分子動力学法による high-k/SiO_2 界面のダイポール形成シミュレーション（２）
－酸素密度緩和モデルで説明できない MgO/SiO_2 界面ダイポールの再現－

Molecular Dynamics Study on Dipole Layer Formation at high-k/SiO_2 Interface (2): Reproduction of Dipole at MgO/SiO_2 Disobeying Oxygen Density Accommodation Model

早大理工 [1]，早大ナノ機構 [2]，明大理工 [3]，兵庫県立大 [4]，JST-CREST[5],
○功刀遼太 [1], 橋口誠広 [1], 志村昂亮 [1], 小椋厚志 [3,5], 佐藤真一 [4,5], 渡邉孝信 [1,2,5]
Waseda Univ.[1], Waseda-INN[2], Meiji Univ.[3], University of Hyogo[4], JST-CREST[5],
°R. Kunugi[1], M. Hashiguchi[1], K. Shimura[1], A. Ogura[3,5], S. Satoh[4,5], and T. Watanabe[1,2,5]
E-mail: kunigi@watanabe.nano.waseda.ac.jp

【研究背景】High-k 絶縁膜と SiO_2 層の界面には電気的ダイポール層が形成され、フラットバンド（V_{FB}）シフトの原因となる。ダイポール層の起源には諸説あるが、異種酸化物界面で酸素面密度差を緩和する方向に酸素イオンが移動してダイポールが形成されるとする、いわゆる酸素密度差緩和モデル[1]が幅広い high-k 材料に適用できるモデルとして注目されている。我々はこれまで、分子動力学(MD)計算を用いて酸素密度差緩和モデルの検証を行い、Al_2O_3/SiO_2 界面のダイポール層の再現に成功し[2]、さらに人為的にイオン半径や電荷を操作することで正負両方向のダイポールを再現できることを示してきた[3]。しかし、現実の high-k 材料に即した原子間ポテンシャルで正負両方向のダイポールの再現には成功していなかった。本研究では、これまで使用していた CMAS94 ポテンシャル[4]より多くの原子を扱うことのできる CIM ポテンシャル[5]を採用し、Al_2O_3/SiO_2、MgO/SiO_2、SrO/SiO_2 界面の MD シミュレーションを実施した。

【シミュレーション方法】図 1 に MD 計算で用いたモデルを示す。a-SiO_2 と a-high-k 酸化物(Al_2O_3、SrO、MgO)を z 軸方向に積層させ、1000K の定温定圧下で熱処理をした後、室温まで緩やかに冷却させたものである。サイズは 6.5nm×6.5nm×16.5nm で、3 次元周期的境界条件を課している。原子間相互作用モデルには、Born-Mayer-Huggins 形式の CIM ポテンシャル[5]を採用した。

【シミュレーション結果】図 2 に high-k/SiO_2 構造の z 軸方向に沿った電荷密度分布を、図 3 に SiO_2 の酸素原子密度で規格化した各 high-k 材料の酸素原子密度(本シミュレーションで再現された値)を示す。SiO_2 側から high-k 側に配向したダイポールを正方向と定義すると、Al_2O_3/SiO_2 界面で正方向、SrO/SiO_2 界面では負方向のダイポールが形成され、酸素原子密度差モデルに準ずる方向のダイポールが形成された。一方 MgO/SiO_2 界面では、MgO が SiO_2 よりも高い酸素原子密度を有するにも関わらず、酸素原子密度差モデルの予測とは異なる負方向のダイポールが形成された。図 4 に界面付近の電荷分布から見積もった V_{FB} シフト量を示す。これらの V_{FB} シフトの方向は、いずれも実験結果と一致している[6,7]。すなわち、酸素原子密度差モデルの適用範囲外である MgO/SiO_2 界面のダイポールも、MD 計算で再現できることが分かった。

界面ダイポールの起源を明らかにするため、界面付近の各イオン種の移動量を解析した。図 5 はイオン種毎に見積もった界面付近の遷移層厚を示したものである。ここでは SiO_2 由来の O と high-k 由来の O を区別している。遷移層厚は各イオンの数密度が平衡密度の 90%から 10%に低下するまでの範囲と定義している。図 5 より、Al_2O_3/SiO_2 界面では、O の遷移層が厚く、O が優先的に移動していることがわかる。Al_2O_3 由来の O と SiO_2 由来の O の遷移層厚は同程度であるが、Al_2O_3 の O 密度が高いことから、正味の O 移動は Al_2O_3 側から SiO_2 側に起こる。これは酸素密度差緩和モデルの描像そのものである。一方、SrO/SiO_2 界面では O に加えて Sr が大量に SiO_2 側へ移動している。これは負方向ダイポールの出現がシリケート層の形成と関係していることを示している。MgO/SiO_2 界面では、MgO 側の Mg と O が優先的に SiO_2 側に移動し、O の移動量が Mg を若干上回っている。しかし、SiO_2 側からも MgO 側へ Si と O が移動し、移動した正味の電荷量は MgO 側からのそれよりむしろ大きい。つまり MgO/SiO_2 界面では SiO_2 側の O イオンの移動が負方向ダイポールの原因となっている。以上の結果は、界面ダイポールの形成メカニズムを説明するには、high-k 層と SiO_2 層双方のカチオンとアニオンの移動を総合的に考慮する必要があることを示している。

【謝辞】本研究は JST-CREST および科研費・基盤研究(B)(24310082)の助成を受けて実施した。

【参考文献】[1] K. Kita et al., APL94,132902(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] 志村 他, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会,19a-A17-3(2014) [4]]M.Matsui, Phys Chem Minerals, 23, 345 (1996) [5] 河村 雄行 他, パソコンによる材料設計, p52 [6] M. Nobuyuki et al., J.Appl.phys,477780(2008) [7] S. Y. Lee et al.,ECS,3353-58(2010)

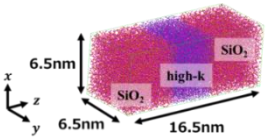

図 1　high-k/SiO_2 モデル

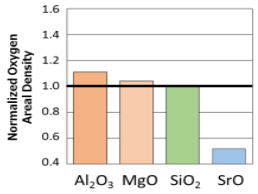

図 3　各 high-k 材料の酸素原子密度
(SiO_2 の酸素原子密度で規格化)

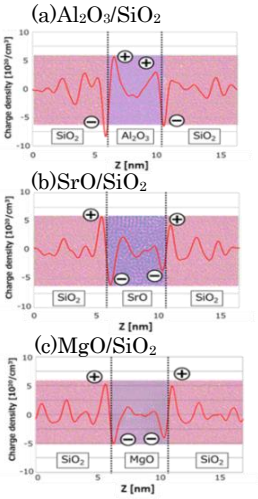

図 2　電荷密度分布

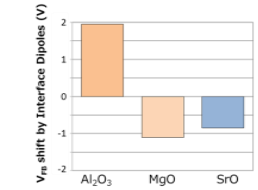

図 4　MD シミュレーションで生じた V_{FB} シフト量

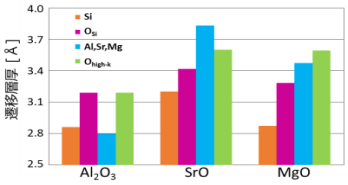

図 5　イオン種毎の界面遷移層厚

© 2015年 応用物理学会