ns

入射間隔 : 5.5 ps

入射総数 : **成長原子 (Si+Ge)が400個 (±5%)**

## ● 基板原子

原子種/結晶面 : Si(100)-(2×1)

基板温度 : **1500K**

気体分子を表面に対して連続的に照射することで薄膜を成長

薄膜内の組成および構造は公開可視化ツール（OVITO）を用いて解析を行った。

### ● 組成（原子含有量：atomic content）

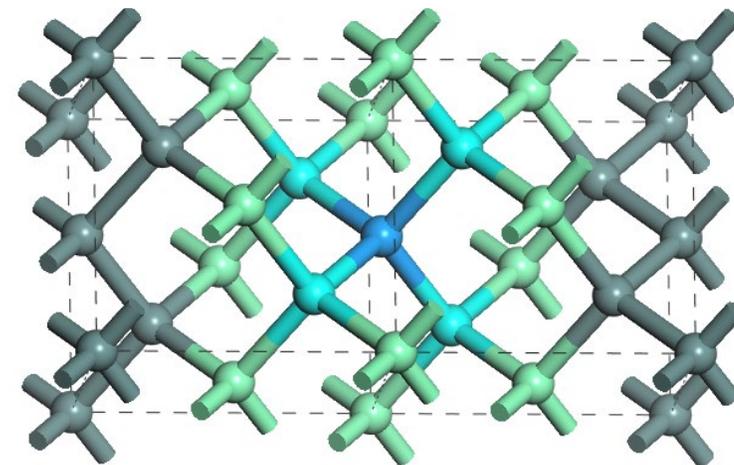
$$\text{Si content} = \frac{\# \text{ of Si atoms in film}}{\# \text{ of total atoms in film}} \times 100$$

### ● 構造（結晶性：Crystallinity）

$$C_d = \frac{\text{Cubic} + \text{1st neighbor} + \text{2nd neighbor}}{N_{\text{depo}}}$$

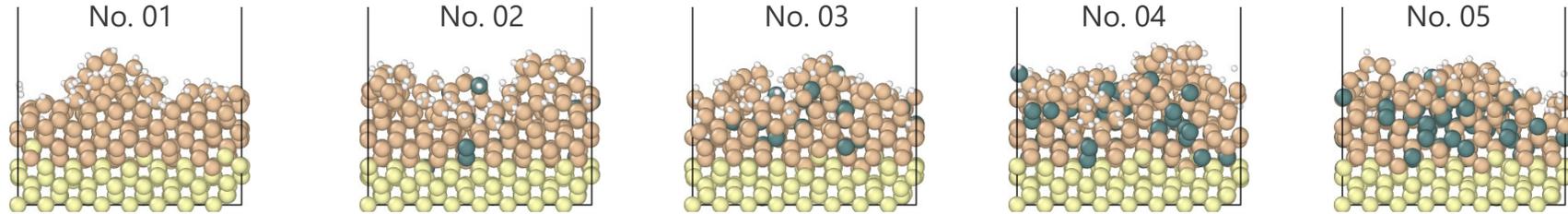
- **Cubic** : 第1近接原子および第2近接原子の全てが立方体ダイヤモンド格子位置に配置されている
- **1st neighbor** : Cubicと判定された原子の最初の隣接原子。4つの隣接原子は格子位置に配置されているが、2番目に近い隣接原子の少なくとも1つは配置されていない。
- **2nd neighbor** : Cubicと判定された原子の二番目の隣接原子。原子自体は格子位置に配置されているが、隣接の少なくとも1つが欠落しているか格子に配置されていない。

- Cubic diamond
- 1st neighbor
- 2nd neighbor

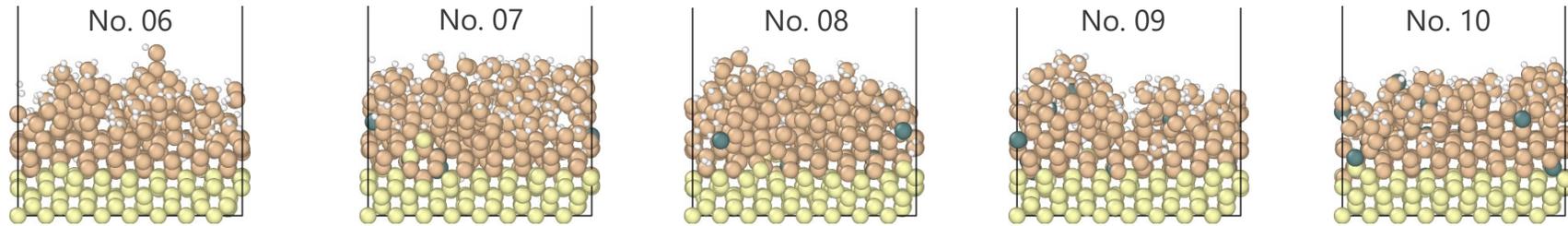


気体分子を連続的に入射させて得られた成長薄膜の組成および構造を定量的に算出

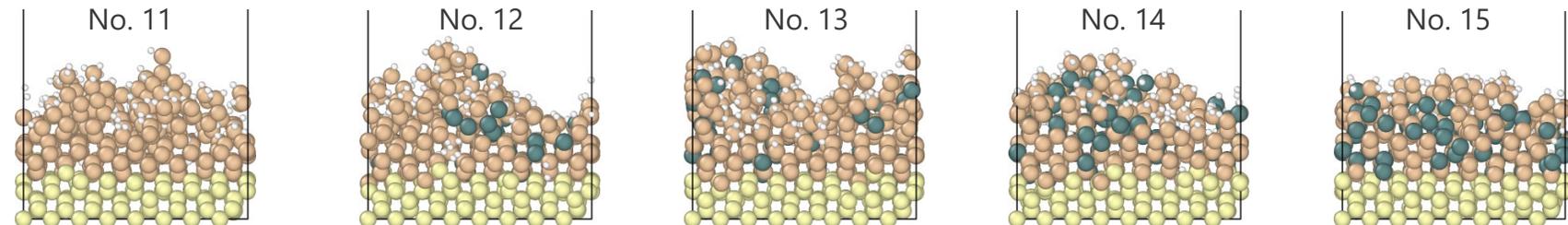
**Region 1**  
(SiH<sub>3</sub>+GeH<sub>3</sub>)



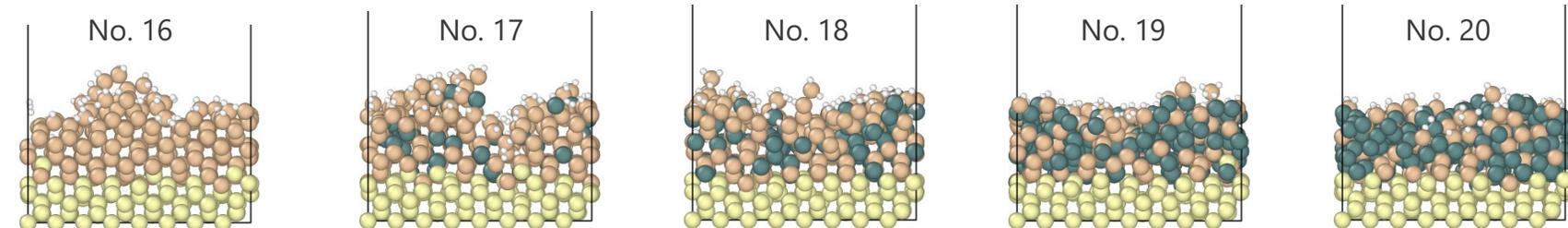
**Region 2**  
(SiH<sub>2</sub>+GeH<sub>3</sub>)



**Region 3**  
(SiH<sub>2</sub>+GeH<sub>2</sub>)



**Region 4**  
(SiH<sub>3</sub>+GeH<sub>2</sub>)



Low

0%

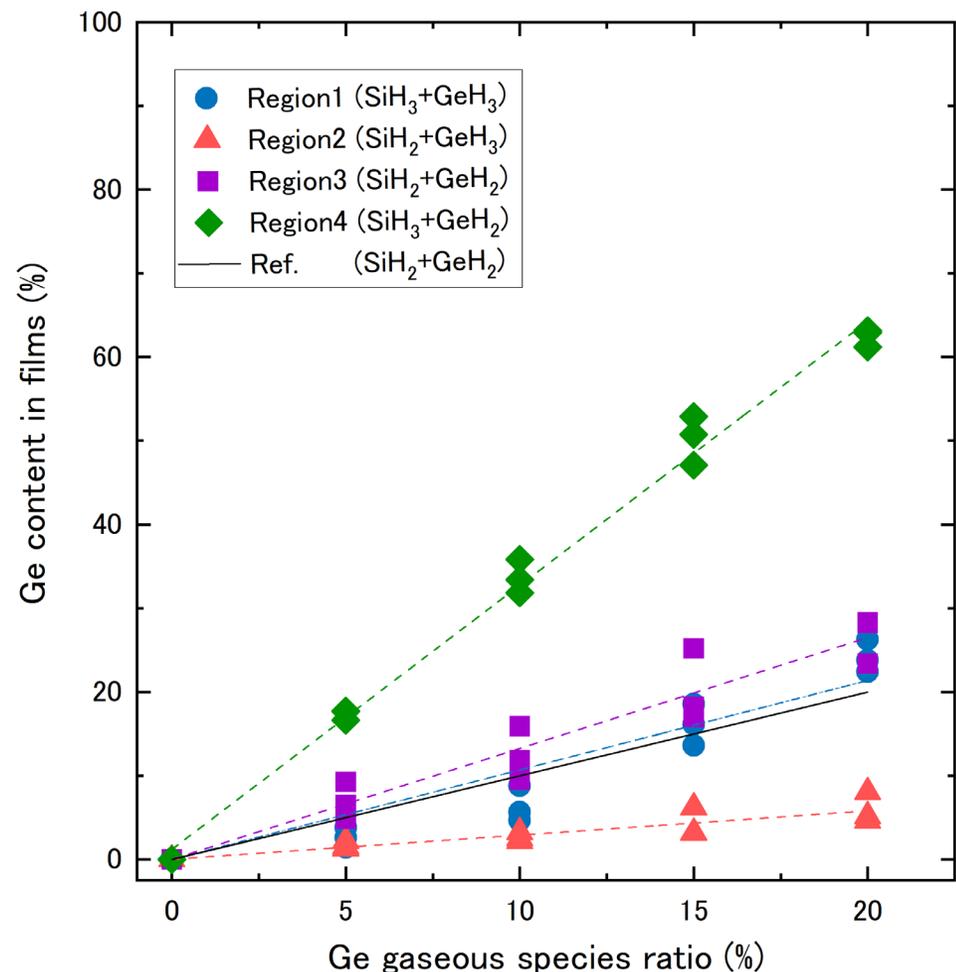
5%

10%

15%

20%

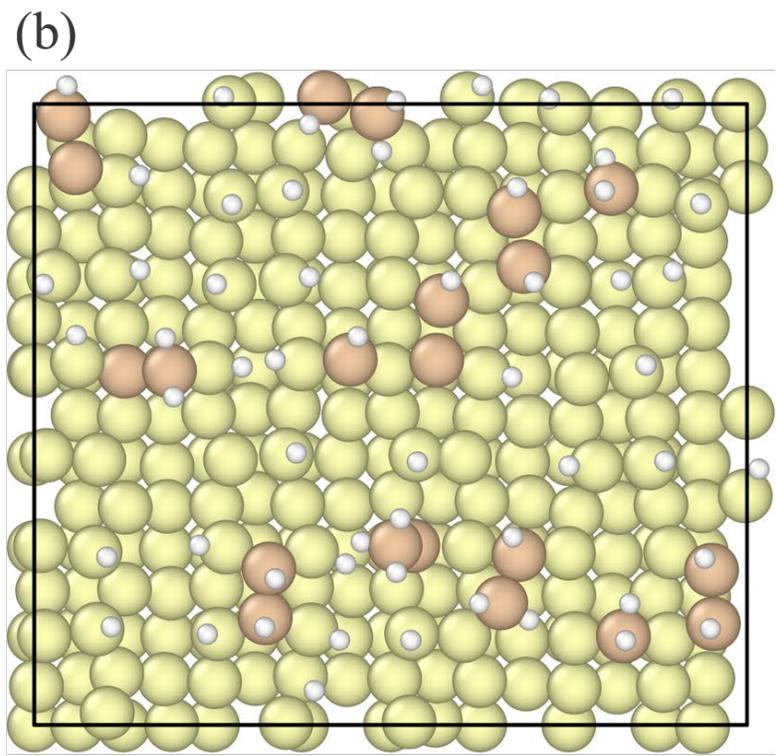
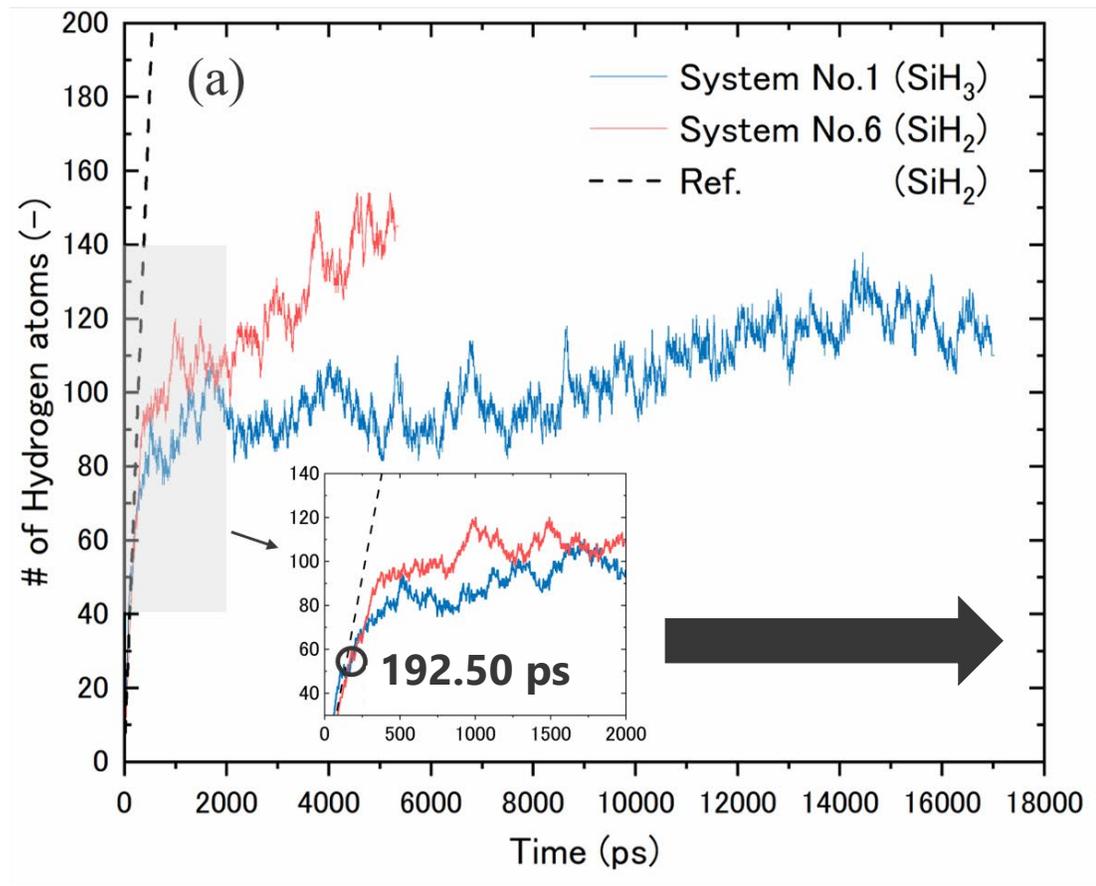
High



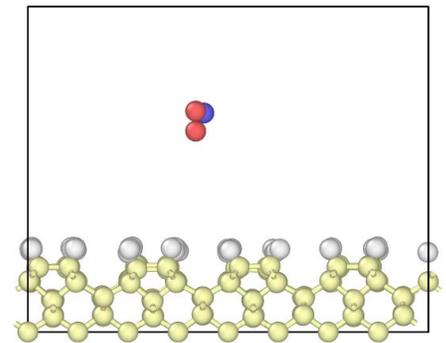
## 膜内Ge含有量の気体分子組成依存性

- 気相Ge化学種の増加に対して、膜内Ge含有量は線形に増加する傾向が確認された
- 気相中の化学種分布が特定されれば、膜内組成が推定可能であることを示唆している
- SiH<sub>3</sub>から構成される薄膜に対するGeH<sub>2</sub>からのGe原子取り込み量はGeH<sub>3</sub>と比べて3倍程度大きい
- SiH<sub>2</sub>およびGeH<sub>2</sub>は100%化学吸着するとしてKMCモデルでは再現できない、Ge原子の優先的な取り込みを確認

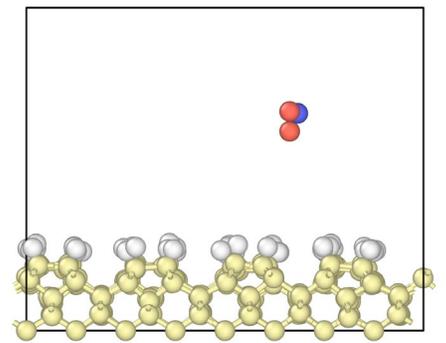
気体分子組成が成長薄膜の組成に及ぼす影響を解明



傾きの変化が確認された時の表面状態



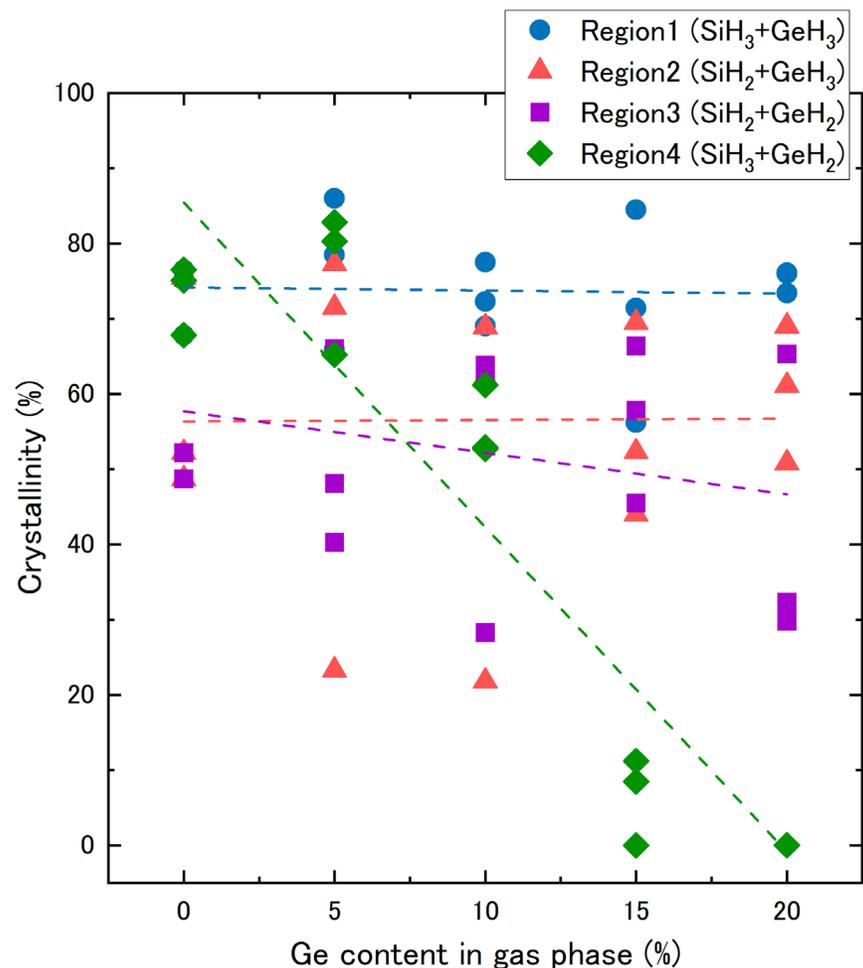
SiH<sub>3</sub>化学吸着@300 K



SiH<sub>3</sub>脱離吸着@1200 K

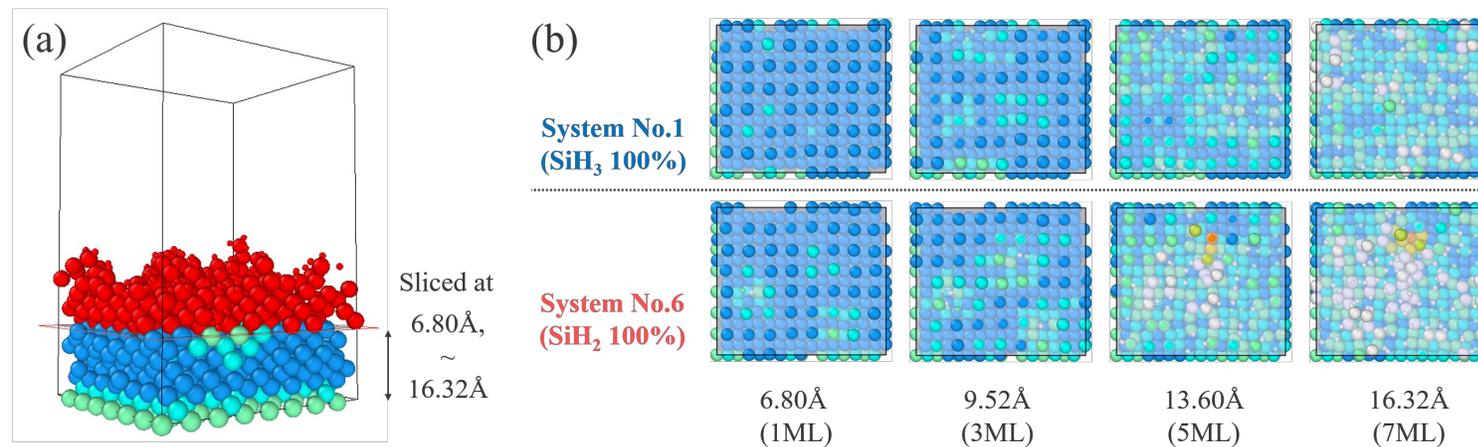
SiH<sub>2</sub>による被覆H原子の取り込み反応が熱運動の脱離効果によって阻害されたことで、SiH<sub>2</sub>は必ず化学吸着することを仮定した従来のモデルとの差異が確認

[21] Comp. Phys. Commu., Vol. 205, 13–21 (2016)



## 結晶性の気体分子組成依存性

- SiH<sub>3</sub>から成長した薄膜の平均結晶性は73.1%, SiH<sub>2</sub>は58.8%

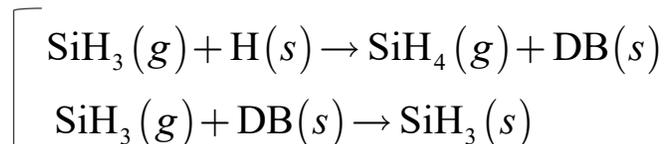


- Ge気体分子種比率の増加に伴い結晶性は減少する傾向が確認
- SiH<sub>3</sub>から成長した薄膜はGeH<sub>3</sub>の供給では高い結晶性を維持するが, GeH<sub>2</sub>の供給は結晶性を急激に低下

従来のKMC法では困難な気体分子種が薄膜の結晶性に及ぼす影響を解明

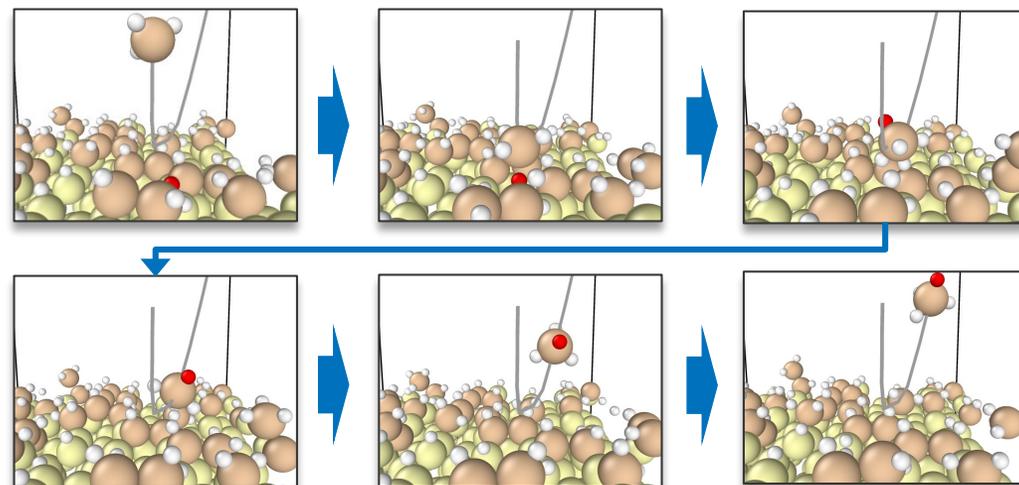
## $XH_3$ ラジカルの反応機構

- 1つの $SiH_3$ ラジカルが表面で拡散し、表面のH原子を1つ引き抜き、1つの $SiH_4$ 分子と1つのダングリングボンドを生成する。
- ダングリングボンドに別の $SiH_3$ ラジカルが化学吸着する。

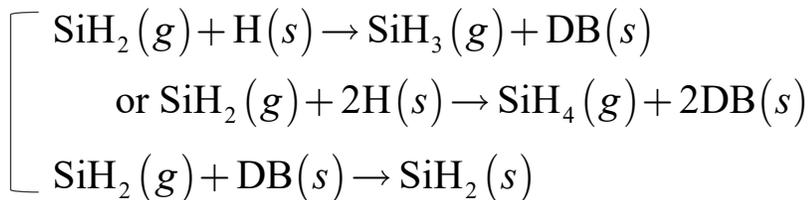


2段階反応

Eley-Rideal型機構

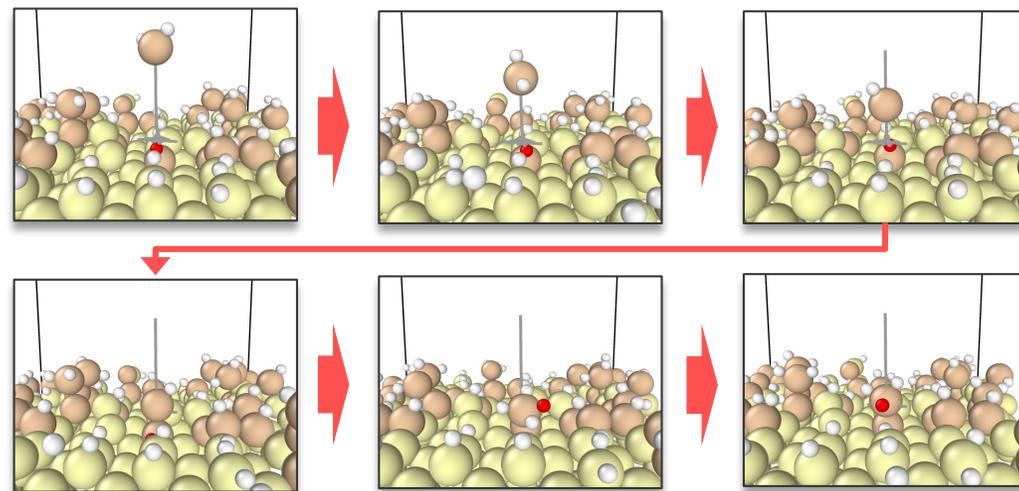


## $XH_2$ ラジカルの反応機構



2段階反応

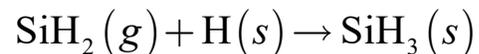
Eley-Rideal型機構



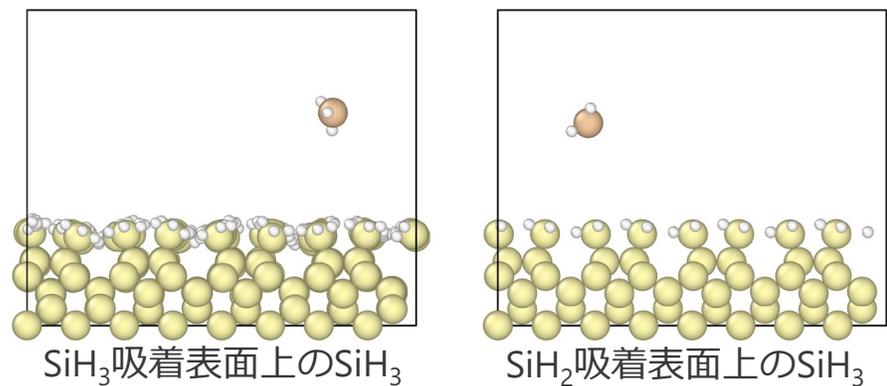
- $SiH_2$ ラジカルは表面のH原子を1つ引き抜いた後、 $SiH_3$ として衝突したH原子の下にあるSi原子と新たにSi-Si結合を形成する。

1段階反応

H捕獲型機構



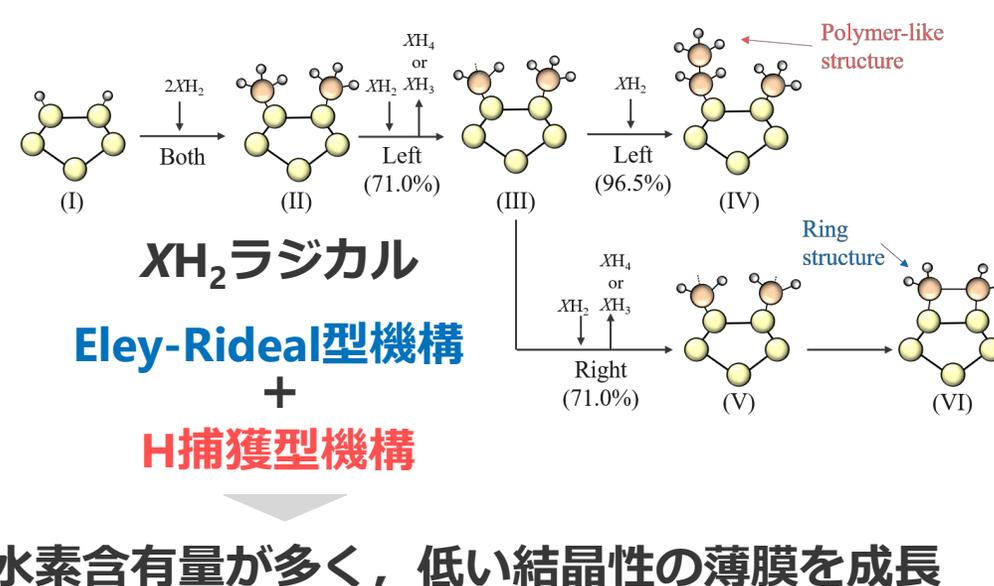
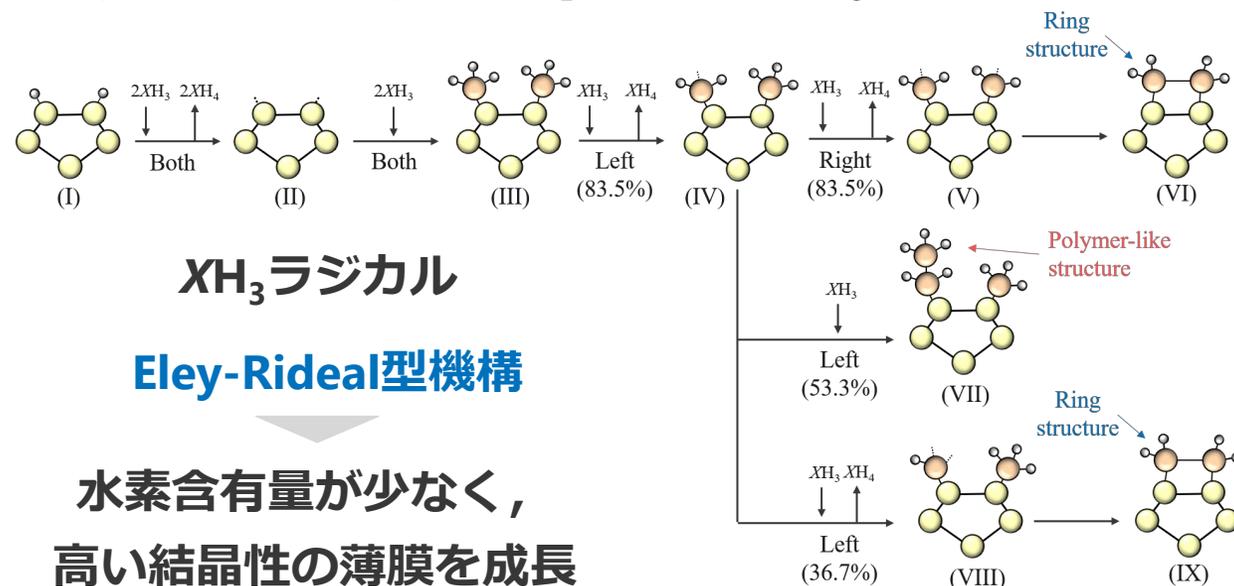
$XH_3$ ラジカルはER型機構,  $XH_2$ ラジカルはER型機構とH捕獲機構の両方を確認



各条件で  
1000回の衝突

## 衝突シミュレーションの計算結果

Surface events	Gaseous species / Adsorbed species on Si(100) surface			
	SiH <sub>3</sub> / SiH <sub>3</sub>	SiH <sub>3</sub> / SiH <sub>2</sub>	SiH <sub>2</sub> / SiH <sub>3</sub>	SiH <sub>2</sub> / SiH <sub>2</sub>
SiH <sub>2</sub> desorption	0.0	3.5	20.0	0.0
SiH <sub>3</sub> desorption	13.2	6.5	27.7	3.5
SiH <sub>4</sub> desorption	83.5	36.7	43.3	0.0
Chemisorption	3.3	53.3	9.0	96.5



$XH_3$ ラジカルと $XH_2$ ラジカルの異なる成長機構が膜質におよぼす影響を解明

# Contents

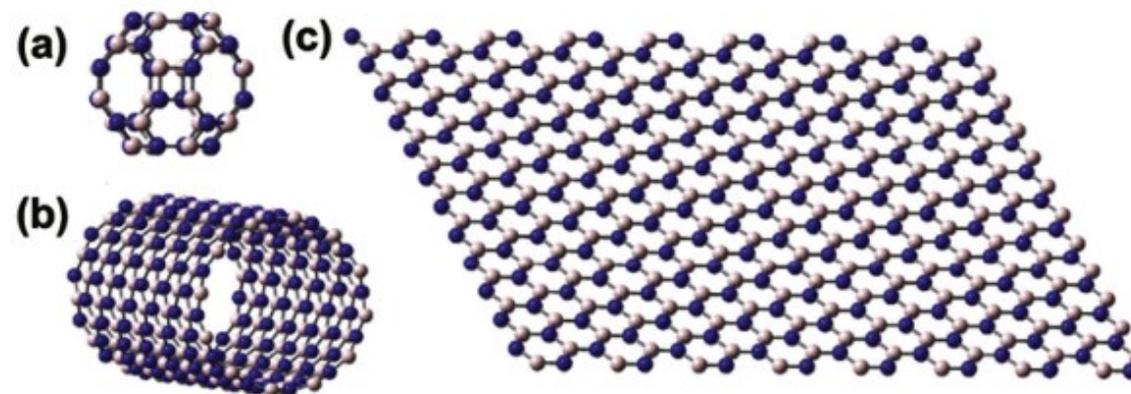
反応性力場分子動力学法および密度汎関数法による  
化学気相成長および原子層成長プロセスの解析

1. 研究背景
2. 方法と理論
3. CVD法における気体分子表面反応機構の反応性力場分子動力学解析
4. PECVD法におけるSiGe成膜機構の反応性力場分子動力学解析
5. ALD法におけるBN成膜機構の実験および反応性力場分子動力学解析
6. 結論

ホウ素と窒素から成るホウ素窒化物（Boron Nitride: BN）は0次元から3次元まで様々な構造を持つ化合物であり、幅広い産業的な応用先が存在している魅力的な材料である。

## BNナノ材料の産業的応用先

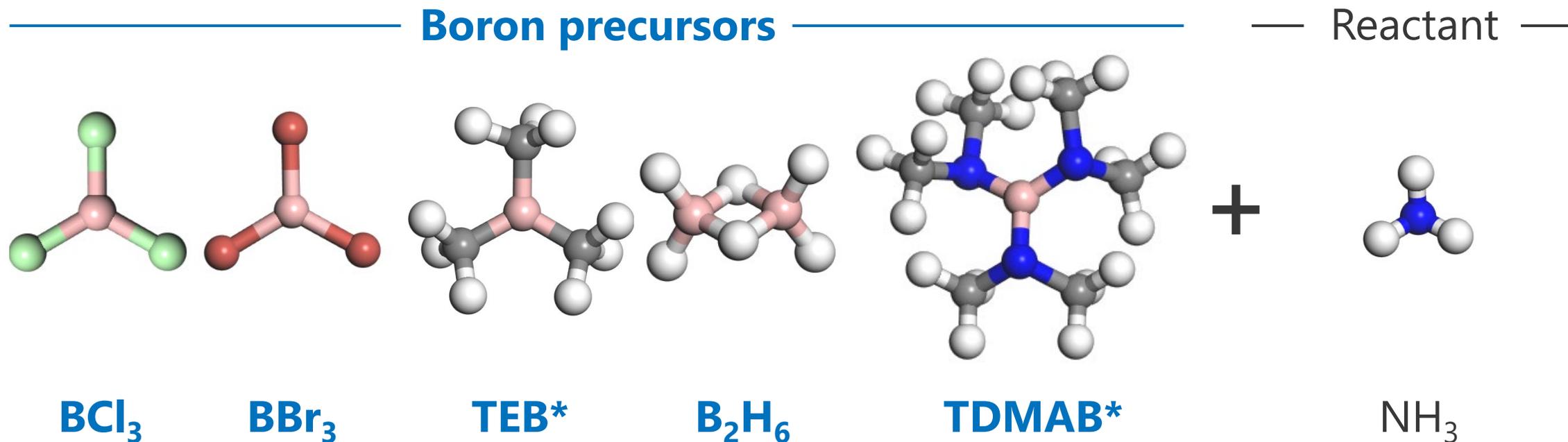
- **0D ナノ粒子**  
=>がんの予防および治療薬
- **1D ナノチューブ**  
=>機能性複合材料の補強材
- **2D ナノシート**  
=>デバイス用材料誘電体ゲート層, コーティング
- **3D ナノポーラス**  
=>水素貯蔵, 汚染物質処理, 触媒担体



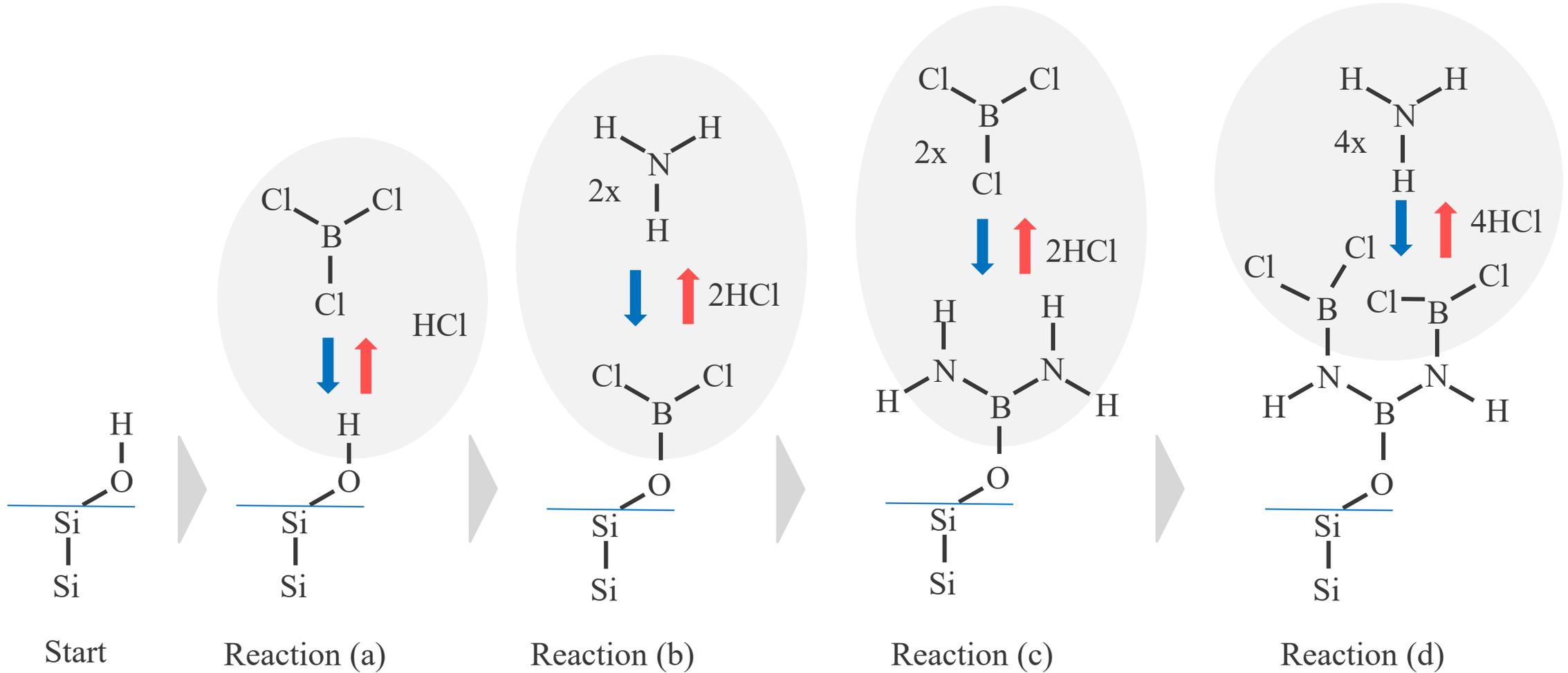
**Fig.** Structural models of representative BN nanomaterials: (a) 0D B<sub>24</sub>N<sub>24</sub> fullerene, (b) 1D BN single-walled nanotube, (c) 2D mono-layered BN nanosheet. [1]

BNは様々な産業的応用が可能であり魅力的な材料として期待されている

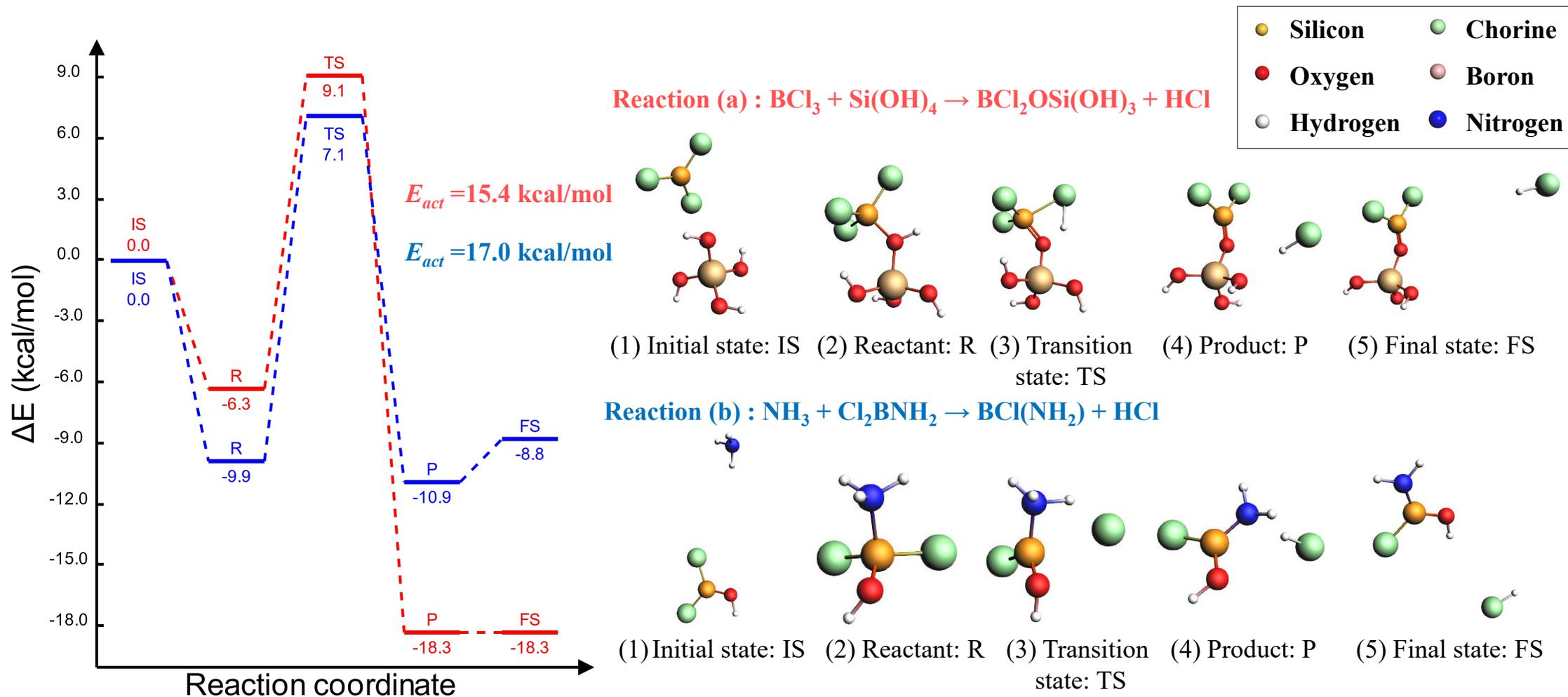
ALD法はコンフォーマルで極薄の誘電体を成長させることができるため、BN薄膜を成長させる最も効果的な方法の一つとして期待されている。



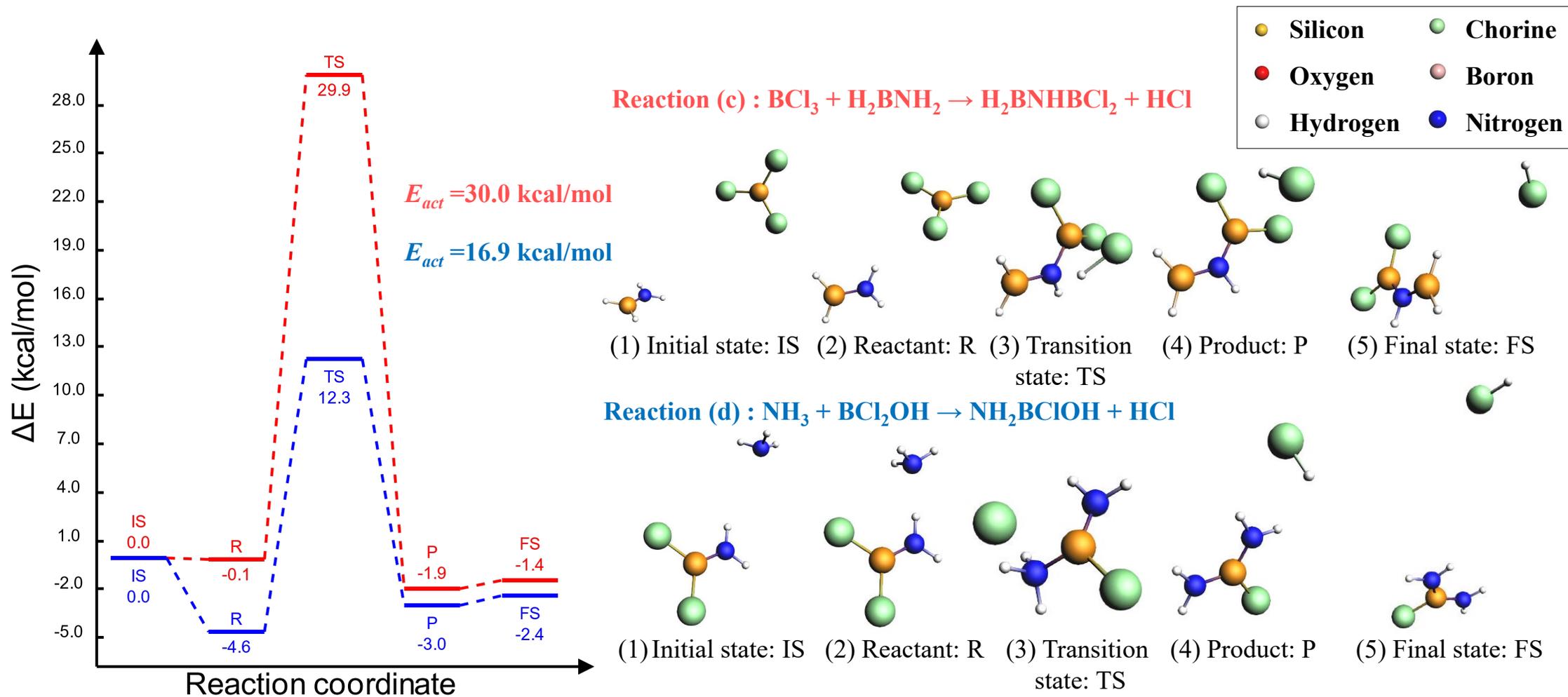
ALDウィンドウの温度領域および基板温度が成膜機構に与える影響は未解明



4つの反応についてDFTシミュレーションを実施し、エネルギーダイアグラムを取得



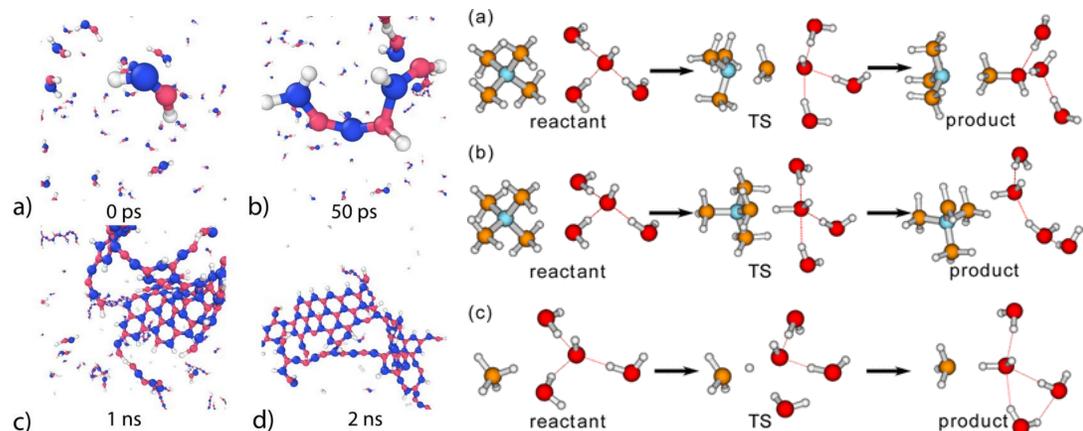
反応(a), (b)の反応障壁は15.4 kcal/mol, 17.0 kcal/molと予測



反応(c)の反応障壁は30.0 kcal/molと予測され, ALDウィンドウの下限を律速

BCl<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>を用いたOH終端Si(100)表面へのBN成長をシミュレーションする力場は存在しないため、ALDプロセスにおける反応動力学現象を適切に模擬する新たな力場を構築する必要がある。

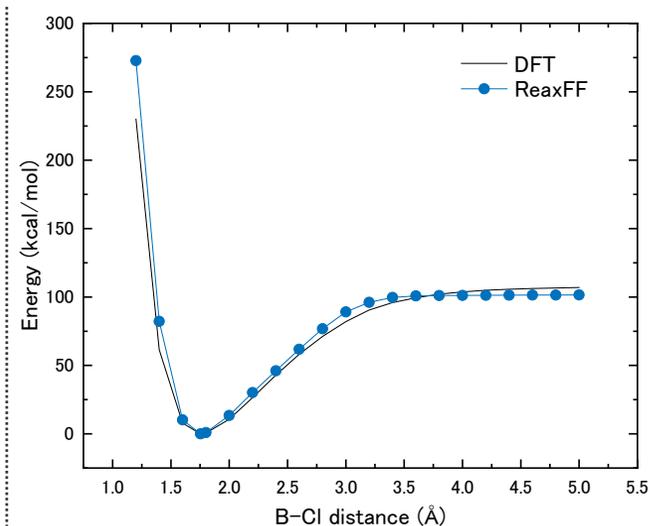
## 新規力場構築のベースとした既存の力場



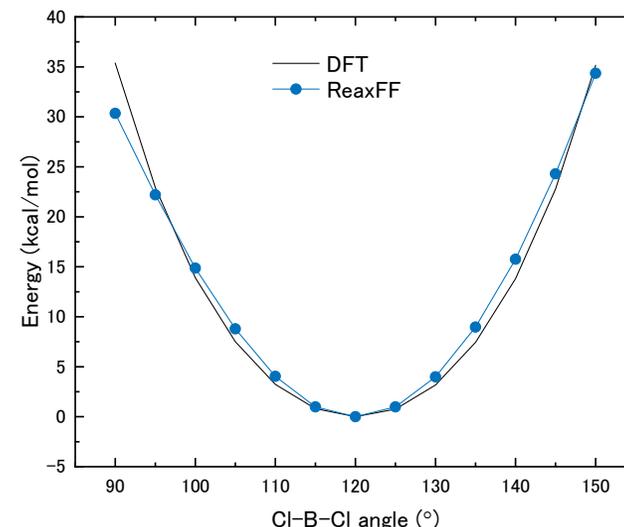
B/N/H 力場

Si/C/O/Cl 力場

B/N/H/Si/O/Cl を含む初期力場を構築



BCl<sub>3</sub>のB-Cl距離に対するエネルギー変化



BCl<sub>3</sub>のCl-B-Cl距離に対するエネルギー変化

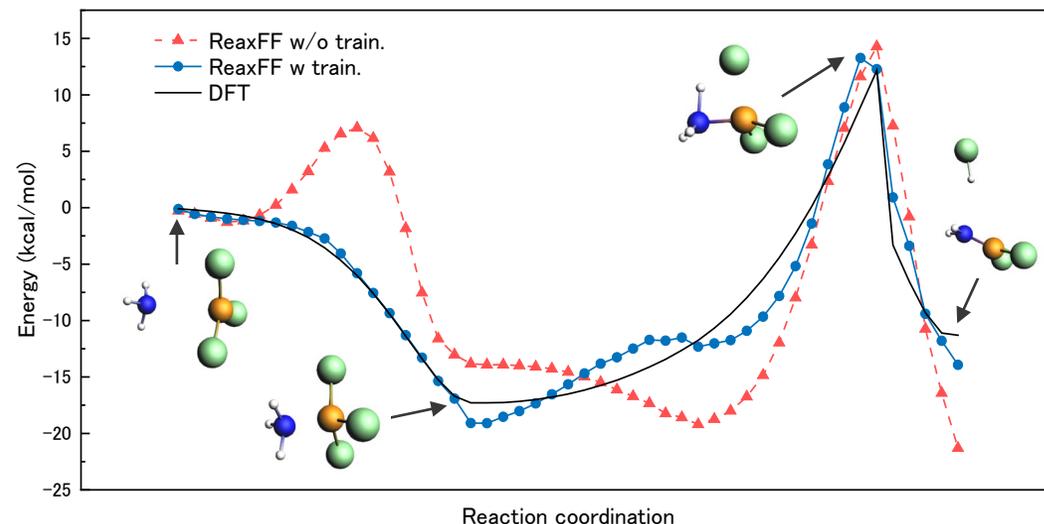
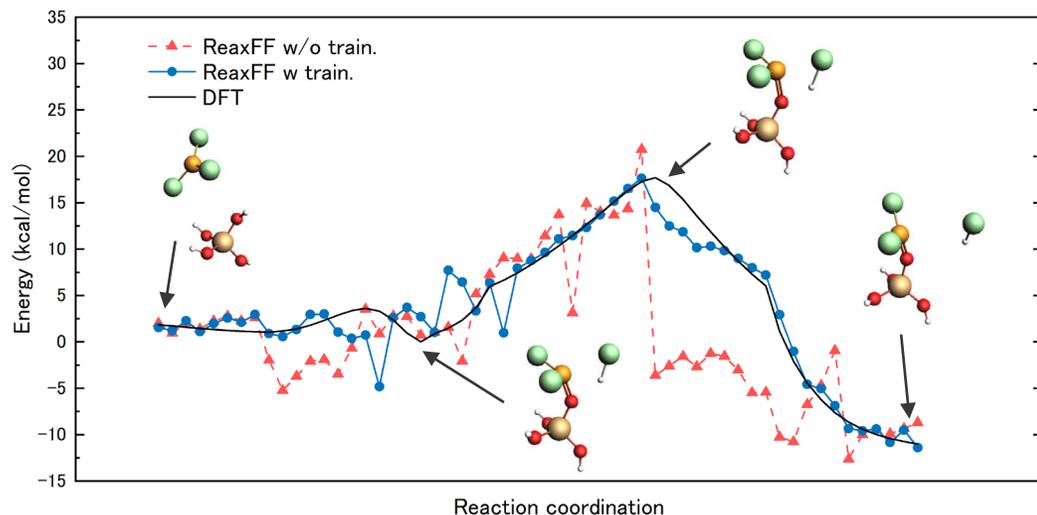
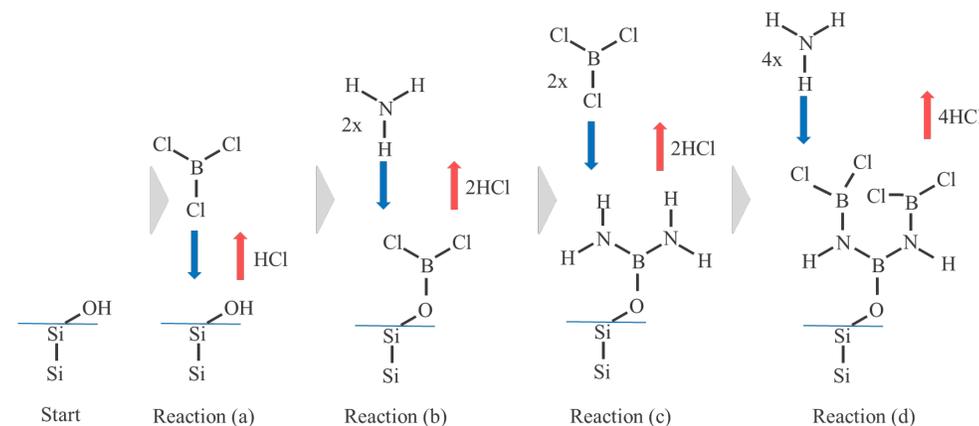
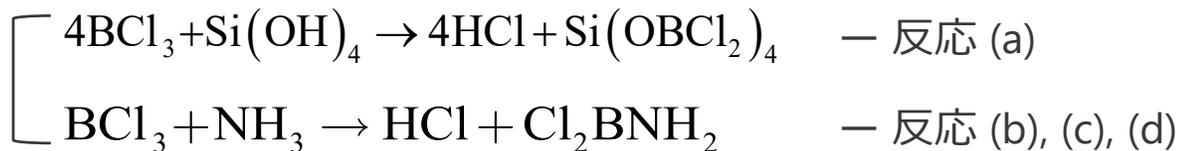
BCl<sub>3</sub>の分子内ポテンシャルが一致するように力場を訓練

構築した初期力場をベースにBCl<sub>3</sub>の分子内ポテンシャルが一致するように力場を訓練

[33] The Journal of Physical Chemistry B 2018 122 (14), 4083-4092

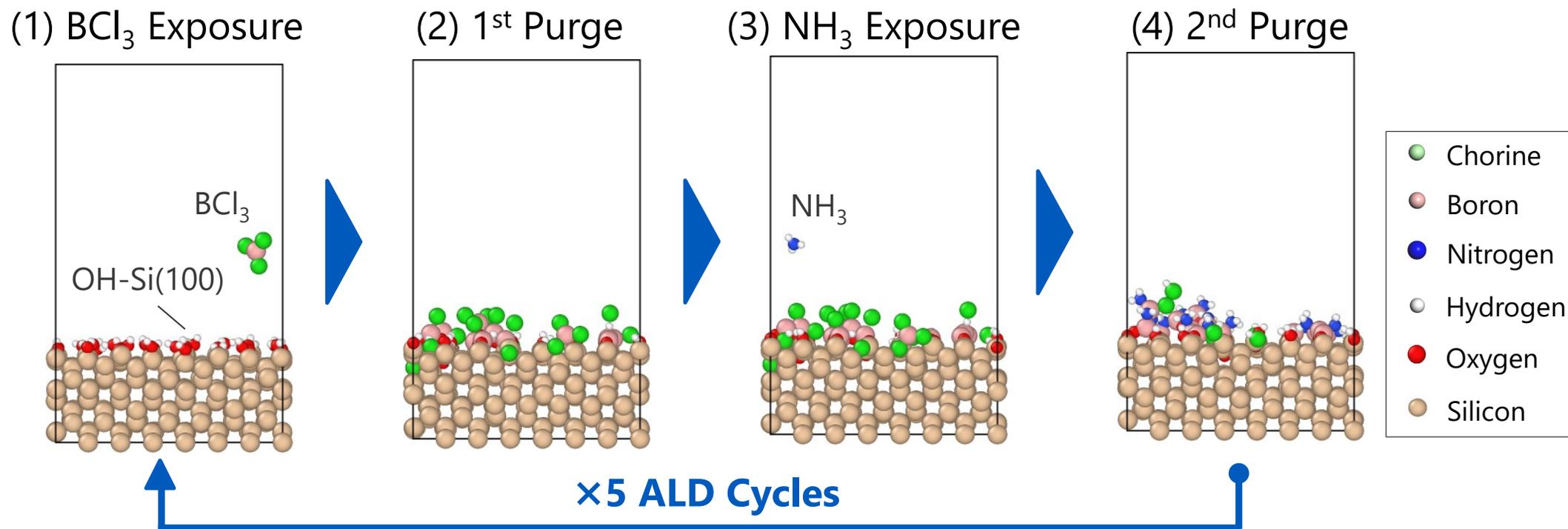
[34] Nanoscale, 2019, 11, 7447-7456

- $\text{BCl}_3$ の幾何学的構造に加えて反応経路も訓練に追加
- BN-ALDプロセスにおけるOH-Si(100)およびBN表面での  $\text{BCl}_3$ および $\text{NH}_3$ の反応をモデル化

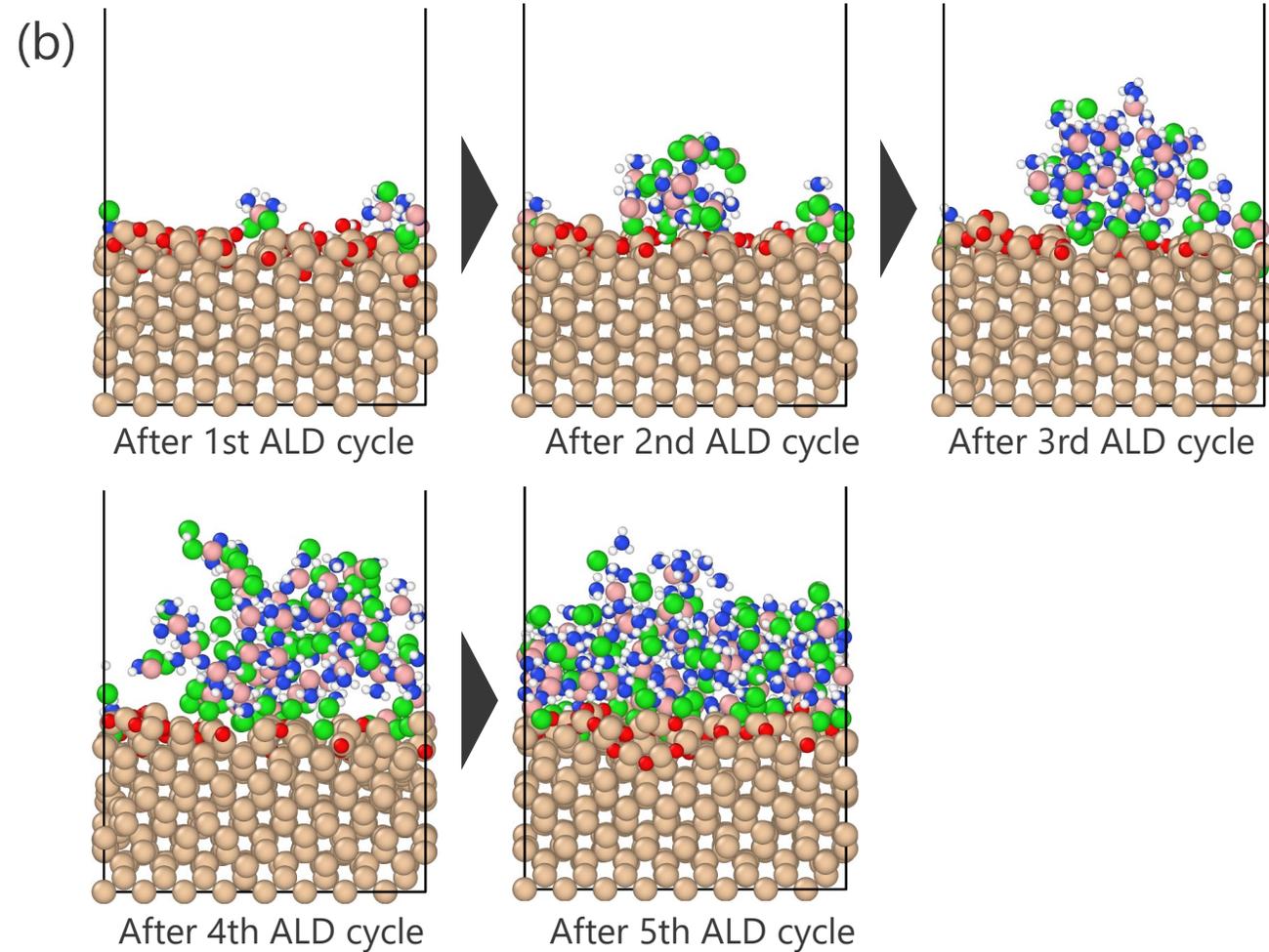
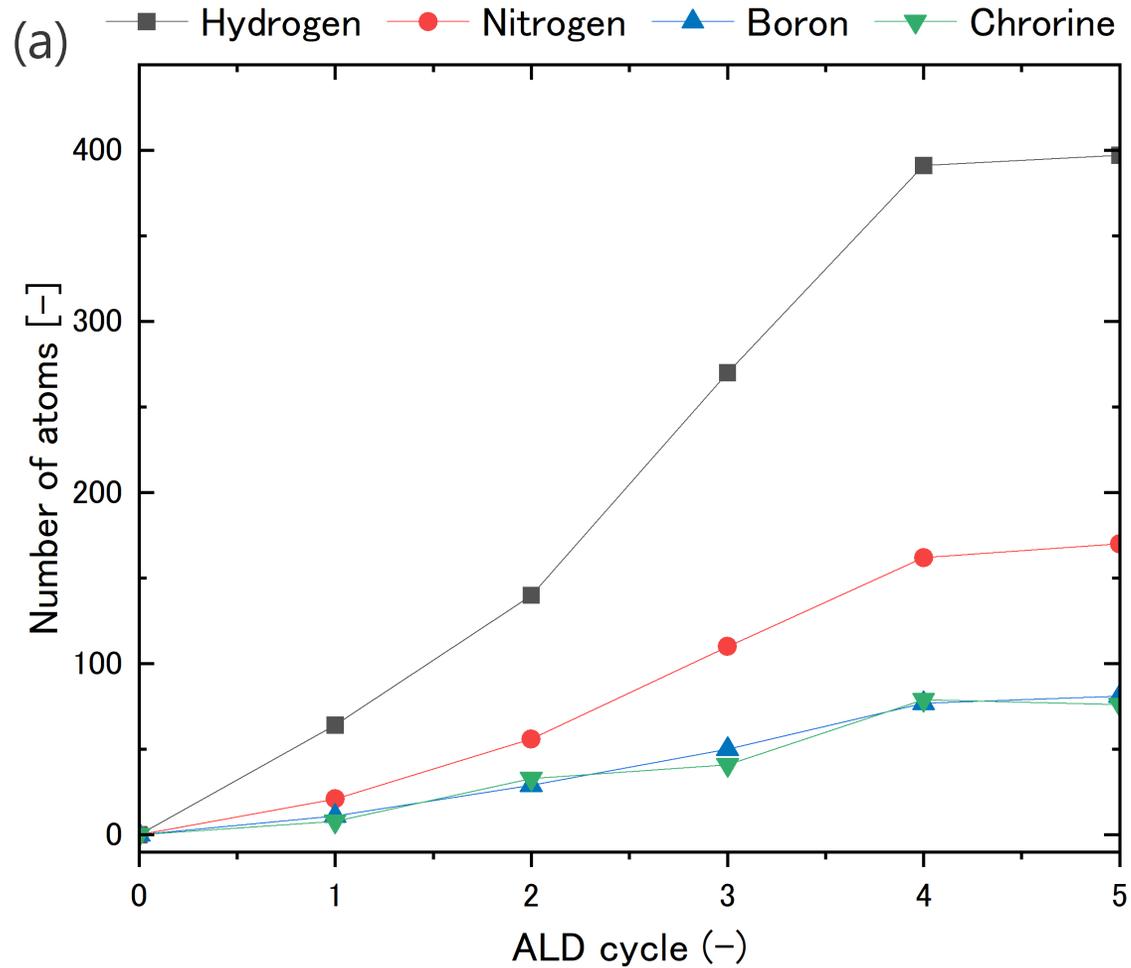


OH-Si(100)およびBN表面での $\text{BCl}_3$ および $\text{NH}_3$ の反応経路を模擬できるようにモデル化

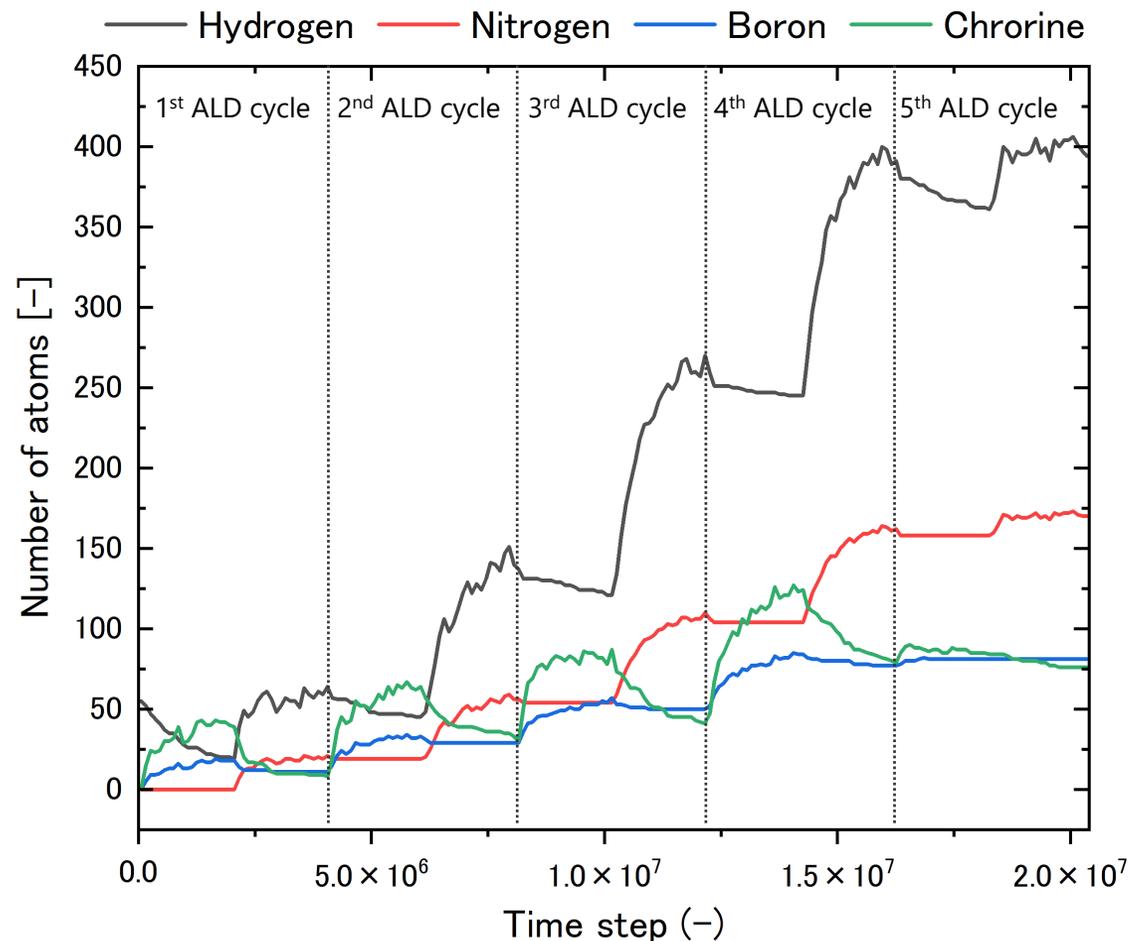
開発した力場がBCl<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>を用いたBN薄膜の成長を適切にモデル化できることが検証された。しかし、成膜機構を理解するためには、表面での反応動力学現象を含む成膜シミュレーションが必要である。



1500 Kにおいて5ALDサイクルを含む薄膜成長シミュレーションを実行



3次元的なクラスター成長の後に2次元的な薄膜成長に変化する様子が確認



- $\text{BCl}_3$ の供給ステップにおいて, H原子の減少, Cl原子およびB原子の増加が確認  
⇒  $\text{BCl}_3$ によるHCl分子の脱離および $\text{BCl}_x$ の吸着
- $\text{NH}_3$ の供給ステップにおいて, Cl原子の減少, H原子およびN原子の増加が確認  
⇒  $\text{NH}_3$ によるHCl分子の脱離および $\text{NH}_x$ の吸着
- ALDサイクルを繰り返すことで, 原子数が段階的に増減する様子が確認

連続的な気体分子の入射により段階的にBN薄膜が成長する様子が確認

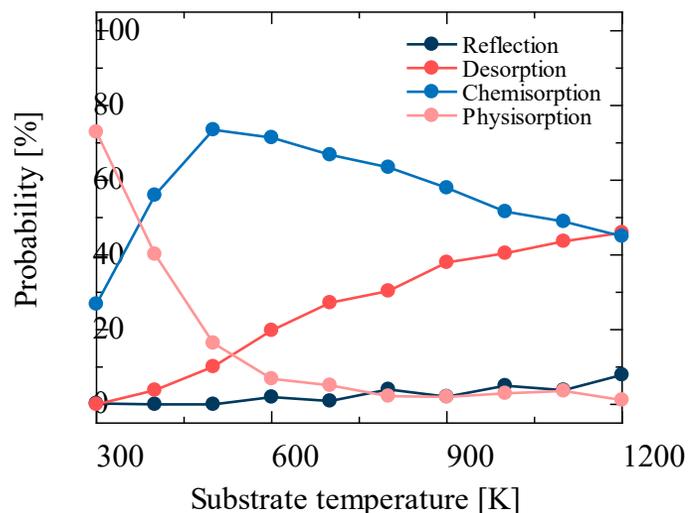
# Contents

反応性力場分子動力学法および密度汎関数法による  
化学気相成長および原子層成長プロセスの解析

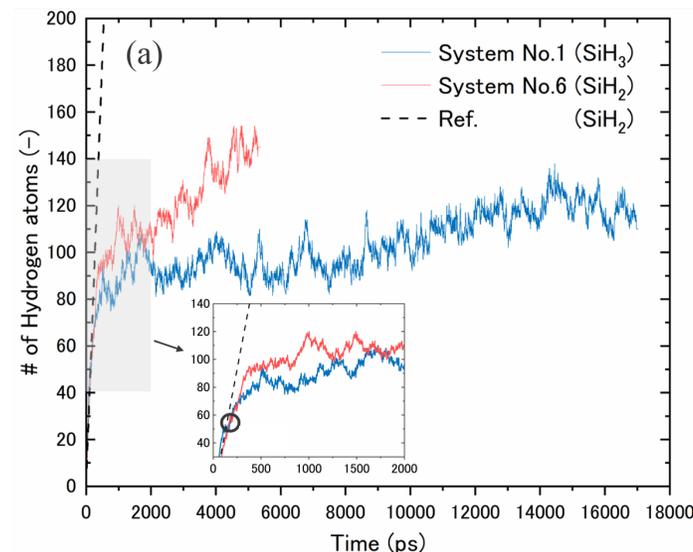
1. 研究背景
2. 方法と理論
3. CVD法における気体分子表面反応機構の反応性力場分子動力学解析
4. PECVD法におけるSiGe成膜機構の反応性力場分子動力学解析
5. ALD法におけるBN成膜機構の実験および反応性力場分子動力学解析
6. 結論

CVD/ALD法による表面近傍での反応動力学現象を正確に理解し，プロセスパラメータが反応機構や薄膜成長機構に及ぼす影響を解明することを目的として，ReaxFF MD法およびDFT法を用いた数値シミュレーションを実施。

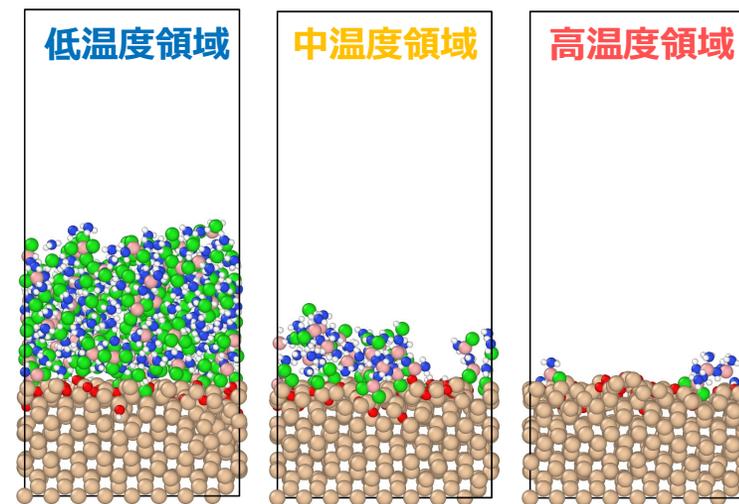
第3章：CVD法における気体分子表面反応機構の反応性力場分子動力学解析



第4章：PECVD法におけるSiGe成膜機構の反応性力場分子動力学解析



第5章：ALD法におけるBN成膜機構の実験および反応性力場分子動力学解析



ReaxFF MD法による反応動力学現象を考慮した数値シミュレーションはCVD/ALD法における反応機構や成膜機構を解明する上で有効 ⇒ 多くのプロセスに適応可能

# Thank you for your kind attentions

---

- 本研究の一部はJSPS 科研費（JP20J20915およびJP21H01243）の助成を受けたものである。
- 本研究の数値計算は、東北大学流体科学研究所未来流体情報創造センターの次世代融合研究システム(AFI-NITY)を用いて行った。ここに記して、厚く謝意を示す