

High-k/SiO₂ 界面におけるダイポール形成メカニズムの考察 -多重極子ポテンシャル差による酸素イオン移動の可能性-

Mechanism of Dipole Layer Formation at High-k/SiO₂ Interface:

Possibility of Oxygen Ion Migration Induced by the Imbalance of Multipole Potentials

早大理工¹, [○]功刀遼太¹, 中川宣拓¹, 渡邊孝信¹

Waseda Univ.¹, [○]R. Kunugi¹, N. Nakagawa¹, and T. Watanabe¹

kunugi@watanabe.nano.waseda.ac.jp

【研究背景】 High-k 絶縁膜と SiO₂ 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[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[2]、酸素面密度差による酸素イオン(O⁻)の移動で説明するモデル[3]など提案されている。我々は、分子動力学(MD)計算を用いて3種類の high-k 材料(Al₂O₃, MgO, SrO)と SiO₂ との界面に形成されるダイポール層形成の再現に成功している[4]。V_{FB} を負方向シフトさせるダイポール(負方向ダイポール)が形成される MgO/SiO₂, SrO/SiO₂ 界面では、主に high-k 側のカチオン(Mg⁺, Sr⁺)が SiO₂ 側に移動することでダイポールが形成されることが判明した。これまでの検討で、シリケート層が安定となる系ほど負方向ダイポールが強くなることが明らかになっており、シリケート層の形成がカチオンの移動の駆動力になっていると考えられる[4]。一方、Al₂O₃/SiO₂ 界面では、酸素イオン(O⁻)が Al₂O₃ 側から SiO₂ 側に移動することで正方向ダイポールが形成されることが判明している。これは酸素面密度差モデル[3]の描像に極めて近いが、SiO₂ 側から Al₂O₃ 側への O⁻ の移動はほとんど見られず、O⁻ 濃度勾配による単純な拡散現象とは考えにくい。この O⁻ 移動を引き起こすメカニズムを明らかにするため、今回、界面付近の O⁻ に加わる原子間相互作用を詳細に解析した。

【計算方法】 アモルファス構造の SiO₂ および3種類の high-k 材料(Al₂O₃, MgO, SrO)を用意し、SiO₂ と high-k 材料の積層構造を作製した(Fig. 1)。Fig. 1 のように各表面から 2Å 離れた xy 平面上に O⁻ を配置し、この面で O⁻ が受ける力を算出した。力の計算には、MD 計算で適用している原子間相互作用ポテンシャルである Born-Mayer-Huggins[5]を用いた。

【計算結果】 各表面から 2Å 離れた xy 平面上において O⁻ が受ける力とその平均値を、Fig. 2 および Table 1 に示す。いずれの high-k 材料においても、O⁻ には SiO₂ 側に向かう力が生じるが、その力は正方向ダイポールが形成される Al₂O₃/SiO₂ 界面で最も大きい。この力の起源として、異種酸化物における、カチオン周辺の多重極子と O⁻ イオンの静電相互作用の不均衡が考えられる[6]。SiO₂、Al₂O₃、MgO、SrO のカチオンの第一近接原子の電荷分布から多重極子モーメントを求め、この多重極子モーメントから O⁻ が受ける力を計算した結果を Fig.3 に示す。Si⁺ 周辺では 8 重極子が生じており、Al⁺、Mg⁺、Sr⁺ では 16 重極子が生じる。Si⁺ と Al⁺ の周辺の多重極子モーメント差は、Si⁺ と Mg⁺ および Si⁺ と Sr⁺ の差より大きく、Table 1 に示した力の大小関係と一致する。つまり、Al₂O₃/SiO₂ 界面では、O⁻ が Si⁺ 周辺の 8 重極子に強く引き寄せられ、その結果、正方向ダイポールが生じたと考えられる。一方、MgO/SiO₂、SrO/SiO₂ 界面ではカチオン周辺の多重極子ポテンシャル差が小さく、シリケート層を作ろうとカチオンが移動する傾向にかき消され、正方向ダイポールの形成に至らなかったと考えられる。このように、high-k/SiO₂ 界面でイオンの移動を引き起こす機構には2種類あり、シリケート層を形成する過程で生じるカチオンの移動と、多重極子ポテンシャルの差による O⁻ の移動のいずれかが顕著になるかで、界面ダイポールの最終的な方向が決まると考えられる。

【謝辞】 本研究は科研費・基盤研究(B)(15H03979)の助成を受けて実施した。

【参考文献】 [1] A. Toriumi et al., in High Permittivity Gate Dielectric Materials, ed. S. Kar(Springer, Heidelberg, 2013)Vol. 43, Chap. 6 [2] K. Kakushima et al., Solid-State Electron. 52, 1280 (2008) [3] K. Kita et al., Appl. Phys. Lett. 94, 132902 (2009) [4] K. Shimura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 04EB03 (2016) [5] F. Yonezawa, Molecular Dynamics Simulations, Springer-Verlag (1990), p88 [6] T. Watanabe et al., ECS Trans. 64, 3–15, (2014).

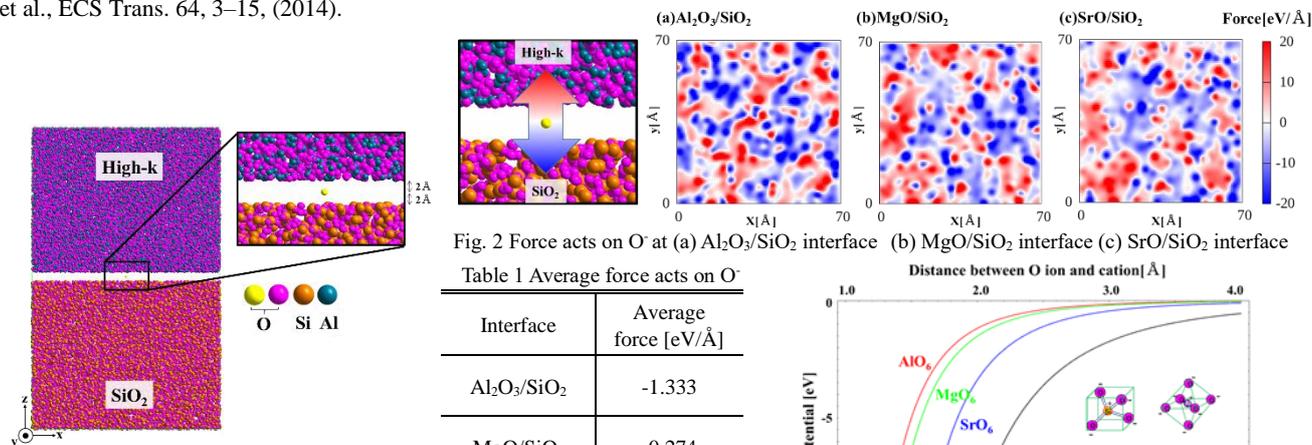


Fig. 2 Force acts on O⁻ at (a) Al₂O₃/SiO₂ interface (b) MgO/SiO₂ interface (c) SrO/SiO₂ interface

Table 1 Average force acts on O⁻

Interface	Average force [eV/Å]
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	-1.333
MgO/SiO ₂	-0.274
SrO/SiO ₂	-0.188

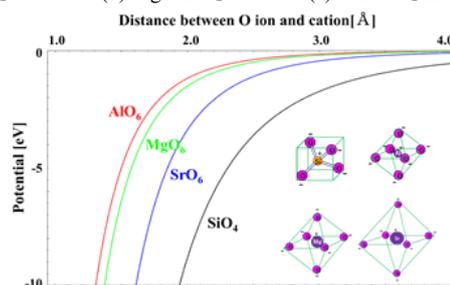


Fig. 3 Potentials of multiple moment