

6.10 超精密加工プロセスの第一原理シミュレーション[6.10-1,2]

(1) 研究の背景と目的

21 世紀 COE プロジェクトで研究・開発を行っている超精密加工法の加工原理は、すべて加工物表面の化学反応を応用したものであり、このような加工・成膜現象を解析するためには、表面電子状態を正確に計算し、原子の動きを追跡する第一原理シミュレーションを行う必要がある。本研究では、加工性能の向上を目指したプロセスの改良に必要な知見を得ること、さらには新しい加工プロセスを提案することを目的とし、独自に開発した大規模・高速・高精度計算が可能な第一原理シミュレーションプログラムを用いて、加工機構や加工特性の解明・予測を行った。

(2) 超純水中の電気化学加工プロセスの第一原理分子動力学シミュレーション

超純水中の電気化学加工法では、陽極では加工できない Si や Al を陰極とすることにより加工できることがわかっているが、これまでのシミュレーションでは、Si や Al などの加工物表面に 1 個から 2 個の OH や水分子を作用させていた¹⁾。しかし実際の水は、水分子同士が水素結合で結合することで大きな分子(クラスター)を形成していると考えられており、超純水中の表面反応を正確にシミュレーションしているとは言えなかった。そこで本研究では、水素結合で相互に結合した 18 個の水分子を表面に作用させたモデルを用いた。電子状態の計算には、平面波基底とノルム保存擬ポテンシャルを用いた。

電解加工プロセス中は、陰極には常に H^+ イオンが供給されているが、陰極表面から電子を受け取り中性水素原子となる。そこで、水分子が作用している Si(001) 水素終端化表面に水素原子を付け加えた結果、図 6.10.1(a)(b) に示すように、 $H_2O + H \rightarrow OH + H_2$ の反応によって OH が生成された。さらに生成した OH が水素終端化された Si 表面原子と結合し、Si 表面原子の 2 本のバックボンドのうち 1 本が切断された。さらに 2 個目の OH を作用させた結果を、図 6.10.1(c)(d) に示す。2 個目の OH によって、2 本目のバックボンドが切断され、Si 表面原子は、 $Si_2(OH)_2H_2$ 分子となって加工された。

本シミュレーションにより、水中の OH ラジカルによる Si 単結晶の加工機構を明らかにすることができた。

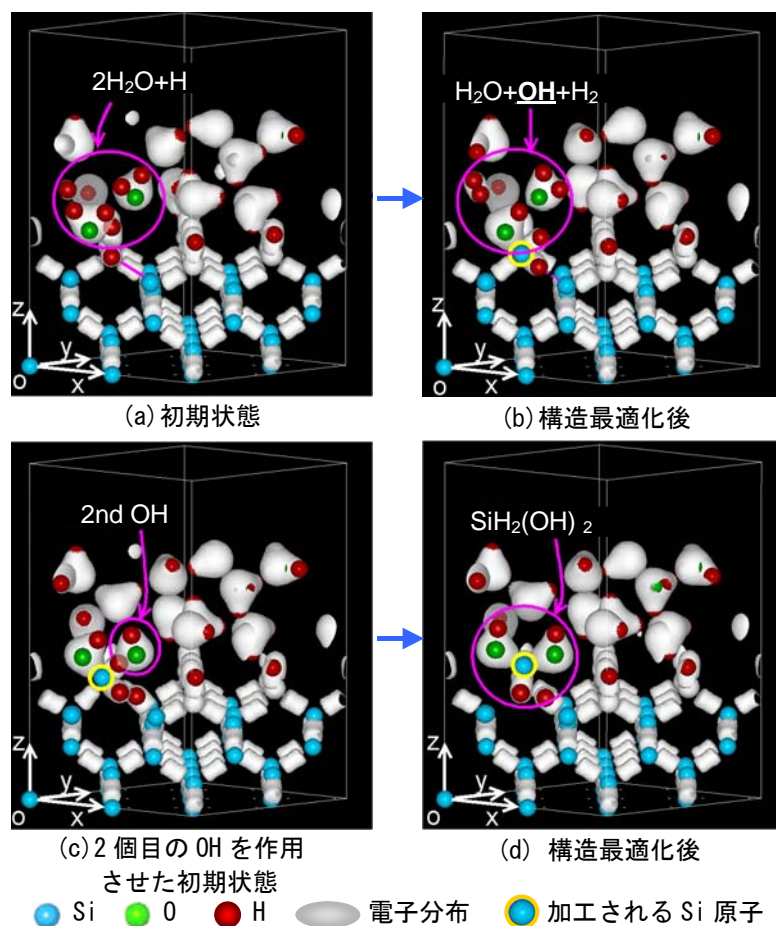


図 6.10.1 超純水中での陰極 Si(001) 表面原子の加工現象

(3) 大気圧プラズマ CVD によるシリコンエピタキシャル成長過程の解明

大気圧プラズマ CVD では他の方法と比較して比較的低温度で良質なシリコンエピタキシャル膜の成膜に成功している。エピタキシャル成膜技術の低温化は、成膜エネルギー削減のみならず技術の適用可能範囲の拡大の可能性もあり、さらなる低温化が期待されている。低温化のメカニズムが解明されれば、

技術開発の方向付けに役立つと期待できる。

そこで、さらに低温化するための方針を探索することを目的として、第一原理分子動力学シミュレーションを用いて低温化メカニズムの解明を行った。シミュレーションでは、プラズマ中の主な粒子であるヘリウムと水素原子の表面への衝突反応を解析するとともに、大気圧という高密度下での表面でのエネルギーフローを解析した。その結果、大気圧下であっても衝突によりプラズマから表面に与えられるエネルギーは非常に小さく、表面温度上昇としては無視されることが分かった。しかし、プラズマから与えられるエネルギーのうち、かなりの部分が表面特にシリコン表面の末端水素の振動として残留しており、プラズマが大気圧であることの影響が見られた。詳細な解析から、この振動は表面に局在した振動モードであり、バルク内部に散逸することなく表面に留まり続けることが分かった。これは表面が局所的・実質的に高温であることを示している。この振動は末端水素のみの振動であることから、シリコン表面のダメージにつながらず、成膜にのみ効果がある非常に有効なものであると考えられる。また、この振動の励振エネルギーは、プラズマ中の水素原子と表面水素原子が反応して水素分子を生成する反応により供給されていることも分かった。

以上のシミュレーションの結果から、大気圧プラズマ中で水素原子が高密度に存在し、表面末端水素の振動を励振すなわち表面局所温度を上昇させることが、低温基板でもエピタキシャル成膜を可能にしている主要因であると結論された。したがって、基板がより低温であっても表面局所温度さえ上昇させればエピタキシャル成膜できる可能性があることが言え、より多くの水素原子を表面に作用させたり重水素を用いたりするなど、表面振動を励起させやすい方策を採る方向が技術開発に重要であることを、シミュレーション研究から実験的技術開発研究に提言できる。今後、表面上での成膜前駆体拡散および結晶成長と表面水素振動との関係を明らかにする必要があり、さらなる第一原理シミュレーションを実施していく予定である。以上の成果を平成 19 年度精密工学会関西支部学術講演会で発表した。

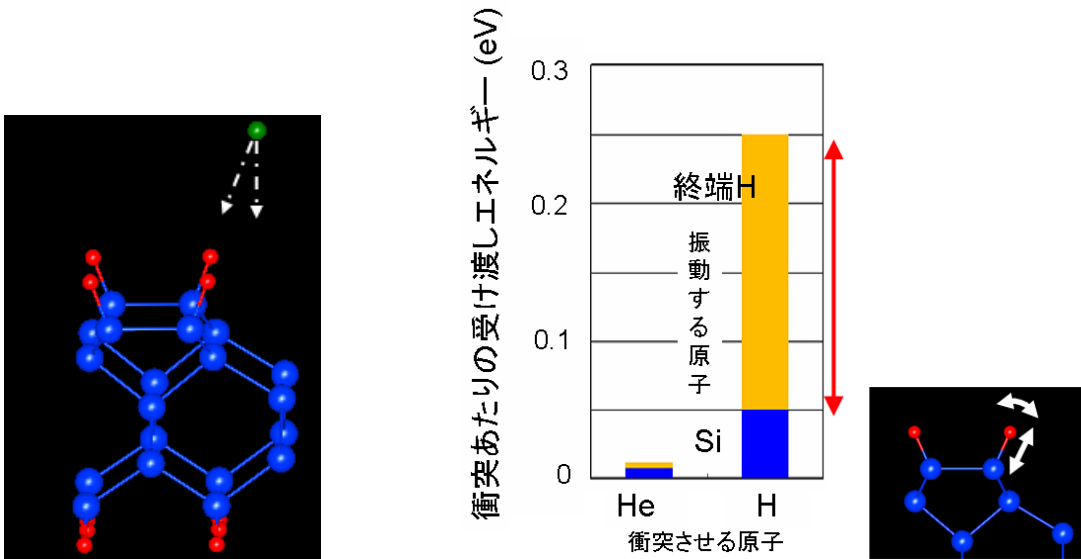


図 6.10.2-1 シリコン表面とプラズマガスとの相互作用のシミュレーション。水素末端化シリコン表面に水素やヘリウムを衝突させた。

図 6.10.2-2 水素やヘリウムの衝突により水素末端化シリコン表面に受け渡されるエネルギー。水素衝突の場合、末端水素の表面局在振動モードの励起に必要な最低エネルギー0.08eV を超えてエネルギーが加わることで振動が励起され、表面にエネルギーが蓄積される。

(5) 総括と今後の展望

水中の OH ラジカルによる Si 単結晶の加工機構および大気圧プラズマ CVD によるシリコンエピタキシャル薄膜成膜機構の第一原理シミュレーションについて述べた。これらのシミュレーションにより、加工や成膜の原子レベルで反応機構が理解されるとともに、技術開発への提言も行うことができた。シミュレーションを活用したプロセス開発は途についたばかりであるが、今後、これらの加工・成膜技術に留まらず他の加工技術に対してもさらにシミュレーションを適用し、原子・電子レベルの現象の解明を進めるとともに、そ

これらの結果を元に現実のプロセス技術開発へフィードバックする提案をしていきたい。

参考文献

- [6.10-1] 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、稲田 敬、森 勇藏、超純水のみによる電気化学的加工法の研究 —Al(001)表面の陰極反応素過程の第一原理分子動力学シミュレーション—、精密工学会誌、**69**,9 (2003) pp.1332-1336.
- [6.10-2] 稲垣耕司、掛谷悟史、広瀬喜久治、安武潔、大気圧プラズマ CVD におけるシリコンエピタキシャル成長低温化の第一原理シミュレーションによる解明—表面へのガス原子の作用—、精密工学会 2007 年度関西地方定期学術講演会講演論文集(2007)pp.11-12.