

分子動力学計算による $\text{AlO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ 界面におけるダイポール形成の駆動力の調査 Investigation of Driving Force for Dipole Layer Formation at $\text{AlO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ Interface by MD Simulation

早大理工¹ ○高橋億人¹, 中川宣拓¹, 富田基裕¹, 渡邊孝信¹

Waseda Univ.¹ ○O. Takahashi¹, N. Nakagawa¹, M. Tomita¹, and T. Watanabe¹

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

【研究背景】High-k 絶縁膜と SiO_2 の界面においてフラットバンドシフトの原因となる電氣的ダイポールが形成される。この電氣的ダイポール形成の原理を説明する諸説の中で、酸素原子密度の差が緩和される方向に酸素原子が移動することでダイポールが形成されるという、酸素原子密度差緩和モデル[1]は様々な材料に適用できるモデルとして注目されている。実験において $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 界面では正方向の V_{FB} シフトが生じるのに対して^[1], AlN/SiO_2 界面では負方向の V_{FB} シフトが生じる^[2]ことが報告されている。我々は過去に分子動力学(MD)計算によってアニオン中の窒素の割合が増えるにつれて負方向にダイポールがシフトしていくことを報告し、窒素の増加につれてカチオンの移動が支配的になることを報告した^[3]。今回は、ダイポール形成の要因となる原子移動の駆動力について調査を行った。

【シミュレーション方法】界面に置いた各原子に働く力を調査するために使用した MD 計算のモデルを Fig. 1 に示す。4000 K の定温定圧下で熱処理をすることで、アモルファス化した SiO_2 と AlO_xN_y 構造を作成し z 軸方向に 2R nm の間隙をあけて積層させたモデルを作成した。この間隙の中間に各原子を置き、それらに加わる力を計算した。またアモルファス化した SiO_2 , AlO_xN_y 構造、および SiAlON 混合物の構造を 1000K 定温定圧下で 1.5ps 計算を行い、その際のポテンシャルエネルギーから AlO_xN_y と SiO_2 の混合エネルギーを求めた。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^[4]を採用した。

【シミュレーション結果】Fig. 2 に $\text{AlO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ 構造の界面に Al, Si, O, N 各原子を置いたときに加わる力の大きさのグラフを示す。ここでは、 SiO_2 側に向かう力がプラス、 AlO_xN_y 側に向かう力をマイナスとしている。アニオン中に含まれる O 原子の割合が 90% の場合の各原子に働く力を比較すると、N 原子に加わる力が最も大きく次いで O 原子に加わる力が大きい。ダイポール形成に最も寄与している原子を考えると AlO_xN_y 層に存在する N 原子は 10% と少ないためダイポール形成に最も寄与するのは AlO_xN_y 層の O 原子であると考えられる。一方で O 原子が 10% 存在する系においては、先ほどの系と同じく N に加わる力が最も大きくなっている。この計算においては N 原子がダイポール形成に最も寄与しているといえる。この結果は正方向ダイポールが形成される場合には O 原子が寄与するという過去のシミュレーションの結果と一致するが、負方向ダイポールが形成される場合、アニオン原子の移動が主要因であるという結果とは一致しない^[3]。Fig. 3 に AlO_xN_y , SiO_2 の混合エネルギーのグラ

フを示す。正方向ダイポールが形成される O:90%, O:75% の構造の場合常に正の値をとるため、それらは混合層を形成しにくいといえる。一方で、負方向ダイポールが形成される組成において Al の割合が多くなる領域で負になっている。この場合の混合層は Al の割合が高くなることでより安定になるため、 AlO_xN_y 側から Al 原子を引き寄せられると考えられる。以上の結果より、 $\text{AlO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ 界面において正方向ダイポールが形成される組成ではイオン芯同士の反発力が駆動力となり O 原子が移動する。負方向ダイポールが形成される組成においては混合層が形成されることが、Al 原子の駆動力となっていると考えられる。

【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] K. Kita et al., APL 94,132902(2009) [2] Chen-Yi Su et al., Thin Solid Films, 520(2012)[3] O. Takahashi, et al. 15p-P14-6 (2017) [4] F. Yonezawa, Molecular Dynamics Simulations, Springer-Verlag (1990),p88

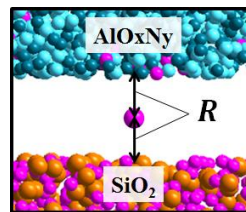


Fig.1 Force Calculation Model

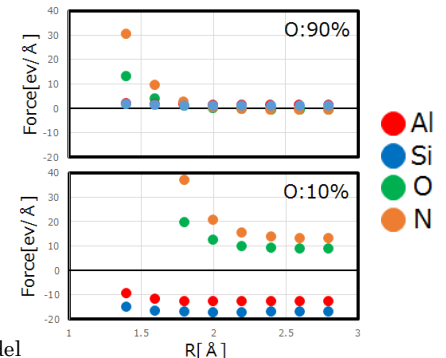


Fig.2 Forces act on the atoms at $\text{AlO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ interface

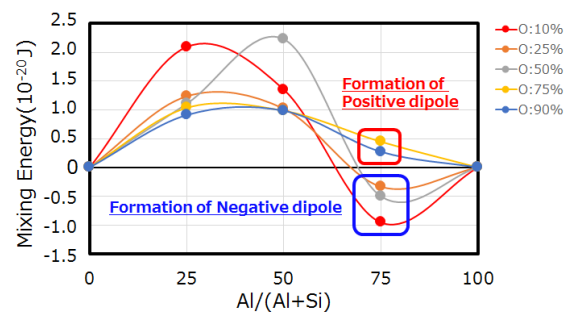


Fig.3 AlO_xN_y - SiO_2 mixing energy

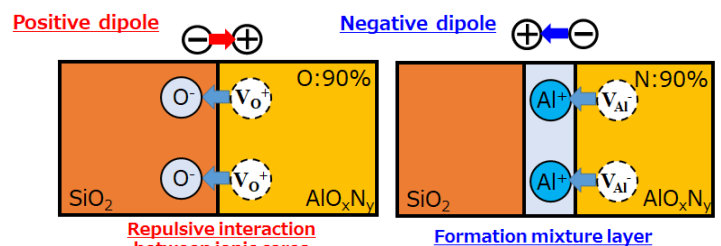


Fig.4 The model of dipole formation