

High-k/SiO<sub>2</sub> 界面のダイポール層形成メカニズムの考察

## —多重極子誘起酸素移動モデルの提案—

Mechanism of Dipole Layer Formation at High-k/SiO<sub>2</sub> Interface:

## Multipole-induced Oxygen Migration Model

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>, 栗山亮<sup>1</sup>, 橋口誠広<sup>1</sup>, 高橋隆介<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>, R. Kuriyama<sup>1</sup>, M. Hashiguchi<sup>1</sup>, R. Takahashi<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

High-k 絶縁膜と SiO<sub>2</sub> 層の界面ではダイポール層が形成されることが知られている[1]。その起源には諸説あり、電気陰性度の差で説明できるとする説や、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[2]などがある。我々は分子動力学計算を用いて high-k/SiO<sub>2</sub> 界面モデルを作成し、O イオンの移動によって界面ダイポール層を再現できるか調査を行っている[3]。本講演では、シミュレーション結果の解析に基づき、カチオン周辺の多重極子モーメントの差が、O イオンの移動の駆動力となって界面ダイポール層が形成されるという、新しいモデルを提案する。

前回の講演[3]で、一定の電荷をもつ単純な 2 体相互作用モデルを用いたシミュレーション結果を報告し、SiO<sub>2</sub> よりも O 原子面密度の高い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を high-k 膜とした場合に界面ダイポール層が再現できることを示した。一方、SiO<sub>2</sub> よりも O 原子密度が低い Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を high-k 膜とした場合にはダイポール層は再現できなかった (Fig.1)[3]。つまりこの結果は、O イオンの移動でダイポール層を再現できるが、単に酸素密度の差で決まっているわけではないことを示している。

今回、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面の O イオン (O<sup>-</sup>) の動きを詳しく調べたところ、界面形成の極初期段階から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内の O が SiO<sub>2</sub> 層へと移動していることが確認され、逆方向へ移動する O<sup>-</sup> は観測されなかった (Fig.2a)。界面ダイポールが出現しなかった Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面では O<sup>-</sup> はどちらの側にも移動していない (Fig.2b)。この結果から、ダイポール層形成に繋がる O<sup>-</sup> の移動は、O<sup>-</sup> の濃度差によるのではなく、遠隔相互作用、即ちクーロン力が原因で起きていると考えられる。

シミュレーションでは当然、high-k 領域も SiO<sub>2</sub> 領域も電荷中性を保っている。この状況でクーロン力が発生するとすれば、局所的な電荷の偏り、即ちカチオン周辺の多重局所モーメントが源と考えられる。そこで、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のカチオン周辺の電荷分布を多重極子展開し[4]、Si<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> を中心とする多重極子モーメントから O<sup>-</sup> が受ける力を計算した (Fig.3)。Si<sup>4+</sup> 周辺では 8 重極子が生じており、Al<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> では 16 重極子が生じる。各カチオン周辺の多重極子モーメントから受ける引力ポテンシャルの最大値と比較すると、Si<sup>4+</sup> と Al<sup>3+</sup> の差の方が、Si<sup>4+</sup> と Y<sup>3+</sup> の差より大きいことが分かった (Fig.4)。

つまり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面では、Si<sup>4+</sup> 周辺の 8 重極子に O<sup>-</sup> が引き寄せられ、界面ダイポールが生じたと考えられる。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面では、Y-O 間距離の増大に伴って Y<sup>3+</sup> 周辺の 16 重極子が強くなり、Si<sup>4+</sup> の引力が相対的に減少したため、O<sup>-</sup> の移動が抑制されたと考えられる。このシミュレーションでは Y<sup>3+</sup> と O<sup>-</sup> の分極率を過小評価しているため、有効電荷を正しく再現すれば、Y<sup>3+</sup> 周辺の 16 重極子が更に強化され、逆向きのダイポール層が再現できるかもしれない。

多重極子に注目する本モデルは、酸素原子密度と電気陰性度の両方を含むため、従来の説を統一するものであることも強調しておく。

尚、本研究は JST-CREST の助成を受けて行われた。

[参考文献][1] K. Iwamoto et al., APL 92, 132907 (2008). [2] K. Kita et al., APL 94, 132902 (2009). [3] 栗山他, 第 74 回応用物理学学会学術講演会, 17p-B5-3, 2013. [4] C. E. Whitehead et al., J. Comp. Chem. 24, 512, (2003).

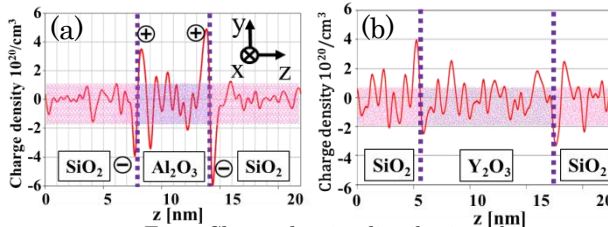
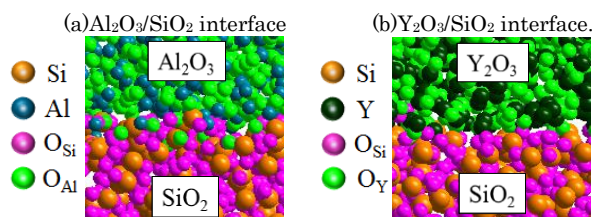
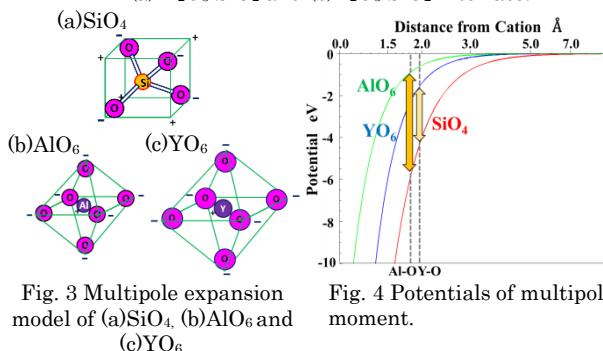
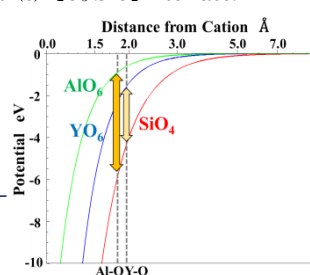
Fig. 1 Charge density distribution of (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and (b) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> structure[3].Fig. 2 Enlarged view of (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and (b) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> interface.Fig. 3 Multipole expansion model of (a) SiO<sub>4</sub>, (b) AlO<sub>6</sub> and (c) YO<sub>6</sub>.

Fig. 4 Potentials of multipole moment.