108 密度汎関数法による銅／シランカップリング剤 界面の密着性解析

Adhesion analysis of copper and silane coupling agents interface by use of density functional theory

○正 宮崎 真理子 (日立機械研)
正 斎藤 洋子 (日立機械研)

正 鐘ヶ江 義晴 (日立機械研)
正 岩崎 富生 (日立機械研)

Mariko Miyazaki, Yoshiharu Kanegae, Yoko Saito and Tomio Iwasaki
Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 832-2 Horiguchi, Hitachinaka, Ibaraki

We analyzed the adhesion energy of copper and silane coupling agents interface by using density functional theory. We showed that electron-scale adhesion mechanism of interface is related to the character of adhesion. By using nano-scale simulation, in this way, we can predict the adhesion properties and suggest the best materials of micro electro devices.

Key Words : Density functional theory, Adhesion energy, Metal/ Polymer interface

1. 緒 言

電子部品として多用される半導体デバイスの多くは、金属薄膜に有機絶縁膜が積層されてできているが、本来金属／有機の異種材料界面において十分な密着性を保つことは困難である。そのため、シランカップリング剤がしばしば用いられる。近年における電子機器の小型・高密度化に伴う材料の集積化が進むにつれ、異種材料界面の剥離の問題が大きくなってきており、シランカップリング剤の果たす役割が重要になっている。異種材料界面の剥離強度を向上させるためには、多数存在するシランカップリング剤の中から適切なシランカップリング剤を選定する必要がある。異種材料界面の剥離強度を測定する方法として、ピール試験による測定があるが、ピール試験による測定は定量的な評価が困難であるという問題がある¹⁾。

そこで本研究では、密度汎関数法(Density Functional Theory)²⁾を用いて銅／シランカップリング剤界面の剥離強度を調べた。数値シミュレーションによる解析により、剥離強度の高いシランカップリング剤を効率的に予測・選択することができる。また、密度汎関数法による電子状態計算により、界面の密着メカニズムを電子状態から考察した。

2. シランカップリング剤

シランカップリング剤は分子式 $R-Si(OX)_3$ で表される。R はエポキシ基やアミノ基からなる有機官能基であり、有機質と反応する。OX はメトキシ基やエトキシ基などの官能基で、加水分解によりシラノール基($Si-OH$)を形成し、金属膜の表面に形成される水酸基($-OH$)と縮合反応する。シランカップリング剤の添加により、通常接着が困難な金属／有機界面の密着性を向上させることができる。

本研究で解析したシランカップリング剤を表1に示す³⁾。MPSはメルカプト系のシランカップリング剤である。APSとAEAPSはアミノ系のシランカップリング剤であり、APSには窒素原子が1個、AEAPSには窒素原子が2個存在する。

3. 銅／シランカップリング剤界面の密着性解析

本研究では、Accelrys, Inc.の市販ソフトである Materials Studio⁴⁾の密度汎関数法プログラム CASTEP⁵⁾を用いて計算

Table 1 Molecular structure of silane coupling agents

γ-メルカプトプロピルトリ メトキシシラン(MPS)	$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
γ-アミノプロピルトリ メトキシシラン(APS)	$NH_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
N-β(アミノエチル)γ-アミノ プロピルトリメトキシシラン (AEAPS)	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

を行った。CASTEP では、平面波基底で波動関数を展開する。交換相関項には一般化密度勾配近似⁶⁾を用いた。内殻と価電子の相互作用はウルトラソフト型擬ポテンシャル⁷⁾を用いた。

3.1 解析方法

始めに、密度汎関数法による構造緩和計算により、銅とシランカップリング剤1分子界面の安定構造を求める。銅の単体結晶表面は(111)面とし、銅原子3層分の上に真空層を設けた。x, y 方向は銅3原子分をユニットセルとして周期境界条件を用いた。シランカップリング剤1分子を銅の表面に配置する。このとき、硫黄原子と窒素原子の銅との親和性が高く、硫黄や窒素原子に結合している水素原子が容易に離脱して窒素原子や硫黄原子が銅と吸着すると考えられる。そこで、初期状態としてあらかじめ水素原子を除き、MPSは硫黄原子を、AEAPSは窒素原子を銅に近づけて配置した。その後、得られた安定構造に対して剥離エネルギーを計算する。剥離エネルギーは、安定構造における全エネルギー(E_0)と、銅、シランカップリング剤を引き離したときのエネルギー(E_1)との差($E_1 - E_0$)で求めることができる。剥離エネルギーは界面を引き離すのに必要なエネルギーを表しており、この値が大きいほど剥離強度が高いことを示している。

3.2 剥離エネルギー計算結果

表1に示した3種類のシランカップリング剤について、銅との剥離エネルギーを計算した結果を図1に示す。グラフにはピール試験による測定結果も表示した。ピール強度については、AEAPSの値を100で規格化した。剥離エ

エネルギーの値から、 $AEAPS > MPS > APS$ の順に剥離強度が高いことが分かる。また、シミュレーションによる結果とピール試験を用いた測定結果が定性的に一致していることが分かる。

また、銅/シランカップリング剤界面の安定構造を図2に示す。MPSは硫黄、APSとAEAPSは窒素原子が銅原子と吸着するように安定構造を形成していることが分かる。また、MPSは硫黄原子が2 Å程度の距離で2個の銅原子と吸着している。同様に、APSは2個、AEAPSは3個の銅原子が窒素原子と吸着している。つまり、MPSは硫黄-銅の共有結合が2本、APSは窒素-銅の共有結合が2本、AEAPSは窒素-銅の共有結合が3本存在していると言える。AEAPSはMPSやAPSと比較して結合の数が3本と多いため、最も吸着強度が高いと考えられる。

3.3 界面の電子密度分布

図3に銅/シランカップリング剤界面の電子密度分布を、界面を拡大して表示した。銅の周りの電子雲と、硫黄または窒素原子の周りの電子雲が重なり、MPSとAPSは2本、AEAPSは3本共有結合を形成していることが分か

Fig. 1 Result of adhesion energy and peel strength

Fig. 2 Steady structure of Cu/silane coupling agents interface

る。このように、窒素原子が2個存在するAEAPSはMPSやAPSと比べて銅との間に形成される共有結合の数が多いため、剥離強度が高いということが電子密度分布から見て取れる。また、MPSとAPSは共有結合の数が同じであるが、硫黄原子と銅原子、窒素原子と銅原子の一本の共有結合の強さを比較したとき、硫黄原子と銅原子の共有結合の方が強いいため、MPSの方がAPSよりも剥離強度が高いと考えられる。

Fig. 3 Electron density distribution of Cu/silane coupling agents interface

4. 結 言

密度汎関数法を用いた数値シミュレーションにより銅/シランカップリング剤界面の密着性解析を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) シミュレーションによる得られた剥離エネルギーの計算結果と、ピール試験による測定結果が定性的に一致した。
- (2) 窒素原子が2個存在するAEAPSは銅との間に形成される共有結合の数が多く、界面の剥離強度が高い。
- (3) 以上のような密度汎関数法を用いた界面の密着性解析により、剥離強度の高い材料を効率的に予測・選択することができる。また、界面における電子レベルの吸着メカニズムが剥離強度に大きな影響を与えることが明らかとなり、これらの知見が今後の材料設計に大いに役立つことが期待される。

5. 参考文献

- 1) 中康弘 他, 材料, Vol. 49, No. 2, p. 170 (2000)
- 2) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, **136**, p. 864 (1964)
- 3) 中村吉伸, 永田員也監修, 「シランカップリング剤の効果と使用法」, サイエンス&テクノロジー, 第1章, p. 2 (2006)
- 4) Accelrys, Materials Studio 4.0 (2005)
- 5) M. D. Segall, et al., J. Phys.: Cond. Matt., **14**(11), p. 2717 (2002)
- 6) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**, p. 3865 (1996); ibid. **78**, p. 1396 (1997)
- 7) D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**, p. 7892 (1990)