

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360051

研究課題名（和文） 長時間スケールの解析を可能にする位相空間サンプリング分子動力学法の開発

研究課題名（英文） Development of phase-space sampling molecular dynamics method for long time-scale analysis

研究代表者

泉 聡志（IZUMI SATOSHI）

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：30322069

研究成果の概要（和文）：

分子動力学で取り扱えない長時間スケールの解析を可能とする位相空間サンプリング分子動力学法を開発した。開発した手法をベースとした転位の反応経路解析を、単結晶シリコンの転位生成メカニズムにおいて長年論争があったシリコンの転位の Shuffle-Glide 論争へ適用した。結果、高温・低応力で Glide-set 転位が、低温・高応力で Shuffle-set 転位が発生することを示し、半導体、MEMS 分野へ応用した。

研究成果の概要（英文）：

We have developed a phase-space sampling molecular-dynamic method for long-time scale analysis inaccessible to molecular dynamics. Reaction pathway analysis based on the developed method was applied to Shuffle-Glide controversy of dislocation in silicon. As a result, it was found that glide-set dislocation is nucleated at high temperature and low stress and shuffle-set dislocation is nucleated at low temperature and high stress. Results also were applied to semiconductor and MEMS fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	6,400,000	1,920,000	8,320,000

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：①機械材料・材料力学 ②分子動力学 ③マルチスケール解析 ④転位
⑤加速分子動力学

1. 研究開始当初の背景

近年の計算機とソフトウェアの発展により、コンピュータシミュレーションの地位は大きく躍進しつつある。有限要素法は、既に産業界の現場レベルにも普及し大きな成果を上げている。しかしながら、半導体や電子デバイスなどの分野では、そのサイズの小ささより、連続体力学に基づくシミュレーションが適用できない問題も多くあり、材料を原子・分子のレベルで取り扱う、分子動力学や

電子状態計算の応用が急速に進みつつある。分子動力学は、1980年代あたりから広まりだした計算手法であるが、有限要素法と比べ、その応用範囲は未だ狭い領域に留まっている。これには、大きく分けて二つの理由があるとされている。一つ目は、原子を最小単位とするため、扱える空間スケールが小さく、 μm のスケールが限界であるということ、二つ目は、扱える時間スケールの問題であり、原子の振動を陽に扱うため、 10^{-9}sec 程度の時

間スケールが限界とされていることである。

前者に対しては、1990年代から様々な取り組みがなされている。その一つは、申請者らも1990年後半に開発を行った有限要素法-分子動力学連成シミュレーション(泉ら、日本機械学会論文集A編 65(1999)2038, S. Izumi et al., JSME Int. J., A44(2001)152)である。この手法は、ナノインデンテーションのように、大きな原子構造の変化が起こる領域が局所に限定され、それ以外の領域には、弾性変形しか起こらないような現象には非常に有効で、実際に幅広く適用されている。また、同様な考え方の Quasi-continuum MD(E. B. Tadmor et. al, Philo. Maga. A, 73, 1529-1563 (1996))や、Handshake法(J. Broughton, Phys. Rev. B60(1999)2391)など、数多くの手法が提案されている。また、超並列計算機を用いて、扱える原子数を数十億個にまで広げる試みも多くなされている(<http://www.ibm.com>)。

一方、近年になって、実験手法も大きな進歩を遂げている。2004年に米国Stanford大学のNixらのグループはFIB(Focused Ion Beam)を用いて、単結晶金属のマイクロピラーを作成し、AFM(Atomic Force Microscopy)で先端を押し出すことにより、1 μ mレベルの材料試験を行った(Uchic MD, et. al, Science 2004:305:986-9)。結果、転位の射出・増殖現象に直接対応づけられる応力-ひずみ曲線を得ることに成功した。本研究のインパクトは大きく、空間的には、原子系のシミュレーションと実験結果を直接比較することが可能であり、以後、様々な理論的な検証が進んでいる(例えば、Proc. Multiscale Modeling Method III, 2006, Freiberg, German)。また、半導体素子構造は、50nmに達しつつあり、このような微細化を背景に、分子動力学の空間スケールに関する問題は、見通しが明るいと考えてよい。

しかしながら、現在分子動力学が直面している最も重要な問題は、後者の時間スケールの問題にある。破壊、拡散、反応など様々な物理現象の素過程の多くは、実際には熱エネルギーの力を借りて、あるエネルギー障壁を確率的に乗り越えることによって起こっている。このため、一つの現象が生起するためには、膨大な時間の熱振動が必要である。分子動力学は熱振動を陽に取り扱う計算手法であるが、振動の1周期を数百ステップに刻んだ差分法が基本となっているため、このような膨大な時間の熱振動を扱うことは不可能であり、実際、扱える時間は、 10^{-9} 秒程度であり、現実の系とのギャップはあまりにも大きい。よって、非現実的なレベルまで現象の駆動力を上げる方策が取られてきた。例えば、筆者らは、アモルファスシリコンの構造緩和や結晶成長、核生成などをターゲットに、実

系の数倍の温度を与える現象の加速手法により、様々な知見を得てきた。転位などの破壊の問題では、応力を数GPaレベルまで上げる方法が採用されている。

しかしながら、現実と異なる応力・温度で生じた現象が、現実と同じである保証はない。つまり、高応力・高温のため、実験では現れない別のメカニズム(反応経路)が現れる可能性を否定できない。

このような問題を克服するために、様々な分子動力学の加速手法が提案されてきた

(Metadynamics (Laio, Parrinello, PNAS 99(2002), 12562), Hyperdynamics (F. Voter, J. Chem. Phys. 106, 4665 (1997))など)が、ポテンシャルを人為的に修正したり、原子の動きに細工を加えるため、実系で起こる現象を見出せているかどうかの保証はない。一方、近年、原子系のシミュレーションにおいて、エネルギー障壁を有する反応過程の反応経路を解析する Nudged Elastic Band 法(以後NEB法)(H. Jonsson, et al., in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations (World Scientific, Singapore, 1998), p. 385.)が、脚光を浴び様々な系に適用されている。NEB法は、初期状態と反応状態(最終状態)がわかっているならば、遷移状態推定を容易に行える計算手法である。しかしながら、NEB法の大きな問題点は、反応状態と初期の反応経路の仮定が必要であることになる。例えば、反応経路の仮定が正解の経路と大きく外れていると計算が収束しないことが指摘されている。よって、反応経路をある程度の推定する手法が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、分子動力学の時間スケールのギャップの問題を解決し、長時間スケールのシミュレーションを可能にする位相空間サンプリング型分子動力学法の開発を行う。具体的には、加速MD手法とNEB法を有機的に結合する。加速MD手法は、あらゆる起こりうる反応経路をサンプリングするための手法として使い、サンプリングされた反応経路をNEB法によって詳細解析する。発見した反応経路は分類化され、データベースとして蓄積される。多くの物理現象は、様々な反応経路の競合で起こると考えられるため、これらのサンプリングを多数行い、様々な反応経路の可能性を検討する仕組みを作る。これによって、はじめてどのような現象が支配的に起こるかの推定が可能になると思われる。また、この反応経路のデータベースがあれば、任意の温度、応力でどのような現象が優先して起こるかが推測可能になる。研究期間内では、最初の適用先として、半導体素子の単結晶シリコンの転位生成の初期過程を取り扱う。転位生成は10nm以下のス

ケールの現象であり、転位動力学の適用はできず、現状では根拠のない仮定に頼っている。この部分が MD により理論的に補完される。

3. 研究の方法

(1)位相空間サンプリング手法と大規模 NEB 手法の開発

主に転位生成現象の反応経路解析を NEB 法で行うために、Dislocation-based interpolation method により、転位論に基づいた位相空間サンプリング法を開発し、NEB の初期のレプリカ作成方法を確立した。これに、Climbing NEB, Dimer method, Improvement tangent method などの様々な提案されている改善手法を組み入れ大規模 NEB 手法を確立した (雑誌論文①~⑧)。

(2)加速分子動力学法

Adaptive strain-boost hyperdynamics 法の開発 [雑誌論文⑨]

加速分子動力学法の一つである

Hyperdynamics 法において、反応経路に人工的な効果が入らないように改良された Adaptive hyperdynamics と、転位生成のために、局所ひずみにより現象を加速する手法を組み合わせた加速分子動力学法を開発した。これにより、低温における転位生成現象を容易に動力学により再現でき、従来の分子動力学では出来なかった活性エントロピーの実測が可能になった。

(1)と(2)の手法を組み合わせることによって、位相空間サンプリング分子動力学法が確率できた。

4. 研究成果

3、で開発した手法を用いて、様々な系へと適用を行った。

(1)シリコンの転位の Shuffle-Glide 論争

単結晶シリコンで作られた MEMS は、ICP-RIE エッチングなどによる表面のダメージを起点として脆性破壊することが知られているのと同時に、疲労破壊が生じることが数多くの研究者により実験的に示されている。しかしながら、単結晶の脆性材料の疲労のメカニズムについては、理論的には全く説明されていない。

一方、シリコンの転位は、Glide-set 転位が高温で発生し成長することが知られてきた。しかしながら、近年、低温・高応力下で Shuffle-set 転位が発生することが実験的に明らかになり、いわゆる Shuffle-Glide 論争が再燃している。

イオンインプラネーションダメージを受けた単結晶シリコンから Shuffle-set 転位が観察された事例と、Shuffle-set 転位と

Glide-set 転位の転位核生成の活性化エネルギーの理論解析 (反応経路解析) の例を紹介する。低温・高応力下では、Shuffle-set 転位が発生することが理論的に明らかになり、実験結果を説明できた。単結晶シリコンの疲労の原因が Shuffle-set 転位の発生にあると提案する。

図 1 のようなラインアンドスペースの SiN パターン (厚さ 250nm, 真性応力 1.6 GPa) に、P を加速電圧 30keV, ドーズ量 5.0×10^{14} atoms/cm² でインプラネーションを室温で行い、950 °C で 1 秒アニールした。その後、サンプルを、TEM 観察したところ、図 1 のように転位の生成が観察された。Kikuchi マップによる解析により、本転位は、拡張しておらず、Shuffle-set 転位だと考えられる。

また、このサンプルを 500°C で 30 分アニールすると、Shuffle-set 転位は Glide-set 転位に遷移した。

発生した Shuffle-set 転位は、低温のインプラネーション工程で発生し、950°C の 1 秒のアニールで進展、その後、500°C のアニールで Glide-set 転位に構造遷移したものと考えられる [雑誌論文⑤]。

MEMS の ICP-etching は、イオンインプラネーションと同様に、イオンによるダメージを単結晶シリコンにもたらすものであり、類似の現象が生じ、転位が導入されている可能性がある。導入された転位は、低温・高応力下でゆっくりと進展・組織化し、湿度による腐食を助長し、強度低下につながるというメカニズムをここでは提案する。

次に、図 2 のような 90 度のコーナーを有する単結晶シリコンの転位の核生成の活性化エネルギーを原子シミュレーションによる反応経路解析により明らかにした。Shuffle-set 転位と Glide-set 転位の活性化エネルギーの応力依存性を図 3 に示す。低応力側では、Glide-set 転位の活性化エネルギーが低く、高応力側では Shuffle-set 転位の活性化エネルギーが低く、交差する点を持つことがわかる。従って、高温では、低応力で Glide-set 転位が発生し、低温では高応力で Shuffle-set 転位が発生すると考えられる。これは、近年の Shuffle-set 転位と Glide-set 転位の実験結果を説明することができる。

次に、すべり面に分解せん断応力と等しい、圧縮応力を負荷した条件での活性化エネルギーを図 4 に示す。Glide-set 転位は変化がないが、Shuffle-set 転位の活性化エネルギーは大きく低下することがわかり、圧縮応力下では、Shuffle-set 転位が出やすいことがわかった。これは、インプラネーションやインデンテーション下で、Shuffle-set 転位が観察されている事実を説明できる [雑誌論文⑧]。

通常、金属結晶などは、すべり面への圧縮応

力は転位の生成を抑制する効果があることが知られており、この結果は、ダイヤモンド構造のシリコン特有の現象である。

結論として、イオンインプラネーションによるダメージを受けた単結晶シリコンは低温・高応力下で Shuffle-set 転位を生成する。これは、転位の核生成の反応経路解析の結果と一致する。単結晶シリコンの疲労のメカニズムとして、エッチングダメージにより導入された転位が、低温・高応力下でゆっくりと進展・組織化し、湿度による腐食を助長し、強度低下を引き起こすモデルを提案する。

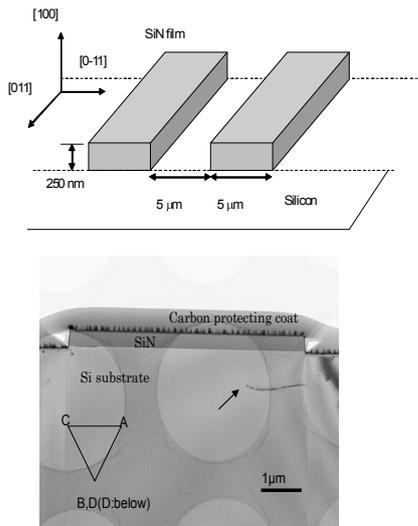


図1 SiN sample pattern and bright-field view of a nucleated dislocation

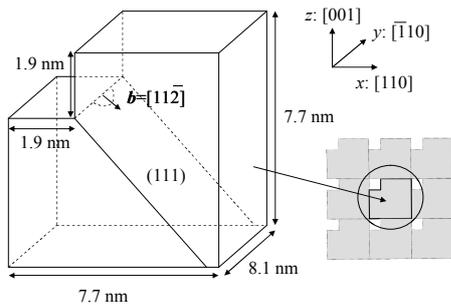


図2 Simulation model for reaction path sampling. Resolved shear stress is applied to a slip system. Periodic boundary conditions are applied in all three directions. A view of the holes is illustrated on the right

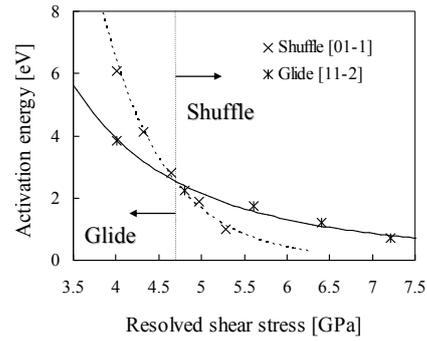


図3 Dependences of activation energy on shear stress for the glide-set and shuffle-set dislocation nucleation from a sharp corner in silicon

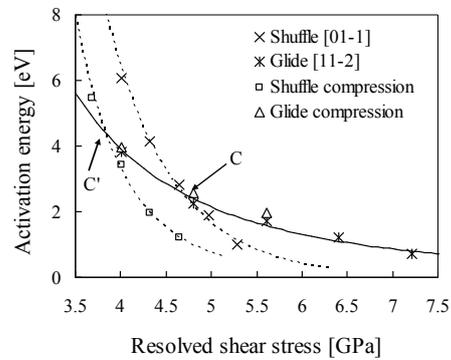


図4 Dependence of the activation-energy curve on compressive stress on the slip plane. Cross point C moved to C'

(2) 様々な結晶構造における転位生成現象の比較 (Cu, Si, Mo) [学会発表②③]

FCC 構造である Cu とダイヤモンド構造の Si, BCC 構造の Mo を取り上げ、転位の均質核生成の活性化エネルギーと体積及び鞍点の形状などを比較した。図5に活性化エネルギーと分解せん断応力の関係を示す。

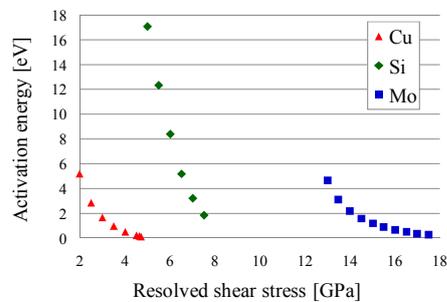


図5 Dependences of activation energy on shear stress

Mo, Si, Cu の順に臨界の分解せん断応力は高くなっていることがわかる。これは、パイエルス障壁の大きさに依存している。図5の勾配にあたる活性化体積をみると、Mo が大きく、Cu が小さいことがわかる。

これは、面外の変位に起因するものである。図6に面外の変位分布を示す。

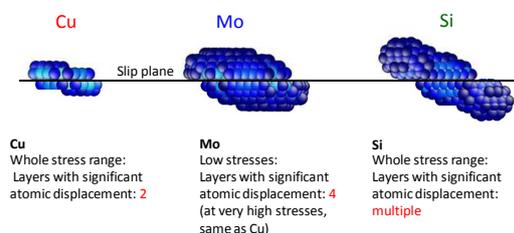


図6 Extra slip-plane atomic displacements

Mo と Si は、面外に数層に渡って変位が分布していることがわかる。このような、多層の変位は転位論では取り扱われておらず、原子シミュレーションではじめてわかった知見である。

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10件)

- ① Satoshi Izumi, Sidney Yip, “Dislocation Nucleation from a Sharp Corner in Silicon”, J. Appl. Phys. 104 (2008) 033513.
- ② T. Kumagai, S. Hara, J. Choi, S. Izumi, T. Kato, “Development of Empirical Bond-order-type Interatomic Potential for Amorphous Carbon Structures”, J. Appl. Phys., 105 (2009), pp. 064310.
- ③ 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 57 (2009) pp. 4209-4216.
- ④ S. Hara, S. Izumi, S. Sakai, “Reaction pathway analysis for dislocation nucleation from a Ni surface step”, J. Appl. Phys., 106 (2009), pp. 093507.
- ⑤ S. Izumi, H. Ohta, C. Takahashi, T. Suzuki, H. Saka, “Shuffle-set Dislocation Nucleation in Semiconductor Silicon Device”, Philo. Mag. Lett., Vol. 90-10 (2010), pp. 707-714.
- ⑥ T. Kumagai, J. Choi, S. Izumi, T. Kato, “Structures and phonon properties of nanoscale fractional graphitic structures

in amorphous carbon determined by molecular simulations”, J. Appl. Phys., 107 (2010), pp. 104307.

⑦ T. Kumagai, S. Sawai, J. Choi, S. Izumi, T. Kato, “Nanostructural interpretation for elastic softening of amorphous carbon induced by the incorporation of silicon and hydrogen atoms”, J. Appl. Phys., 107 (2010), pp. 124315.

⑧ K. Shima, S. Izumi and S. Sakai, “Reaction Pathway Analysis for Dislocation Nucleation from a Sharp Corner in Silicon: Glide Set versus Shuffle Set”, J. Appl. Phys., 108 (2010), 063504.

⑨ S. Hara, J. Li, “Adaptive strain-boost hyperdynamics simulations of stress-driven atomic processes”, Phys. Rev. B 82 (2010), 184114.

⑩ Y. Sun, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai, “Anisotropy Behavior of Dislocation Nucleation from a Sharp Corner in Copper”, Journal of Computational Science and Technology, Vol. 5, No. 1(2011), pp. 54-61.

[学会発表] (計3件)

① 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. Vol. 1086 (2008), 1086-U08-29.

② Hasan Aftab Saeed, Satoshi Izumi, Shotaro Hara, Shinsuke Sakai:” Transition Pathway Analysis of Homogeneous Dislocation Nucleation in a Perfect Silicon Crystal”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1224 (2010), 1224-FF05-14.

③ Hasan A. Saeed, Satoshi Izumi, Shotaro Hara and Shinsuke Sakai, “Reaction Pathway Analysis of Homogeneous Dislocation Nucleation in a Perfect Molybdenum Crystal”, MRS Online Proceedings Library, Volume 1297 Number: 1297: mrsf10-1297-p10-17 (2011)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.fml.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

泉聡志 (IZUMI SATOSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：30322069

(2)研究分担者

酒井信介 (SAKAI SHINSUKE)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：80134469

原祥太郎 (HARA SHOTARO)

東京大学・大学院工学系研究科・特任講師

研究者番号：10401134

(3)連携研究者

()

研究者番号：