

機関番号：32689

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19686005

研究課題名(和文) Deal-Grove理論に代わる新しいシリコン熱酸化速度理論の構築とその応用

研究課題名(英文) Development and application of new kinetic theory for thermal oxidation of silicon replacing the Deal-Grove model

研究代表者

渡邊 孝信 (WATANABE TAKANOBU)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：00367153

研究成果の概要(和文)：

乾燥酸素雰囲気中のシリコン熱酸化(ドライ酸化)と水蒸気雰囲気中の酸化(ウェット酸化)を統一的に記述する新しい方程式を定式化し、長年謎であった、ドライ酸化のみで見られる非線形な酸素分圧依存性を説明することに成功した。また、シリコンやゲルマニウムの酸化膜構造を分子動力学シミュレーションで再現し、界面近傍における構造緩和機構、酸化種の拡散挙動、ストレス分布、熱輸送やフォノンの緩和機構などを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

A new general rate equation for thermal oxidation of silicon was formulated. The rate equation is applicable to oxidation processes in dry and wet oxygen ambient, and explains a long-pending problem of a nonlinear oxygen pressure dependency observed in the dry oxidation. Atomistic structures of silicon oxide and germanium oxide films were modeled by means of molecular dynamics, through which the structural relaxation mechanism, diffusion behavior of oxidant molecules, stress distribution, heat transport and phonon mode decay processes are investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
総計	19,200,000	5,760,000	24,960,000

研究分野：電子材料工学、計算科学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・界面、電気・電子材料、ナノ構造形成・制御、分子動力学法、並列計算

## 1. 研究開始当初の背景

1965年の発表以来、シリコン熱酸化膜成長の標準運動理論として長年支持されてきたDeal-Grove理論(J. Appl. Phys. 36, p. 3770)が、根本的な見直しを迫られていた。

Deal-Grove理論で仮定されていた反応律速過程の存在を否定する第一原理計算結果が研究開始前に相次いで発表され、さらに2006年、研究代表者が発表した新理論により、SiO<sub>2</sub>/Si界面での反応律速過程を一切含まな

い考え方で、酸化膜の成長速度を首尾よく説明できることが判明したためである。シリコン熱酸化は従来のプレーナ型半導体集積回路製造における基本的なプロセスであるだけでなく、パターン依存酸化や自己停止現象を利用した、次世代の極微細3次元デバイス製造のキーテクノロジーと目されており、その基礎理論の変更は極めて重大な出来事であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、過去に発表された実験データと照らし合わせて新理論を補強し、様々な実験条件下の酸化プロセスに適用できるように理論の拡張・展開に取り組んだ。さらに、新理論に基づいた大規模熱酸化プロセスシミュレータを開発し、初期増速酸化現象およびパターン依存酸化現象の再現に挑んだ。

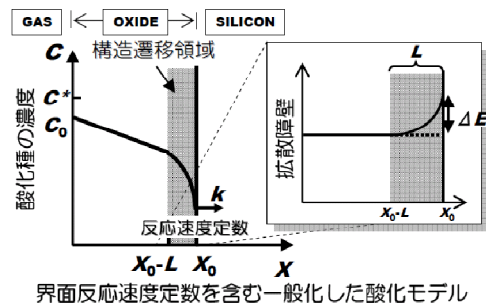
## 3. 研究の方法

過去の実験データを2006年に導出した酸化速度方程式を用いて再解析し、理想曲線からの逸脱の原因究明と、それに基づくモデルの拡張を行うことで、新酸化理論の適用範囲の拡大を図った。また、研究代表者が開発してきた分子動力学シミュレーション技術を並列化し、ナノスケールシリコン構造体を覆う大規模酸化膜構造モデルを計算機上に再現した。このシミュレーションで界面近傍に蓄積されるストレス分布を解析し、新酸化理論の妥当性を検証した。さらに、開発した酸化シミュレータを用いた応用研究として、ナノスケールシリコン構造体中の酸化誘起歪が熱伝導や格子振動の振る舞いに及ぼす影響の解析や、ゲルマニウムの酸化シミュレーションへと研究を展開した。

## 4. 研究成果

### (1) 新熱酸化理論の拡張

研究代表者が提案したドライ酸化の速度方程式を、ウェット酸化も記述できるように拡張し、両酸化プロセスを統一的に記述できる一般酸化速度方程式を定式化した。両プロセスは、1965年に提案されたDeal-Groveモデルで統一的に記述されてきたが、研究代表者が2006年に見出した拡散律速過程のみからなる新しい方程式は、ドライ酸化にのみ適用できるモデルであることが判明しており、ウェット酸化は従来のDeal-Grove方程式に従うと考えるのが妥当である。そこで研究代表者の方程式とDeal-Grove方程式の上位概念に相当する一般化速度方程式を定式化し、そのある極限がDeal-Grove方程式で記述されるウェット酸化、もう一方の極限としてドライ酸化を位置付けることに成功した。



界面反応速度定数を含む一般化した酸化モデル

ドライ酸化・ウェット酸化の統一方程式

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{B}{A + 2x_0}$$

$$A = L \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\Delta E}} \operatorname{erfi} \left( \sqrt{\frac{\Delta E}{k_B T}} \right) - 2L + \frac{2D_0}{k} + \frac{2D_0}{h}$$

$$B = 2D_0 C^* / N_1$$

ドライ酸化  $\swarrow k \rightarrow \infty$   $\Delta E \rightarrow 0$   $\searrow$  ウェット酸化

$$A = L \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\Delta E}} \operatorname{erfi} \left( \sqrt{\frac{\Delta E}{k_B T}} \right) - 2L + \frac{2D_0}{h}$$

新しい酸化速度方程式

$$A = \frac{2D_0}{k} + \frac{2D_0}{h}$$

Deal-Grove方程式

図1 シリコン熱酸化速度の統一方程式

この一般化方程式でドライ酸化とウェット酸化の違いがより明確となり、長年の謎であった非線形な酸素分圧依存性の起源を説明することにも成功した。

非線形な酸素分圧依存性とは、シリコンのドライ酸化において、前段階の線形領域の酸化速度が酸素分圧  $p$  の  $0.7 \sim 0.8$  乗に比例して増加する現象のことである。古くから実験的に知られていた現象であるが、そのメカニズムや、ウェット酸化でそのような現象が観察されない理由は明確でなかった。

本研究で、界面近傍における酸化種の拡散係数とその濃度に依存すると仮定すると、非線形な酸素分圧依存性をうまく再現できることを見出した。先に述べた一般化方程式によると、界面近傍の構造遷移領域における酸化種の拡散速度の抑制効果は、酸化種の分子が大きい  $O_2$  分子による酸化時にのみ顕れることになるため、非線形な酸素分圧依存性がウェット酸化が観察されなかった理由も説明できることになる。

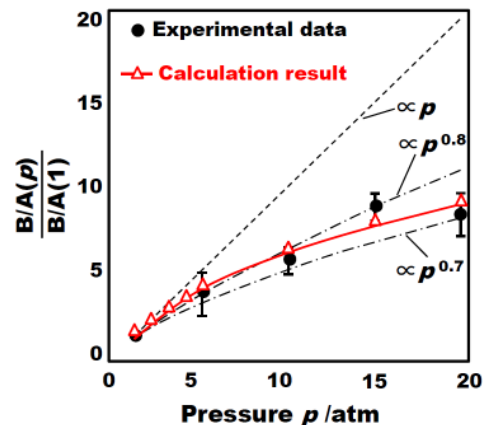


図2 線形速度定数の酸素分圧依存性

ドライ酸化とウェット酸化が、Deal-Grove 方程式で統一的に記述され、その本質的な違いが看過されてきた理由は、両プロセスにおける線形領域の活性化エネルギーの値が約  $2\text{eV}$  と同じであり、同じ過程が律速していると思われてきたためと考えられる。本研究は、2つの現象に相関一致が見られても、それが必ずしも同一の原因から顕れているとは限らないという教訓を示している。

## (2) 酸化膜/シリコン界面構造の分子動力学シミュレーション

研究代表者が有する  $\text{Si}_3\text{O}_8$  混在系用の分子動力学シミュレーション技術を用いて、シリコン酸化膜中の酸素分子の安定サイトの分布状況を詳細に明らかにした。 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面近傍約  $1\text{nm}$  の領域で、格子間酸素分子のポテンシャルエネルギーが上昇する様子が確認され、研究代表者が 2006 年に発表した新理論で仮定した構造遷移領域のエネルギー分布の妥当性を定量的に裏付ける結果が得られた。

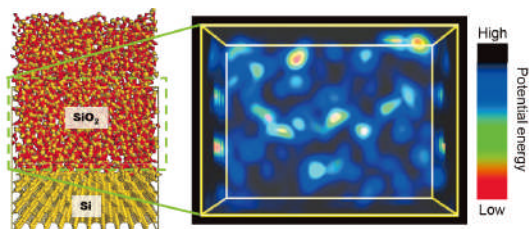


図3  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面近傍における格子間酸素分子のポテンシャルエネルギーマップ

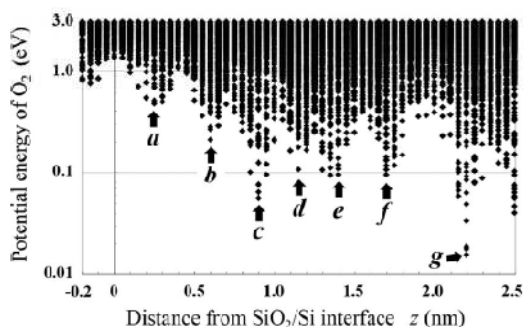


図4  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面近傍における格子間酸素分子のポテンシャルエネルギーの深さプロファイル。黒点が分布している領域と空白領域の境界が最低エネルギー経路に相当する。 $z=0$  が  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面位置。界面近傍約  $1\text{nm}$  でポテンシャルエネルギーが上昇していることがわかる。

また、ナノサイズの矩形シリコン構造のモデリングを実施し、酸化皮膜によって誘起されるシリコン細線内部の歪分布を詳細に明らかにした。矩形シリコン構造の上面を覆う酸化膜の法線方向のストレスはほぼ緩和されるのに対し、側壁部の酸化膜には強い圧縮ストレスが残存することが判明した。これによ

り、矩形シリコン結晶は基板に垂直な方向に引っ張りストレスを帯びることが示された。

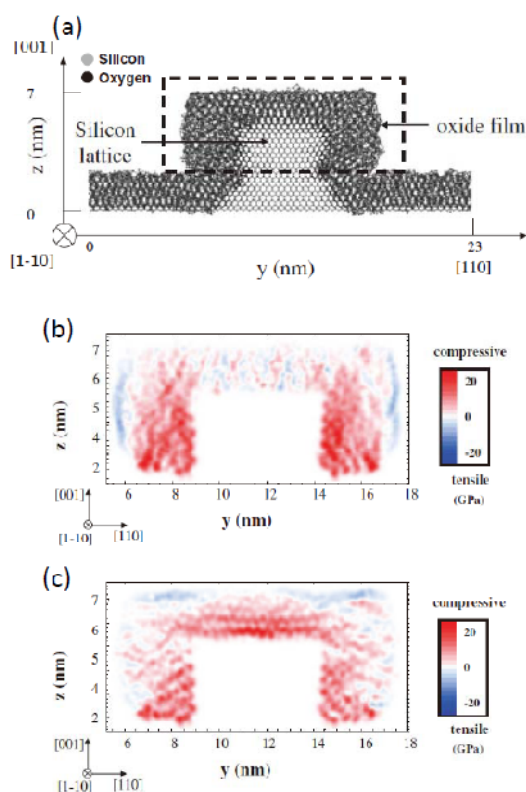


図5 酸化膜で覆われた矩形シリコン構造のモデル(a)。酸化膜中の  $z$  軸方向のストレス分布(b)、および  $y$  軸方向のストレス分布(c)。

さらに、周囲を酸化膜で覆われた矩形断面のシリコンナノワイヤ構造モデルを作製したところ、酸化膜部の膨張によりシリコン結晶に基板面内方向の引っ張り歪が残存する傾向があることが分かった。この傾向は、共同研究を通じて実施したシリコンナノワイヤトランジスタの電気特性評価実験および顕微ラマン分光による歪測定の結果とも一致し、本シミュレーション手法が酸化膜によって誘起されるシリコン格子歪の予測に有効であることを確認した。

## (3) シリコンナノワイヤの自己停止酸化の起源に関する調査

$\text{Si}_3\text{O}_8$  混在系用の分子動力学シミュレーション技術を用いて、異なる直径を有する円筒状シリコンナノワイヤの酸化シミュレーションを系統的に実施した。その結果、少なくとも直径  $8\text{nm}$  から  $12\text{nm}$  の範囲では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面近傍の酸化膜中のストレスおよびシリコン芯部のストレスは、未酸化のシリコン芯部の直径で決まることが判明した。さらに、未酸化のシリコン芯部の直径が約  $2.5\text{nm}$  を下回ると、界面近傍の酸化膜部のストレスが平坦な  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面の場合のストレスを超える



ことも明らかとなった。以上の結果は、自己停止酸化現象は成長した酸化膜の厚さよりもむしろ残ったシリコン芯部のサイズで決まることを示している。

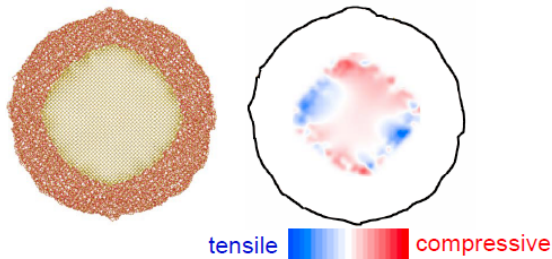


図6 シリコンナノワイヤモデルの断面図とシリコン芯部のストレス分布

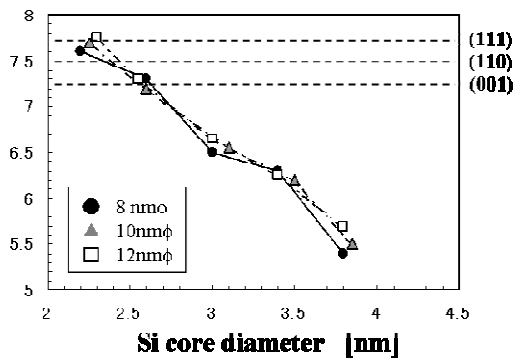


図7 シリコンナノワイヤを覆う酸化膜のストレスとシリコン芯径の関係。元のシリコンワイヤ径によらずほぼ同じ関係が成り立つ。点線は平坦な SiO<sub>2</sub>/Si 界面近傍のストレスを示す。

#### (4) GeO<sub>2</sub>/Ge 界面のシミュレーション

Si<sub>2</sub>O 混在系用の原子間相互作用モデルを Ge<sub>2</sub>O 混在系に拡張し、1 万原子超の大規模 GeO<sub>2</sub>/Ge 界面モデリングを実現した。新たに開発したこの手法を用いて、GeO<sub>2</sub>/Ge 界面における構造緩和機構を調査した。

概ね、Ge<sub>2</sub>O 系は Si<sub>2</sub>O 系に比べて結合エネルギーが弱く、共有結合角の歪エネルギーが小さいが、架橋酸素構造 Ge-O-Ge の角度は Si-O-Si 角に比べて固く、平衡結合角は 133° と Si-O-Si 角の平衡角 (144°) と比べて狭いことが知られていた。架橋酸素構造が固いことは構造緩和上不利であるが、平衡角が狭いことは酸化に伴う膨張率を抑えるため、膜の構造緩和を助ける。本研究では、Ge-O-Ge 架橋酸素構造の性質がどのように GeO<sub>2</sub> 膜の構造緩和に寄与するか、計算機実験で調査した。

3 種類の面方位の Ge 基板、Si 基板モデルを用意し、表面から酸素原子を徐々に挿入して酸化膜部を形成し、各構造のストレス、界面欠陥密度、架橋酸素構造の角度分布を調査した。その結果、酸化膜部のストレス、および界面欠陥密度の基板の面方位依存性は Ge

と Si の両方で定性的に同じであること、ただしその程度は Si の方が大きく、GeO<sub>2</sub> 膜は SiO<sub>2</sub> 膜に比べて界面ストレスが小さいことが判明した。架橋酸素角の分布を調べたところ、酸化膜中の Ge-O-Ge 角のピークは平衡角 133° に一致したのに対し、Si-O-Si 角のピークは 135° と平衡角 144° より 10° 程度狭まっていることが判明した。

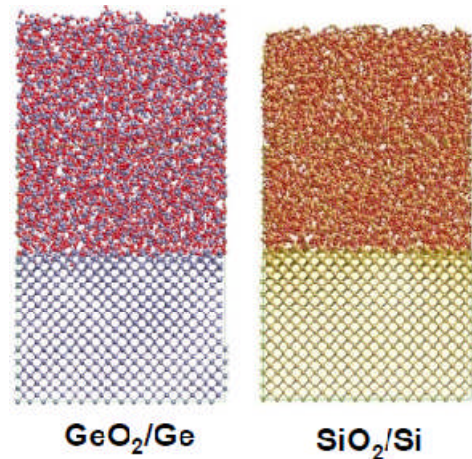


図8 GeO<sub>2</sub>/Ge 界面および SiO<sub>2</sub>/Si 界面モデル

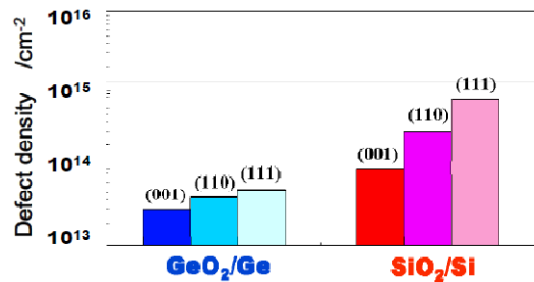


図9 GeO<sub>2</sub>/Ge 界面および SiO<sub>2</sub>/Si 界面における Ge 原子の未結合手密度。

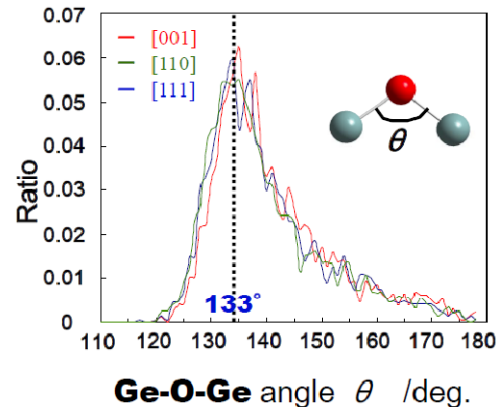


図10 GeO<sub>2</sub> 膜中の Ge-O-Ge 角分布。点線は Ge-O-Ge 角本来の平衡角を示す。

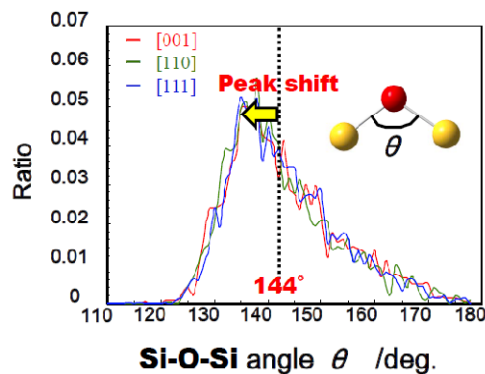


図1 1 SiO<sub>2</sub>膜中のSi-O-Si角分布。点線はSi-O-Si角本来の平衡角を示す。

以上の結果は、Ge-O-Ge角本来の平衡角が酸化膜中における最頻値と一致しているため、幸いにして結合角の固さが問題になっていないことを示している。界面の構造緩和機構にのみ限定して言えば、SiO<sub>2</sub>/Si界面よりもGeO<sub>2</sub>/Ge界面の方が優れており、GeO<sub>2</sub>膜の優位性は、架橋酸素角の固さと平衡角の精緻なバランスの上に成り立っていることが明らかとなった。

#### (5) ナノスケールシリコン構造体中の熱輸送およびフォノンダイナミクスの解析

本研究で開発したSi<sub>3</sub>O<sub>2</sub>系分子動力学計算技術を、地球温暖化対策のための省エネルギーデバイス設計に応用するため、酸化膜に閉じ込められたナノスケールシリコン構造体中の熱輸送シミュレーション、および光学フォノンの緩和シミュレーションに取り組んだ。酸化膜部の厚さとシリコン結晶部の厚さを変えた系統的なシミュレーションを実施した結果、熱輸送速度ならびに光学フォノンの緩和時間の両者ともに、シリコン結晶部の薄層化とともに減少する傾向が確認され、酸化膜部の厚さにはあまり依存しないことが判明した。さらに、分子動力学シミュレーションで得られる原子座標の時系列データを時空間フーリエ変換することで、酸化膜に閉じ込められたナノスケールシリコン特有のフォノン分散関係も計算できるようになり、ナノ構造中のフォノンの振る舞いのより詳しい解析を可能にする見通しが立った。

#### (5) その他の成果

本研究で達成された技術面での進歩として、Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>混在系用の分子動力学シミュレーションプログラムの並列化が挙げられる。並列計算の結果を効率良く可視化する専用のグラフィック・ユーザ・インターフェースも合わせて完成させ、SiO<sub>2</sub>/Si界面の大規模シミュレーションの環境を整備した。

また、SiO<sub>2</sub>基板モデルとタンパク質分子との相互作用のシミュレーションを実施し、そ

の吸着機構を解明するなど、ナノバイオ融合領域の研究にも応用された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文・学会論文誌] (計9件)

- ① T. Watanabe, "Dynamic Bond-Order Force Field", Journal of Computational Electronics, 査読有, in press (2011).
- ② T. Zushi, Y. Kamakura, K. Taniguchi, I. Ohdomari, T. Watanabe, "Molecular Dynamics Simulation on Longitudinal Optical Phonon Mode Decay and Heat Transport in a Silicon Nano-Structure Covered with Oxide Films", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 50, 010102, (2011).
- ③ T. Watanabe, T. Onda, I. Ohdomari, "Misfit Stress Relaxation Mechanism in GeO<sub>2</sub>/Ge Systems: A Classical Molecular Simulation Study", 査読有, ECS Transactions, Vol. 33, 901-912 (2010).
- ④ T. Zushi, I. Ohdomari, Y. Kamakura, K. Taniguchi, and T. Watanabe, "Simulation of the Heat Transport in a Silicon Nano-structure Covered with Oxide Films", 査読有, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 49, 04DN08 (2010).
- ⑤ R. Tosaka, H. Yamamoto, T. Watanabe, I. Ohdomari, "Adsorption Mechanism of Ribosomal Protein L2 onto a Silica Surface: A Molecular Dynamics Simulation Study", 査読有, Langmuir, Vol. 26, 9950-9955, (2010).
- ⑥ H. Ohta, T. Watanabe, I. Ohdomari: "Potential energy landscape of an interstitial O<sub>2</sub> molecule in a SiO<sub>2</sub> film near the SiO<sub>2</sub>/Si(001) interface", 査読有, Physical Review B Vol. 78, 155326 (2008).
- ⑦ A. Seike, T. Tange, Y. Sugiura, I. Tsuchida, H. Ohta, T. Watanabe, D. Kosemura, A. Ogura and I. Ohdomari: "Strain-induced transconductance enhancement by pattern dependent oxidation in silicon nanowire field-effect transistors", 査読有, Applied Physics Letters 91. 202117 1-3 (2007).
- ⑧ H. Ohta, T. Watanabe, and I. Ohdomari: "Strain Distribution around SiO<sub>2</sub>/Si Interface in Si Nanowires; A Molecular Dynamics Study", 査読有, Japanese Journal of Applied Physics 46. 3277-3282 (2007).
- ⑨ T. Watanabe, and I. Ohdomari: "A New Kinetic Equation for Thermal Oxidation of Silicon Replacing the Deal-Grove Equation", 査読有, Journal of

Electrochemical Society 154. G260-G267 (2007).

[学会発表] (計48件)

国際会議 (計18件)

① (Invited) T. Watanabe, “Force Field Approaches for Modeling Oxide-Semiconductor Interfaces”, 3<sup>rd</sup> ACCMS Working Group Meeting on Advances in Nano-device simulation, Seogwipo KAL Hotel, Jeju Island, KOREA, April 2 (2011).

② T. Watanabe, T. Onda, I. Ohdomari, “Misfit Stress Relaxation Mechanism in GeO<sub>2</sub>/Ge Systems: A Classical Molecular Simulation Study”, ECS meeting, Las Vegas, USA, October 14 (2010).

③ T. Watanabe, T. Zushi, Y. Kamakura, K. Taniguchi, and I. Ohdomari, “Molecular Dynamics Simulation on Phonon Dynamics and Heat Transport in Nanoscale Silicon”, International Symposium on Technology Evolution for Silicon Nano-Electronics, Tokyo, JAPAN, June 3-5, 2010.

④ (Keynote) T. Watanabe, “Atomistic Picture of Silicon Oxidation Process; Beyond the Deal-Grove Model”, International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES' 09), Phuket, Thailand, April 10, (2009).

⑤ T. Watanabe, T. Onda, T. Zushi, I. Ohdomari: “Kinetic Model for High Pressure Oxidation of Silicon” International workshop on dielectric thin films for future ULSI devices : science and technology. 東京工業大学, November 5, (2008).

⑥ T. Watanabe, I. Ohdomari: “General Kinetic Theory for Thermal Oxidation of Silicon” The 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-9), 東大生産研, November 13, (2007).

⑦ (Invited) T. Watanabe: “A New Kinetic Equation for Thermal Oxidation of Silicon Replacing the Deal-Grove Equation” 211th Meeting of The Electrochemical Society, Chicago, USA. May, 2007.

他 11 件

国内会議 (計30件)

① (依頼講演) 渡邊孝信, “Si系トンネルFETのシミュレーション”, 電気学会シリコンナノデバイス集積化技術調査専門委員会「急峻サブスレシヨルドデバイスの現状と将来展望」, 早稲田大学, 新宿, 東京, 2010年11月26日

② (招待講演) 渡邊孝信, “Deal-Groveモデルに代わるシリコン熱酸化速度理論”, 第29回表面科学学術講演会, タワーホール船堀, 東京, 2009年10月28日.

③ (依頼講演) 渡邊孝信, 恩田知弥, 登坂亮, 山本英明, “分子動力学法によるGeO<sub>2</sub>/Ge界面のモデリング -SiO<sub>2</sub>/Siとの違い-”, シリコン材料・デバイス研究会 (SDM), 東京大学, 目黒区, 東京都, 2009年6月.

④ (依頼講演) 渡邊孝信: “計算科学からみた低消費電力化技術” 日本学術振興会未踏・ナノデバイステクノロジー第151委員会第3回合同研究会, 化学会館, 2008年9月19日.

⑤ (依頼講演) 渡邊孝信: “ダイナミックボンド型分子動力学法の開発” 第21期CAMPフォーラム本例会, 虎ノ門パストラル, 2008年6月6日.

⑥ 渡邊孝信, 太田洋道, 大泊 巖: “シリコン熱酸化速度の酸素分圧依存性の起源” 第55回応用物理学関係連合講演会, 日大船橋, 2008年3月.

⑦ 渡邊孝信, 太田洋道, 大泊 巖: “シリコン熱酸化速度の酸素分圧依存性の起源” 第13回ゲートスタック研究会, 三島, 2008年1月14日.

⑧ 渡邊孝信, 太田洋道, 大泊 巖: “Deal-Grove理論に代わるシリコン熱酸化の新しい運動理論” 第27回表面科学講演大会, 東大生産研, 2007年11月3日.  
他 22 件.

[その他]

早稲田大学研究者データベース:  
<https://www.wnp7.waseda.jp/Rdb/app/ip/ipi0201.html>

研究室ホームページ

<http://www.watanabe.nano.waseda.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡邊 孝信 (WATANABE TAKANOBU)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号: 00367153