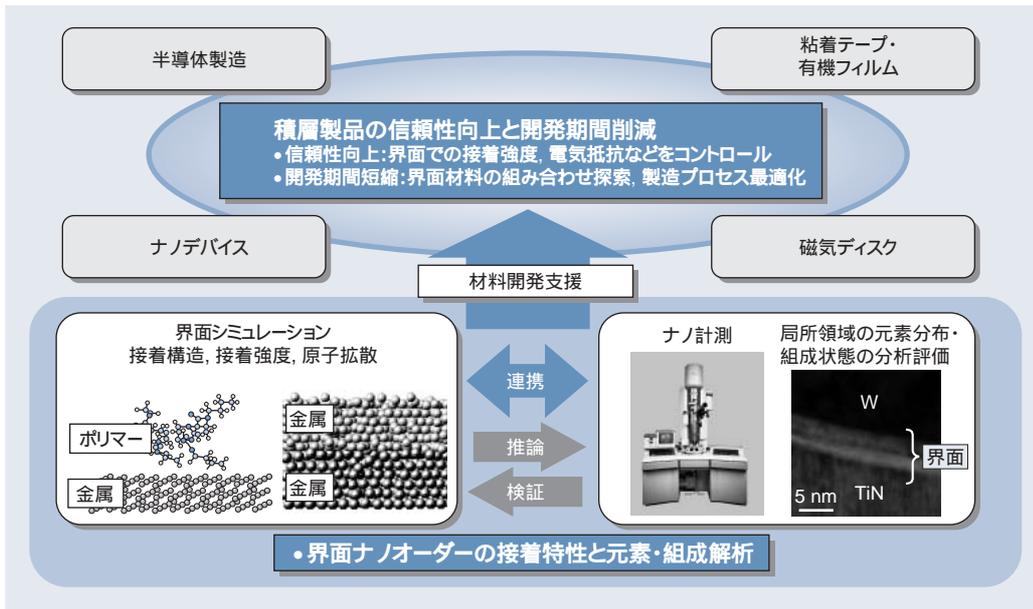


界面材料開発を支援する ナノシミュレーション・計測技術

Nano Simulation and Analysis Techniques for Supporting Interface Materials Development

小林 金也 *Kin'ya Kobayashi* 寺田 尚平 *Shohei Terada*
 岩崎 富生 *Tomio Iwasaki* 谷口 佳史 *Yoshifumi Taniguchi*



界面におけるナノシミュレーション・計測の位置付け

界面におけるナノオーダーの接着特性と元素・組成解析により、積層製品の信頼性向上と開発期間削減を図る。

ナノメートルオーダーの領域の積層製品開発では、従来なかった新しい材料が導入され、薄膜・界面構造の原子レベルでの制御が必須となっている。このため、界面特性を予測できるシミュレーション技術や、ナノ構造・組成を解析できる計測技術がますます重要となっている。

そのため、日立グループは、異種材料の界面特性を高速・高精度に解析できる分子シミュレーション技術

を開発した。さらに、分析電子顕微鏡を用いて原子・ナノレベル間で元素分布・組成状態を計測し、高感度に評価する手法も開発した。これにより、粘着剤ポリマーと金属の接着強度の評価を可能とした。さらに、分子動力学計算により、半導体の薄膜界面で、種々の材料の組み合わせから銅と接着強度が高い材料物性を予測するとともに、WとTiN界面で窒素の欠損部を観察できるようにした。

1 はじめに

半導体や磁気ディスクのように、異なる材料が積層(多層)している製品では、界面材料の組み合わせと元素分布、製造方法を最適化することにより、接着強度のような機械的特性と、界面電気抵抗のような電磁気特性をコントロールすることが、製品の性能や信頼性を向上させるうえで重要である。

しかし、材料の種類 N が増えるにつれ、その組み合わせの数は N^2 の割合で増加し、実験だけの探索では開発期間・

コストが増大する。このため、候補材料を絞り込むためのシミュレーションへの要望が高まっている。製造方法の最適化や不良対策では、界面での接着構造、組成、欠陥など、ナノメートルオーダーの材料組成の測定結果から機構を解明し、これを材料選定や製造方法にフィードバックすることが必須となっている。

日立グループは、ナノメートルオーダーのシミュレーション技術開発を約20年前から、計測機器の技術開発を約50年前からそれぞれ始めており、半導体や原子力、磁気ディスクなどの開発支援を進めてきた。

今回は、実用サイズを高速計算できるシミュレーション技術、およびナノメートルオーダーの元素・組成を高感度に計測できる技術を開発した。これらの技術を、(1)金属と接着強度の高いポリマー種の探索、(2)半導体多層構造で接着強度の高い金属種の組み合わせの探索、および(3)W/TiN界面における膜質不均一性の評価へ、それぞれ適用した。

ここでは、これらの技術について述べる。

2 界面のシミュレーション技術

2.1 有機・金属系シミュレーション

粘着・接着剤や電子デバイスに多用されている有機膜の製品の開発では、有機と金属系界面の接着強度の評価が重要となる。特に、有機系材料では、多彩なポリマー骨格や側鎖の官能基から成る多数の候補材料から、接着強度の良好な材料を効率よく探索する必要がある。

有機物と金属の界面では、原子間の共有結合ボンドの生成・切断を取り扱うことができる量子化学の計算が必要である。このため、材料の探索期間の短縮を目的として、高速・高精度な分子軌道シミュレーション技術を開発した。

開発技術では、独自のアルゴリズムにより、不要な計算を予測し、省略することで、精度を保ったまま計算速度を一けた分、高速化した。これにより、数百原子の重金属を含む系について、1台のパソコンによって1日で計算できるようにした。

Au(金)の表面と種々のポリマーの接着構造およびエネルギーを計算し、接着強度の実測と比較した(図1, 2参照)。計算には以下の体系を用いた(図1参照)。ポリマーは、モノマーユニットとしてブチルアクリレートに6ユニット重合した、アクリル系ポリマーを基本体系とした。この一部のモノマーユニットや側鎖の官能基を置換したものを、ポリマーA, B, およびCと名付けた。接着エネルギーは、接着状態とポリマーが

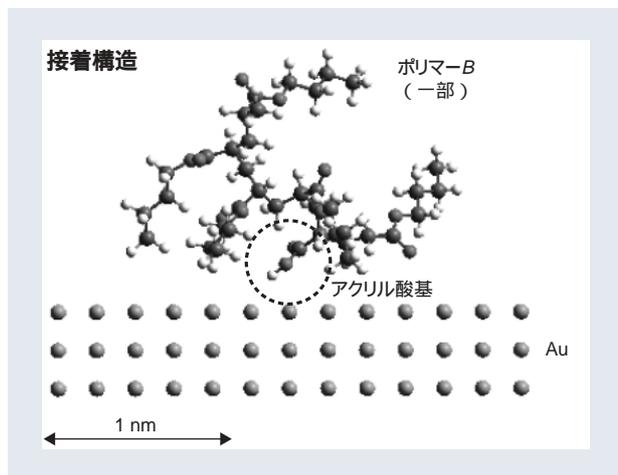
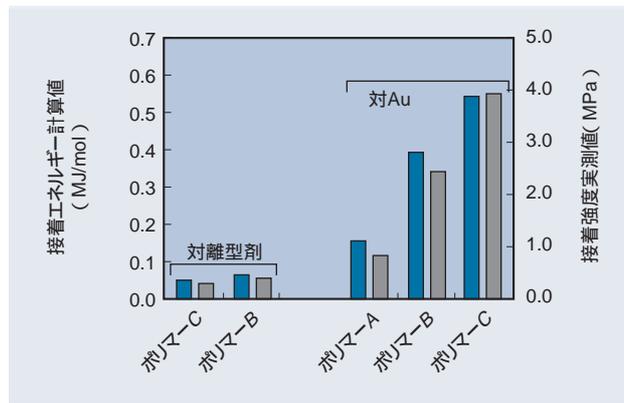


図1 アクリル系ポリマーとAu結晶面の接着構造

アクリル系ポリマーにおけるアクリル酸モノマー内のカルボキシル基(COOH)が金表面と強く接着している。



注: ■(計算値), ■(実測値)

図2 接着強度の計算と測定値の比較

Auまたは離型剤と、アクリル系ポリマーA, B, およびCとの接着エネルギー計算値と接着強度測定値の比較を示す。

Auから遠く離れた状態でのエネルギーの差から計算した。図2から以下のことが読み取れる。

- (1) ポリマーA, B, Cとアクリル酸モノマーの数が増加するにつれ、Auとの接着エネルギーが増加した。
- (2) 接着エネルギーの計算値と、接着強度実測値の大小関係が一致した。

(1)の原因は、アクリル酸基のカルボキシル基(COOH)がAu表面と強く吸着するためである(図1参照)。

Au表面のほかにも、銅表面と4種類のポリイミドの接着構造および接着エネルギーを計算し、接着強度の実測値を比較したところ、(2)と同様に計算値と実測値は大小関係が一致し、計算による予測の有効性が確認できた¹⁾。以上のことから、この技術は、電子デバイスで多用されている有機フィルムやナノデバイス、触媒材料などへの活用が期待できる。

2.2 金属・金属系シミュレーション

前節では、金属とポリマーの接着強度を計算するうえで、数百原子での量子化学計算が有効であることを述べた。以下では、さらに多くの原子数を必要とする金属種ペアの界面シミュレーションについて述べる。

前節のポリマーの場合には、原子の並び方の規則性が問題にならないため、接着強度は、比較的少ない原子を用いた接着エネルギーによって評価できる。これに対し、金属種ペアの界面の場合、原子の並び方の規則性が物性に強い影響を与えるため、1,000個以上の原子の並びを検討する必要がある。

1,000個以上の原子を扱ううえで有効な手法は、古典論的分子動力学法である。これは、ニュートンの運動方程式を解くことによって各原子の位置と速度を算出し、これを平均的に見ることによって材料物性を予測する技術である²⁾。この際、原子間に働く相互作用(原子間の結合ボンド)は、前節で述べたような量子化学計算に基づいて決定するが、計算機に解かせるのは量子力学の方程式ではなくニュートンの運動方

程式であるため、さらに大規模な計算が可能となる。例えば、半導体デバイスの配線用薄膜 (Cu膜, Al膜) を拡散防止用下地膜 (TiN膜, Ru膜) の上に静かに接着した場合には、図3に示すような原子の並びが分子動力学の計算結果として算出される (三次元で5,400原子)。同図に示す各界面における接着強度は、はがれを生じさせるうえで必要なエネルギーを接着エネルギーと定義して評価することにした。接着エネルギーは、膜が接着した状態と分離した状態のポテンシャルエネルギーの差として計算した。この手法によって計算した各界面の接着エネルギーを、図4に青色の棒グラフで示す。Al配線にはTiN下地がよいことはすでに知られているが、Cu配線にRu下地がよいことは、解析によって初めて明らかとなった。図3に示すように、原子の並び方の規則性が高いものほど接着強度も高く、単純に少数の原子を用いた場合の接着のしやすさでは判断できないことがわかる。

ダイヤモンドのスクラッチ (引っかき) 針を用いて、はがれが起る臨界荷重を測定した結果を図4の灰色の棒グラフで示す。計算と測定は相対的によく合っていることから、この接着強度計算は有効であると考えられる。

上述した計算例のTiNは、元素分布が均一な膜である。しかし、窒素やチタンの欠損部があるような不均一な膜の場合、

欠損部での原子間の結合ボンドは弱くなり、接着強度のほかに電磁気特性にも影響を及ぼす。そのため、元素分布や組成状態を予測できる原子レベルの計測・観察とシミュレーションを連携して材料設計を支援する必要がある。

界面のシミュレーション技術は、半導体以外にも、次世代ストレージやナノ粒子センサのようなナノデバイスの材料設計にも役立つものと考えられる。

3 ナノ領域の元素状態解析

3.1 ナノ領域の解析技術

半導体や磁気記録装置などの開発では、微細化・高集積化とともに低コスト化も進んでいるものの、不良原因を究明する解析装置の重要性も増している。新規プロセスの開発や量産不良を解決するために、特にナノメートル領域の元素の分布や組成状態を分析評価するニーズがますます高まっている。このようなニーズに対して、日立グループは、(S)TEM-EELS (Scanning Transmission Electron Microscope Electron Energy Loss Spectroscopy) を製品化している。(S)TEM-EELSは、(S)TEMの分解能で元素の分布や組成状態を観察、評価できる強力な分析手法である。特に最近では、これまで以上に高精度な分析・解析が求められている。このため、局所領域や低濃度元素でも高感度分析が可能となる「時分割取り込み法」を開発した³⁾。これは、試料移動が無視できる短時間内に複数枚の試料を取り込み、その後に補正しながら積算する方法である。

3.2 半導体不良解析

新手法を用いて、半導体の故障を物理的に解析した事例について以下に述べる。電気測定の結果から、特定のコンタクト底で正常デバイスと比較して高抵抗になっていることがわかり、詳細な原因を調べた。このコンタクト断面のTEM (透過電子顕微鏡) 像と窒素の元素分布像を図5に示す。元素分布像は、従来の計測時間の20倍で取得し、試料移動を高精度に補正したものである。これにより、W/TiN界面で窒素の欠損を明瞭に観察でき、TEM像からは判別できない膜質の不均一性が存在し、高抵抗不良に至ったことが判明した。この結果、不良解決への指針を与えることができた。

3.3 界面の組成状態解析

組成状態の違いは、EELSスペクトルにおいてピーク位置のシフト (ケミカルシフト) として顕著に現れる。このシフトを詳細に解析することで、界面層の膜質の知見を得ることができる。組成状態解析をした例を図6に示す。図5のコンタクト底では、TiのL吸収端付近のスペクトルを取得した。この計測では、従来の計測時間の50倍で測定した。図6から、窒素の



図3 原子の並び方の規則性と接着強度の関係

配線用薄膜 (Cu膜, Al膜) を拡散防止用下地膜 (TiN膜, Ru膜) の上に静かに接着した場合の、分子動力学計算によって得られる原子の並び方と接着強度の関係を示す。

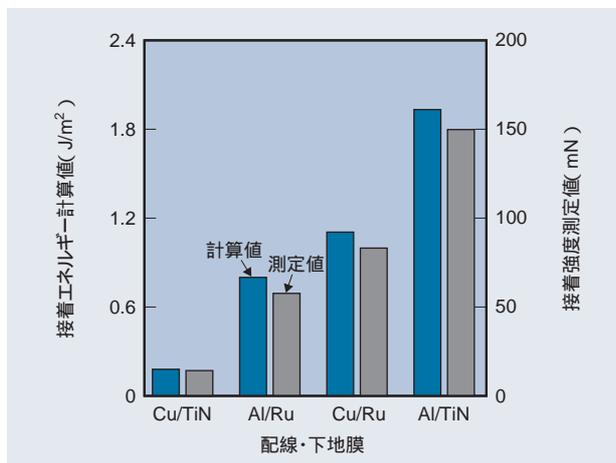


図4 接着強度の計算と測定

分子動力学計算によって得られる接着エネルギー (青の棒グラフ) と、ダイヤモンドのスクラッチ針を用いてはがれを起こさせた場合の臨界荷重 (灰色の棒グラフ) の比較を示す。

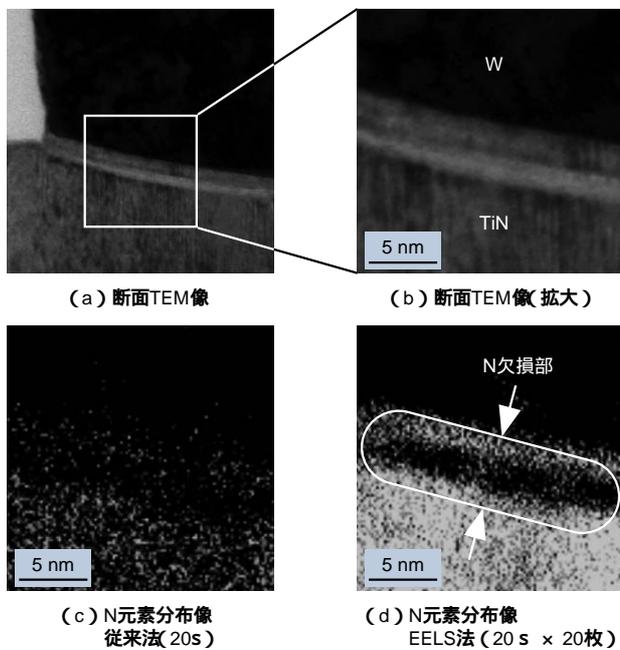


図5 TEM-EELSによるコンタクト底評価

断面TEM(透過電子顕微鏡)像(a)から、コンタクト底の構造がわかる。EELS(電子エネルギー損失分光)法によって得られた窒素の元素分布像(d)は、従来法(c)と比較してSN比が大きく、ぼけがなく取得されており、W/TiN界面部で、TiNの膜質が不均一で、窒素の欠損部が存在していることが明瞭に観察できた。元素分布像(d)で、灰色の部分が元素存在個所である。

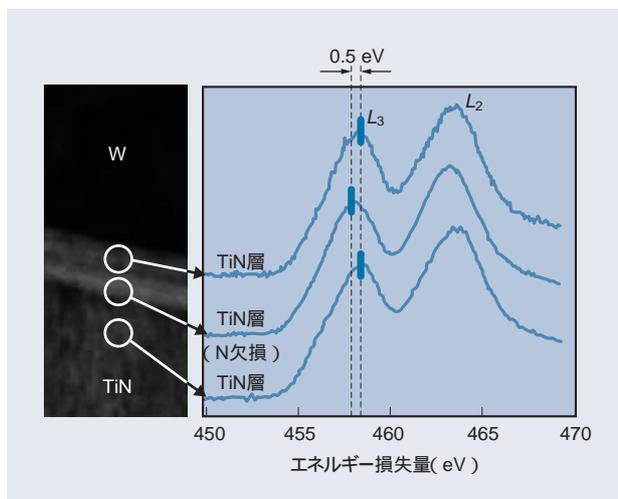


図6 TiN界面の化学結合状態解析例

TiのEELSスペクトルから、窒素欠損のTiN層でTiのピークが低エネルギー側にケミカルシフトしていることを確認した。

欠損部では、Tiのピーク位置が低エネルギー側にシフトしていることがわかる。また、参照試料のTi層は、TiN層と比較して、低エネルギー側に約1.5 eVのシフトをしており、スペクトルのピーク位置を詳細に解析することで、窒素の欠損量を解析することができる。このように、高感度分析を可能にしたTEM-EELSを用いると、位置情報とスペクトルが同時に検出できることから、わずかな組成の違いを精度よくとらえることができる。

さらに詳細に解析するためには、EELSスペクトルの計測に加えて、2章で述べた量子化学計算によるEELSスペクトル

のシミュレーションも重要である。したがって、今後のナノテクノロジーの発展のためには、高分解能の計測技術とシミュレーション技術を相補的に用いることが必須になると考える。

4 おわりに

ここでは、界面特性を高精度に評価できるシミュレーション技術と、ナノメートルオーダーの元素・組成を高感度で計測する技術について述べた。

日立グループが開発したこれらの技術は、界面材料の組み合わせや元素分布、製造方法の最適化のために、接着強度などの機械的特性と、界面電気抵抗のような電磁気特性を制御するうえで有効であることがわかった。

日立グループは、今後も、製品の信頼性や特性向上のため、界面でのナノメートルオーダーの特性解析技術の高度化と製品展開を進めていく考えである。

参考文献

- 1) 南崎, 外: 分子軌道法による界面接着エネルギーの計算, 溶接学会誌, p. 507(2003.9)
- 2) T. Iwasaki, et al.: Molecular Dynamics Analysis of Adhesion Strength of Interfaces Between Thin Films, Journal of Materials Research, Vol. 16, No. 6, pp. 1789-1794(2001)
- 3) S. Terada, et al.: Journal of Electron Microscopy, 51, 291(2002)

執筆者紹介



小林 金也

1987年日立製作所入社, 日立研究所 情報制御第六研究部所属
現在、「モノづくり」支援のための先端シミュレーションに従事
工学博士
日本物理学会会員, 米国物理学会会員
E-mail: kikobaya @ gm. hrl. hitachi. co. jp



岩崎 富生

1990年日立製作所入社, 機械研究所 高度設計シミュレーションセンタ 所属
現在, 材料設計のための分子動力学解析に従事
理学博士
日本機械学会会員, 日本物理学会会員, 応用物理学会会員, 材料学会会員
E-mail: tiwasaki @ gm. merl. hitachi. co. jp



寺田 尚平

1999年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究所 電子材料研究部 所属
現在, 半導体解析・電子顕微鏡開発に従事
日本顕微鏡学会会員, 応用物理学学会会員
E-mail: sterada @ gm. hrl. hitachi. co. jp



谷口 佳史

1993年日立製作所入社, 株式会社日立ハイテクノロジー ナノテクノロジー製品事業部 エレクトロニクス第一設計部 所属
現在, 透過電子顕微鏡の設計・開発に従事
工学博士
日本顕微鏡学会会員, 応用物理学学会会員
E-mail: taniguchi-yoshifumi @ naka. hitachi-hitec. com