

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月25日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656028

研究課題名（和文）ひずみ起因異方の増速拡散制御に基づく異種材料界面の健全性維持に関する基礎研究

研究課題名（英文）Interface integrity based on the control of strain-induced anisotropic diffusion

研究代表者

三浦 英生 (MIURA HIDEO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90361112

研究成果の概要（和文）：

ナノスケールでの異種材料あるいは異種結晶界面の健全性を支配する原子パラメータを学術的及び定量的に解明することで、ナノ結晶組織を制御した高機能あるいは高性能複合材料を設計開発するための基本技術を確立することを目的とした。特に格子不整合に起因したひずみ勾配と、異種元素間の不安定原子結合が混在する界面あるいは結晶、異層粒界近傍における原子拡散を支配する異種元素間結合物理化学パラメータを解明することで、界面構造の安定化を図り、積層構造あるいは異層混相構造からなる高機能性材料の長期信頼性を確保する材料設計と試作評価を通じた実証研究を推進した。

研究成果の概要（英文）：

The degradation mechanism of Ni-base superalloy under an uni-axial strain at high temperature was analyzed by molecular dynamics (MD) analysis. The strain-induced anisotropic diffusion of Al atoms perpendicular to the interface between finely dispersed  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) phase and  $\gamma$  phase (Ni matrix) was observed clearly in a Ni(001)/ $\text{Ni}_3\text{Al}$ (001) interface structure. It was found that Al, Co, Cu, W, and Ti atoms accelerated the rafting. On the other hand, Ta, Pd, Zr, Mo, and Mg atoms were found to suppress the rafting. The estimated results were validated by experiments using thin-film stacked structures. The 0.2% tensile strain was applied parallel to the interface during the annealing of the stacked structure by using a four-point bending method. It was confirmed that the diffusion of atoms perpendicular to the interface was accelerated drastically. It was also confirmed that titanium and tungsten atoms which are already doped in the alloy accelerated this phenomenon seriously. On the other hand, the addition of palladium and tantalum was found to be effective for suppressing the diffusion of Al atoms around the interface. Therefore, the application of MD analysis to the design of a novel heat resistant material is very effective for improving the efficiency of energy power plants for next generation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	0	1,500,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	3,100,000	480,000	3,580,000

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，機械材料，界面，健全性

## 1. 研究開始当初の背景

地球環境保護対策として二酸化炭素の排出量削減は必須課題であり、エネルギー供給側では火力発電効率を向上させるための高耐熱合金開発、消費側ではエレクトロニクス製品の低消費電力化を実現する新材料として高誘電率絶縁材料と高融点金属電極材料の開発がそれぞれ進められている。しかし、これら新材料システムの高温劣化損傷メカニズムとして、申請者らは異種材料界面に作用する格子不整合ひずみによる構成元素の界面法線方向への増速拡散現象が存在する可能性を明らかにしてきた(例えば K. Suzuki, H. Mira, et al., “Creep Damage Process of Ni-Base Superalloy Caused by Stress-Induced Anisotropic Atomic Diffusion”, *J. of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 3, 2009, pp. 487-497., H. Miura, et al., “Degradation Of Interface Integrity Between A High-k Dielectric Thin Film and A Gate Electrode Due To Excess Oxygen In The Film”, *Proc. of International Reliability Physics Symposium 2009*, pp. 376-381.). このような、異種材料界面近傍におけるひずみ(応力)誘起の異方的増速拡散現象は、異種材料が積層あるいは分散された材料システムにおける界面の健全性を損なう劣化メカニズムとして上述した半導体から発電プラント材料まで多くの材料系で存在する本質的な課題と考えられる。これらの研究成果は国際学会においても高く評価されており、例えば 1st World Congress MicroNanoReliability 2007, The Europe Center for Micro- and Nanoreliability, Berlin, Germany (2007.9) では基調講演として、8<sup>th</sup> International Conference on Fracture and Damage Mechanics 2009, Malta(2009.9)では招待講演としてそれぞれ招聘された。

## 2. 研究の目的

本研究においては、ナノスケールでの異種材料あるいは異種結晶界面の健全性を支配する原子パラメータを学術的及び定量的に解明することで、ナノ結晶組織を制御した高機能あるいは高性能複合材料を設計開発するための基本技術を確立することを目的とする。特に格子不整合に起因したひずみ勾配と、異種元素間の不安定原子結合が混在する界面あるいは結晶、異層粒界近傍における原子拡散を支配する異種元素間結合物理化学パラメータを解明することで、界面構造の安定化を図り、積層構造あるいは異層混相構造からなる高機能性材料の長期信頼性を確保する材料設計と試作評価を通じた実証研究

を推進する。材料設計には電荷移動項を考慮した分子動力学解析手法を開発し、大規模原子系における多元素複雑系からなる多層膜積層構造あるいは多元素合金を対象とした材料機能と性能及び信頼性設計に活用するとともに、試作試料を用い放射光等を活用した原子レベルでの材料分析技術も併用し、理論と実験の両輪からなる材料設計・評価を推進する。これにより21世紀の安全で安心な社会構築に資するモノ創りに貢献する学術基盤を構築する。

## 3. 研究の方法

本研究においては、材料設計には電荷移動項を考慮した分子動力学解析手法を開発し、特に格子不整合に起因したひずみ勾配と、異種元素間の不安定原子結合が混在する界面あるいは結晶、異層粒界近傍における原子拡散を支配する異種元素間結合物理化学パラメータを解明する。

本材料設計技術を、大規模原子系における多元素複雑系からなる多層膜積層構造あるいは多元素合金を対象とした材料機能と性能及び信頼性設計に活用し、設計した材料あるいは多層薄膜構造を電子ビーム蒸着設備等を導入して試作評価する。また、原子レベルでの結晶構造には走査型プローブ顕微鏡を応用することで、電子物性状態や結晶欠陥評価を実現する。さらに、試作試料を用い放射光等を活用した光電子分光分析等を実施し、原子レベルでの材料分析技術も併用して理論と実験の両輪からなる材料設計・評価を推進する。

具体的な応用材料としては、1) 地球温暖化対策に貢献する火力発電プラント用超耐熱合金の設計と試作評価、2) 次世代高性能半導体トランジスタ積層構造の設計と評価、等を取り上げ、界面構造の安定化を図り、積層構造あるいは異層混相構造からなる高機能性材料の長期信頼性を確保する材料設計と試作評価を通じた実証研究を推進する。

## 4. 研究成果

(1) 地球温暖化対策に貢献する火力発電プラント用超耐熱合金の設計と試作評価

Al 原子の応力起因異方的拡散を抑制する元素を提案するため、 $\gamma/\gamma'$ 界面を Ni/Ni<sub>3</sub>Al 界面でモデリングし、Ni<sub>3</sub>Al 中の Ni 原子あるいは Ni 中の Ni 原子を 8 原子仮想原子により置換することで Al 原子の拡散挙動に及ぼす第 3, 第 4 元素の影響を検討した。図 1 に解析モデル例を示す。分子動力学解析は汎用コード Materials Explorer Ver. 3.0 を使用して行い、原子間ポテンシャルは GEAM (Generalized Embedded Atom Method) ポテンシャルを使用し、異種原子間ポテンシャルは両元素の

平均ポテンシャルで近似し効果を考慮したもので、密度汎関数法に基づき、FCC 金属、BCC (Body Centered Cubic) 金属、d バンドがほぼ完全に占有されている遷移金属等に広く応用されているものである。総原子数は 864 とし、三次元の周期境界条件を設定した。解析温度は実機の最高到達温度を想定して 900°C とし、各接合界面を形成後に緩和計算を実施し、系の自由エネルギーが安定化したことを確認した後、ひずみを負荷した。ひずみはモデル外周に所定の変形を与えることで付与した。

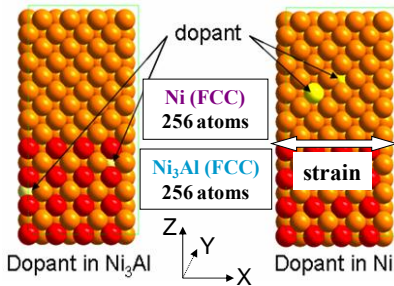


図1 解析モデル

$\gamma/\gamma'$  界面モデルにおいて接合界面と平行方向に引張ひずみを作用させた場合の Al 原子の拡散係数の添加元素依存性解析例を図 2 に示す。Al 原子の拡散挙動は添加元素の種類に依存して著しく変化することが明らかとなった。Ti, Co, Zr, W 等が存在すると Al 原子の拡散挙動は著しく加速される一方で、Mg, Fe, Cu, Mo, Pd, Ta などの添加は Al 原子の拡散を抑制することも明らかとなった。最も拡散抑制に効果がある元素は Pd であり、Al 原子の拡散挙動に影響する重要な因子として添加元素の原子半径と熱平衡位置における原子間結合ポテンシャルの絶対値が重要となることなども明らかにした。

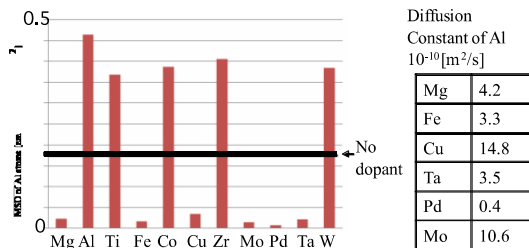


図2 Al 拡散速度の添加元素依存性

以上の解析結果の実証を目的として(100)面で接する面心立方格子界面構造を有する薄膜積層構造試験片を強圧延した銅箔を熱処理して基板とし、電子ビーム蒸着法で各種薄膜を堆積して作製(図3)し、四点曲げ試験法を応用して界面平行方向に引張ひずみを負荷しながら熱処理し、各原子の、特に膜厚方向の拡散挙動の変化を測定し

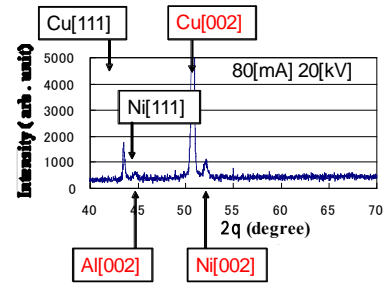
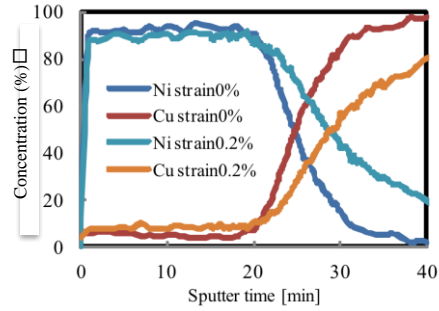
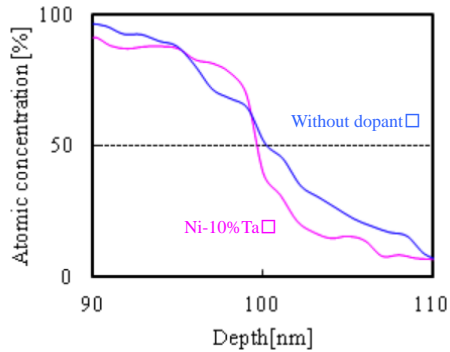


図3 試験片薄膜の結晶配向性



(a) 原子拡散のひずみ依存性の実証



(b) 原子拡散の添加元素異存性の実証  
図4 ひずみ起因異方的原子拡散の実証

た。

その結果、図4に示すように Ni/Cu 界面近傍で Ti 添加により Ni の拡散が加速すること、逆に Pd 添加により Ni の拡散が減速することなどを確認し、解析結果の妥当性を検証できた。

以上、ガスタービン動翼材料に使用される Ni 基超合金における高温損傷モードとして懸念される、 $\gamma'$  相が引張負荷と直行方向に層状化する“raft”化現象を抑制することを目的に、“raft”化を支配する Al 原子のひずみ起因増速拡散挙動を低減させる添加元素を分子動力学解析手法により探索するとともに、解析結果の妥当性を薄膜積層構造試験片を用いた分析で実証した。その結果本現象は面心立方格子からなる材料が(001)面で接する構造で発現するひずみ起因の異方的原子拡散挙動であることを明らかにした。また、当該拡散挙動は添加元素の影響も受け、特に添加元素の



原子半径と、添加元素とマトリックス構成元素間の原子間結合エネルギーに支配されて著しく変化することも明らかにした。

(2) 次世代高性能半導体トランジスタ積層構造の設計と評価

次世代半導体デバイスの基本構造である高誘電率絶縁膜 (High-k) /金属ゲート構造の実用化および信頼性向上に向けて、Si 半導体デバイスのゲート絶縁膜に期待されているハフニウム酸化膜 (HfO<sub>2</sub>)とタングステン(W)の積層構造において、点欠陥や格子ひずみの存在が膜質信頼性に及ぼす影響を量子分子動力学法によって解析した。

本研究では図5に示す通り従来の monoclinic 型構造を周期境界的に並べ、直行座標系とみなす事が可能な領域を新たな monoclinic 型構造モデルとして採用した。タングステン電極についても同様に、絶縁膜界面での界面垂直方向の結晶方位が、界面近傍での原子拡散および結晶構造に及ぼす影響について検討するため、(001)面、(101)面、(111)面と異なる結晶面のモデルを作成し、HfO<sub>2</sub>結晶と接合させた。

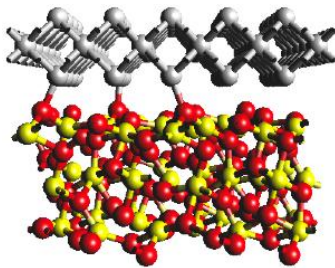


図5 トランジスタ構造解析モデル

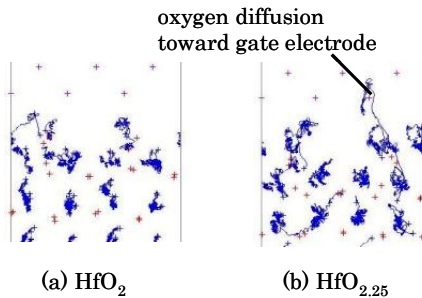


図6 絶縁膜中の酸素原子拡散挙動

図6に緩和計算における余剰酸素の拡散軌跡を示す。拡散軌跡から、余剰酸素はHfO<sub>2</sub>結晶中から追い出されるように表面方向へと拡散するが、その経路は格子間拡散ではなく、安定した結合位置にいる酸素を追い出す形での置換型拡散を繰り返すことで進行することを明らかにした。また、余剰酸素を含むモデルにおいて、HfO<sub>2</sub>表面近傍での酸

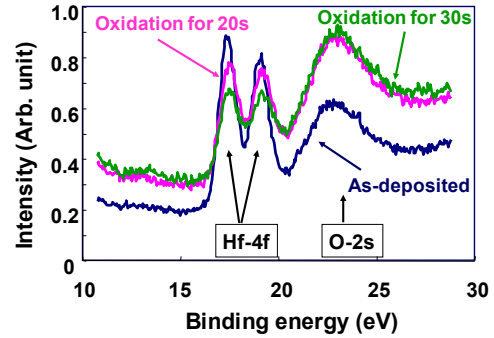


図7 金属電極の酸化挙動分析結果

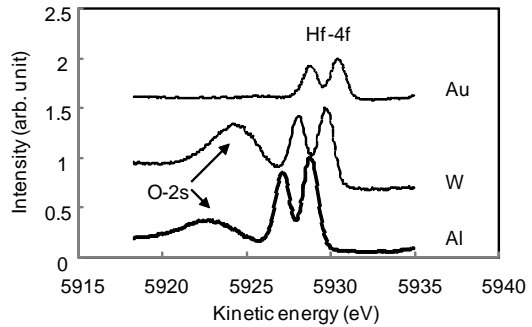


図8 電極酸化挙動の材質依存性

素密度が増大していることも明らかにした。次に、HfO<sub>2</sub>表面近傍での酸素アニール処理による炭素拡散への影響を検討した。その結果、酸素アニールによる炭素不純物除去を行う際、HfO<sub>2</sub>膜中に導入される余剰酸素が過剰となった場合、HfO<sub>2</sub>膜表面での酸素密度増大による一酸化炭素ガスの膜外拡散阻害を引き起こし、逆に炭素不純物の除去効率が低下する可能性が示された。このような酸素や炭素の拡散挙動を抑制するため、導電性に優れ、かつ極めて低いイオン化傾向を持つ金(Au)をバリアメタルとして導入した際の、電極の膜質信頼性について検討した。その結果、W電極を堆積させた場合と比較しても、明らかに電極の酸化が抑制されていることが確認できる。以上より、Auは拡散バリア層として、極めて有効であるといえる。

解析結果の妥当性を検証するため、(財)高輝度光科学研究センターの SPring-8(BL15)で光電子分光分析を実施した。図7に HfO<sub>2</sub>膜堆積後に酸素アニールを追加した試料にタングステン膜を堆積した後の Hf-4f スペクトルの測定結果を示す。残留酸素濃度が高い膜ほど HfO<sub>2</sub>膜から酸素が排出され、O-2sのピーク強度が増加し、タングステン膜中では酸化物の存在比率が増加することが実証された。図8には電極材質依存性測定例を示す。電極を金にした場合のみ O-2sのピークが消失し、酸素の排出抑制を実証できた。

以上、異種材料(異相)界面近傍において、

格子不整合に起因したひずみ勾配と、異種元素間の不安定原子結合が混在する界面あるいは結晶、異層粒界近傍における原子拡散を支配する異種元素間結合物理化学パラメータを解明するとともに、ナノ結晶組織を制御した高機能あるいは高性能複合材料を設計開発するための基本技術を確立でき、当初目標を達成できた。

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 6 件)

1. Hideo Miura, Ken Suzuki, Yamato Sasaki, Tomohiro Sano, Naokazu Murata, “HIGH TEMPERATURE DAMAGE OF NI-BASE SUPERALLOY CAUSED BY THE CHANGE OF MICROTEXTURE DUE TO THE STRAIN-INDUCED ANISOTROPIC DIFFUSION OF COMPONENT ELEMENTS”, Proc. of ASEM INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS&EXPOSITION 2011, 査読有, No. IMECE2011-62411, (2011), pp. 1-6.
2. Tomohiro Sano, Naokazu Murata, Ken Suzuki, and Hideo Miura, “Stress-induced anisotropic diffusion of component elements in the stacked thin-film multi-layer structures”, Proc. of International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics, 査読有, No. OS20, (2011), pp. 1-9.
3. 三浦英生, ”ナノ・マイクロスケールの材料力学と強度信頼性”, Proc. of 日本機械学会 M & M 2011, 査読無, Vol. 8, (2011), pp. 1-3.
4. Ken SUZUKI, Yoichi TAKEDA, and Hideo Miura, “Quantum Chemical Molecular Dynamics Study of Chemical Reaction Dynamics on Ni-base Alloy Surfaces in Gas-cooled Reactors”, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 査読有, Vol. 4, (2010), pp. 1644-1653.
5. Yamato Sasaki, Hiroyuki Itoh, Naokazu Murata, Ken Suzuki, Hideo Miura, “High-Temperature Damages of Ni-Base Superalloy Caused by the Change of Nanotexture Due to Strain-Induced Anisotropic Diffusion”, Proc. of 2010 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 査読有, No. IMECE2011-37284, (2010), pp. 1-6.
6. K. Suzuki, N. K. Das, T. Shoji, and H.

Miura, “Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulation of Oxidation Process on Clean Metal Surface in High Temperature Water”, Proc. of 2010 MATERIALS RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING, 査読有, Vol. Y6, (2010), pp. 1-6.

[学会発表] (計 9 件)

1. Ken Suzuki, Tomohiro Sano, and Hideo Miura, “High Temperature Damages Process of Nickel-base Superalloy Caused by the Strain-induced Anisotropic Diffusion of Component Elements”, The 3<sup>rd</sup> Tohoku Univ. - Technische Univ. Darmstadt Mini- Workshop, March 12, 2012, Darmstadt, Germany.
2. Hideo Miura, Ken Suzuki, Yamato Sasaki, Tomohiro Sano, Naokazu Murata, “HIGH TEMPERATURE DAMAGE OF NI-BASE SUPERALLOY CAUSED BY THE CHANGE OF MICROTEXTURE DUE TO THE STRAIN-INDUCED ANISOTROPIC DIFFUSION OF COMPONENT ELEMENTS”, ASEM 2011 INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS & EXPOSITION, Nov. 15, 2011, Denver, USA.
3. Tomohiro Sano, Naokazu Murata, Ken Suzuki, and Hideo Miura, “Stress-induced anisotropic diffusion of component elements in the stacked thin-film multi-layer structures”, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics, Sept. 21, 2011, Kobe, Japan.
4. 三浦英生, ” ナノ・マイクロスケールの材料力学と強度信頼性”, 日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス, July 16, 2011, Fukuoka, Japan.
5. 三浦英生, ” 多結晶材料の結晶粒界品質測定と材料強度信頼性評価への適用”, 日本学術振興会 先端材料強度 129 委員会, June 24, 2011, Tokyo, Japan.
6. Yamato Sasaki, Hiroyuki Itoh, Naokazu Murata, Ken Suzuki, and Hideo Miura, “High-Temperature Damages of Ni-Base Superalloy Caused by the Change of Nanotexture Due to Strain-Induced Anisotropic Diffusion, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Nov. 16, 2010, Vancouver, Canada.
7. 佐々木大和, 鈴木研, 三浦英生, “異相界面近傍の応力起因異方原子拡散に基づく Ni 基超合金微視組織構造の破壊”, 日

本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス, Oct. 11, 2010, Nagaoka, Japan.

8. Ken Suzuki and Hideo Miura, “Creep and Fatigue Damages of Nickel-Base Superalloy Based on the Strain-Induced Anisotropic Diffusion of Component Elements”, International Conference on Fracture and Strength ICFS 2010, Oct. 6, 2010, Sendai, Japan.
9. 三浦英生, 鈴木研, “異相界面の環境誘起劣化損傷の原子レベルシミュレーション”, 日本材料学会 破壊力学部門 公開委員会, May 21, 2010, Sapporo, Japan.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

[www.miura.rift.mech.tohoku.ac.jp](http://www.miura.rift.mech.tohoku.ac.jp)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三浦 英生 (MIURA HIDEO)  
東北大学 大学院工学研究科・教授  
研究者番号：90361112

### (2) 研究分担者

鈴木 研 (SUZUKI KEN)  
東北大学 大学院工学研究科・助教  
研究者番号：40396461

### (3) 連携研究者

( )  
研究者番号：