

High- k / High- k 界面におけるダイポール形成の可能性の検討Possibility of Dipole Formation at High- k /High- k Hetero-oxide Interface早大理工¹, 早大ナノ機構², 物材機構³, 明大理工⁴, 兵庫県立大⁵, JST-CREST⁶,
○橋口誠広¹, 志村昂亮¹, 功刀遼太¹, 知京豊裕³, 小椋厚志^{4,6}, 佐藤真一^{5,6}, 渡邊孝信^{1,2,6}Waseda Univ.¹, Waseda-INN², NIMS³, Meiji Univ.⁴, Univ. of Hyogo⁵, JST-CREST⁶,○M. Hashiguchi¹, K. Shimura¹, R. Kunugi¹, T. Chokyow³, A. Ogura^{4,6}, S. Satoh^{5,6}, and T. Watanabe^{1,2,6}

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

【研究背景】Si-CMOS デバイスのゲートリークを抑制するため、高誘電率(high- k)絶縁膜が導入されるようになったが、high- k 絶縁膜と界面 SiO₂ 層との間で電氣的ダイポール層が形成され、これが新たなしきい値シフトを引き起こすことが明らかとなっている。ダイポール層形成メカニズムとして、電気陰性度の差で説明できるとする説や、酸素イオン密度の差で説明できるとするモデル^[1]等が提案されているが、未だ解明には至っていない。当グループでは、分子動力学(MD)シミュレーションに基づき、酸化物のカチオン周辺の電気多重極子モーメントの差によって界面付近の酸素イオンが移動し、ダイポール層が形成されるというモデルを提唱している^[2]。実際、Al₂O₃/SiO₂ 界面の MD シミュレーションでは Al₂O₃ 側から SiO₂ 側へ O イオンが移動する様子が再現されており、ポテンシャルパラメータを変えると逆向きの O イオンの移動も再現されることも判明している^[3]。現在までのところ、high- k /high- k スタックで界面ダイポールが形成されたという実験報告はないが、もし我々のモデルが正しければ、high- k /SiO₂ 界面だけでなく high- k / high- k 異種界面でも、カチオン周辺の電気多重極子モーメントに十分な差がある場合には、ダイポール層が形成される可能性が考えられる。そこで本研究では、high- k /high- k 界面でダイポール層が形成される可能性について、MD シミュレーションを用いて検討を行った。

【シミュレーション手法】 a -Al₂O₃/ a -SiO₂ 構造と a -Al₂O₃/ a -TiO₂ 構造を用意し、MD シミュレーションで界面の構造変化を調査した。出発構造となるアモルファス構造は、結晶質構造を 4000 K の MD 計算で融解することにより作製した。作製したアモルファス構造モデルを並べて 1000K の定温定圧 MD で界面を馴染ませ、室温まで緩やかに冷却後、界面付近の構造変化を調査した。最終的に得られた界面モデルを Fig. 1 に示す。系には 3 次元周期的境界条件を課している。MD 計算は富士通製 SCIGRESS^[4]を用いて実施し、原子間相互作用モデルには Born-Mayer-Huggins ポテンシャルを採用した。

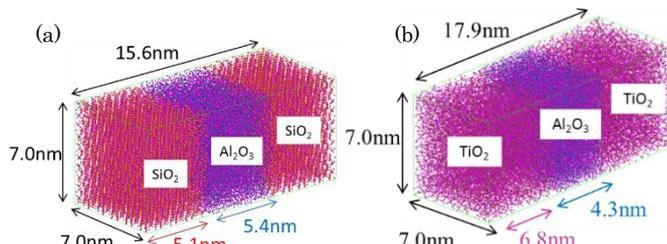
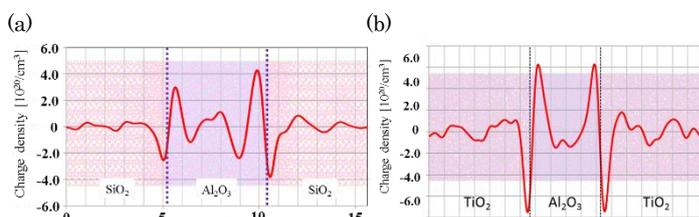
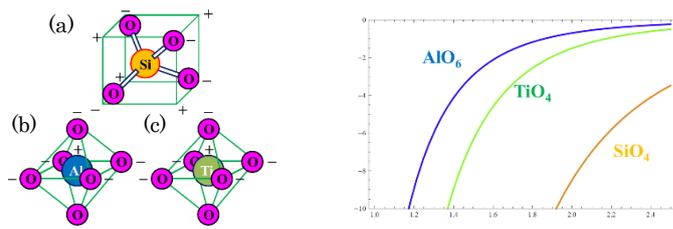
【シミュレーション結果】Fig.2 に a -Al₂O₃/ a -SiO₂ 構造と a -Al₂O₃/ a -TiO₂ 構造の電荷密度プロファイルを示す。過去の計算と同様、Al₂O₃/SiO₂ 界面モデルでダイポール層が再現され、その方向も実験結果と一致した。さらに、Al₂O₃/TiO₂ 界面構造でもダイポール層が形成された。界面ダイポールの形成が多重極子モーメント差で説明できるかどうか調べるため、MD 計算から得られる動径分布関数から平均結合距離 (Al-O:1.79 Å, Si-O:1.62 Å, Ti-O:1.78Å)を求め、Fig.3 に示すモデルからカチオン周辺の電荷分布の多重極子展開を行った。Al⁺、

Si⁺、Ti⁺を中心とする多重極子モーメントから O⁻ が受けるポテンシャルエネルギーのプロファイルを Fig. 4 に示す。Si⁺の周囲には 8 重極子、Al⁺、Ti⁺では 16 重極子が生じており、多重極子ポテンシャルは Al₂O₃<TiO₂<SiO₂ の順で大きく (低く) なっていることが判明した。つまり、Al₂O₃/TiO₂ 界面でも、Ti⁺ 周辺の 16 重極子に O⁻ が引き寄せられて界面ダイポールが生じたという解釈が可能である。これまで high- k /high- k 界面においてはダイポール層は生じないと考えられており^[1]、最近の実験報告でも Al₂O₃/Y₂O₃ 界面でダイポール層の形成は確認されてない^[5]。しかし、Al₂O₃ と TiO₂ の組み合わせのように金属イオンの価数が異なり、多重極子モーメントに顕著な差がある場合は、high- k /high- k 界面においてもダイポール層が出現する可能性が十分考えられる。

【謝辞】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] 志村 他, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D8-12 (2014)[3] 志村 他, 学術講演会, [4] <http://www.fujitsu.com/global/services/solutions/tc/hpc/app/scigress/> [5] S. Hibino et al., JJAP 51, 081303 (2012).

Fig.1 Simulation model (a) SiO₂/Al₂O₃ (b) TiO₂/Al₂O₃Fig.2 Charge density distribution of (a) SiO₂/Al₂O₃ and (b) TiO₂/Al₂O₃Fig.3 Multipole expansion model Fig.4 Multipole moment of Al⁺, Si⁺, Ti⁺ of (a) SiO₄ (b) AlO₆ (c) TiO₄