

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760058
 研究課題名(和文) マルチスケールの視点を導入した異種材料ナノ界面の密着特性評価法の構築
 研究課題名(英文) Evaluation Method for Adhesion Properties of Interfaces in Nano-scale Bilayer Systems : Multiscale Approach
 研究代表者
 原 祥太郎 (HARA SHOTARO)
 東京大学・大学院工学系研究科・助教
 研究者番号：10401134

研究成果の概要：

界面の密着・剥離特性を正確に評価するためには、ミクロな微小欠陥の挙動を 3 次元的に取り扱え、かつ、異材ナノ界面のマクロな特性との相関を推定できるようなマルチスケールの視点に立った計算手法の確立が必要である。初年度は、原子系と連続体系とを空間的にカップリングさせた分子動力学 / 有限要素法シミュレーターを開発し、連成コードの高速化・ダイナミクス化・大規模化を達成した。次年度では、シミュレーターを、Ru/Cu/SiO₂ 系へのナノインデントーション計算に実際に適用した。これにより、半導体デバイスの典型的界面である Cu/SiO₂ 界面のクラック発生と進展挙動に関する原子レベルの知見を得ることに初めて成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,700,000	0	1,700,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	240,000	2,740,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

1. 研究開始当初の背景

異種材料ナノスケール界面に関する知識獲得は、バイオ・エレクトロニクス分野において、新たなデバイス創成と革新的技術発展を実現させる上で必要不可欠である。特に本研究で題材とする「密着特性」の基礎的理解は、ナノ界面の構造・形状制御と極めて密接に関連する。

近年、本分野では実験ベースの Top-down 的アプローチが大きな成果を上げている。例えば、Nanoindentation 装置を用いたナノ界面の密着エネルギー測定、透過型電子顕微鏡を利用したリアルタイムはく離強度測定が挙げられる。一方で、電子状態計算による bottom-up 的アプローチも盛んに実施されている。しかしながら、異材界面の電子状態計算の難しさもあり、計算が実験結果を説明で

きるような状況には未だ到達していない。例えば、密着エネルギーの測定結果を比較してみても、実験と計算で1オーダー以上のギャップが生ずる。本研究では、このギャップを埋めるべく、従来にはないマルチスケールの視点を導入し、新たな異材ナノ界面の密着特性評価法の構築を目指す。

2. 研究の目的

半導体デバイスにおいて、薄膜界面のはく離現象は、致命的な性能低下の要因となる。こうした中、ナノインデンテーションをベースにした界面密着測定法が、試験片作製の簡便さと十分に小さなスケールにも対応が可能という利点を生かし、比較的弱い界面の剥離過程の解明に向け、広く用いられている。

しかしながら、界面のはく離過程の詳細について、未解明な点が未だ極めて多い。特に、ナノインデンテーション法は応力場が複雑になるため、押し込み環境下でどのように微視的欠陥が発達し、また、どのように微視的欠陥の運動が界面クラックの初期生成プロセスに影響を及ぼしているのかは明らかでない。

分子動力学法(MD)はこうした微視的欠陥の挙動を追跡できる有用な手法である。しかしながら、一般的なナノインデンテーション解析で扱うことのできる素過程は、その計算コストの問題から、しばしば転位の生成過程に制限されてしまう。もし、原子モデルと有限要素法(FEM)による連続体近似モデルとを空間的に連結させたMD/FEMハイブリッド手法が本問題にうまく適用できれば、計算自由度を大幅に削減しつつ押し込み解析が実行でき、界面のクラック生成メカニズムを微視的欠陥のレベルから明らかにすることが可能と考えられる。

そこで19年度はまず、Patch法と呼ばれる変位受け渡しアプローチをMD/FEM連結手法として採用し、動解析連結アルゴリズムを適用することで、従来静的解析に制約されていたPatch法の動解析を可能にした。加えて、高速有限要素法ソルバーの搭載とメモリ分散による並列化を実装することで、より実用化に耐えたシミュレーター開発を行った。

20年度は、開発した連結シミュレーターをRu/Cu/SiO₂系へのナノインデンテーション計算に実際に適用した。これにより、半導体デバイスにおいて、典型的なCu/SiO₂界面のクラック発生と進展挙動に関する原子レベルの知見を導出した。さらに、高い弾性率を有するRuキャップ層が、ナノインデンテーション法のCu薄膜の剥離試験に対してどの程度有効であるか評価した。

3. 研究の方法

準静的なPatch法では系を4つの領域に分割する(図1)。MD原子は第1,2,3領域に配置させ、FEMメッシュは第2,3,4領域に配置させる。第2,3領域はMD/FEM遷移領域とする。第3領域のMD原子の配置は、FEM節点の変位で固定され、この拘束を境界条件として第1,2領域原子の構造最適化を行う。この時、第3領域の厚みは原子間ポテンシャルのカットオフ距離以上とすることでゴースト力の発生を防ぐ。一方、第2領域のFEM節点は、MD原子の変位から固定され、この拘束と第4領域外周部に設定された境界条件とから、第3,4領域のFEM計算を実行する。ただし、FEM計算は線形弾性論の枠組みを超えない変形のみを扱うものとし、ひずみ勾配の大きな領域はMDを適用する。よって、第1領域は現象に応じて十分な大きさを準備する必要がある。準静的なPatch計算では、最終的な系全体の平衡状態を導出されるまで、MD側とFEM側の相互からの変位情報の受け渡しを繰り返し行う。

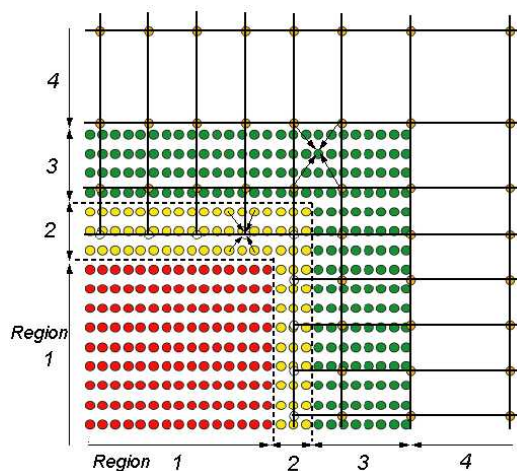


図1. MD-FEM連結モデル概念図

本研究では、Quらの手法を適用し、Patch法を動解析手法へと拡張した。また、より実用化に耐えたシミュレーターとすることを目的に、高速有限要素法ソルバー(マルチフロント法ライブラリWSMP)の搭載とメモリ分散による並列化を実施した。

図2に計算モデルを示す。本研究では、Ru/Cu/SiO₂の系を想定した。RuとCu及びCu/Ruの原子間ポテンシャルには、Generalized EAMポテンシャルを用いた。一方、基板SiO₂は、単純なばねモデルで記述し、弾性変形のみを考慮するモデルとした。Cuと基板間の相互作用は、界面の結合解離を考慮できるようにLennard Jones型のポテンシャルで記述した。ポテンシャルパラメータは格子定数と密着エネルギー $W_{cu/sio2}$ の実

験値(0.2J/m²)を再現するように決定した。全体領域のサイズは、10.5 nm (x) × 81.5 nm (y) × 102.7 nm (z)である。上記のモデルに対して、押し込み試験を行った。圧子の押し込みは表面中心部-z 方向とした。圧子は円柱状をした剛体とみなし、原子との間には反発ポテンシャルを仮定した。圧子の半径は 10nm とし、10m/s の速度で最大 10nm まで押し込みを行った。また、温度制御層は基板領域内に適用し、設定温度は 1~300K とした。

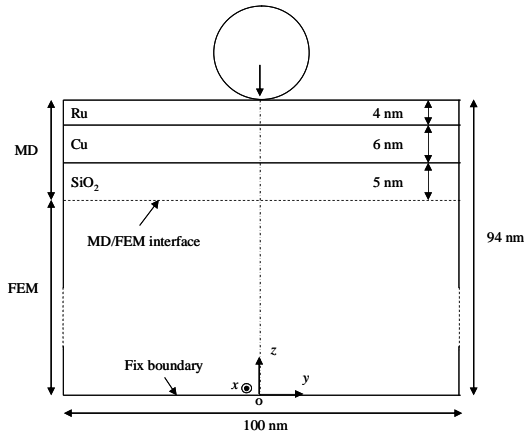


図 2 . 解析モデル概念図

4 . 研究成果

(1) 初期欠陥の発生過程

押し込み開始時、系は Herzt の接触モデルに相当する弾性的挙動を示した。その後、押し込み深さ h が 1.92 nm 程度に達したところで、Cu/SiO₂ 界面から部分転位の射出が観測された(図 3(a))。つづいて、 $h=2.2$ nm の時、Cu/Ru 界面に存在するミスフィット転位を起点にして、Cu 側・Ru 側へと転位が生成し始める(図 3(b))。その後、インデーター応力を駆動力とし、Cu 内の転位運動が顕著になり、塑性域の広がりとともに Cu/基板界面上に転位が蓄積され始める。一方、より硬い Ru 内には塑性域はほとんど広がらないことがわかった。

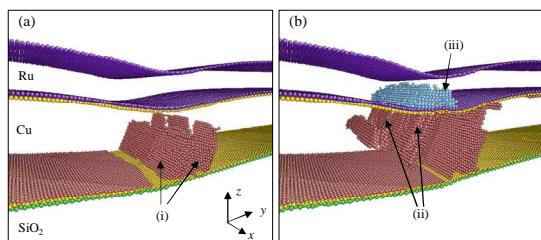


図 3 押し込み深さ(a)1.92nm (b) 2.2nm の時のインデーター直下における原子スナップショット

(2) Cu/SiO₂ 界面でのクラック発生過程の解明

引き続き押し込みを実施したところ、 $h=3.95$ nm の時、インデーター直下から-y 方向に 16.3 nm 離れた点において、Cu/SiO₂ 界面から転位が発生した(図 4)。興味深いことに、この不均質な転位核生成が引き金となって、界面クラックが生成することがわかった。また、クラックの発生により、インデーターにより蓄えられた弾性的エネルギーが大きく解放され、一度生成した界面クラックは Cu/SiO₂ 界面内をほぼ脆性的に-y 方向に進展した。本シミュレーションから得られた座屈による剥離モードは、ナノインデントーション法による従来実験観測結果と定性的に一致していることがわかった。

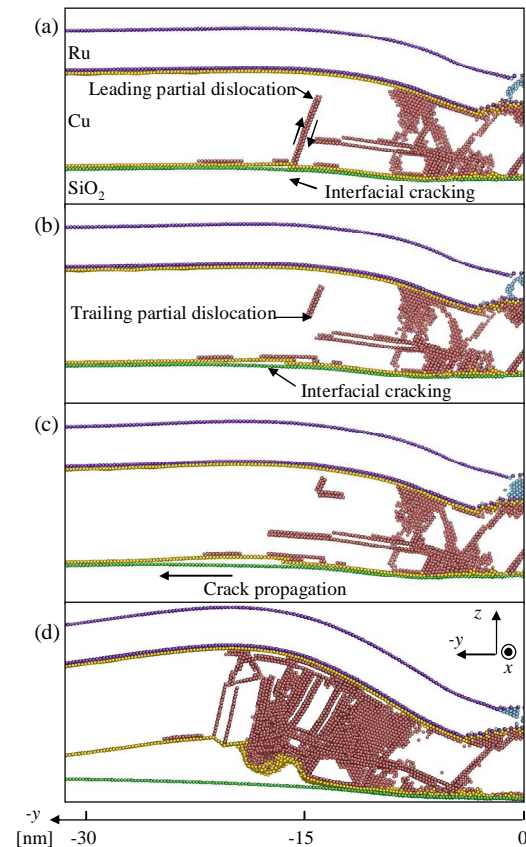


図 4 Ru/Cu/SiO₂ 界面におけるクラック発生過程の原子スナップショット

(3) Cu/SiO₂ 界面の応力分布

クラック生成直前での Cu/基板界面での z 応力分布を図 5 に示す。インデーター直下では、予想どおり大きな圧縮応力が発生する。また、インデーター直下から-y 方向におよそ 16nm 離れた領域に、薄膜の曲げに対する基板の拘束によって、最大 1.6GPa の引張り応力が発生する。この位置は、上記で述べた界

面クラックの発生位置と一致する。さらにこの位置において、上記で観測された部分転位の分解せん断応力が理想せん断強度相当の最大値 (3.0GPa) をとることから、クラック生成点は、不均質な転位核生成しやすい点となっていることがわかった。

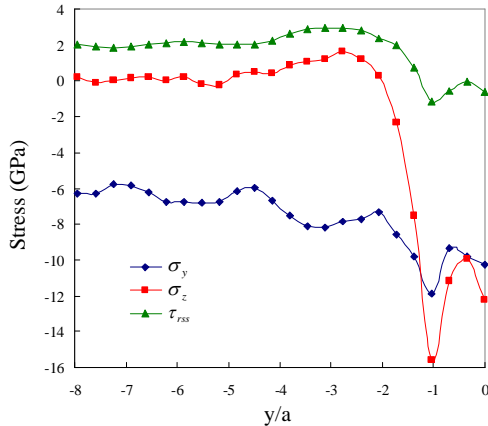


図 5 Cu/SiO₂ 界面応力分布

(4) Ru キャップ層の効果

Ru キャップ層の剥離促進効果を考察するため、Ru キャップ層を使用しない Cu/SiO₂ 系へのナノインデントレーション計算との比較を行った。両ケースのクラック進展速度を測定したところ (図6)、キャップ層がない場合、クラック進展が大きく抑制され、この結果は実験と定性的に一致した。

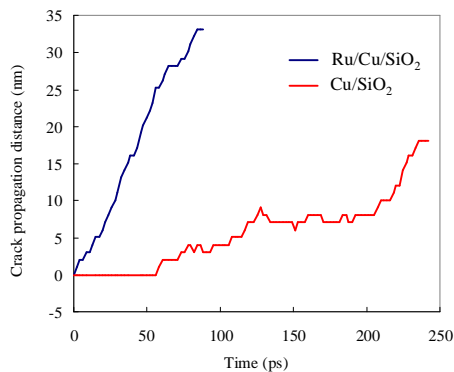
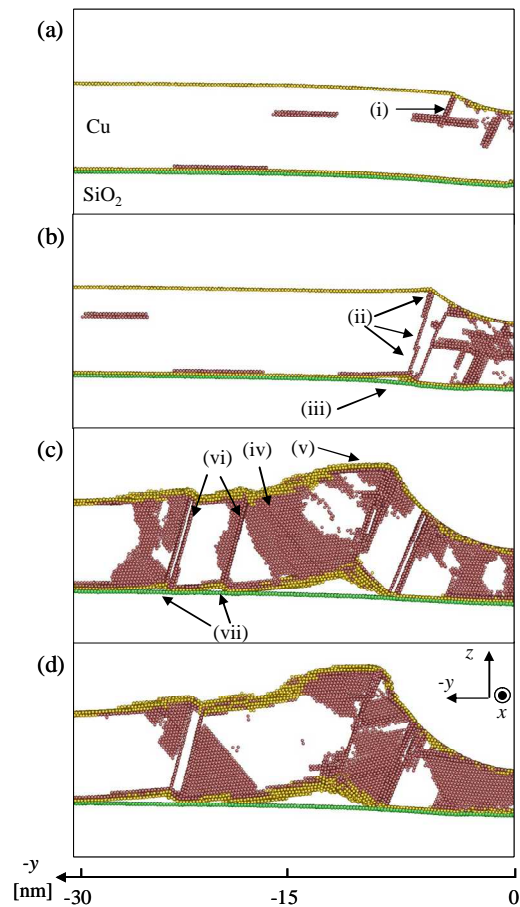


図 6 クラック進展速度の違い

上記の違いを生み出す物理的描像を原子レベルから考察した。Ru キャップ層がある場合、一度クラックが生成すると、クラックはその後脆性的に界面を進展する。一方で、Ru キャップ層がない場合、荷重が増すにつれ、Cu 膜内に多くの塑性変形プロセスが発生する。これらの塑性プロセスの蓄積により界面で発生したサブクラックは、メインクラックの先端応力場を弱め、結果、クラックの進展は強く抑制される。すなわち、高い弾性率を

有する Ru キャップ層を利用したナノインデントレーションが、Cu 薄膜の剥離試験に極めて有用ということがわかった。

図 7 Cu/SiO₂ 界面におけるクラック発生過程の原子スナップショット



(5) はく離メカニズムに対する界面密着力の影響

密着性がより高い系の場合、界面での脆性的なクラック生成によるひずみエネルギーの解放は観測されず、転位の集団的射出によってひずみエネルギーが解放された。一度に大量射出した転位により、-y 方向に 20nm 程度にわたる大きな塑性領域が形成される。同時に、インデント近傍において転位の堆積 (pile-up) が生じ、Ru 膜に大きな変形をもたらす。それでも Ru 膜にはインデント直下を除いて大きな塑性領域は見られず、Cu の pile-up による +z 方向の変形を抑制しているものと考えられる。さらに押し込みが実施したところ、塑性領域内の Cu/基板界面上において、微小な結合解離領域が複数形成され、それらの合体・分離の繰り返しを観測された。これらの結合解離領域は、pile-up によって蓄積された微小欠陥と引張り応力下にある界面との相互作用の結果生じたものと考えられる。最終的には、微小結合解離領域が界面クラックへと発達し、以後、生成したクラ

ックはその先端部で転位を射出しながら界面内を-y方向へと進展した。上記の結果は、界面クラックの初期生成メカニズムが、界面密着力に依存し、異なる複数の機構が存在することを示唆するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

1. S. Hara, T. Kumagai, S. Izumi, S. Sakai, "Multiscale analysis on the onset of nanoindentation-induced delamination: Effect of high-modulus Ru overlayer", *Acta Materialia* (2009) Accepted.

2. S. Hara, S. Izumi, S. Sakai, Y. Eguchi, T. Iwasaki, "Simulations of an interface crack nucleation during nanoindentation: molecular dynamics and finite element coupling approach", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* U08-29, 1086, (2008)

[学会発表](計4件)

1. S. Hara, T. Take, S. Izumi, S. Sakai, "Reaction Pathway Analysis of Dislocation-Interface Interactions in Cu-Ni Multilayered Systems", 4rd International Conference Multiscale Materials Modeling MMM2008, Florida USA, October 16, 2008.

2. 原祥太郎, 春別府佑, 泉聡志, 酒井信介, Ni表面ステップ構造からの転位核生成過程の反応経路探索, 第13回分子動力学シンポジウム, 鹿児島大学, 2008-5月23日, 講演論文集 81-85

3. 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, 金属界面における転位生成強度に関する分子動力学解析, M&M2007, 東京大学生産技術研究所, 2007-10月24日, 講演論文集 CD-ROM

4. 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, 江口義之, 岩崎富生, 分子動力学有限要素法連結シミュレーターの開発と界面密着性評価への適用, 第12回分子動力学シンポジウム, 名城大学, 2007-05月18日, 講演論文集 81-85

[その他]

平成19年度 日本材料学会第12回分子動力学シンポジウム 一般部門優秀講演賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 祥太郎 (HARA SHOTARO)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 10401134

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし