CVDプロセスフルシミュレータの開発 Development of Full-scale Simulator for CVD Processes

崎山 幸紀, 東大院, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1, E-mail:ysaki@fel.t.u-tokyo.ac.jp
松本 洋一郎,東大工, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1, E-mail:ymats@mech.t.u-tokyo.ac.jp
高木 周, 東大工, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1, E-mail:takagi@mech.t.u-tokyo.ac.jp
Yukinori SAKIYAMA,
Yoichiro MATSUMOTO,
Shu TAKAGI,
Dept. of Mech. Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656
Dept. of Mech. Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Chemical vapor deposition (CVD) process composes a complex system, where chemical reaction and heat and mass transfer interact with each other. And these macro-scale phenomena are deeply related to micro-scale mechanics. Hence multi-scale analysis is required to understand these complicated phenomena and to develop full-scale simulator of the CVD processes. In these processes, silicon compound such as SiH₄ and Si₂H₆ are frequently used, but little is known about those thermophysical properties. And we are forced to use hard sphere model or to estimate the parameters that are needed in other models when we analyze the process by DSMC method. The purpose here is to obtain the inter-molecular potential between SiH₄ and He by *ab initio* calculation and to decide the parameters of VHS model in DSMC method, which is the part of our study to develop the full-scale simulator for CVD processes.

1.緒言

半導体関連産業において重要な役割を担っている成膜プ ロセスにおいては,物質輸送,気相反応,表面プロセス等が 複雑に干渉しており,試行錯誤的な技術開発を強いられてい るのが現状である.特に減圧下のプロセスについては,従来 の連続体に基づく解析手法を適用することが困難であるた め,実用的な数値解析システムを構築するためには分子スケ ールでの衝突から反応容器内の流れのスケールまで異なる スケール間の相互作用を考慮した解析が必要である.著者ら の知る限りでは Harvey ら^[1]がこのような統一的な解析を試 みているものの,未だ基礎的な研究の段階である.そこで, 本研究では多重スケール解析を通して実際の設計支援に利 用可能なフルシミュレータを開発することを目的としてい る.解析の対象は,低温化と成膜速度の向上を目指して研究 が進められている Jet-CVD プロセス^{[2][3]}であり, 試料は SiH4-He 混合気体である.今回の発表では減圧プロセスにお ける気相反応の役割と分子モデルの多重スケール解析につ いて報告する.

2.反応器スケールの解析

2.1 解析対象

対象とした反応器の概略を Fig.1 に示す. 圧力 1.0Torr, 温度 300K に保った上流領域からオリフィス(直径: d)を通 じて噴射した混合気体(1%SiH4,99%He)は超音速自由噴流 を形成し, 5d 下流に設置された直径 3dの基板に衝突する. 気相では分子間衝突により式(1)の解離反応が生じると仮定 した.実際の反応器内では式(1)に続いて種々の後続反応が進 行する可能性があるが,それについては後述する.表面プロ セスに関しては高温基板に入射した分子のうち,SiH₄ と SiH₂は式(2),(3)に従って H₂を放出して Si 膜を形成すると 仮定した.

$SiH_4 + M \rightarrow SiH_2 + H_2 + M$	\cdots (1)
---	--------------

$$SiH_{\downarrow} \rightarrow Si + 2H_{2}$$
 ... (2)

 $SiH_2 \rightarrow Si + H_2$...(3)

解析には希薄気体流れの解析に有効な DSMC 法を用いた.

計算は 2 次元軸対称計算であり,セル数は約 1×10^4 個,定 常状態におけるサンプル粒子数は約 2×10^6 個である。また, 入口境界では,オリフィスにおいて音速になるように温度 300K の分子を流入させた.また基板以外の壁面では,SiH₂のみ確率 <math>P = 1.0 で吸着すると仮定し,他の分子は 300K に て拡散反射するとした.なお,外壁と基板との溝においては 分子の戻りがない絶対真空条件を課した.



2.2 気相反応のモデル化

式(1)の反応は速度定数が非常に小さいため生成物である SiH₂の数密度も低く,DSMCにおいては統計的な揺らぎが 非常に大きくなる.そこで,このような反応を効率的に扱う ためにSerikovの方法^[4]にBoydのSplit-Merge法^[5]を導入 した.この方法では,TCEモデル^[6]によって求められた衝突 による反応確率と重みの積に応じてサンプルの重みを2分 割し,重みW・Prを反応性衝突,残りのW・(1-Pr)を(非)弾 性衝突として扱う.このため,計算領域中のサンプル粒子の 重みがサンプルごとに異なるが,重みを適切に決めることに よって生成物のサンプル数を調整することが可能となる.こ の手法の効果をFig.2,Fig.3に示す.Fig.2は重みを用いな い計算方法と上述の方法を比較するために,単一セル計算を 行って速度定数の再現性を示したものである.またFig.3は, Fig.2 の速度定数を得る際に統計的揺らぎが一定値以下に収 束するまでに必要な計算ステップ数である.これらにより, 今回用いた手法が平衡状態の反応速度定数を再現でき,かつ 一定精度を得るために必要な計算時間が大幅に低減できる ことがわかる.



Fig.2 Calculation of reaction rate coefficient



Fig.3 Calculation time step

2.3 表面反応のモデル化

本解析において,SiH4 は式(3)に従って基板上で確率 SiH4^[7]で吸着すると仮定した.しかしながら,実用的な温度 範囲において SiH4 はそれほど大きくなく 温度 2000K でも SiH4=5×10⁻⁴ 程度である.そのため,通常の手法では統計 的に有意な膜厚分布を得るために膨大な数の SiH4 と壁面と の衝突計算を行わなければならない.そこで,ここでは前述 の手法を表面反応へと応用した.すなわち1つのサンプル粒 子の重み W のうち W・ SiH4 だけ壁面に吸着させ,残りの W(1- SiH4)を拡散反射させる.この手法を用いると気相反応 と同様に,重みを適当に調整することによって衝突ごとに微 量の Si が付着することになる.この結果,統計的な揺らぎ を抑制することができ,計算速度の向上が期待される.その 効果を検証した結果を Fig.4 に示す . Fig.4 は単一セルの境 界の一つに壁面を設け,表面反応確率 を一定とした場合に, 吸着分子数の標準偏差が平均値の 5%以下になるまでに必要 な計算回数を示した結果である.これによると $=1 \times 10^{-4}$ T も計算時間が 1/100 に短縮されたことになる.



Fig.4 Surface reaction probability

3.気相反応の役割

CVD プロセスでは気相での均一ガス反応の後に表面反応 が生じるため,気相反応を適切にモデル化しなければ最終的 な成膜特性を予測することは困難である.そこで,まず基板 温度を 2000K として解析を行い, Jet-CVD において気相反 応が成膜に及ぼす影響について考察した . Fig.5 にそれぞれ オリフィス出口の値で規格化した SiH4,He の相対数密度分 布とSiH₄に対するSiH₂の相対数密度を示す.SiH₄,Heの数 密度から両者が自由噴流を形成していることが確認できる. ただし, SiH4は He との衝突によって加速され, z 軸方向の 運動量が増加し指向性の強い噴流となっていることがわか る.この結果は他者の研究報告^{[2][3]}とも一致する.また SiH₂ の分布によると,解離反応の大部分が高温基板の上方にて進 行しており,基盤で反射した高エネルギの分子との衝突によ って SiH2 が生成していることがわかる.しかし,その数密 度比は常圧プロセスから推測される結果より非常に小さく, 最大でも 0.03%程度である.そのため,実際の Jet-CVD の 作動範囲である 1000K 程度では,気相反応がほとんど生じ ないと考えられる.そこで,次に基板温度を変化させた際の SiH2の成膜への寄与率について検討した.結果を Fig.6 に示 す.式(1)のみを考慮した場合には基板温度を 2000K にまで 上昇させたとしても寄与率は 22%程度, 1300K ではわずか 0.75%であることがわかった.ただし Fig.5 に示されるよう に SiH2 は気相に広く拡散しているが、実際には SiH2 は化学 的に非常に活性であり他分子との衝突により直ちに後続反 応を引き起こすと考えられる.そのため,最終的に気相反応 が成膜に及ぼす影響を考察するためには,式(1)以降の後続反 応を考慮した解析が必要であると考えられる.



Fig.5 Relative density of SiH₄, He and SiH₂



4.分子間衝突断面積の多重スケール解析

DSMC 法を用いて解析を行う際には,分子の粘性係数ま たは拡散係数から分子間衝突断面積を求めるが,SiH4 を含 む異種分子間の信頼し得る熱物性値はほとんど報告されて いない.そのため,分子を剛体球として扱うか,または Lorentz-Berthelot の組み合わせ法則から L-J ポテンシャル を推測しなければならない.しかし,CVD プロセスのよう に温度勾配が大きな系に対して前者は明らかに不適切であ り,また,後者が妥当であるという理論的な根拠はない.そ こで,本研究では以下に示す多重スケール解析を用いて分子 間衝突断面積の決定を行い,従来までのモデルとの比較,検 討を行う.

4.1 解析手法

本研究では第一原理計算から分子間力を求め、その結果から VHS モデルとの比較を通じて衝突モデルに必要な係数を 決定する.まず、第一原理計算から分子系のエネルギを求める場合、時間に依存しない以下の Schrödinger 方程式を解け ばよい.

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \qquad \cdots (4)$$

ここで <u>(r</u>)は求めるべき波動関数, *Ĥ* は系全体の Hamiltonian であり,

$$\hat{H} = \hat{T}^{elec}(\underline{r}) + \hat{T}^{nucl}(\underline{R}) + \dots (5)$$
$$\hat{V}^{nucl-elec}(\underline{R}, \underline{r}) + \hat{V}^{elec}(\underline{r}) + \hat{V}^{nucl}(\underline{R})$$

と表される.しかし,一般的に電子運動に起因する分子間ポ テンシャルを求める場合には,Born-Oppenheimerの断熱近 似が認められており,電子運動に関する Hamiltonian は以 下のように表現できる.

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i}^{elec} \left(\frac{\partial^{2}}{\partial x_{i}^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y_{i}^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial z_{i}^{2}} \right) - \sum_{i}^{elec} \sum_{I}^{nucl} \left(\frac{Z_{I}}{\left| \underline{R_{I}} - \underline{r_{i}} \right|} \right) + \sum_{i}^{elec} \sum_{j < i}^{elec} \left(\frac{1}{\left| \underline{r_{i}} - \underline{r_{j}} \right|} \right) + \sum_{I}^{nucl} \sum_{J < I}^{nucl} \left(\frac{Z_{I}Z_{J}}{\left| \underline{R_{I}} - \underline{R_{J}} \right|} \right)$$
...(6)

さらに波動関数 としてスピンの反対称性を考慮した適当 な分子軌道 ;の線形結合を仮定すると,

$$\Psi(r_1, r_2, \cdots r_N) = \sqrt{N!} \hat{A} \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) \cdots \phi_v(r_N) \qquad \cdots (7)$$

ここで Â は反対称化演算子である.さらに個々の分子軌道を, 一電子軌道の厳密解にならって以下のように仮定する.

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_{p} d_{\mu p} g_{p} \right) \qquad \cdots (8)$$

ここで, *c*_{µi} は分子軌道展開係数, _µ は基底関数, *d*_{µp} は規格化定数, *g*_p は原始関数である.本研究では,この原始関数としてガウス型の関数を用いる.

$$g(\underline{r}) = cx^n y^m z^l \exp(-\alpha r^2) \qquad \cdots (9)$$

ここで, c は規格化定数, , n, m, l は軌道ごとに予め決 められた係数である.よって上記の式(6)~(9)を式(4)に代入 することで各分子軌道が得られるが,方程式の厳密解を求め るのは不可能である.そのため,変分原理に基づいてエネル ギ固有値 Eの最小値を近似的に求めることになる.この計算 には以下の Roothaan-Hall 方程式を用いた.

$$\sum_{\nu=1}^{N} \left(F_{\mu\nu} - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu} \right) c_{\nu i} = 0 \qquad \cdots (10)$$

ここで $F_{\mu\nu}$ は Fock 行列要素, $S_{\mu\nu}$ は原子軌道の重なり積分で ある.具体的な手順を以下に列記する.

 入力の分子構造に対する *S_{µv}*を求める
 仮の軌道展開係数として *c_{µi}*を適当に定める
 Fock 行列要素 *F_{µv}*を求める.
 式(7)から新たな *c_{µi}*を求める.
 収束判定を行って新旧の *c_{µi}*の差が閾値以上であれば, 新しい *c_{µi}*を用いて へ戻る

なお,本解析では汎用パッケージ Gauusian 98^[8]を用いて上 記の一連の計算を行った. Fig.7 に分子間力を求める際の計 算座標系を示す.実際の計算では全空間を約5000点に分割 し,各点においてエネルギ固有値 *E(r,φ,θ)*を求めた後に*θ, φ* 方向に平均化し距離 rの関数として分子間ポテンシャルを求 めた.このような第一原理計算においては基底関数と電子相 関レベルの選択が重要になる.本研究では,スプリットバレ ンス系である 3-21G を基底系とし,電子相関の近似には Hartree-Fock 法を用いた.最終的に得られた分子間ポテン シャルを Fig.8 に示す. He の核質量が小さいため引力はほ とんど作用しない.そのため,今回の第一原理計算の結果か らは SiH₄-He 間の分子間ポテンシャルは IPL(Inverse Power Law)ポテンシャルで表現できると考えられる.ただ し、今回の計算には電子間相互作用がほとんど考慮されてお らず,この点に関しては今後検討の必要がある.なお,第一 原理計算から得られた結果と Lorentz-Berthelot の組み合わ せ法則から導かれた L-J ポテンシャルとの間には明らかな 違いが見られ,単純な組み合わせ法則では,正確な分子間ポ テンシャルを再現できない可能性が考えられる.また,本解 析で得られた結果から拡散断面積を求めることによって DSMC 法における VHS モデルの係数が得られ、粘性係数の 温度依存指数 ωと 273K における基準衝突直径 doが,それぞ れω=0.2525, do=4.194Åと求められる.



Fig.7 Coordinate system for *ab initio* calculation



Fig.8 Comparison of *ab initio* derived and L-J potential

4.2 効果の検証

上記の手法によって求められた分子間衝突モデルを用い て実際にJet-CVDプロセスの解析を行い,その効果を検証 した.Fig.9に分子モデルによる膜厚分布の相違を示す.こ の結果,中心軸上においては両者に約20%程度の差がみら れる.これはVHSモデルでは温度の上昇により衝突断面積 が減少して平均自由行程が大きくなり,基板に入射する分子 数が増加するためである.従来のHSモデルではこのような 影響を再現することはできず,結果的に成膜速度の予測にも 影響を及ぼすことが明らかとなった.



Fig.9 Thickness of Si film by *ab initio* derived and L-J potential

5. 結言

Jet-CVD プロセスを対象としたプロセスシミュレータの 開発を行い,以下の点が明らかとなった.

- 1. SiH4の解離反応のみを考慮した解析では,基板温度 1000K前後では気相反応は成膜にほとんど影響しない.
- 3-21G / HF による第一原理計算の結果, SiH4-He 間の 分子間ポテンシャルは IPL ポテンシャルで再現するこ とが可能である.
- 分子モデルに関する多重スケール解析により,DSMC における VHS 係数がω=0.2525,dc=4.194Åと求められ た.

今後は,第一原理計算の精度向上,分子論的な立場からの表 面反応モデルの構築を行いフルシミュレータの開発を続け る.また構築したモデルの妥当性を実験により検証する.

6.参考文献

- C. Robinson, J. Harvey, in Rarefied Gas Dynamics 21 vol.1 (1999), Cepadues editions, 437-444.
- [2] T. Ohmi, M. Morita, T. Kochi, M. Kosuge, H. Kumagai, and M. Itoh, Appl. Phys. Lett. 52, 1173 (1988).
- [3] J. Engstrom, D. Hansen, M. Furjanic, and L. Xia, J. Chem. Phys. 99, 4051 (1993).
- [4] V. Serikov, Proc. 17th Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics (1990).
- [5] I. Boyd, J. Thermophys. Heat Transf., 10-4, 579 (1996).
- [6] G. Bird, Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows, (1994) Clarendon Press, Oxford
- [7] Y. Wang, C. Chaussavoine, F. Teyssandier, J. Crystal Growth, 126 (1993), 373.
- [8] M. Frisch, et al., Gaussian98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (1998).