

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03979

研究課題名(和文)異種酸化物界面の分極を予測するマテリアル・インフォマティクスの開拓

研究課題名(英文)Development of Materials Informatics to Predict Polarization at Oxide Hetero-Interfaces

研究代表者

渡邊 孝信 (Watanabe, Takanobu)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00367153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：Si-CMOSデバイスに導入された高誘電率(high-k)ゲート絶縁膜で問題となっている、high-k絶縁膜と異種酸化物界面の電気的ダイポール層の形成メカニズムを、分子動力学シミュレーションと実験測定で明らかにした。酸素密度差緩和モデルで説明できた現象は、酸素イオンの芯同士の反発相互作用で引き起こされることが判明した。さらに、酸素イオンの移動だけでなく、金属カチオンの移動もダイポールの方向を決定する重要な因子であることも明らかにされた。また、多元酸化物の界面分極をニューラルネットモデルを用いて予測する発見的な手法を開発し、その有効性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The high-k dielectrics gate stack, which was introduced into the Si-CMOS technology, possesses a problem of electric dipole layer formation. In this research, the origin of the electric dipole layer at oxide hetero-interfaces was investigated by means of molecular dynamics simulation together with experimental methods. The oxygen-density-difference-accommodation mechanism was found to be caused by the repulsive interaction between ionic cores of oxygen ions. Furthermore, the migration of metal cation was found to be another important factor to determine the orientation and magnitude of the dipole. This research addressed a heuristic approach using neural networks, and that was found to be useful to predict the magnitude and orientation of the dipole at the oxide hetero-interfaces.

研究分野：電子材料工学

キーワード：電子・電気材料 計算物理 表面・界面物性 ナノ材料

### 1. 研究開始当初の背景

Si-CMOS デバイスのさらなる高性能化と低消費電力化のため、基板半導体表面に対する電界制御性を維持したまま物理的な膜厚を大きくできる、高誘電率(high-k)ゲート絶縁膜の導入が進んでいた。High-k ゲート絶縁膜を導入する際、Si 基板との界面の欠陥を最小限に抑えるため、極薄 SiO<sub>2</sub> 層を間に挟む必要がある。この SiO<sub>2</sub> 層と high-k 絶縁膜の界面で、電気的ダイポール層が不可避免的に形成され、これによりトランジスタのしきい値電圧がシフトすることが知られていた。しかし、ダイポール層の発現メカニズムには諸説あり、その解明としきい値制御技術の確立が喫緊の課題となっていた。

研究開始当時、研究代表者は high-k/SiO<sub>2</sub> 界面のダイポール形成が古典分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) シミュレーションで再現されることを見出し、その駆動力の起源は不明のままであった。また実際のゲートスタックで用いられる多元 high-k 絶縁膜の界面ダイポールの予測の見通しも立っていなかった。

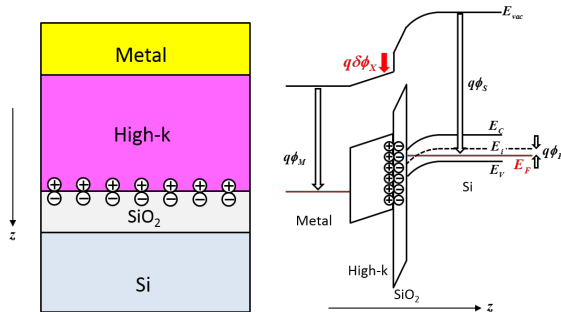


図1 High-k/SiO<sub>2</sub>界面ダイポールの模式図

### 2. 研究の目的

異種酸化物界面における各種イオンの偏移動に注目した MD シミュレーションを実施し、まずは単純な組成の high-k 絶縁膜を対象に、ダイポール層形成の起源を明らかにすることを第一の目標とした。

第二の目標として、複数の金属イオン種が含まれる多元酸化物を対象とするシミュレーションを掲げた。各ポテンシャルパラメータの値と結果の因果関係を明らかにし、多元酸化物の界面ダイポールの向きや大きさを予測するモデルの構築を試みた。さらに、階層構造ニューラルネットモデルを用いて、モデルに拠らずに界面ダイポールを予測する発見的手法の開発にも取り組むこととした。

### 3. 研究の方法

本研究では下記の2項目の研究に取り組んだ。

(1) 大規模 MD 計算による界面ダイポール形成メカニズムの解明

(2) 階層構造ニューラルネットモデルによる多元酸化物界面の分極予測

(1)では、当初、イオンの有効電荷が局所環境に依存して変化するような表現能力の高

い原子間相互作用モデルを用いた MD 計算を計画していたが、電荷不変の Born-Mayer-Huggins (BMH) モデルでほとんどの組み合わせの界面ダイポールを再現できることが判明したことから、本研究期間では BMH モデルを用いた計算にフォーカスを当てた。(2)では、理論的体系化が困難な多元酸化物同士の界面分極を発見的に予測する技術を開発した。BMH モデルを用いた界面ダイポールのシミュレーションを網羅的に実施し、それらの入出力関係を学習する階層型ニューラルネットを構築して、未知の組成および組み合わせの界面の分極を予測する技術を開発した。

### 4. 研究成果

(1) 負方向しきい値電圧シフトを引き起こすダイポール形成機構の解明

MOS トランジスタのしきい値電圧を負方向にシフトさせることが知られていた MgO/SiO<sub>2</sub> 界面および SrO/SiO<sub>2</sub> 界面の MD 計算を実施し、実験で観測されていたこれらの界面のダイポールの向きの再現に成功した。特に MgO/SiO<sub>2</sub> 界面のダイポールは、従来の酸素密度差緩和モデルで説明できない例外的なケースであったが、単純な BMH モデルで他の系と同様に再現できたことは注目に値する。MD 計算で得られた構造を詳しく解析した結果、MgO/SiO<sub>2</sub> 界面と SrO/SiO<sub>2</sub> 界面ではシリケート層が形成され、シリケート層の厚さと界面ダイポールの大きさに相関がみられた。シリケートの生成によるエネルギー利得は MgSiO よりも SrSiO の方が大きく、界面ダイポールも MgO/SiO<sub>2</sub> 界面より SrO/SiO<sub>2</sub> 界面の方が大きかった。このことから、界面におけるシリケート層の形成のしやすさが負方向のしきい値電圧シフトの要因と考えられる。シリケート層の形成に際して High-k 酸化物側のカチオンが優先的に移動し、これが界面分極の原因となっていると考えられる。

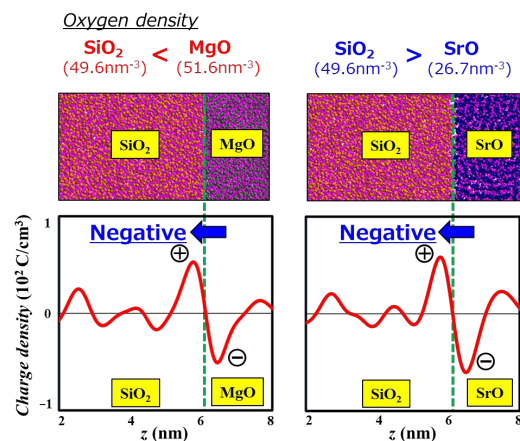


図2 MD計算で再現された MgO/SiO<sub>2</sub> 界面と SrO/SiO<sub>2</sub> 界面のダイポール層

しきい値電圧の負方向シフトとシリケート層の関連は実験でも調査した。MgOやSrOと同様

に負方向シフトを起こす $Y_2O_3/SiO_2$ 積層構造の深さ方向の組成分布をラザフォード後方散乱分光 (RBS) で計測したところ、熱処理温度の上昇とともに界面におけるYとSiのミキシングが進むことが見いだされた。ただし、負方向の電圧シフト量は、ミキシングが進むほど逆に減少するという結果が得られた。このことから、界面ダイポールの大きさは単に界面シリケート層の厚さで決まるのではなく、シリケート層形成に至る準安定状態として界面ダイポール層が形成されると考えられる。  
 (研究成果[雑誌論文]①、④、⑤、[学会発表]、 、 、 など)

(2) 正方向しきい値シフトを引き起こすダイポール形成機構の解明

正方向しきい値シフトを引き起こす $Al_2O_3/SiO_2$ 界面のダイポールがMD計算で再現できることは本研究の開始前から明らかになっていたが、そのメカニズムは特定できていなかった。本研究で、この界面ダイポールが酸素イオン間の反発相互作用が原因であることが判明した。

$Al_2O_3/SiO_2$ 界面では、酸素イオンが高密度側の $Al_2O_3$ から低密度側の $SiO_2$ に移動してダイポールが形成されるが、この酸素イオン移動の駆動力が、酸素イオン芯間の反発相互作用であることを突き止めた。酸素イオン芯同士の反発ポテンシャルは酸素密度が高いほど大きくなり、急峻に酸素イオン密度が変化する異種物質界面では反発力に不均衡が生じるため、酸素密度の低い側に酸素イオンが移動することが判明した。(研究成果[雑誌論文]、[学会発表]、 、 、 、 、 など)

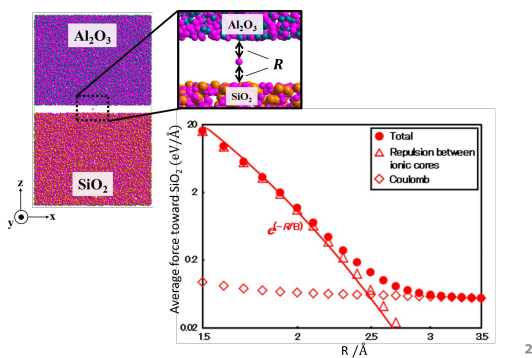


図3  $Al_2O_3/Si$  界面の酸素イオンに  $SiO_2$  側に働く力の成分分解。イオン芯間の反発相互作用が主要な成分であることが判明した。

(3) 階層型ニューラルネットワークモデルを用いた多元酸化物界面の分極予測

階層型ニューラルネットワーク (NN) による多元酸化物/ $SiO_2$  の界面分極の学習と予測に取り組んだ。Al、Mg、Sr、Ti の4種類の金属元素を混合した様々な組成の high-k 酸化物と  $SiO_2$  界面のダイポールモーメントを MD 計算で求め、これを学習用、もしくは検証用

データとして用いた。単元系、二元系、三元系 high-k 酸化物の界面ダイポールのデータを学習した NN で、未学習の四元系酸化物の界面ダイポールを予測したところ、学習データに対する相関係数 0.89 に対し、未学習データに対しても 0.74 と高い相関係数が得られた。これは NN が未学習のデータを外挿的に予測する能力を獲得したことを示唆する結果である。組成比のみで良好な学習能力が示されたことから、多元 high-k 酸化物のダイポールモーメントも単純な法則で予測可能であると考えられる。

調査の結果、多元 high-k 酸化物に含まれる金属カチオンの平均価数とダイポールモーメントの間に強い相関が見いだされ、従来提案されている酸素原子密度差よりもさらに優れた記述子になることが判明した。  
 (研究成果[学会発表]、 、 、 、 など)

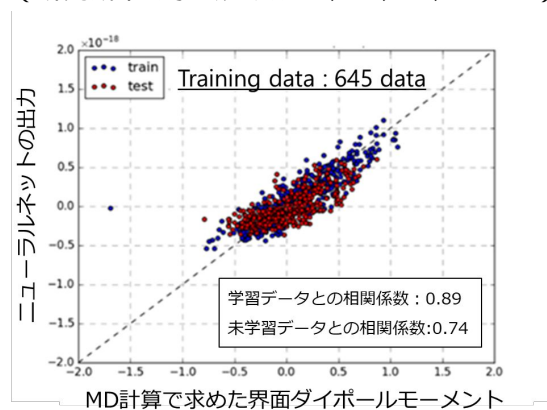


図4 Al、Mg、Sr、Ti の4種の金属元素を混合した多元 high-k 酸化物と  $SiO_2$  界面のダイポールモーメントに関する、MD計算の計算値とニューラルネットワーク出力の相関図。青が学習データ。赤が未学習データ。

(4) 異種陰イオン化物界面のダイポール形成メカニズムの調査

酸素原子密度差モデルの自然な拡張として、酸化物とフッ化物の界面のダイポールがアニオン密度差で説明できるかどうかを実験で調査した。 $Al_2O_3/AlFO$  積層構造をスパッタリングで形成したところ、アニオン密度が大きい $Al_2O_3$ 側から密度の小さなAlFOにアニオンが移動することで配向が説明できるダイポールが観測された。この傾向は MD 計算でも再現された。ただし、 $Al_2O_3$  の AlFO のアニオン密度差から予想される値よりかなり大きな界面ダイポールが観測されたことから、単にアニオンの個数密度だけでなく、 $O^{2-}$  イオンとFイオンの価数の違いも界面ダイポールの大きさに影響している可能性が明らかになった。(研究成果[雑誌論文]、[学会発表]、 、 、 、 など)

さらに、窒化物にも対象範囲を広げてMD計算を実施したところ、 $AlON/SiO_2$ 界面においてAlONの窒素濃度が増加するにつれて界面ダイポールの向きが逆転することが判明した。窒

素濃度が小さい場合はAION側の酸素イオンがSiO<sub>2</sub>側に移動することで界面ダイポールが形成されるが、窒素濃度が増えるにつれてAlイオンが優先的にSiO<sub>2</sub>側に移動するようになり、界面ダイポールの向きが逆転する。詳しい調査の結果、AIONの窒素濃度を増やすとAISiON化合物のエネルギーが低下することが判明し、AIONとSiO<sub>2</sub>の混合の促進がダイポールの逆転を引き起こしていることが分かった。AION/SiO<sub>2</sub>界面のダイポールの向きと大きさは、アニオン密度差を緩和する方向のアニオンイオンの移動と、化合物形成によるエネルギー利得を駆動力としたカチオンの移動のバランスで説明できる。(研究成果〔学会発表〕、)

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

Takanobu Watanabe, "Molecular Dynamics of Dipole Layer Formation at High-k/SiO<sub>2</sub> Interface," ECS Transactions, 査読有, Vol. 80, pp.312-325 (2017).

DOI: 10.1149/08001.0313ecst

Jiayang Fei, Ryota Kunugi, Takanobu Watanabe, and Koji Kita, "Anomalous flatband voltage shift of AlF<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOS capacitors: A consideration on dipole layer formation at dielectric interfaces with different anions," Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 110, 162907 (2017).

DOI:10.1063/1.4980059

Ryota Kunugi, Nobuhiro Nakagawa, Takanobu Watanabe, "Driving force of oxygen ion migration across high k/SiO<sub>2</sub> interface," Applied Physics Express, 査読有, Vol. 10, 031501 (2017).

DOI:10.7567/APEX.10.031501

Kosuke Shimura, Ryota Kunugi, Atsushi Ogura, Shinichi Satoh, Jiayang Fei, Koji Kita, Takanobu Watanabe,

"Positive and Negative Dipole Layer Formation at High-k/SiO<sub>2</sub> Interfaces Simulated by Classical Molecular Dynamics," Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.55, 04EB03 (2016).

DOI:10.7567/JJAP.55.04EB03

Jiayang Fei and Koji Kita, "Understanding the impact of interface reaction on dipole strength at MgO/SiO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> interfaces," Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.55, 04EB111-6 (2016).

DOI:10.7567/JJAP.55.04EB11

〔学会発表〕(計25件)

Marc Perea, Okuto Takahashi, Koki

Nakane, Nobuhiro Nagasawa, Takanobu Watanabe, "Valency of cation rather than Oxygen Density may govern the Dipole Moment at high-k/SiO<sub>2</sub> interfaces," 第65回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018年3月17日.

Koki Nakane, Motohiro Tomita, Takanobu Watanabe, "Machine Learning of Interfacial Dipole Moments Between Multicomponent Oxide Films by Neural Network Model," 2017 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES: SCIENCE AND TECHNOLOGY(IWDTF 2017), Todaiji Temple Cultural Center, Nara, Japan, November 20, 2017

Nobuhiro Nakagawa, Okuto Takahashi, Takanobu Watanabe, "Computational Experiment on Dipole Formation at High-k/SiO<sub>2</sub> Interface Using Virtual Oxide Models," 2017 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES: SCIENCE AND TECHNOLOGY(IWDTF 2017), Todaiji Temple Cultural Center, Nara, Japan, November 20, 2017

Okuto Takahashi, Nobuhiro Nakagawa, Motohiro Tomita, Takanobu Watanabe, "Investigation of Dipole Formation at AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> interface by MD simulation," 2017 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES: SCIENCE AND TECHNOLOGY(IWDTF 2017), Todaiji Temple Cultural Center, Nara, Japan, November 20, 2017

(invited)Takanobu Watanabe, "Molecular Dynamics of Dipole Layer Formation at High-k/SiO<sub>2</sub> Interface," 232nd ECS MEETING, National Harbor, Washington, DC, USA. Oct. 4, 2017.

中根 滉稀, 富田 基裕, 渡邊 孝信, "ニューラルネットワークを用いた多元酸化物界面のダイポールモーメントの予測," 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 2017年9月8日.

(Poster Award 受賞) 高橋 憶人, 中川 宣託, 富田 基裕, 渡邊 孝信, "分子動力学計算による AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面におけるダイポール形成の駆動力の調査," 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 2017年9月6日.

(Young Author's Award)Ryota Kunugi, Nobuhiro Nakagawa, Takanobu Watanabe, "Molecular Dynamics study on Dipole Layer Formation at High-k/SiO<sub>2</sub> Interface: -Possibility of Oxygen Ion



Migration Induced by the Imbalance of Multipole Potentials-” the 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), Kyoto, November 11, 2016.

(Invited) Takanobu Watanabe, “Atomistic Origin of Dipole Layer at High-k/SiO<sub>2</sub> Interface,” 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-13), Rome, Italy, October 10, 2016.

Jiayang Fei, Ryota Kunugi, Takanobu Watanabe and Koji Kita, “Study on Dipole Layer Formation and its Origin at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlF<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Multi-anion Dielectric Interfaces by considering Anion Areal Density and Valence Differences,” 2016 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (SSDM), 0-1-05, Tsukuba, Japan, September 27, 2016.

(Invited) Takanobu Watanabe, “Molecular Dynamics Simulations on the Formation of Dielectric Thin Films and Interface Properties,” 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2016), Short Course A “Fundamental Physics for Modeling and Simulations toward Future Electronic Device”, Tsukuba, Japan, September 26, 2016.

功刀 遼太, 中川 宣拓, 渡邊 孝信, “High-k/SiO<sub>2</sub> 界面における酸素イオン移動の駆動力,” 「電子デバイス界面テクノロジー研究会 材料・プロセス・デバイス特性の物理」(第22回研究会), 東レ研修センター(静岡県三島市), 2017年1月20日.

中根 滉稀, 功刀 遼太, 富田 基裕, 渡邊 孝信, “ニューラルネットによる High-k/SiO<sub>2</sub> 界面分極の予測能力,” 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016年9月15日.

功刀 遼太, 中川 宣拓, 渡邊 孝信, “High-k/SiO<sub>2</sub> 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 -,” 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016年9月15日.

Jiayang Fei, Ryota Kunugi, Takanobu Watanabe, Koji Kita, “Consideration on the Origin of Dipole Layer Formation at Dielectric Interface with Different Anions,” 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016年9月15日.

Jiayang Fei, Koji Kita, “Anomalous

Flatband Voltage Shift of AlF<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOS Capacitors: Dipole Layer Formation at Dielectric Interfaces with Different Anions,” 第63回応用物理学会春季学術講演会, 東工大岡山キャンパス, 2016年3月19日.

Shuichiro Hashimoto, and Takanobu Watanabe, “A New Reactive Force Field for Study on the Formation of SiC/SiO<sub>2</sub> Interface,” 2015 International Workshop on Dielectric Thin Films For Future Electron Devices: Science and Technology (IWDTF 2015), Miraikan, National Museum of Emerging Science and Innovation, Tokyo, Nov. 4, 2015. (Young Paper Award [Poster]) Ryota Kunugi, Kosuke Shimura, Takanobu Watanabe, “Molecular Dynamics Study on Dipole Layer Formation at Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>x+1.5y</sub>/SiO<sub>2</sub> Interfaces,” 2015 International Workshop on Dielectric Thin Films For Future Electron Devices: Science and Technology (IWDTF 2015), Miraikan, National Museum of Emerging Science and Innovation, Tokyo, Nov. 2, 2015.

Kosuke Shimura, Ryota Kunugi, Atsushi Ogura, Shinichi Satoh, Jiayang Fei, Koji Kita, and Takanobu Watanabe, “Positive and Negative Dipole Layer Formation at High-k/SiO<sub>2</sub> Interfaces Simulated by Classical Molecular Dynamics,” 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015), Sapporo Convention Center, Sapporo, Sep. 29, 2015.

功刀 遼太, 志村 昂亮, 渡邊 孝信, “有効電荷ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションによる high-k/SiO<sub>2</sub> 界面ダイポールの定量的再現,” 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2015年9月13日.

ほか9件。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.watanabe-lab.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 孝信 (WATANABE, Takanobu)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号：00367153

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
喜多 浩之 (KITA, Koji)  
東京大学大学院・工学系研究科・准教授  
研究者番号：00343145

(4)研究協力者  
費 嘉陽 (FEI, Jiayang)  
橋本修一郎 (HASHIMOTO, Shuichiro)  
富田 基裕 (TOMITA, Motohiro)  
志村 昂亮 (SHIMURA, Kosuke)  
功刀 遼太 (KUNUGI, Ryota)  
中根 滉稀 (NAKANE, Koki)  
中川 宣拓 (NAKAGAWA, Nobuhiro)  
高橋 憶人 (TAKAHASHI, Okuto)  
PEREA CAUSIN Marc