

# CVD/ALD薄膜堆積における材料/プロセスと 構造/組成の相関解明の達成に向けた分子動力学計算

～ CVD法を用いたSiGe薄膜における結晶性と組成解析 ～



TOHOKU  
UNIVERSITY

東北大学大学院 工学研究科

上根直也



FRIS

東北大学 学際科学フロンティア研究所

馬淵拓哉



JAC  
ジャパン・アドバンス・ケミカルズ

Japan Advanced Chemicals

財津優



JAC  
ジャパン・アドバンス・ケミカルズ

Japan Advanced Chemicals

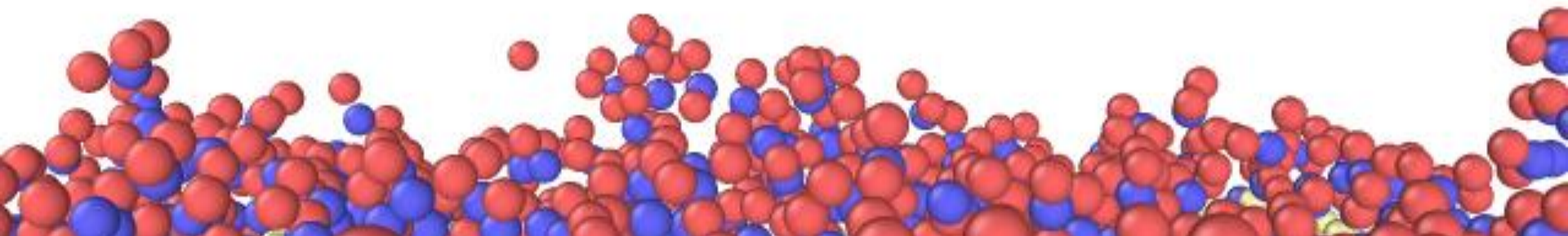
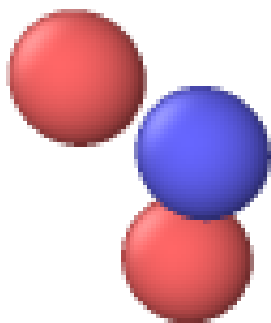
安原重雄



IFS  
Institute of Fluid Science  
Tohoku University

東北大学 流体科学研究所

徳増崇



# Contents

CVD/ALD薄膜堆積における材料/プロセスと  
構造/組成の相関解明の達成に向けた分子動力学計算

1. 研究背景
2. 計算手法
3. 計算結果
4. 結言

近年の半導体デバイスの発展は目覚ましく、最先端の要求に応えるために化合物半導体を始めとした多様な半導体材料が用いられる。

II	III	IV	V	VI
	5 B	6 C	7 N	8 O
	13 Al	14 Si	15 P	16 S
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po

## Semiconductor materials<sup>[1]</sup>

- IV (C, Si, Ge)
  - IV-IV (SiGe, SiC)
  - III-V (InP, GaAs, GaN)
  - II-VI (HgTe, CdSe, ZnS)
  - Ternary (HgCdTe, AlGaAs)
  - Quaternary (InGaAsP)
- ... to be continued in near future

材料の多様性はプロセスを膨大にするため材料開発に要する費用・開発期間が増加 ⇒ マテリアルズ・インテグレーション (MI)

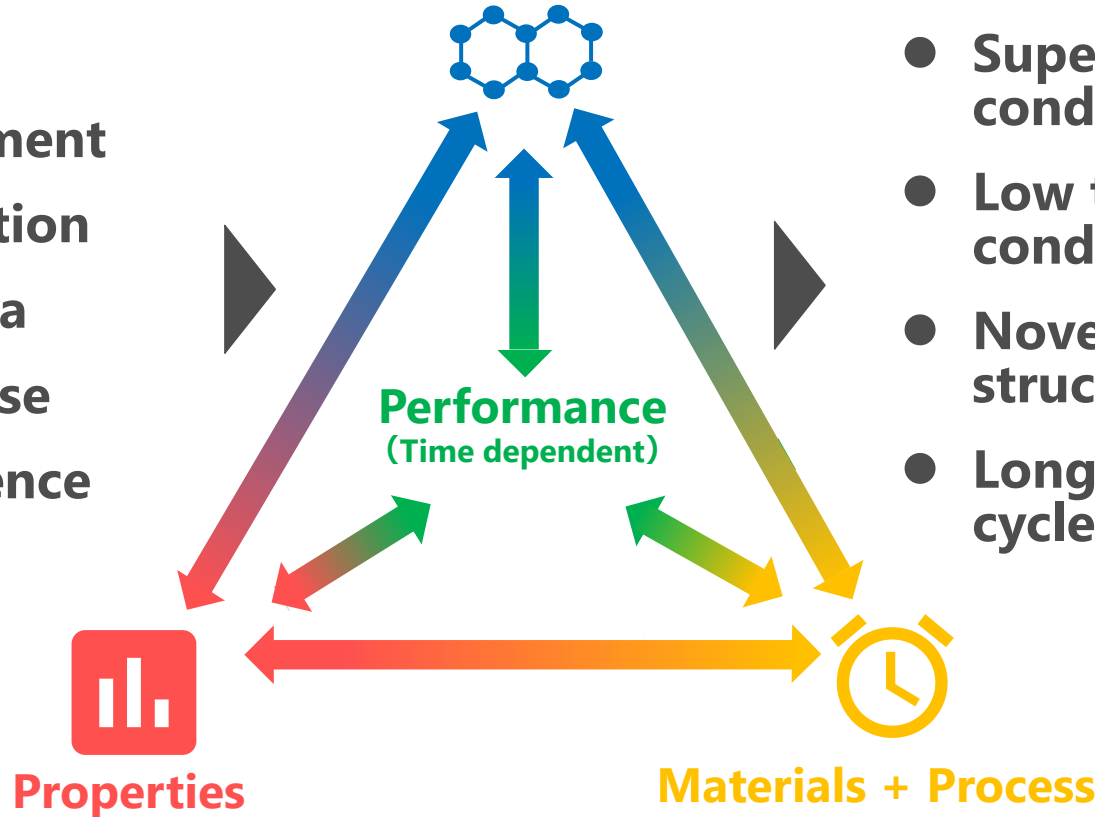
[1] Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 531, No. 1-2, 18-37 (2004)

MI (= 材料科学×情報科学) を活用した材料開発が国内外で活発化しており, 高分子・有機・無機材料で成功例も増加している。

## Structure + Composition

- Theory
- Experiment
- Simulation
- Big data
- Database
- Experience

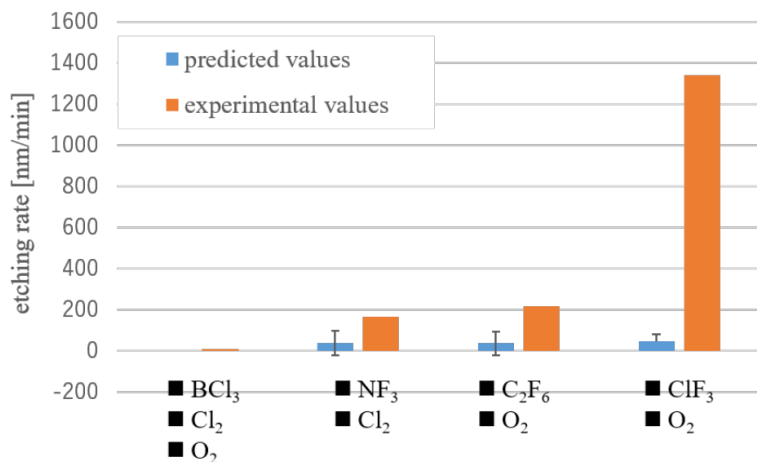
- Super ionic conduction<sup>[2]</sup>
- Low thermal conductivity<sup>[3]</sup>
- Novel crystal structure<sup>[4]</sup>
- Long life cycle-time<sup>[5]</sup>



[2] Chem. Mater., Vol. 24, No. 1, 15-17 (2012) [4] Appl. Phys. Express, Vol. 11, No. 093101, 1-9 (2018)  
[3] Phys. Rev. Lett., Vol. 115, No. 20, 1-5 (2015) [5] Nat. Commun., Vol. 5, No. 4553, 1-7 (2014)

半導体分野（PECVD, Etching）においても導入例<sup>[6-7]</sup>がいくつか見られるが（論文を見る限り）精度は十分でなく改善が必要である。

- HfO<sub>2</sub>薄膜のエッチング速度を最大化する材料/プロセスをベイズ最適化を用いて予測<sup>[8]</sup>



- Data-driven approach

系統的に蓄積されたデータから相関関係や法則を帰納的に抽出し新たな材料設計の指針とする

- Physics-driven approach

材料物性を支配する要因とは何かを原理原則から解明し、その組み合わせで材料を提案する

現状のMIで用いられる予測モデルは、実験値を十分に模擬しない  
⇒ Physics-driven approachを選択して予測モデル改善に寄与

[6] Proc. of SPIE, Vol. 10588, (2018)

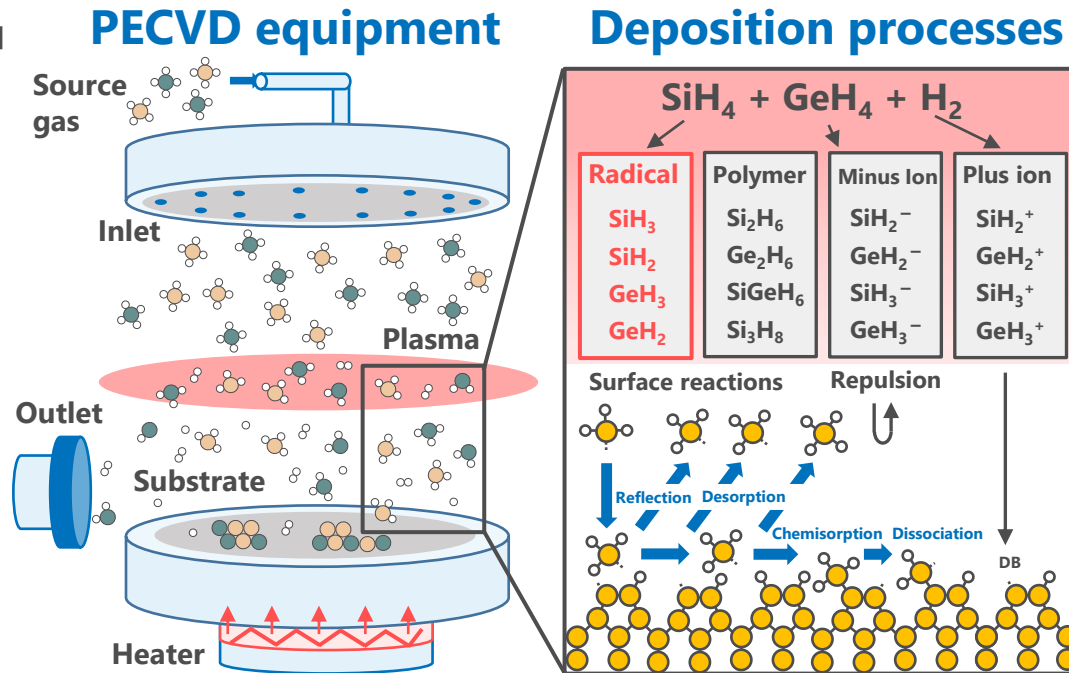
[7] Proc. of ISSM, 1-4 (2018)

[8] Proc. of ISSM, 1-3 (2018)

SiGe薄膜は気体分子組成比を変化させることで、物性を段階的に制御可能であることから、多くの応用事例が見られる。

- 3D structure device<sup>[9]</sup>
- MEMS<sup>[10]</sup>
- Infrared detector<sup>[11]</sup>
- Biomedical applications<sup>[12]</sup>
- **Thin film solar cell<sup>[13]</sup>**

薄膜内のGe濃度増加  
⇒ **電気的特性が悪化**



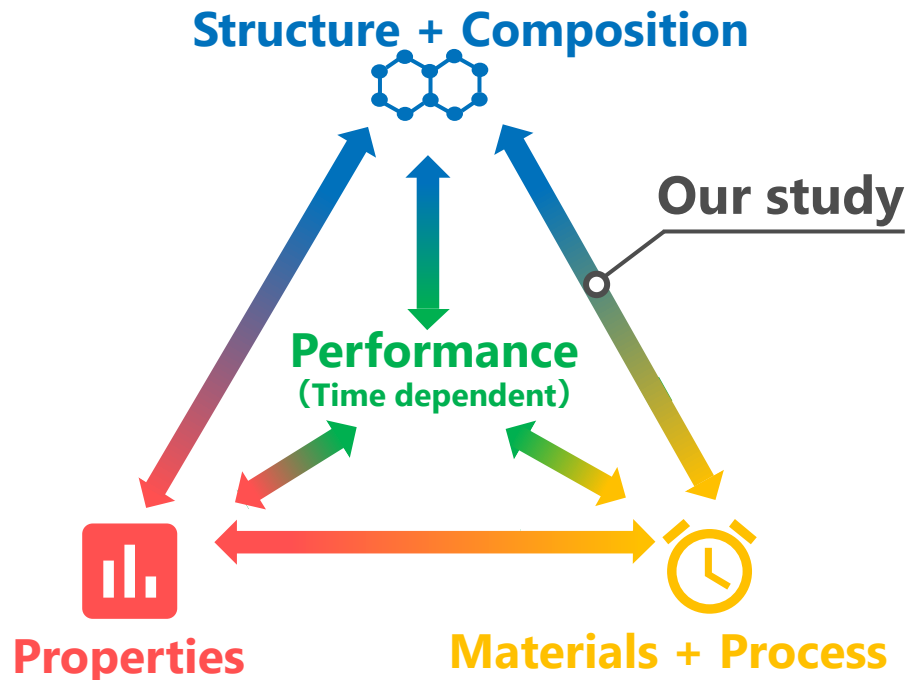
CVD/ALD薄膜堆積における薄膜特性の改善には、材料/プロセスと構造/組成の相関を解明することが必要不可欠である。

[9] J. Alloys Compd. Vol. 803, No. 30, 260–264 (2019) [12] IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., Vol. 628, 012003 (2019)  
 [10] J. Electron. Mater., Vol. 48, No. 11, 7360–7365 (2019)[13] Materials, Vol. 13, No. 5, 1045 (2020)  
 [11] Phys. Status Solidi, Vol. 215, No.12, 1700736 (2018)

SiGe薄膜は気体分子組成比を変化させることで、物性を段階的に制御可能であることから、多くの応用事例が見られる。

- 3D structure device<sup>[9]</sup>
- MEMS<sup>[10]</sup>
- Infrared detector<sup>[11]</sup>
- Biomedical applications<sup>[12]</sup>
- Thin film solar cell<sup>[13]</sup>

薄膜内のGe濃度増加  
⇒ 電気的特性が悪化



CVD/ALD薄膜堆積における薄膜特性の改善には、材料/プロセスと構造/組成の相関を解明することが必要不可欠である。

[9] J. Alloys Compd. Vol. 803, No. 30, 260–264 (2019) [12] IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., Vol. 628, 012003 (2019)  
[10] J. Electron. Mater., Vol. 48, No. 11, 7360–7365 (2019)[13] Materials, Vol. 13, No. 5, 1045 (2020)  
[11] Phys. Status Solidi, Vol. 215, No.12, 1700736 (2018)

## Problem

### 材料開発におけるMIの不正確性

現状のMIは十分な精度を持ち合わせていない。データ駆動型のアプローチが先行しているが、今後の物理駆動型との融合が必須となる。

## Objective

### 材料/プロセスと構造/組成の相関解明

物理駆動型のアプローチを選択し、CVD/ALD薄膜堆積における材料/プロセスと構造/組成の相関について解明する。



## Contents

### SiGe薄膜の結晶構造/組成を解析

気体分子組成 ( $\text{SiH}_3/\text{GeH}_3$ ) および基板温度がSiGe薄膜の結晶構造および組成に及ぼす影響を原子レベルで解析した。

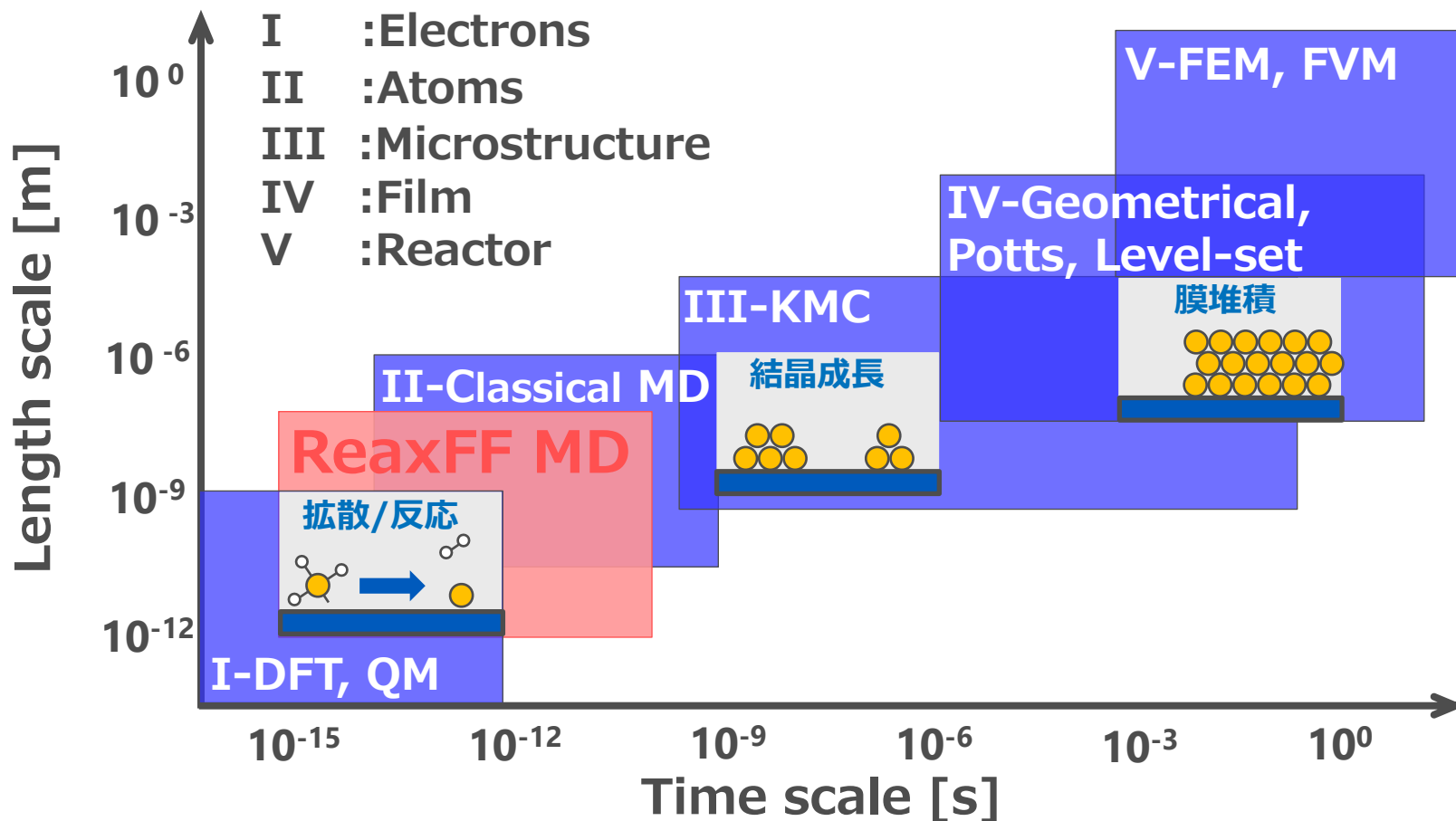


# Contents

CVD/ALD薄膜堆積における材料/プロセスと  
構造/組成の相関解明の達成に向けた分子動力学計算

1. 研究背景
2. 計算手法
3. 計算結果
4. 結言

量子化学・分子動力学計算の知見を広域に統合するため反応と輸送を同時に扱うReaxFF MD法を採用した。



原子間距離から算出した結合次数の値に応じて，非結合から単結合，多重結合への滑らかな遷移を再現する。

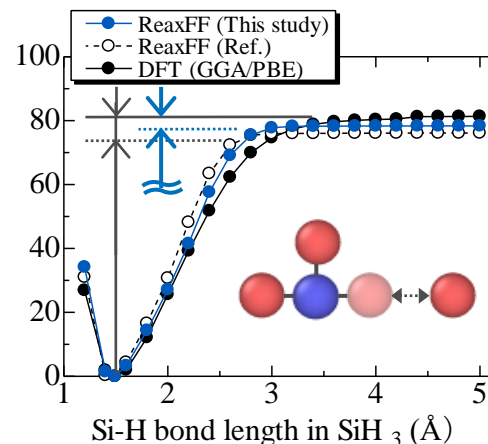
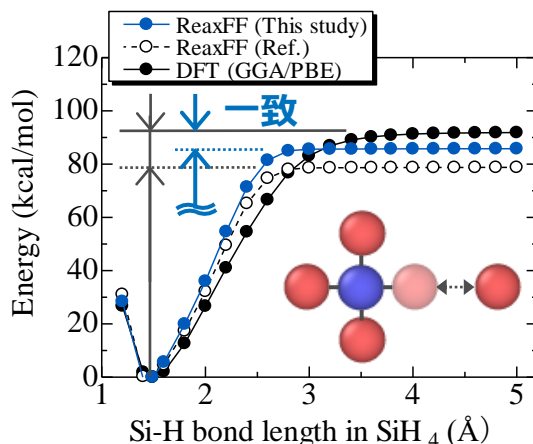
$$E_{system} = E_{bond} + E_{angle} + E_{tors} + E_{conj} + E_{over} + E_{under} + E_{coa} + E_{pen} + E_{lp} + E_{C2} + E_{triple} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}$$

**結合次数依存項**
**結合次数非依存項**

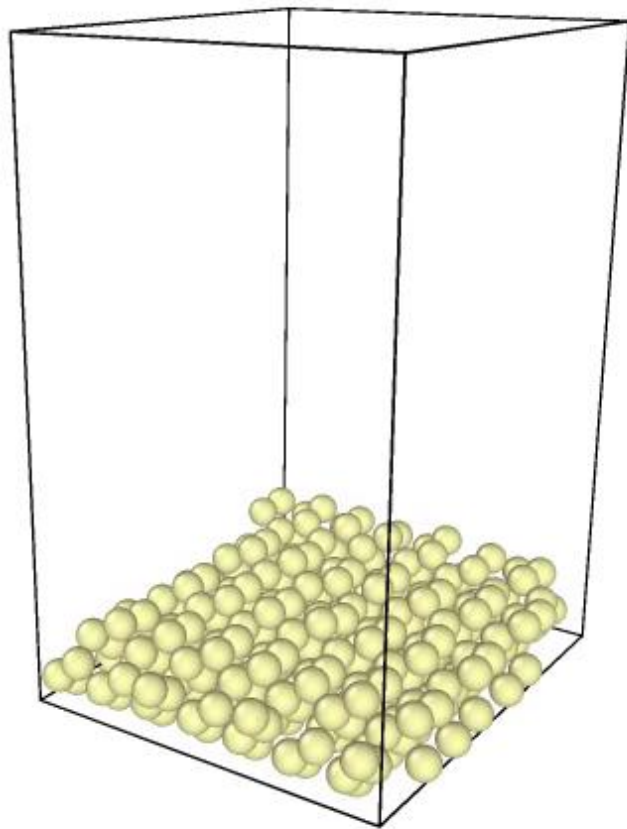
記号	名称
$E_{bond}$	結合エネルギー
$E_{angle}$	角度エネルギー
$E_{tors}$	二面角エネルギー
$E_{conj}$	四体間共有エネルギー
$E_{over}$	過配位エネルギー
$E_{under}$	不足配位エネルギー
$E_{coa}$	三体共有エネルギー
$E_{pen}$	障壁エネルギー
$E_{lp}$	非共有電子対エネルギー
$E_{C2}$	C <sub>2</sub> 分子不安定化エネルギー
$E_{triple}$	三重結合安定化エネルギー
$E_{H-bond}$	水素結合エネルギー
$E_{vdWaals}$	ファンデルワールスエネルギー
$E_{Coulomb}$	クーロンエネルギー

既存のポテンシャルパラメータ<sup>[14]</sup>を修正

➔ **新たなポテンシャルを構築した**



[14] Surface Science 646, Vol. 646, 253-260 (2016)



○ : 堆積H原子	○ : 堆積Si 原子
● : 基板Si原子	● : 堆積Ge原子

## ● 系全体

サイズ :  $30.72 \times 26.88 \times 45.00$  [Å<sup>3</sup>]  
 緩和時間 : **7.5 ps / 60 ps** (前/後)

## ● 気体分子

分子組成 : **SiH<sub>3</sub> : GeH<sub>3</sub>**  
 入射温度 : 1300 K  
 位置 : X, Y = 無作為, Z = 1-2 Å/ns  
 入射間隔 : 7.5 ps  
 入射総数 : **2000個**

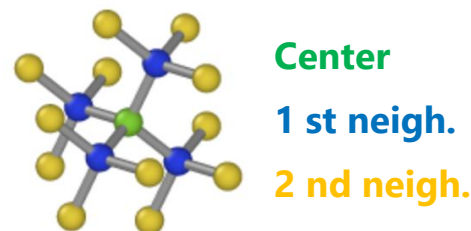
## ● 基板原子

原子種/結晶面 : Si(100)-(2×1)  
 原子数 : 224個 (Si)  
 基板温度 : **800K-1500K**

OVITO (Open Visualization tool) を使用して, 堆積薄膜中の構造<sub>[15]</sub> (結晶構造) および組成 (原子濃度) を解析した.

● Crystallinity  $C_d$

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

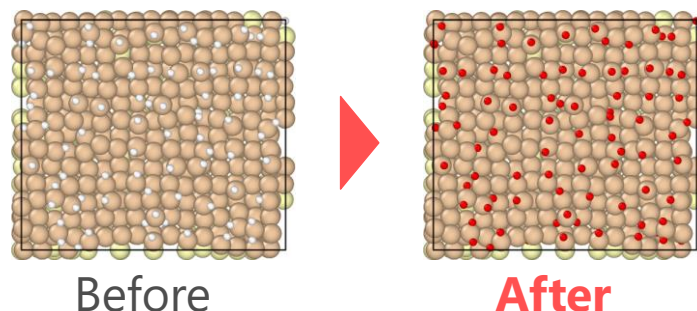


- **Cubic** : 第1近接原子および第2近接原子の全てが立方体ダイヤモンド格子位置に配置されている
- **1st neighbor** : 第1近接原子の全ては格子位置に配置されているが, 第2近接原子の少なくとも1つが配置されていない
- **2nd neighbor** : 原子自体は格子位置に配置されているが, その隣接の少なくとも1つが欠落しているか格子位置に配置されていない.

● Composition (atomic content)

$$x \text{ content} = \frac{\text{Remained } x \text{ atoms}}{N_{depo}}$$

- x is H, Si, or Ge

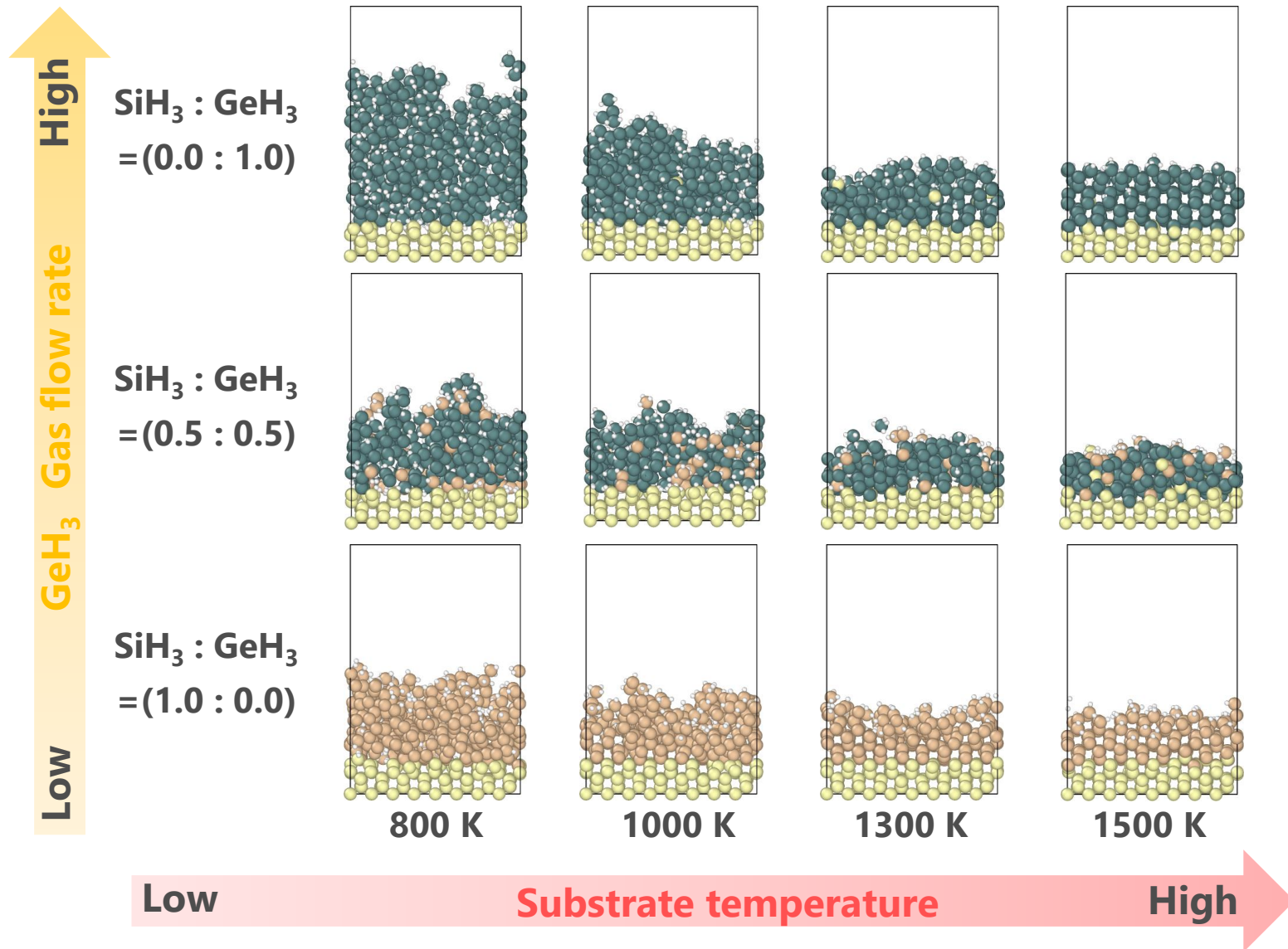


[15] Comp. Phys. Commu., Vol. 205, 13-21 (2016)

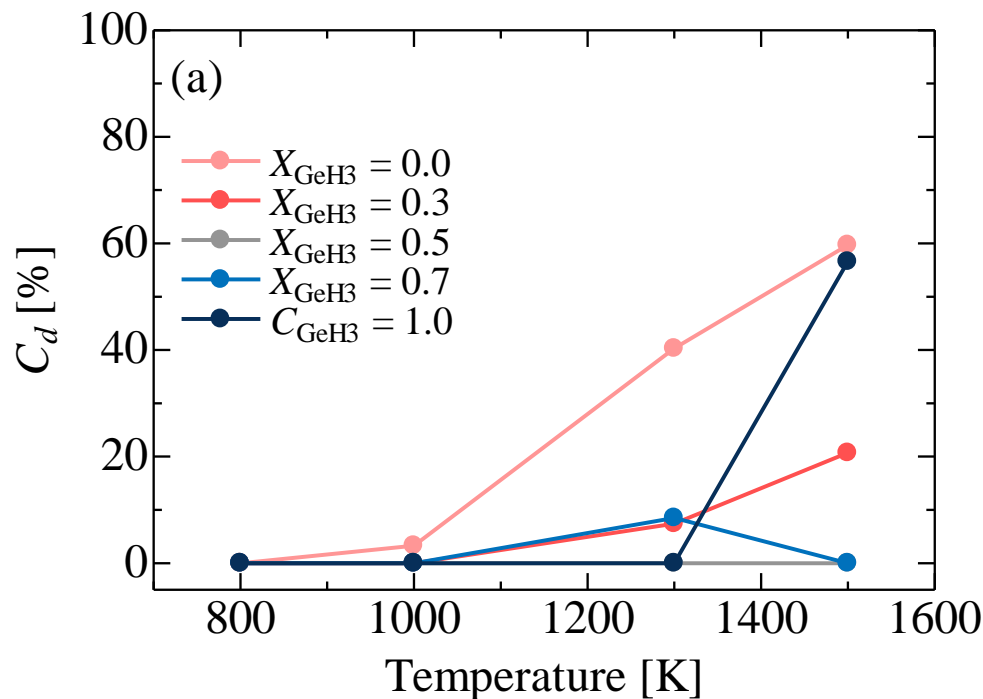
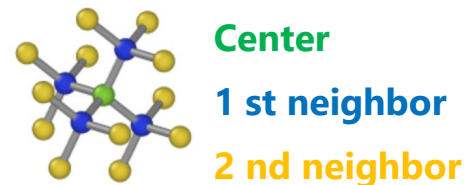
# Contents

CVD/ALD薄膜堆積における材料/プロセスと  
構造/組成の相関解明の達成に向けた分子動力学計算

1. 研究背景
2. 計算手法
3. 計算結果
4. 結言



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



- **基板温度依存性**

基板温度の増加に伴い,  
**結晶性は増加傾向**

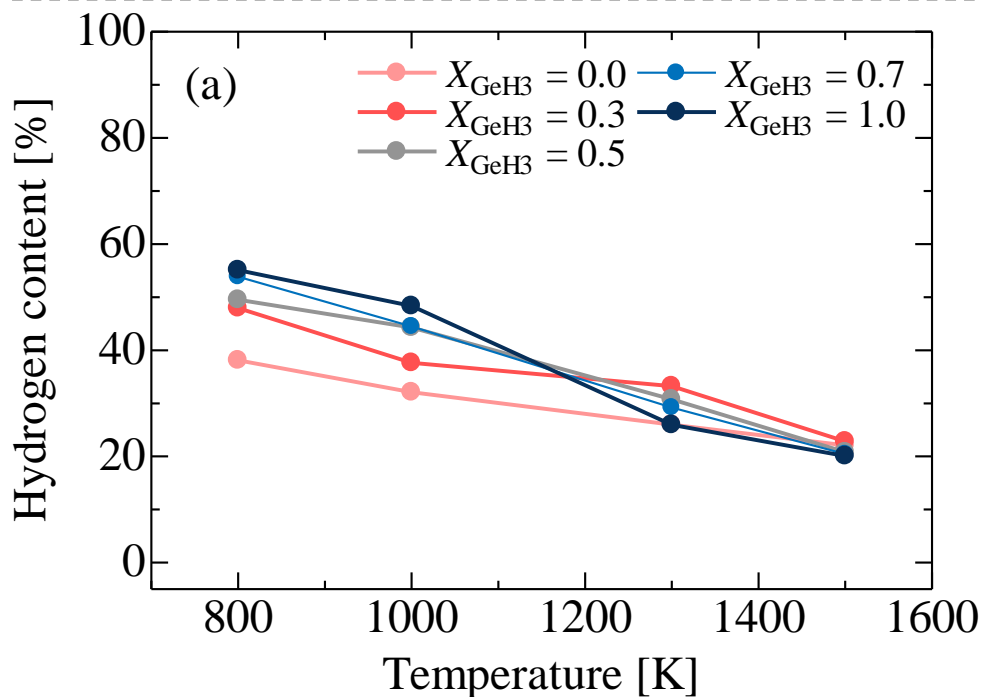
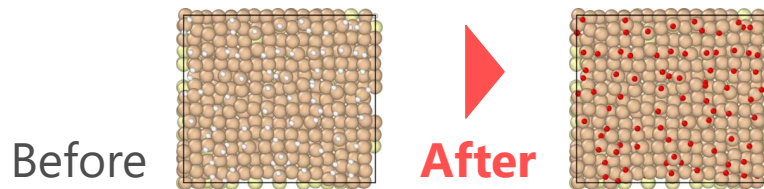
- **組成比依存性**

GeH<sub>3</sub>の割合増加に伴い,  
高基板温度で**結晶性はピークを持つ**

**基板温度増加に伴い追加分子は容易に最安定位置（格子  
上）に移動するため結晶性が増加したと考えられる。**



$$\text{H content} = \frac{\text{Remained H atoms}}{N_{\text{depo}}}$$



- **基板温度依存性**

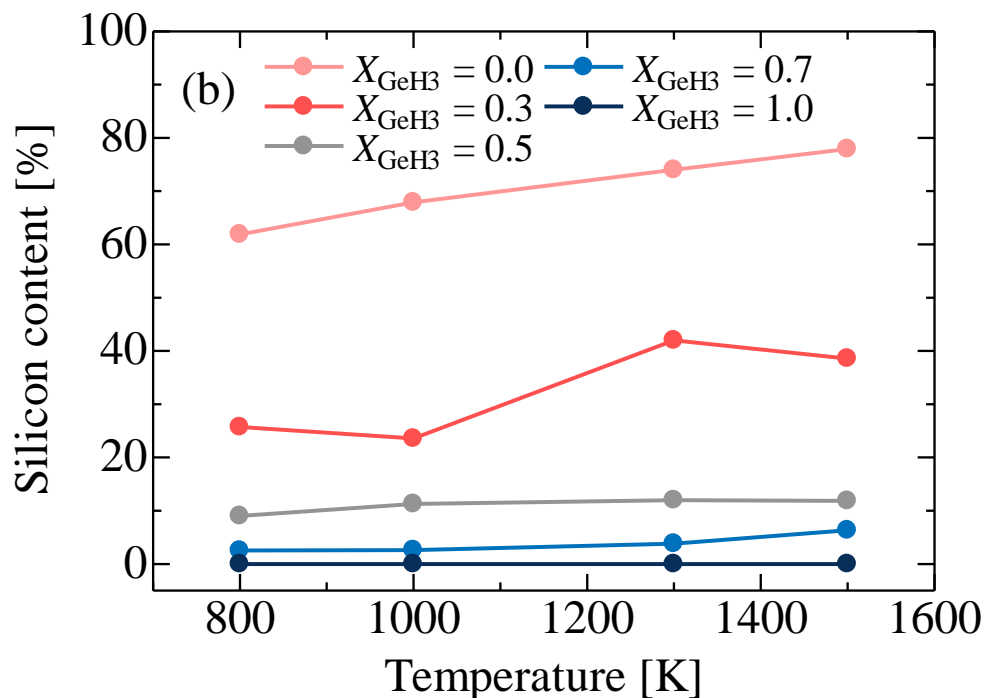
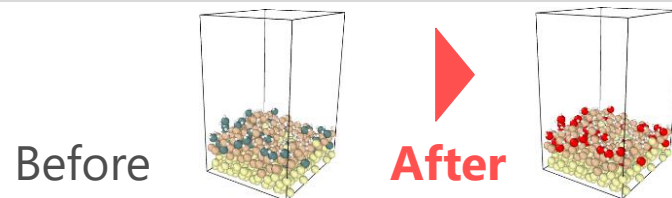
基板温度の増加に伴い,  
**水素含有量は減少**

- **組成比依存性**

GeH<sub>3</sub>の割合増加に伴い,  
低基板温度で**水素含有量は増加**

基板温度増加に伴い成長表面から水素分子 (H<sub>2</sub>) が脱離するため水素含有量は減少したと考えられる。

$$\text{Si content} = \frac{\text{Remained Si atoms}}{N_{depo}}$$



- **基板温度依存性**

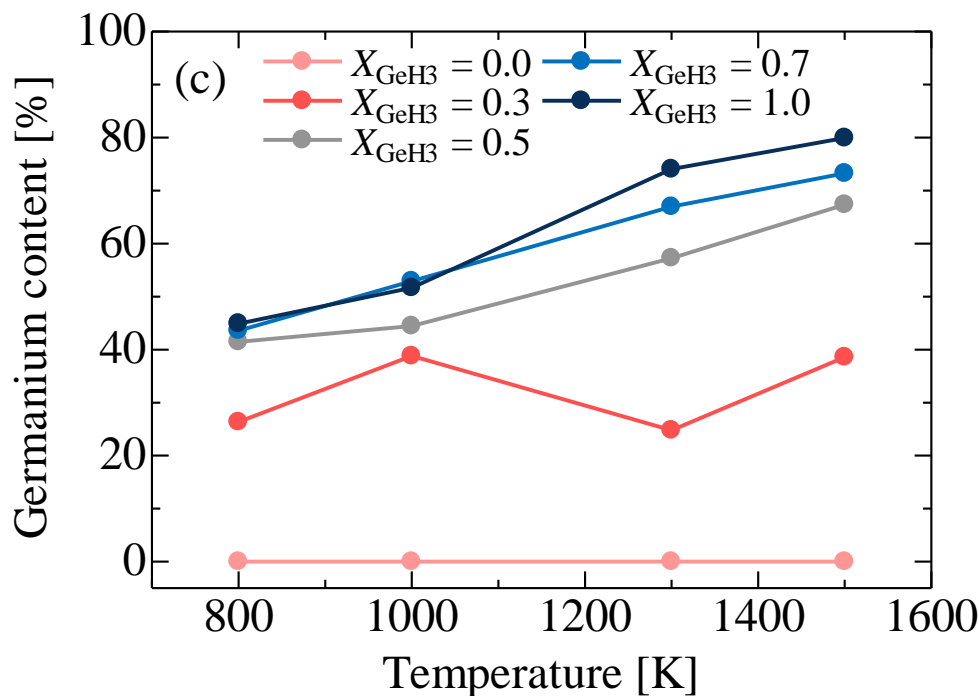
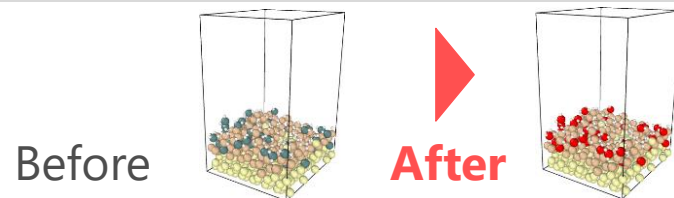
基板温度の増加に伴い,  
**Si含有量は増加傾向**

- **組成比依存性**

GeH<sub>3</sub>の割合増加に伴い,  
**Si含有量は急激に減少**

基板温度増加に伴い成長表面から水素分子 (H<sub>2</sub>) が脱離し, 相対的にSi含有量は増加したと考えられる。

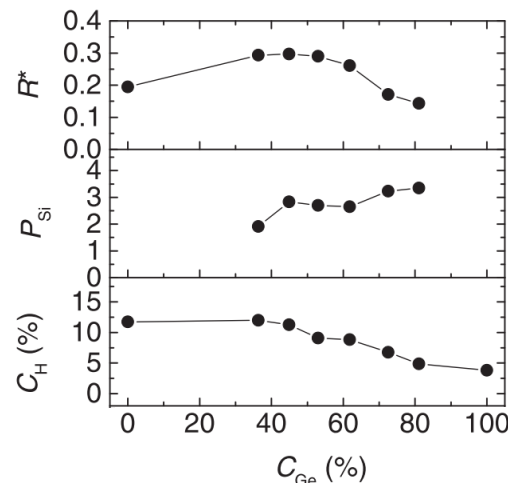
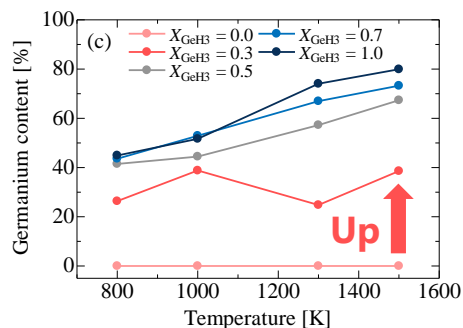
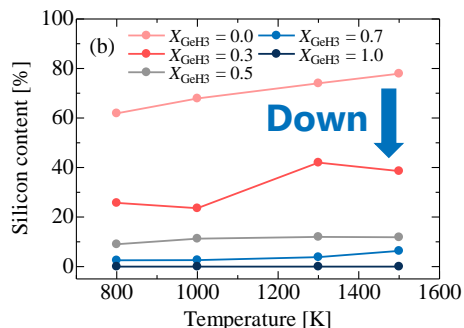
$$\text{Ge content} = \frac{\text{Remained Ge atoms}}{N_{\text{depo}}}$$



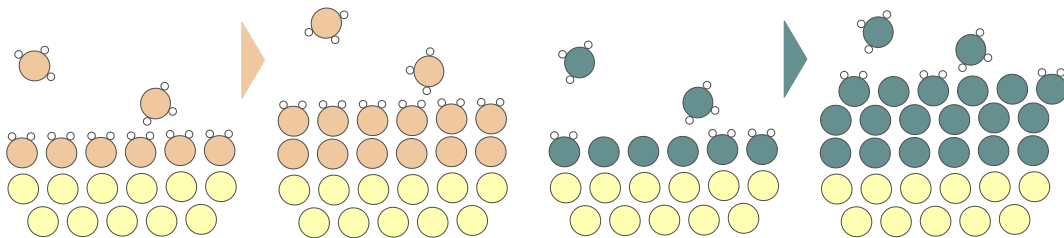
- **基板温度依存性**  
基板温度の増加に伴い,  
**Ge含有量は増加傾向**
- **組成比依存性**  
GeH<sub>3</sub>の割合増加に伴い,  
**Ge含有量は僅かに減少**

基板温度増加に伴い成長表面から水素分子 (H<sub>2</sub>) が脱離し, 相対的にGe含有量は増加したと考えられる

Si含有量は $X_{\text{GeH}_3}$ の増加に伴い急激に減少し, Ge含有量は急激に増加する傾向が確認された  $\Rightarrow$  Geは優先的に薄膜内に取り込まれる



● Si-H : 3.20 eV/bond    ● Ge-H (2.97 eV/bond)



$R$  : Microstructure parameter  
 $P_{\text{Si}}$  : H preferential attachment  
 $C_{\text{H}}$  : Hydrogen content

Ge原子の方が膜内に取り込まれやすいのは, Si-HとGe-Hの結合エネルギー差による  $\Rightarrow$  実験<sup>[13]</sup>と傾向が一致

# Contents

CVD/ALD薄膜堆積における材料/プロセスと  
構造/組成の相関解明の達成に向けた分子動力学計算

1. 研究背景
2. 計算手法
3. 計算結果
4. 結言

CVD/ALD薄膜堆積における材料/プロセスと構造/組成の相関解明を目的として気体分子組成比 ( $\text{SiH}_3 : \text{GeH}_3$ ) と基板温度が結晶性・原子含有量に及ぼす影響についてReaxFF MD法により調査した。

## ● 構造 (結晶性 : Crystallinity)

- 基板温度の増加に伴い, **結晶性は増加傾向**
- $\text{GeH}_3$ の割合増加に伴い, 高基板温度で**結晶性はピークを持つ**

## ● 組成 (原子含有量 : Atomic Content)

- 基板温度の増加に伴い, **H含有量は減少**
- 基板温度の増加に伴い, **Si, Ge含有量は増加**
- $\text{GeH}_3$ の割合増加に伴い, 低基板温度で**水素含有量は増加**
- $\text{GeH}_3$ の割合増加に伴い, **Si含有量は大幅に減少, Ge含有量は大幅に増加**

薄膜太陽電池内のSiGe薄膜において, Ge含有量増加に伴い電気的特性が悪化するの**は原子組成が不均一化し結晶性が低下したからだと考えられる。**

ご清聴ありがとうございました