

ダイヤモンド薄膜形成過程における核発生の 分子動力学解析

萱 場 智 雄

要 旨

ダイヤモンド薄膜は、近年、化学的気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法により高純度で安価に製造可能になったことから、新素材として脚光を浴びている。特に耐熱性や耐放射線性に優れた次世代半導体デバイスとして注目を集めている。ここで同薄膜をそのような電子デバイスとして利用するには、性能面から単結晶膜であることが求められる。しかし、同薄膜の形成プロセスとして、はじめに基板上に核が発生しその後その核が合体して膜になることが知られているものの、その核発生の微視的機構が明らかになっていないことから、異種基板上への単結晶ダイヤモンド薄膜合成は未だ成功していない状況にある、ここで合成反応が非常に微視的であり、かつ高速、高温であるため、実験的に同機構を解明することは困難である。

一方で近年、スーパーコンピュータやワークステーションといった計算機資源の急激な発展に伴い、実験と解析に続く第三の現象解明手法としての数値シミュレーションの進展が著しい。特に、VLSI やマイクロマシン等の製作が現実化するに及んで、ナノスケールの現象解明の要求が飛躍的に高まっていることから、分子動力学法がとみに発展してきている。ここで分子動力学法とは、個々の原子の挙動を Newton の運動方程式に基づき決定論的に追跡調査するという数値シミュレーション手法である。分子動力学法を用いることにより、現象の本質に原子レベルで迫ることが可能となる。

さて、ダイヤモンド薄膜を CVD 法にて合成する場合、合成前に基板傷つけ処理を行うことにより核発生密度が著しく上昇することが経験的に知られていたが、実験におけるその場観察が困難であることから、核発生の詳細は明らかになっていなかった。ここで核発生のような、基板と反応ガスとの化学反応が絡んでくる現象を分子動力学法を用いて解析しようとする場合、経験的ポテンシャルを用いるのではなく、量子力学に基づいた第一原理分子動力学シミュレーションを行う必要がある。しかしながら同シミュレーションはその計算量の多さゆえ、取り扱える原子数が限られる。それが原因となって従来、分子動力学法を用いた核発生機構解析の研究は行われていなかった。

そこで本論文においては、少数の原子に対して行った第一原理分子動力学計算の結果や原子内の電子状態に対する化学的考察から導かれる知見をモデルに取り込み、経験的ポテンシャルの不備を補うように工夫した上で多数の原子を対象としたシミュレーションを行うことで、分子動力学法による核発生機構の解析を行った。まず基板表面の転位を代表するものとしての点欠陥を対象とした分子動力学シミュレーションを行い、点欠陥が核発生の起点となり得ることを示した。さらに完全結晶シリコン基板の表面に炭素原子を飛来させる分子動力学シミュレーションを行い、基板表面の

学位記番号と学位：乙第3号，博士（工学）

授与年月日：平成15年6月30日

授与時の所属：東北大学大学院工学研究科機械知能工学専攻・助手

ダイヤモンドは、直接飛来した炭素原子は跳ね返すことが多いが、最終的に炭素原子の吸着位置になる場合が多いことを示した。

本論文は全7章からなる。

第1章は序論であり、ダイヤモンド薄膜の歴史ならびに重要性を述べ、これに基づき本研究の背景ならびに目的を明らかにしたものである。

第2章において、核発生に及ぼすシリコン基板表面の影響を量子力学に基づいた分子動力学により明らかにすることを目的とし、1個の炭素原子に注目した第一原理分子動力学シミュレーションを行った。基板として、完全結晶シリコン基板と一つの点欠陥を有するシリコン基板の二種類を計算に供した。第一原理分子動力学の計算手法として Car-Parrinello (CP) 法を用いた。両基板について、基板に入り込む炭素原子の挙動を明らかにし、さらにセル内の電荷密度分布の解析により、次のことを明らかにした。すなわち完全結晶シリコン基板に入り込んだ炭素原子は単に基板内の空間に入り込んでいるだけであるのに比べ、点欠陥を有するシリコン基板に入り込んだ炭素原子は基板中のシリコン原子と電子を共有することによる化学的結合をしている。

第3章において、核発生の開始の基本的な素過程を量子力学に基づいた分子動力学により明らかにすることを目的とし、1個の炭素原子に注目した第一原理分子動力学シミュレーションを行った。基板として、一つの点欠陥を有するシリコン基板を計算に供した。第一原理分子動力学の計算手法として CP 法を用いた。セル内の電荷密度分布の解析により、次のことを明らかにした。すなわち基板と炭素原子の初期の相対位置に関係なく、点欠陥を有するシリコン基板に入り込んだ炭素原子は基板中のシリコン原子と電子を共有することによる化学的結合をしている。

第4章において、傷つけ処理を施したシリコン基板を対象とした核発生の二次元分子動力学シミュレーションを行い、点欠陥より核が発生することを数値的に明らかにした。まず傷つけ処理を施したシリコン基板と反応ガスからなる二次元モデルを提案した。その際、前章までに得られた基板表面に関する知見をモデルに取り込んだ。すなわち、点欠陥以外のシリコン基板表面で炭素原子を跳ね返らせた。同モデルにおいて、傷つけ処理によるシリコン基板の傷は、二つの点欠陥を有する V ノッチでモデル化した。次にそのモデルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、点欠陥より核が発生することを数値的に明らかにした。

第5章において、点欠陥における核発生機構を三次元的に解析することを目的として、シリコン基板上の点欠陥より発生するダイヤモンド核を対象とした分子動力学シミュレーションを行った。まず傷つけ処理を施したシリコン基板と反応ガスからなる核発生三次元モデルを構築した。その際、原子内の電子状態についての化学的考察に基づいて点欠陥内部において炭素原子を跳ね返らせるという工夫を導入し、シリコン基板内に炭素原子が入り込まないことを数値的に再現することに成功した。次に同モデルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、三次元的な核発生機構を解析した。ここで原子間ポテンシャルとしては Morse ポテンシャルを用いた。解析の結果、V ノッチに含まれる二つの点欠陥の位置関係により核発生の様子が異なること、すなわち二つの点欠陥が V ノッチの上方に位置する場合、核はそれぞれの点欠陥から発生し、V ノッチの下方に位置する場合には、片側の点欠陥のみから核が発生することもありうることを示した。

第6章において、完全結晶シリコン基板への炭素原子吸着のメカニズムの把握を目的として、シリコン基板表面に炭素原子を飛来させるシミュレーションを行った。原子間ポテンシャルとしては経験的三体間ポテンシャルである Tersoff ポテンシャルを用いた。1個の炭素原子を対象とし、異なる炭素原子の入射条件で種々シミュレーションを行い、炭素原子がシリコン基板に吸着する割合に

入射速度および入射角依存性がないことを示した。また炭素原子の吸着位置とシリコン基板表面のダイマとの位置関係について考察し、ダイマは、直接飛来した炭素原子は跳ね返すことが多いが、最終的に炭素原子の吸着位置になる場合が多いことを明らかにした。

第7章は結論であり、本研究で得られた結果をまとめたものである。

主指導教員 小野 陽

Molecular dynamics analysis of the nucleation in diamond thin film formation

Tomoo KAYABA

Abstract

Thin films have been widely used in the fields of electronic devices, coatings and new materials. Particularly the diamond film has drawn attention for the electronic devices used in higher temperature and the coating of cutting tools used for the hard aluminum alloys because recently high quality diamond film can be synthesized cheaply from the gas phase, using the CVD (Chemical Vapor Deposition) method. For the electronic devices such as p-n junction diode or field-effect transistor, the single crystal diamond film deposited on the silicon substrate is under development. It is important to understand the mechanism of diamond nucleation on silicon substrate by CVD method, but the mechanism has not yet been well understood because of the difficulty of observation.

In this paper, in order to elucidate fundamental process of the nucleation of diamond, molecular dynamics simulations of the nucleation on the silicon substrate were conducted.

First, in order to elucidate fundamental process of the nucleation of diamond based on quantum mechanics, ab-initio molecular dynamics simulations of the nucleation on the silicon substrate were conducted. Ab-initio molecular dynamics based on quantum mechanics, not molecular dynamics using the empirical potential such as Morse potential, was necessary, because the nucleation microscopically was the combination of two kinds of atoms composing the film and the substrate respectively.

Next, the mechanism of the nucleation of diamond on the silicon substrate has been studied by molecular dynamics simulation, introducing two and three-dimensional nucleation models. For the potential between various atoms, Morse potential that was empirical, central and pairwise had been used because of its easiness.

Finally, molecular dynamics simulation of the adsorption of carbon atoms on the silicon substrate was conducted. Tersoff potential was used for the calculation of atomic interaction. It was shown that the adsorption phenomenon was independent of the velocity and the angle of incidence.

This thesis consists of the following seven chapters.

Chapter 1, the introduction, gives a brief description of the background and the purpose of this study and organization of the present thesis.

In chapter 2 and 3, in order to elucidate fundamental process of the nucleation of diamond based on quantum mechanics, ab-initio molecular dynamics simulations of the nucleation on the

silicon substrate were conducted. Only one carbon atom was used for the simulations. Two types of silicon substrate, that consisted of perfect crystal and that had a point defect, were used for the simulation and compared with each other. Car-Parrinello method was used for ab-initio molecular dynamics calculation. The behavior of the carbon atom on and in the silicon substrate in the simulation, and the state of bond between the silicon atoms in the substrate and the carbon atom were shown.

It had been reported that diamond film was well bonded to the substrate only through nuclei grown in the early stage of deposition. To make diamond film of good quality, therefore, it was important to increase nucleation density. It was empirically known that nucleation density on pretreated substrate was much higher than that on substrate without pretreatment. But, the mechanism for this difference had not been made clear. The effect of surface pretreatment of substrate on nucleation was studied through numerical simulations of nucleation of diamond on silicon substrate in CVD process. Two-dimensional nucleation model that consists of pretreated silicon substrate and reaction gas was proposed. Scratch on the surface of the substrate introduced by surface pretreatment was modeled by V-notch having two point defects. Numerical simulations with the model showed that diamond nuclei were formed at the point defects.

In chapter 5, in order to make clear the effect of defects in substrate on nucleation process, three dimensional numerical simulations of the nucleation of diamond on silicon substrate by the CVD method were conducted. A three dimensional nucleation model that consisted of pretreated silicon substrate and reaction gas was proposed. Scratch on the surface of the substrate introduced by surface pretreatment was modeled by a V-shaped notch having two point defects. Three dimensional numerical simulations of nucleation with the model showed that diamond nuclei were formed at the point defects. They also showed that the position of the two defects had influence on the nucleation process.

In chapter 6, molecular dynamics simulations of the adsorption of carbon atom on silicon substrate without defect were conducted. Fundamental process of the nucleation of diamond consisted of both the adsorption and the reflection of carbon atoms on the silicon substrate. The details of these phenomena were not clear. Only one carbon atom was used for the simulation aiming at showing fundamental process of the nucleation. Tersoff potential was used for calculation of atomic interaction. It was shown that the adsorption phenomenon was not affected by the velocity and the angle of incidence of the carbon atom. The position of carbon adsorption was discussed.

Chapter 7 is the summary of the present study.

Professor (Chairperson) Noboru ONO