

化学反応のシミュレーションはまだまだ人間の直感と経験が大きくものをいう世界である。しかしながら、近年になってこの直感を支援するシミュレーションが計算機の高速化に伴って急速に使えるようになってきている。これらは、複雑な反応の機構を解明するためのミクロな視点の技術と、主要な反応を選び出したモデルに基づいて実際の反応装置などの解析を行うアプリケーション的な技術に大別される。半導体プロセスにおける反応シミュレーションの実例として、Si 半導体表面処理反応の機構を解明し、さらに、薄膜成長解析シミュレーションに関し SARP (Stick at All the Reflection Points) 法を考案した。

The simulation of chemical reactions still requires chemistry-based intuition and experience. Recently, however, an increasing number of simulation techniques that assist the researcher's intuition in modeling overall reactions have been rapidly becoming available. The simulation techniques in this field fall into two categories: microscopic simulation to elucidate reaction mechanisms, and applicatory simulation of reactions in reactors based on a simplified reaction model.

In this paper, we introduce two examples of practical importance in the semiconductor process.

### 1 まえがき

化学反応シミュレーションには、その反応機構を特定する作業が不可欠である。しかし、例えば燃焼をシミュレートしようとしても、反応経路はきわめて複雑であり、全反応を考慮するのは不可能ではないが、むだである。まず反応素過程の調査をし、そのうちから重要な反応を目的に応じて選び出して解析することが必要である。燃焼器の場合なら、燃焼器内部の流れの解析に必要な反応群と NO<sub>x</sub> 発生に必要反応群は当然分けて考えなければならない。

### 2 反応シミュレーションの現状

反応機構の解明には定石があるわけではないが、化学的直感に従ってある反応を仮定し、それを実験や、経験的あるいは非経験的分子軌道法のような計算によって検証していくのが一般的である。反応機構がわかっただけで十分な指針が得られる場合が数多くあるため、反応機構の解明に注力することはとりわけ重要である。量子化学計算や分子動力学計算は現状では軽い負荷ではないが、実験で不可能な素反応単体の検討ができる点で特に有効であり、今後計算機の高速化に伴ってその重要性を増すであろう。

一方、例えばある反応容器内のマクロ現象を予測するには、反応機構だけでは不十分で反応素過程の速度データが必要である。反応速度はデータベースとして整備されているものもあるが、まだ多くは未知であり、実験的に求めるか、それが不可能な場合には量子力学計算から絶対反応速

度論などを用いて求める。しかし得られた速度の精度は不十分な場合が多く、これらの計算は反応群のうち重要な反応を選び出すのに用いるべきである。実用的なシミュレーションにするためには実験的に速度を決定する作業は恐らく省けない。次元系のマクロな反応解析を支援するツールとして Sandia National Laboratory のグループが開発した Chemkin<sup>(1)</sup> と呼ばれるソフトウェアが広く使用されている。

主要な反応機構とそれらの反応速度がわかれば、次にそれらを流体・拡散解析などに載せて解くと反応装置の所望の位置における反応量などの計算ができる。流体・拡散解析ツールは、パッケージソフトウェアで反応系を取り込めるものがほとんどである。半導体プロセスで通常多く用いられる低圧力領域では、加工寸法が小さいこととあまって、希薄気体流れになっていることも多く、この場合にはモンテカルロ法による解析が簡単な反応モデルを組み込んでできるようになってきた段階である。

以下に、半導体プロセスにおける反応シミュレーションの実例を述べる。

### 3 Si 半導体表面処理反応の機構解明

現在の LSI プロセスの大部分は Si 半導体基板の表面反応であり、そのかなりの部分が水溶液中で行われている。しかしそのミクロ的メカニズムのほとんどが解明されていない。もっとも安定な Si 表面といわれている水素終端面も水溶液処理過程では確実にエッチングや金属汚染などの表面劣化が進行する<sup>(2)</sup>。このようなミクロ的反応素過程の実験

的解明にはどうしても限界があり、量子力学に基づく理論的アプローチが必須(す)である。われわれは表面水酸化反応が表面劣化の主要反応と考え、計算化学によってその表面反応素過程の解明に成功した<sup>(3)</sup>。

水溶液中の反応であるため、まず反応の主役として、水酸イオンと水分子の二つが考えられ、反応メカニズムとしてその二つの説が報告されていたが、表面モデルクラスタと多体摂動論を用いた非経験的分子軌道計算によれば、水分子が反応して表面水酸化が生ずるためには、49.1 kcal/mol という高い反応障壁を越えねばならず、常温での反応の進行はかなり困難であることが判明した。それに対し、水酸イオンが反応する場合はエネルギー的にかなり有利な経路をたどり、このことから、水酸イオンこそが表面水酸化反応の主役であることが理論的に確認できた。その反応素過程の概略を図1に示す。

まず水酸イオンが表面第一層 Si 原子を攻撃し、5 配位の準安定中間体が生成する。この中間体における Frontier 軌道は、図2に示すとおり第一層 Si 原子を含む反応中心全体に非局在化し、それによって 48.1 kcal/mol ものエネルギーの安定化が生じている。この中間体の生成後、図1に示すと

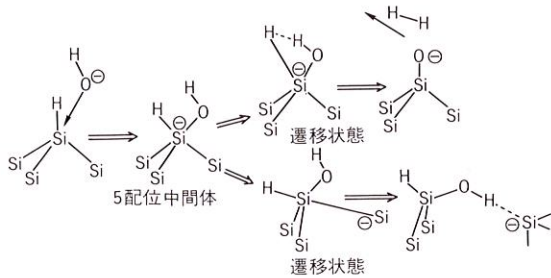


図1. 水素終端 Si 表面の水酸イオンによる水酸化反応素過程 水酸イオンと水素終端表面の反応で安定中間体が生成する。  
Hydroxidation process of H<sub>2</sub>-terminated Si surface attacked by OH<sup>-</sup> ions

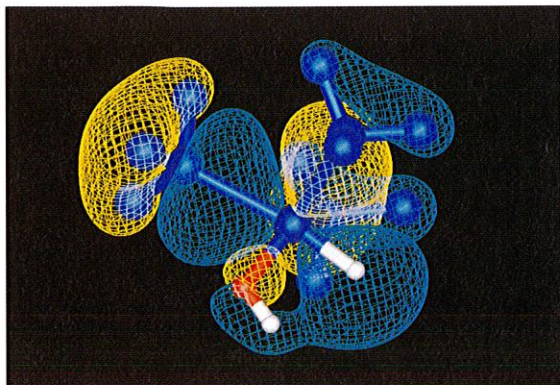


図2. 分子軌道法により計算した電子状態 水素イオンの攻撃によって生成した Si の 5 配位中間体電子状態を示す。  
Electron state calculated by molecular orbit method

おり、表面 Si-H 結合が単純に表面 Si-OH 結合に置換される経路と、Si-Si バックボンドが開裂して水酸化される経路の2種類の経路に分かれる。水素終端 Si 表面は純水中でも表面エッチング現象の生ずることが報告されているが<sup>(2)</sup>、水酸イオンによるこのバックボンド開裂は、アルカリ性水溶液中でもよく観測される Si 表面エッチングの第一段階に相当する反応素過程と考えられる。つまり水酸イオンは表面 Si-H 結合の単なる水酸化だけではなくそれと並行してバックボンド開裂をも引き起こすことがわかる。上述の二つの経路における反応障壁の計算値は、前者が 12.2、後者が 12.6 kcal/mol と低く、このことから水酸イオンによって引き起こされる表面劣化は常温でも進行し、よく言及されるような水分子ではなく、水酸イオンこそ Si 表面劣化に主導的役割を果たすものであることが理論的に確認された。

水溶液中に必ず存在する水酸イオンは、Si 表面の水酸化やエッチングを引き起こし、また Si 原子と反応する水酸イオンにたまたま金属イオンが結合していた場合には、必然的に表面の金属汚染をも引き起こす。これは pH 値の高い水溶液ほど、表面劣化や金属汚染が促進されるという実験事実を説明している。以上の結果は、水酸イオンの制御こそ表面劣化の抑制や制御につながることを意味している。当社はこれらの知見を基に新たな Si 表面処理プロセスを開発し、当社の LSI や個別半導体の量産ラインで使用している。

#### 4 CVD 薄膜成長解析

半導体デバイスの製造において用いられる工程の一つに、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法による薄膜の形成 (成膜) があるが、特に近年はデバイスの高密度化に伴いパターン段差 (トレンチ) 内への埋め込み特性 (ステップカバレッジ) が問題化している。トレンチのサイズが小さいため、その内部の流れは希薄気体としての取扱いが必要で、通常は直接シミュレーションモンテカルロ (DSMC) 法が用いられる。これは反応に寄与する分子の運動を一つづつ追跡し、表面での反応は表面へ衝突した分子のうち反応する確率 (付着確率) として与え、反応した分子の総和として堆(たい)積した膜厚を計算するものであり、反応の詳細は不明でも形状の解析を行うことができる<sup>(5)</sup>。

一例として、原料ガスにシラン (SiH<sub>4</sub>)、キャリアガスにはアルゴンを用い、アスペクト比約 10 のトレンチへの CVD を示す。700°C における SiH<sub>4</sub> の付着確率  $h$  は、10<sup>-5</sup> 程度と推定され<sup>(4)</sup>、これは分子が十万回トレンチの表面に到達するとそのうち 1 回成膜反応が生ずる程度の反応性である。また、SiH<sub>4</sub> ガスは気相中でシリレン (SiH<sub>2</sub>) に分解し成膜に影響を及ぼす (付着確率はほぼ 1) と考えられており、成膜の解析には付着確率の大きく異なるこれらの 2 種類のガスを取り扱わなければならない。問題はこの付着確率が小さく

なるほど計算速度に比べ膜の成長シミュレーションが非常に遅くなり、膨大な計算時間が必要となることである。

この問題に関しては、筆者らが考案した SARP 法は、計算時間を大幅に短縮することができる。SARP 法では、DSMC 法による分子の挙動は従来どおりに解き、分子のトレンチ上での反射を付着としても取り扱う。

従来、シミュレーションにおいて成膜面への分子の付着を扱う場合、図 3 (a) に示すとおり、実際の現象を模擬して分子はスティックの位置だけに付着し、膜を生成する。確率的に言えば分子が付着・消滅するのは付着確率が  $10^{-5}$  とすると  $10^5$  回反射した後ようやく 1 回付着することになるので、ばくだいな計算時間を必要とする。

これに対して SARP 法では以下のように考える。まず、従来の反射・付着を反射・付着(成膜)・消滅に分け、付着面での分子の反射をすべて付着としても取り扱う。つまり図 3 (b) に示すとおり、従来の分子の反射を反射+付着、従来の分子の付着を消滅+付着とする。分子の移動などは従来と同じ扱いで分子の消滅は従来と同様としているため、分子の挙動については従来と同じ結果が得られる。結果的に付着分子数の期待値は従来の  $1/\text{付着確率倍}$  になり、計算時間も単純にはこれに比例して短縮される<sup>(6)</sup> (図 4)。付着確率  $10^{-5}$  で従来法の  $10^5$  倍の高速化が可能である。

SARP 法での計算結果(成膜形状)と実験結果を図 5 に示す。ほぼ同じ結果を表していることがわかる。

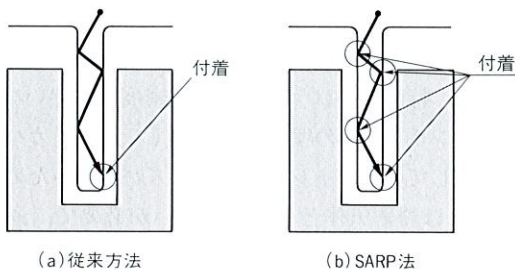


図 3. 付着の計算方法 従来の方法は、最後に付着した分子だけを付着にカウントしたが、SARP 法では衝突した各点で付着を考慮する。

Calculation method for sticking

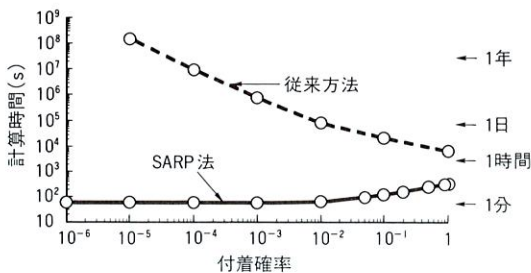
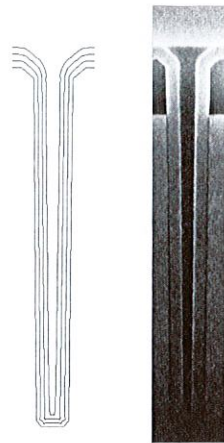


図 4. 1,000 個の粒子が付着するのに掛かる計算時間 付着確率が小さいほど SARP 法の高速度性が顕著になる。

Comparison of calculated times for sticking of 1,000 particles



(a) 計算結果 (b) 実験結果 Comparison of calculated and experimental results

図 5. 計算結果と実験結果の比較 計算結果と実験結果はほぼ同じ結果を表しており、短時間にステップカバレッジの解析が可能である。

## 5 あとがき

化学反応のシミュレーションはまだまだ人間の直感と経験が大きくものをいう世界である。しかしながら、近年になってこの直感を支援するツールが急速に使えるようになってきている。ここに挙げた例はごく一部であるが、今後このようなシミュレーション技術がプロセスや、材料開発を先導していくようになることは間違いない。

## 文献

- (1) R.J. Kee, et al: Sandia National laboratories Report, SAND89-8003 (1989)
- (2) G.J. Pietsh, et al: Direct observation of silicon surface etching by water with scanning microscopy, Chem. Phys. Lett., 197, p.346 (1992)
- (3) T. Tada, R. Yoshimura: Theoretical studies on hydroxylation mechanism of H-terminated Si surface in aqueous solutions, Phys. Lett. A, 220, 224 (1996)
- (4) Y. Sato, et al: Experimental study on silicon epitaxial growth mechanism by a fast wafer-rotating chemical vapor deposition reactor, CVD-XII, The Electrochemical Society Inc., pp.134-140 (1993)
- (5) 南部建一, 他: 希薄気体流れのシミュレーション, 日本機械学会第 679 回講習会教材, pp.35-43 (1988)
- (6) 立田真一, 他: DSMC を用いた CVD ステップカバレッジシミュレーションの高速化, 日本機械学会論文集 (B 編), pp.95-101 (1996)



大嶺 俊光 Toshimitsu Ohmine

研究開発センター 機械・エネルギー研究所研究主幹。半導体プロセス技術の開発に従事。日本機械学会, 日本化学工学会, 日本応用物理学会会員。Energy & Mechanical Research Labs.



多田 幸 Tsukasa Tada, D.Eng.

研究開発センター 材料・デバイス研究所研究主幹, 工博。計算化学の研究に従事。日本化学会, 日本物理学会, 日本応用物理学会, 米国化学会会員。Materials & Devices Research Labs.



立田 真一 Shin'ichi Tatsuta

研究開発センター 機械・エネルギー研究所研究主務。機械系シミュレーション技術の開発に従事。日本機械学会, 日本造船学会会員。Energy & Mechanical Research Labs.