「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 55, No. 3, pp. 285-289, Mar. 2006
論　文

シリコンの固相成長速度へのヒ素原子の影響に関する分子動力学解析†

泉　聡志*　村井克成**　原　祥太郎*
熊谷知久***　酒井信介*

Influence of Arsenic Atoms on the Rate of Solid Phase Epitaxy : Molecular Dynamics Study

by

Satoshi IZUMI*, Katsunari MURAI**, Shotaro HARA*, Tomohisa KUMAGAI*** and Shinsuke SAKAI*

Solid phase epitaxy (SPE) of Si is one of the most fundamental processes in semiconductor fabrication techniques. Many experimental studies have been carried out for understanding the growth mechanism. However microscopic mechanism is not well understood. In this study, we investigated the effect of arsenic atoms on the rate of Si SPE by using molecular dynamics simulation. In the case of non-doped Si, an activation energy of SPE is found to be 2.1± 0.5eV, which shows good agreement with the experimental result (2.7eV). It is also found that the energy barrier of crystallization in a/c interface amounts to be about 0.6eV, which corresponds to defect migration process. It indicates other processes such as defect formation also control the SPE process. The SPE rate increases by 2 times for 3 at% As doping and 100 times for 5 at% As doping and an activation energy remains to be constant. The increase in SPE rate would be enhanced by defect formation process in amorphous silicon, which reflects the increase in self-diffusion of silicon atoms caused by active As atoms.

Key words : Molecular dynamics, Solid phase epitaxy, Semiconductor, Silicon, Arsenic

1　緒　　言

近年の情報化社会において，半導体産業の発展は現在まで留まることを知らず，今後も半導体製造プロセス技術は2，3年ごとに次世代の技術に変化するという継続的な発展が期待されている.[1)]

アモルファスシリコンの固相成長（Solid Phase Epitaxy：以後SPE）は半導体の最も基本的なプロセスの一つであり，最近ではアモルファス層にボロン（B）やヒ素（As）などのドーパントをインプランテーションにより導入した後に，結晶化させることにより，ドーパントの拡散を抑制した極浅接合の作成が可能になっている.[2)]今まで，多くの実験により活性化エネルギやSPE速度が調べられてきた.[3)]しかしながら，マクロな実験からは原子レベルの理解は得られず，未解明な点が多い．例えば，不純物を含まないシリコンのSPEの活性化エネルギは2.7eVであり，ダングリングボンドなどの欠陥の生成（2.3eV）と移動（0.4eV）のエネルギ障壁と考えられているが，結論に至っていない.[3)]また，BやAsなどのドーパントを添加することによって，SPE速度が1桁程度上昇すること，高濃度の添加では添加原子のクラスタリングが生じ，逆にSPE速度が減少することが知られているが,[4)]詳細なメカニズムはわかっていない.

Bernsteinら,[5)]Motookaら[6)]は，SPEの微視的メカニズム解明のために，分子動力学シミュレーションを行った．結果，実験とほぼ等しい活性化エネルギが得られることが示されている．また，Wangら[7)]やMattoniら[8)]によって，Bを添加した場合の結晶速度の変化が検討されている．しかしながら，SPE速度が1桁程度大きくなるという実験の傾向を再現できていない.

本論文では，今まで検討されていない活性なAs原子が添加されたシリコンのSPEの原子レベルのメカニズムについて分子動力学シミュレーションにより検討する．不純物の効果のメカニズムを考察するために，不純物を含まないシリコンのSPEのメカニズムについても併せて検討する.

2　解　析　手　法

2・1　不純物を含まないシリコンのSPEシミュレーションモデル

シリコンの原子間ポテンシャルにはTersoffポテンシャル[9)]を用いた．Tersoffポテンシャルは，アモルファスシリコンの性質を良く表現できることが知られており,[10)]SPEのシミュレーションには最適であると考えられる．しかしながら，融点を高めに表現してしまうため，SPE速度などの定量的な評価は困難であり，本研究では，主に活

†　原稿受理　平成17年6月16日　Received June 16, 2005
*　正会員　東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻　〒113-8656　東京都文京区本郷，Dept. of Mech. Eng., Tokyo Univ., Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656
**　東京大学大学院工学系研究科（現在　川崎重工業㈱ガスタービン・機械カンパニー）　〒113-8656　東京都文京区本郷，Dept. of Mech. Eng., Tokyo Univ., Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656
***　東京大学大学院工学系研究科　〒113-8656　東京都文京区本郷，Dept. of Mech. Eng., Tokyo Univ., Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

性化エネルギに着目し，SPE のメカニズムの定性的な検討を行う．

ここで，a-Si/c-Si (001) 界面モデルの作成を以下のように行った．まず，meltquench 法で得られたアモルファス構造を 1600K で 10ns アニールして十分に構造緩和 (well-relaxed) させる．次に，Fig. 1 のように，アモルファスシリコンと結晶を貼り合わせ，1200K で 500ps のアニールにより界面の構造緩和を行う．バルクおよび界面の構造緩和については，前報で詳細に検討を行った手法を用いた.[10), 11)]作成した構造を xyz 周期境界条件のもと体積，温度一定の条件の下でアニールを行った．セルサイズは 2.75nm [110] × 2.75nm [010] × 7.12nm [001]（アモルファス 2000 個，結晶 600 個）とし，初期の応力がゼロになるように微調整を行った．計算の時間刻みは 1.08fs とした．SPE 速度の温度依存性を見るため，温度 1500K から 2300K の間で変化させた計算を行った．

結晶化の判定には前報[11)]で提案した構造パラメータである角度偏差を用いた．適当な判定条件を選ぶことによって 99.5% 以上の精度の判定が可能になる．時間毎の結晶化原子数をプロットし，SPE 速度を求めた．ただし，SPE 初期は，人為的に作成した界面の影響があると考えられるため，成長が安定化した後の SPE 速度を求めた．

2・2　As 添加 SPE シミュレーションモデル

As-As のポテンシャルには，Smith[12)]がバルクおよびクラスタ As に合わせこんだポテンシャルパラメータを用い，Si-As は Tersoff の提案に基づき，Si-Si と As-As のパラメータの平均値を用いた．このパラメータは Nakamura ら[13)]によって，検証されている．As はアモルファスシリコン中に均質かつランダムに配置し，その後十分なアニールを行った．SPE 速度の不純物濃度依存性を調べるために，濃度を 2，3，5 at% に設定した．また，それぞれの濃度における SPE 速度の温度依存性も調べた．

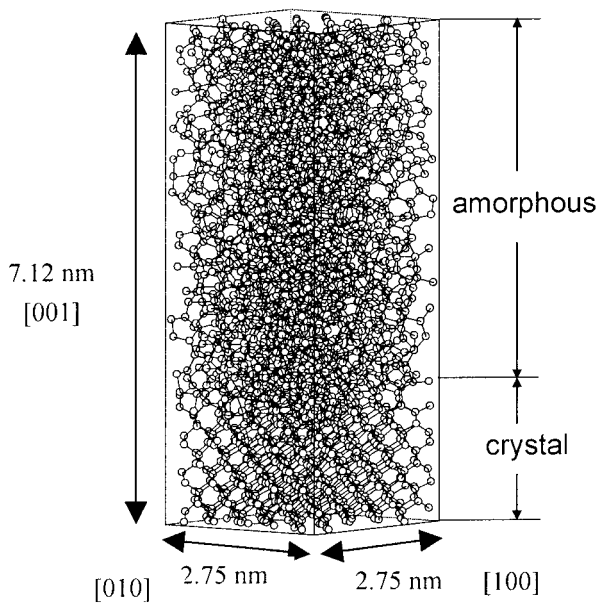

Fig. 1. Schematic view of a/c interface model.

3　結　　果

3・1　不純物を含まない SPE シミュレーション

SPE 速度の温度依存性を Fig. 2 に示す．結果は 3 サンプルの平均である．SPE 速度は熱活性化過程で整理できることがわかる．活性化エネルギはアモルファスシリコンの融点（Tersoff ポテンシャルのアモルファスの融点は約 1900K[11)]）を境に変化し，低温側で 2.1 ± 0.5eV，高温側で 0.7±0.2eV となり，SPE の実験値 (2.7eV)[3)]と液相成長（Liquid Phase Epitaxy: 以後 LPE）の実験値 (0.7 ～ 1.1 eV)[14)]とおおむね一致した．

Motooka[6)]らは，同じ Tersoff ポテンシャルを用いた計算で，1550 ～ 1600K で SPE 速度に不連続な変化が見られると報告しているが，本論文では不連続な変化は見られず，融点を境に連続的に SPE 速度が遷移した．実験的には，高温まで一つの活性化エネルギで整理できることがわかっているため，Motooka らの結果より実験の傾向と一致していると考えられる．

SPE 速度の絶対値は，Bernstein[5)]と同様，実験の外挿値と比較して 10 倍程度大きくなった．これは Tersoff ポテンシャルのアモルファス－結晶エネルギ差 ΔE_{ac} が実験値 (0.1eV) と比較して 0.2eV と大きく，結晶化の駆動力が大きくなったためと考えられるが，SPE 速度の定量値と ΔE_{ac} の関係は理論的な解明がなされておらず，詳細は不明である．

3・2　As 添加 SPE シミュレーション

As 原子を添加した場合の温度変化に対する SPE 速度のグラフを Fig. 3 に示す．ここで As が添加された原子構造においては前に述べた角度偏差による結晶／アモルファス判定が適用できないため，SPE 速度は結晶構造のスナップショットより目視で求めた．

As を 3at% 以上添加すると，SPE 速度が 2 倍 (3at%) から 100 倍 (5at%) 程度大きく増加した．この傾向は Mattoni[8)]らが B 添加のシミュレーションで得た 1.5 倍程度の SPE 速度増加に対して極めて大きく，実験に近い傾向を示しており，現実のメカニズムを再現している可能性が高い．

2at% の添加では SPE 速度の増加は見られなかった．ま

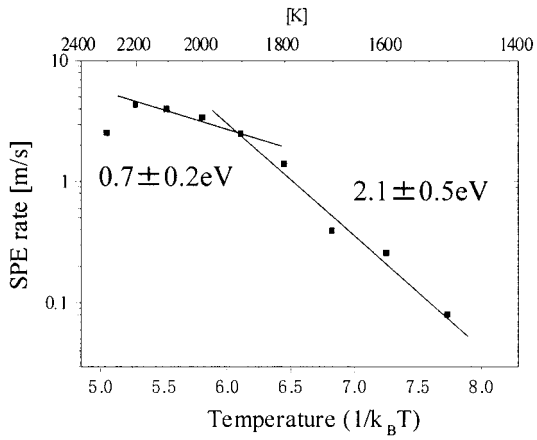

Fig. 2. Dependence of SPE rate on temperature (average of three samples).

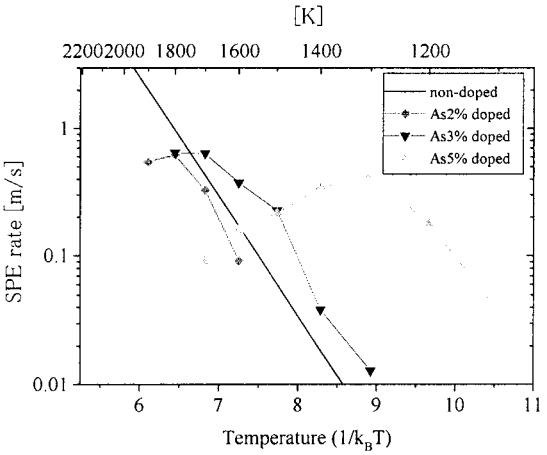

Fig. 3. Dependence of SPE rate on temperature under various As-doping concentrations.

た，それぞれの添加濃度において，高温になるとアレニウスプロットからの低速度側の逸脱が見られた．特に5at%の場合はSPE速度の減少が見られた．アレニウスプロットから逸脱する温度は添加濃度が高い程低くなった（2at%で1800K，3at%で1700K，5at%で1300K）．低温側の活性化エネルギはほぼ2eVとなり，不純物を含まないシリコンと同じになった．これは実験と同じ傾向である．

4 考　　察

4・1 SPEの微視的メカニズムに関する考察

SPEの微視的メカニズムの考察のために，Bernsteinらが行ったように，界面における結晶化過程のエネルギ障壁を求めた．遷移状態探索にはNudged Elastic Band法（NEB法）[15]を用いた．ただし，現象のゆらぎが大きく，すべての結晶化現象を捉えることはできないため，ここに示す例は現象の一部である．Fig. 4に結晶化過程のスナップショットを示す．Bernsteinら同様，エネルギ障壁が高く，比較的単純な経路と，エネルギ障壁が低く，障壁を複数回越える複雑な経路が見つかり，平均的なエネルギ障壁は0.6eVとなった．この値はSPEシミュレーションの活性化エネルギの2.1eVより小さく，Bernsteinと同様，a/c界面の反応のみがSPEの現象を決めているわけではなく，アモルファス中における欠陥生成・拡散などの他のメカニズムが存在すると推測される．

しかしながら，アモルファス中の欠陥生成のエネルギ障壁の算出はアモルファスの構造の複雑さのために非常に困難である．今，仮に，配位数の変化を欠陥生成とみなし，その頻度の温度依存性により活性化エネルギを求めると0.7±0.5eV程度となる．よって，界面でのエネルギ障壁と合わせて1.3eVとなり，SPEの活性化エネルギ2.1eVを説明できない．実際には，Bond-switching[16]のように，配位数が変化しない欠陥生成も存在すると考えられるため，配位数の変化だけでは欠陥生成のエネルギ障壁は求まっていないと考えられ，算出方法についてさらなる検討を行う必要がある．

また，LPEの活性化エネルギ（0.7eV）と界面のエネルギ障壁はおおむね一致している．これは，アモルファスシリコンが融解することにより，欠陥生成・拡散のエネルギ障壁が著しく低下し，界面における反応（0.6eV）が現象を支配しているためと考えられる．

4・2 AsのSPE速度増殖効果

Asを添加した場合のSPEにおいてSPE速度はAs濃度によって大きく変化した．As原子がSPE速度に与える影響として以下の点が考えられる．

第一に，Asは活性な不純物であるため，欠陥生成・拡散に及ぼす影響である．Fig. 5にAsが添加されたアモルファスシリコンにおけるシリコン原子の自己拡散係数の温度依存性を示す．As添加濃度が高ければ高いほど自己拡散係数が大きくなることがわかり，アモルファス中の欠陥の生成が促成され，SPE速度の増加が起こると考えられる．

第二に，Asが結晶中に取り込まれる際（結晶位置を置換して取り込まれる）のエネルギの影響である．シリコン原子はアモルファス構造より結晶構造を取ったほうがエネルギが0.2eV程度低く，このエネルギ差がSPEの駆

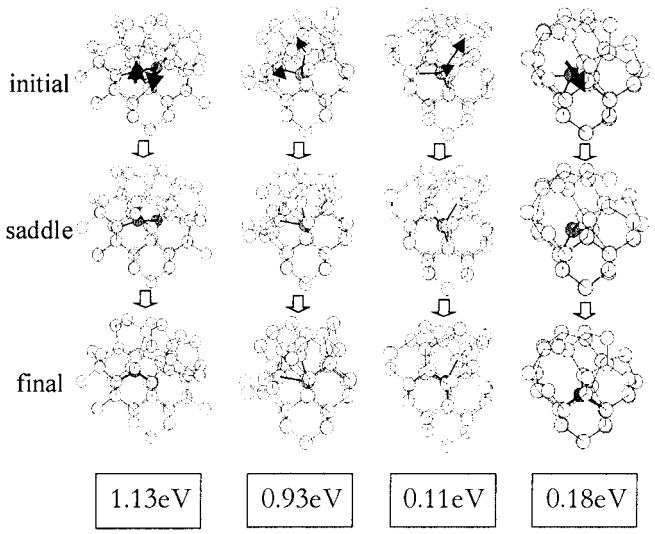

Fig. 4. Snapshots of crystallization processes in a/c interface. Energy barriers are shown at the bottom of figures.

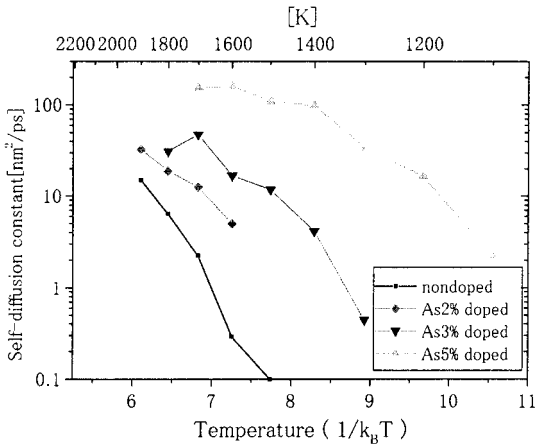

Fig. 5. Dependence of self-diffusion constants of Si on As concentration.

動力となっている．一方，シリコン中のAsはボンドがシリコンより一つ多いため，結晶中にシリコン原子を置換して存在するより，アモルファスシリコン中に存在するほうがエネルギが1.1eV程度低い．よって，このようなAsの性質は基本的にSPE速度を減少させるはずである．

これらの競合するSPE速度の増加と減少のメカニズムにより，2at%添加の場合のSPE速度が増加しなかったものと考えられる．

温度が高くなるとアレニウスプロットから逸脱する原因は，自己拡散係数の値がアモルファスシリコンの融点での値に近づくためと考えられ，SPEよりLPEへの遷移が起きているものと考えられる．5at%でSPE速度が減少するのは，自己拡散係数が，シリコン結晶の融点（Tersoffポテンシャルの融点は2400K）における値に近づくためと考えられる．これにより，Fig. 6のように結晶化と融解が競合して界面で起こり，SPE速度の減少を引き起こしていると考えられる．

Csepregiら[4]の実験と比較すると，実験では0.5at%の添加でSPE速度が10倍程度になっている．一方，本論文では3at%程度の添加でも2倍程度しか増加していない．これらの実験との定量値の違いは，Si-SiおよびSi-As間の分子動力学ポテンシャルの精度に依存する問題であると考えられる．

また，実験では高濃度の添加によるAsのクラスタリングや転位ループの生成がSPE速度を減少させることが知られているが，本計算は時間スケールが短いため，クラスタリングや転位ループの生成は生じなかった．よって，Asの濃度増加に伴い，Asの効果が純粋に強調されたものと考えられる．

4・3　不活性なAr原子添加シミュレーション

Asの効果を考察するため，不活性な原子であるArを添加したシミュレーションを行った．Si-Arは反発力のみのMoliereポテンシャルを設定し，結合を作らないようにモデリングした．Ar-ArはLJポテンシャルを用いた．Arの濃度を0.5at%～5at%まで変化させた時のSPE速度をArを添加しない場合と比較したグラフをFig. 7に示す．Ar原子を添加したことによりSPE速度が約10分の1以下の値となった．不活性原子を添加した場合の実験結果の傾向と定性的に一致している．

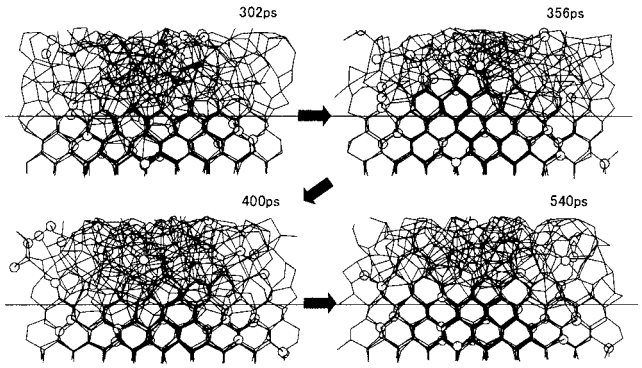

Fig. 6. Snapshots of crystallization and melting process in a/c interface (5at% As-doped SPE at 1600K).

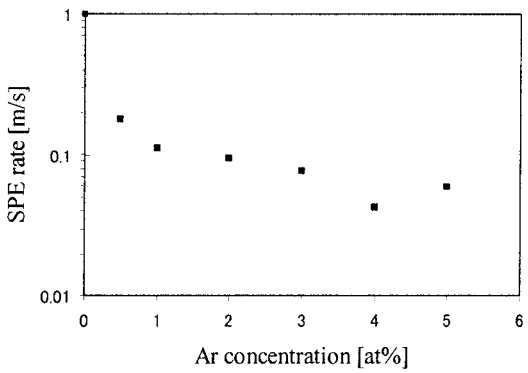

Fig. 7. Dependence of SPE rate on Ar concentration at 1800K.

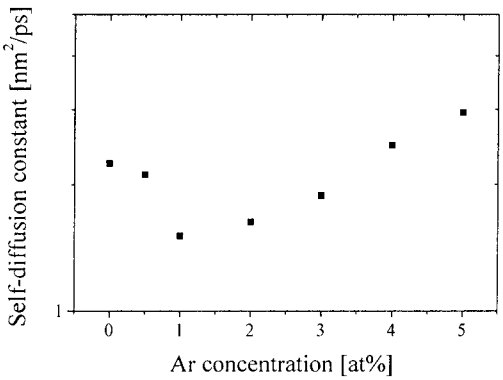

Fig. 8. Dependence of seif-diffusion constant on Ar concentration at 1800K.

Arの濃度を変化させた場合のシリコンの自己拡散係数をFig. 7に示す．SPE速度の変化と比較して，自己拡散係数はAr添加によりほとんど影響を受けない．

SPE速度が低下した原因としてはAr原子がSi格子位置に置換して安定しないためであると考えられる．As原子の場合はSi原子と置換して結晶格子位置に存在するのに対してAr原子は格子間に入るだけでSi原子の代わりに結晶格子を形成することが出来ない．したがって，結晶化が進行するためには界面に存在するAr原子がアモルファス中に移動してSi原子の結晶化の障害とならないことが必要であり，このためSPE速度が減少していると考えられる．

つまり，逆にAsは化学的に活性であるため，SPE速度の増加が起こったと考えられる．

5　結　　論

シリコンのSPE速度に対するAs原子添加の効果を分子動力学法により検討した．不純物を含まない場合，SPEの活性化エネルギは2.1eV±0.5eVとなり，実験値(2.7eV）とほぼ一致した．a/c界面でのSPE過程のエネルギ障壁は0.7eV程度となり，界面での反応のみがSPEの現象を決めているわけではないことがわかった．As添加により3at%でおよそ2倍，5at%で100倍のSPE速度増加が生じた．また，活性化エネルギには変化はなかった．SPE速度増加は活性なAs原子がアモルファス中で，シリコン原子の自己拡散係数を高め，欠陥の生成が促進されたものと考えられる．

参 考 文 献

1) The International Technology Roadmap for Semiconductor (http://public.itrs.net/)

2) J. Y. Jin, J. Liu, U. Jeong, S. Mehta and K. Jones, J. Vac. Sci. Technol., **B20**, 422 (2002).

3) G. L. Olson and J. A. Roth, Mat. Sci. Rep., **3**, 1 (1988).

4) L. Csepregi, E. F. Kennedy, T. J. Gallagher, J. W. Mayer and T. W. Sigmon, J. Appl. Phys., **48**, 4234 (1977).

5) N. Bernstein and M. J. Aziz, Phys. Rev. B, **61**, 6696 (2000).

6) T. Motooka, K. Nisihira, S. Munetoh, K. Moriguchi and A. Shintani, Phys. Rev. B, **61**, 8537 (2000).

7) L. Wang, P. Clancy, M. O. Thompson and C. S. Murthy, J. Appl. Phys., **92**, 2412 (2002).

8) A. Mattoni and L. Colombo, Europhys. Lett., **62**, 862 (2003).

9) J. Tersoff, Phys. Rev., **B39**, 5566 (1989).

10) S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, Comp. Mat., Sci., **31**, 258 (2004).

11) S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, Comp. Mat. Sci., **31**, 279 (2004).

12) R. Smith, Nucl. Instr. and Meth., Phys. Res. B, **67**, 335 (1992).

13) M. Nakamura, H. Fujioka, K. Ono, M. Takeuchi, T. Mitsui and M. Oshima, J. Crystal Growth, **209**, 232 (2000).

14) P. A. Stolk, A. Polman and W. C. Sinke, Phys. Rev. B, **47**, 5 (1993).

15) H. Jonsson, G. Mills and K. W. Jacobsen, “Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations”, edited by B. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker, p.385 (1998) World Scientific, Singapore.

16) F. Wooten and D. Weaire, Solid State Phys., **40**, 1 (1987).