

分子動力学法による high-k/SiO<sub>2</sub> 界面のダイポール形成シミュレーション  
 —正負両方向のダイポール層の再現—

Molecular Dynamics Study on Dipole Layer Formation at high-k/SiO<sub>2</sub> Interface:

Replication of both positive and negative direction dipole layer

早大理工<sup>1</sup>, 早大ナノ機構<sup>2</sup>, 明大理工<sup>3</sup>, 兵庫県立大<sup>4</sup>, JST-CREST<sup>5</sup>,

○志村昂亮<sup>1</sup>, 橋口誠広<sup>1</sup>, 功刀遼太<sup>1</sup>, 小椋厚志<sup>3,5</sup>, 佐藤真一<sup>4,5</sup>, 渡邊孝信<sup>1,2,5</sup>

Waseda Univ.<sup>1</sup>, Waseda-INN<sup>2</sup>, Meiji Univ.<sup>3</sup>, University of Hyogo<sup>4</sup>, JST-CREST<sup>5</sup>,

○K. Shimura<sup>1</sup>, M. Hashiguchi<sup>1</sup>, R. Kunugi<sup>1</sup>, A. Ogura<sup>3,5</sup>, S. Satoh<sup>4,5</sup>, and T. Watanabe<sup>1,2,5</sup>

E-mail: shimura@watanabe.nano.waseda.ac.jp

【研究背景】High-k 絶縁膜と SiO<sub>2</sub> 層の界面には電氣的ダイポール層が形成され、フラットバンド (V<sub>FB</sub>) シフトが生じる要因と考えられている。ダイポール層形成のメカニズムには諸説あるが、酸素面密度差による酸素イオンの移動で説明するモデル[1]は幅広い high-k 材料に適用できるモデルとして注目されている。我々は分子動力学計算を用いて high-k 材料である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について SiO<sub>2</sub> との界面モデルを作成し、酸素イオンの移動によってダイポール層が再現されるか検証を行ってきた。過去の講演で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面モデルではダイポール層が再現され、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面モデルではダイポール層が生じなかったことを報告した[2]。一方、現実の系では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> スタックで正方向、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> スタックでは負方向の V<sub>FB</sub> シフトが生じる[1]。シミュレーションで採用した原子間ポテンシャルは固定電荷型の単純な 2 体ポテンシャルであり、Al イオンも Y イオンも同じ電荷を有し、アモルファス構造の密度を再現するようにイオン半径のみを変えていた。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面のダイポールが再現されなかった原因は、こうした計算上の制約条件にあった可能性が高い。そこで、Al、Y といった現実のイオンから離れ、電荷やイオン半径の異なる仮想金属イオン(M)を用意した時、どのような条件で界面ダイポールが生じるか調査した。

【シミュレーション手法】分子動力学計算を用いて、4000K でアモルファス化させた仮想 high-k 材料 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> を z 方向に積層させ、1000K で熱処理を行って M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面モデルを作成した(図 1)。このとき xy 断面の大きさは 7.0nm×7.0nm で固定しており、z 軸方向の長さはイオン半径及び各原子の電荷量によって変化する。系に 3 次元周期的境界条件を設け、原子間相互作用には Born-Mayer-Huggins ポテンシャル[3]を用いた。M のイオン半径は M-O 結合長が 1.7, 2.0, 2.3, 2.5Å となるように変化させた。電荷中性条件を保つためには各種イオンの電荷の比を一定に保つ必要がある。本研究では、Al-O-Si 系のシミュレーションで用いた電荷比 Al:Si:O =1.4175:1.89:-0.945 を基準に、係数  $\gamma$  を乗じた電荷を用いた。係数  $\gamma$  は 0.5 から 1.0 まで 0.1 刻みで変化させた。

【シミュレーション結果】図 2 に z 軸に沿った電荷密度分布を示す。図 2(a)は M-O 結合長 1.7Å、電荷係数  $\gamma$  が 1.0 の場合の結果であり、界面における酸素イオンの移動の結果、SiO<sub>2</sub> 側に負、M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 側に正の電荷の偏りが生じた。図 2(b)は M-O 結合長 2.5Å、電荷係数  $\gamma$  が 0.5 の場合の結果である。SiO<sub>2</sub> 側に正、M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 側に負の電荷の偏りが生じ、図 2(a)とは逆方向の界面ダイポールが生じていることがわかる。図 3 は、M-O 結合長、電荷係数を様々に

変えたときの界面ダイポールの値を等高線図にまとめたものである。ここでは SiO<sub>2</sub>→M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のダイポールモーメントの向きを正と定義した。M-O 結合長が大きくかつ電荷量が小さい程、負方向のダイポールモーメントが生じる傾向があることが判明した。つまり、界面付近で酸素イオンが移動する方向は、金属 M のイオン半径と電荷量の両方が要因となって変化することが分かった。以上のシミュレーションは、正負両方向の界面ダイポールの出現を説明するためには酸素原子密度差と金属イオンの電気陰性度差の両方が必要であることを示しており、前回[4]提案した多重極子モーメント差モデルの妥当性を支持している。各イオンの電荷を一律に弱めると価数の大きな Si の電気陰性度を相対的に弱める事になるため、電荷係数  $\gamma$  を小さくすることは high-k 側のカチオン周辺の電気多重極子モーメントを相対的に強めたことになる。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面など Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面とは逆方向に V<sub>FB</sub> シフトが起こる系では、high-k 側と SiO<sub>2</sub> 側の多重極子の影響力が逆転し、O イオンが SiO<sub>2</sub> 側から high-k 側に変位していると考えられる。尚、本研究は JST-CREST の支援により行われた。[参考文献][1] K. Kita et al., APL 94, 132902 (2009). [2] 栗山 他, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会,17p-B5-3 (2013). [3]M.Matsui, Phys Chem Minerals, 23, 345 (1996). [4] 志村 他, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会,18a-D8-12 (2014).

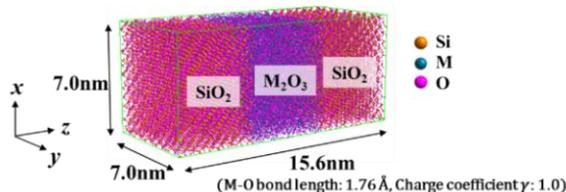


図 1 シミュレーションモデル

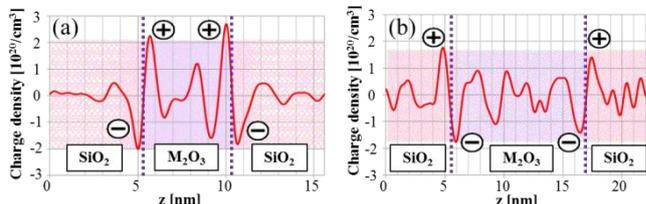


図 2 電荷密度分布 (a)M-O 結合長:1.7Å, 電荷係数  $\gamma$ : 1.0 (b)M-O 結合長:2.5Å, 電荷係数  $\gamma$ : 0.5

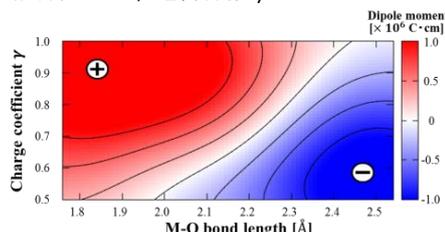


図 3 ダイポールモーメント等高線図