高温破壊に関する原子シミュレーション†

北 村 隆 行*

Atomic Simulation on Fracture of Metals at High Temperatures

by

Takayuki KITAMURA*

Key words : Atomic simulation, Fracture, High temperature, Grain boundary, Surface, Cavity, Grain boundary groove, Diffusion, Stress

1 は じ め に

破壊現象を原子的視点より説明しようとする試みはかなり以前よりなされていた¹⁾。しかし、その基礎的な取組みの重要性が認識され、本格的な解明への模索が開始されたのはごく最近のことである。昨今、破壊に関する原子レベルの研究が注目されている理由として、(1) 超大規模集積回路やマイクロマシンのように非常に微小な要素からなる機器の開発がますます進み、それらの要素では原子オーダーの局所的な破損が機器全体の信頼性に直結すること、(2) 従来材料の破壊研究の進展のみならず、新素材の特性発現研究の要望にともなう、材料の破壊機構をミクロな素過程に遡って理解することがますます必要となってきたこと、(3) 複合材料に代表される新材料では、材料全体の強度が界面等の局所における破壊特性に強く依存すること等があげられる。一方、研究手段の側面からは、新たな原理に基づく顕微鏡の開発や計算機能力の飛躍的向上に伴って原子レベルからの実験観察や数値解析²⁾が可能になってきたことが、この分野の発展の原動力となりつつある。とりわけ、数値解析は、実験が極めて困難である条件(例えば、高温、高圧、高速)下の現象や直接観察が不可能な材料内部の状況についてもシミュレーションできるため、局所破壊の過程をつぶさに解明する手段として大きな期待が寄せられている。

さて、高温においては原子の動きが活発であり、粒界や界面等の不安定な局所部分の原子が移動して部材全体の破壊の原因となる欠陥が形成される場合がある。このような局所部分の特性評価には、原子シミュレーションが大きな威力を発揮する。ただし、現時点においては、破壊過程に関する本格的な原子レベルからの検討が開始されたばかりであり、体系的に整理されているわけではない。また、通常の構造物におけるバルク材料の大規模な破壊を直接シミュレーションできるものでもない。本稿では、原子シミュレーションによって高温破壊現象を理解しようとする研究動向の一端を紹介して、今後の方向性を探る端緒としたい。

2 粒界特性の数値シミュレーション

まず、高温破壊の起点となる粒界に着目して、局所不

安定性について原子シミュレーションによって検討された結果について述べる。

2・1 分子動力学法とメトロポリス法

原子の挙動を数値シミュレーションによって解析する代表的な方法として、分子動力学法^{4)~6)}とメトロポリス法^{6), 7)}がある。

分子動力学法は、各原子に対して運動方程式

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i$$

を作成し、それを差分法で解くことによって各原子の運動を時間を追って逐一シミュレーションする方法である。ここで、 m_i と $\vec{a}_i$ は原子 i の質量および加速度、 $\vec{F}_i$ は原子 i に働く力である。一般に、 $\vec{F}_i$ はその瞬間の原子配置によって決定されるポテンシャルエネルギーの原子間距離に対する微分として求められる。すなわち、ある時間における原子配置より式(1)を用いて $\vec{a}_i$ が求められる。これと各原子の運動量を組合わせると、差分法により一瞬後の各原子の位置および運動量を決定することができる。これを繰返すと各原子について、各原子の位置および速度の変化を時間を追って求めることができる。分子動力学法は動的現象の過程を解析することができるため、破壊過程を原子レベルでシミュレーションするには適切な手段である。ただし、計算に膨大な時間を要するので、大領域・長時間の解析はできないのが欠点である。

一方、メトロポリス法は確率的に原子の安定配置を求める方法であり、モンテカルロ法と称されることが多い。従来より計算機によって発生させた乱数を用いて確率的シミュレーションを行う方法をモンテカルロ法と称しており、紛らわしいため本論文ではメトロポリス法とする。具体的には、適当な初期原子配置より以下の手順によって原子を動かして、平衡状態の原子配置を求める。

- (1) 任意の原子を抽出し、任意の方向へ微小距離だけ変位させる。
- (2) 変位により系のポテンシャルエネルギーが減少する場合には、変位した原子配置を受入れる。
- (3) 変位により系のポテンシャルエネルギーが $\Delta\Phi$ 増加する場合には、 $\exp(-\Delta\Phi/kT)$ の確率で変位し

† 原稿受理 平成6年5月18日 Received May 18, 1994

* 正 会 員 京都大学大学院工学研究科機械物理工学専攻 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Div. of Eng. Physics & Mech., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto 606-01

た原子配置を受入れる。ここで、 k はボルツマン定数、 T は温度である。

(4) 変位が受入れられなかった場合には、元の原子位置に戻す。

(5) (1)~(4) を繰り返す。

メトロポリス法では原子の運動の経過を追跡できないが、効率的に原子の安定配置を求めることができ、かつ、プログラムが容易である。したがって、粒界エネルギーや表面エネルギーおよびそれらの構造解析には分子動力学法よりも優れている。なお、平衡状態に関する分子動力学法の結果はメトロポリス法のそれと一致する。

2・2 粒界エネルギー

原子シミュレーションが最も多く適用されている課題のひとつが、粒界エネルギーや粒界構造に関する解析である³⁾。図1(a), (b) は、それぞれ fcc 金属（金および銅）および bcc 金属（モリブデンおよび鉄）の $[110]$ tilt boundary に対して、傾角 ψ を変化させて粒界エネルギーを計算した結果である。ここで、金とモリブデンには多体ポテンシャルの一種である原子埋込み法ポテンシャル (Embedded Atom Method)、銅と鉄には Lennard-Jones 型と Johnson 型の二体間ポテンシャルを用いている。fcc および bcc のおのおの2種の材料は類似した変化を示しており、局部的にエネルギーが低くなっている谷間は規則性が良い対応粒界と一致している。規則性の良い粒界は安定であり、銅で実験的に求められている傾向と対応している。後述のように、粒界やその会合部分が局所破壊の起点になることを考慮すると、各粒界につ

(a) 金と銅の粒界エネルギー
(b) モリブデンと鉄の粒界エネルギー

図1 粒界エネルギーの傾角依存性 ($[110]$ tilt boundary)⁹⁾

図2 ニッケルの粒界エネルギーの温度依存性¹¹⁾。
計算は $[100]$ $\Sigma 5$ twist boundary に対するものであり、実験測定¹²⁾における粒界は特定されていない

いて固有の粒界エネルギーを求める必要がある。しかし、実験的手法には多大な労力を要するため、各粒界に対してそれを逐一求めるのは現実的ではない。計算機シミュレーションを用いれば任意の粒界のエネルギーを簡単に求めることができ、その場合の粒界極近傍の原子配置より粒界構造の詳細を直接知ることができることが大きな利点である。

図2は、原子埋込み法ポテンシャルを用いてニッケル $[100]$ $\Sigma 5$ twist boundary について粒界エネルギーの温度依存性について検討した結果である¹¹⁾。図中には実験より求められたニッケルの粒界エネルギー（ただし、粒界は特定されていない¹²⁾）の温度依存性を合わせて示した。温度が高くなるとともに粒界エネルギーは減少し、高温において得られている実験測定結果と傾向的に一致している。ここで、計算値がやや低いのは計算対象の粒界の粒界の規則性が高いためと考えられる。実験手法上の制約から温度が低くなると粒界エネルギーの実験の評価は難しくなるが、計算機シミュレーションではそれらの制約も克服することができる。

なお、粒界と同様に表面についても数値解析が行われている¹⁴⁾。

2・3 粒界や表面の会合部分の安定性

単結晶で作成した超大規模集積回路上のアルミニウム配線（線幅約 $1\mu\text{m}$ ）を高温の放置した際、図3に示すように角部に欠損が生じたことが報告されている¹⁵⁾。これは、角部の原子が不安定であり、表面エネルギーの低い安定な (111) の表面を形成するように移動したためであ

図3 高温において単結晶アルミニウム配線角部に発生した欠損の模式図¹⁵⁾。図中の数字は表面のミラー指数を示す

図4 正方形断面を有するニッケル単結晶極細線（軸方向は $[100]$ ）における表面（ (001) 面）上のポテンシャル分布¹⁶⁾

る。すなわち、局所的に不安定な部分が欠陥の起点となることを示唆している。図4は、原子埋込み法ポテン

シャルを用いて求められたニッケル単結晶角断面極細線の273Kにおける表面（ (001) 面）原子位置でのポテンシャルエネルギーを計算した例である。角部のエネルギーが高く、不安定であることがわかる。

図5は、 $[100] \Sigma 5$ twist boundary を有するニッケル双結晶極細線の粒界上の原子位置の時間変化を分子動力学法により求めた結果である。図は粒界面で展開したものであり、O, A, B 点がO', A', B' 点に接している。上図は粒界を下方から見た図であり、表面は (430) 面と (340) 面である。下図は粒界を上方から見た図であり、表面は (010) 面と (001) 面である。273Kの解析であるが、緩和に伴って2つの表面と粒界が交わる角部の原子の移動が認められる。特に、O'点では500 fs (500×10^{-15} s = 0.5 ps)において●印で示した原子が粒界上面より下面に移行して欠陥が生じている。すなわち、粒界や表面が集まる部分が特に不安定であることを示している。事実、細線では粒界や表面が会合する部分において欠陥が形成されやすいことが報告されている¹⁷⁾。また、図より表面エネルギーが高い粒界下側の表面（ (340) 面と (430) 面）では、原子配置が大きく乱れることもわかる。

図6は、図5と同じ粒界を有する角断面極細線に引張りひずみを負荷した場合の粒界上の原子配置の変化を示す¹⁶⁾。

図5 正方形断面を有するニッケル双結晶極細線の粒界上の原子配置変化¹⁶⁾。粒界は $[100] \Sigma 5$ twist boundary であり、図は粒界面で極細線を展開して示している

図6 図5のニッケル双結晶極細線（粒界は $[100] \Sigma 5$ twist boundary）に引張りひずみを負荷した場合の粒界面上の原子配置（緩和後）¹⁶⁾。図は粒界面で極細線を展開して示している

粒界下面ではひずみ負荷とともに表面原子の乱れが大きくなっている。0点においては下面にも欠損が生じて、上面(0'点)とあわせて表面と粒界の会合部分に欠陥が形成されている。これらは、引張ひずみによって不安定性がさらに助長されていることを示している。一方、粒界より上側ではひずみの負荷に対する変化は小さく、表面(100)面と(010)面の乱れも小さい。すなわち、表面エネルギーの高い側の表面と粒界の会合部分に原子配置の大きな乱れが発生し、その角部が原子オーダーの欠陥の起点となりやすいことを示している。

このような解析を行うことによって、複数の粒界(界面)や表面が会合する部分の複雑な負荷条件(多軸、繰返し負荷、温度等)における安定性を知ることができるが、体系的に調べられていないのが現状である。

2・4 粒界拡散

高温では活発な原子運動により、粒界や表面に沿って原子が移動しやすくなる(高速拡散路)、これによる集団的な原子移動が、クリープ変形をもたらしたり、キャビティや粒界溝等の欠陥成長を支配することがある。Kwokらは、分子動力学法によって鉄(Johnson型ポテンシャル)の $\Sigma 5$ tilt boundary 近傍(図7)¹⁸⁾における原子空孔の動きについて基礎的な検討を行うとともに、空孔のジャンプの様相を詳細に観察している¹⁹⁾。表I(a)は、解析の結果を整理したものであって、 N はシミュレーション中に観察されたジャンプ数である。特に、温度1300K~1500Kにおいて100を越えるジャンプが観察されている。表I(b)は、1300Kにおいて観察された空孔のジャンプ前後の位置によって分類し、遷移確率として表した結果である。空孔は、粒界面の極近傍のBの位置を伝って粒界に沿いながら移動することがわかる。このように、原子シミュレーションにより粒界拡散を確率的なミクロ挙動より明らかにすることができる。

この他の高温における粒界特性として、粒界近傍の空

表I 鉄の $\Sigma 5$ tilt boundary の自己粒界拡散に関するシミュレーション結果¹⁹⁾

(a) 温度、シミュレーション時間および観察された空孔のジャンプ数

T(K)	T(psec)	N(jumps)
900	20	2
1100	40	2
1300	390	193
1400	390	264
1500	390	353
1600	190	
1700	10	
1800	90	
1900	10	
2100	5	

(b) 1300Kのシミュレーションより得られた空孔のジャンプに関する遷移確率。A~Gは図7の粒界近傍の原子位置を示す

	A	B	C	D	E	F	G
A	0.0	0.005	0.010	0.0	0.0	0.0	0.0
B	0.0	0.485	0.052	0.108	0.0	0.0	0.0
C	0.015	0.072	0.0	0.010	0.005	0.0	0.0
D	0.0	0.082	0.031	0.0	0.026	0.026	0.0
E	0.0	0.0	0.010	0.021	0.0	0.0	0.005
F	0.0	0.0	0.0	0.026	0.005	0.0	0.0
G	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.005	0.0

孔の移動に及ぼす粒界の影響、粒界移動や粒界すべり、粒界の溶融等を原子シミュレーションによって基礎的に解明しようとする努力がなされている。

3 欠陥初期生成の数値シミュレーション

高温では、熱活性化された原子の移動に伴って粒界上にナノからマイクロメートル・オーダのクリープキャビティ等の欠陥が生成される。この非平衡な欠陥形成過程を分子動力学によってシミュレーションすることは原理的には可能である。しかし、分子動力学では全原子の原子振動まで詳細にシミュレーションするため、シミュレーション時間・領域が非常に限定される。したがって、欠陥形成過程を詳細にシミュレーションすることは非効率であるばかりでなく、多くのケースでは計算機の能力から不可能である。多少の計算機能力の向上ではこの困難を克服できないため、原子的視点からの簡単化シミュレーション法が必要となる。このような要求に適合するシミュレーション手段としては、原子オーダーのモンテカルロシミュレーション²⁴⁾があげられる。これは、計算機によって発生させた乱数を用いて、過程を支配する適切な確率に従って原子を移動させるシミュレーション法である。ただし、破壊過程のシミュレーションに用いられた例は少ない。

図8に模式的に示すように、原子移動に伴うポテンシャルエネルギーの変化が一方向に傾斜している場合には、原子が隣接格子位置との間の鞍部におけるポテンシャルの高さが左右方向によって異なる。原子は鞍部のポテンシャルの低い方(図では右方)へ移動しやすく、原子の移動に方向性が生じる。すなわち、基本的に原子の移動は系全体のポテンシャルエネルギーが減少する方向に生じる。このような原子移動によって、原子が集団で特定の

図7 鉄の $\Sigma 5$ tilt boundary の原子配置¹⁹⁾。粒界は各原子層の×印を結ぶように各層に垂直に存在している

図8 ジャンプ原子のポテンシャルエネルギー変化の模式図. 右方への移動によりポテンシャルエネルギーが減少する場合を示している

部分から流出すれば、その位置に欠陥が形成されることになる。図9は、ジャンプ前後における系のポテンシャルエネルギーの変化 ΔE に着目したモンテカルロ法によって、表面と粒界の会合部近傍の原子移動をシミュレートした結果である²⁵⁾。なお、ここではモース型の原子間ポテンシャルを用い、二次元六方格子（アルミニウム(111)面の平衡位置）の粒界($\Sigma 7$)と表面の会合点近傍の原子移動を温度473K(200°C)の下で、図(a)太線枠内の原子を以下の手順で原子を移動させた。

移動手順 任意の原子を抽出し、隣接格子位置へのジャンプを試行する。試行した格子点にすでに原子が存在しない場合は、次の基準によりジャンプを決定する。基準に適合しない場合は原子を元の位置に戻す。全原子についてこの手順を繰り返す。

基準 試行により系のポテンシャルエネルギーが減少する場合はすべて、試行によりポテンシャルエネルギーが上昇する場合は確率 $\exp(-\Delta E/kT)$ に従ってその試行を受入れる。

図9では、左側面を表面として左端の各原子は左方へのジャンプが可能であるが、右端および上下端の原子は不動である。図より、不安定な粒界と表面の会合部分から原子が移動して、粒界に沿った凹部（粒界溝）が形成される様子がわかる。表面と粒界の会合部では欠陥（粒界溝）の初成が直ちに生じることから、表面の存在によってクリープキャビティよりも初成が著しく加速される。微小要素では欠陥発生寿命が破損寿命に占める割合が相対的に大きく、かつ、体積に比して表面積の割合が

図10 部材内部の粒界上に発生するキャビティの半径 R と系のポテンシャルエネルギーの変化 ΔG の関係²⁶⁾。この場合は、球形キャビティを仮定して、 R^2 に比例する表面エネルギー増大と R^3 に比例するクリープ変形によるエネルギー解放より、系のエネルギー変化を算出

大きいため、表面や粒界の会合部分の安定性評価が重要であることがわかる。

一方、部材内部の粒界上に発生するクリープキャビティの場合は、図10に示すように、ある寸法 R_c に達するまではポテンシャルが増大し、半径が R_c を越えると減少に転ずるといわれている²⁶⁾。これは、部材内部の粒界上では半径 R_c 以下のキャビティは消滅することを意味している。したがって、粒界すべり等による粒界析出物と母層の大規模な離等によって R_c を越えるキャビティが生成（核生成）された場合のみ成長できる。この核生成過程の解明にも原子シミュレーションは威力を発揮するものと期待されるが、現時点では検討されていない。

なお、原子シミュレーションの工学的な適用を考えた場合、このような各原子の挙動の大略を簡単に解析できる方法の開発が今後一層重要性を増すものと考えられる²⁷⁾。

4 欠陥成長の数値シミュレーション

4.1 表面拡散と粒界拡散

拡散によるマクロなクリープ変形やキャビティ等の欠陥の成長をシミュレーションするためには、さらに大量の原子の移動を取扱う必要がある。いかに簡便な方法といえどもこのような天文学的な数の原子移動を個々に取扱うことは非効率的であるばかりではなく、仮に実施し

図9 モンテカルロ法による粒界溝初成シミュレーション²⁵⁾。左端が表面であり、中央部に $\Sigma 7$ 粒界を導入している。各点が1個の原子であり、原子移動は図(a)の太線枠内の原子を対象に行っている

たとしても全体的な現象を見失う恐れがある。このような場合には、原子を集団として取扱う拡散方程式に基づいた連続体力学的解析を行うのが合理的である。

固体表面の拡散による原子の流束 J_s は、次式のように表面に沿った化学ポテンシャル μ の勾配に支配される。⁽²⁸⁾

$$J_s = -(D_s \delta_s / \Omega k T) \cdot \partial \mu / \partial s \quad (2)$$

ここで、 D_s は表面拡散係数、 δ_s は表面拡散層の厚さ、 Ω は原子容積、 k はボルツマン定数、 T は温度、 s は表面に沿った距離である。表面の化学ポテンシャルは、表面形状に依存し、

$$\mu = \mu_0 - \Omega \gamma_s \kappa \quad (3)$$

と表される。⁽²⁹⁾ ただし、 μ_0 はバルクのポテンシャル、 γ_s は表面エネルギー、 κ は表面の曲率である。また、質量保存則と組み合わせると、各表面の垂直方向相対変形速度 V_n は

$$V_n = -(D_s \delta_s / \Omega k T) \cdot \partial^2 \kappa / \partial s^2 \quad (4)$$

と与えられる。

一方、粒界に沿った原子の拡散は、

$$J_b = -(D_b \delta_b / \Omega k T) \cdot \partial \mu / \partial s \quad (5)$$

に支配される。ここで、 J_b は原子の流束、 D_b は粒界拡散係数、 δ_b は粒界厚さである。化学ポテンシャル μ は垂直応力 σ に依存し、次式のように表される。⁽³⁰⁾

$$\mu = \mu_0 - \Omega \sigma \quad (6)$$

質量保存則を考合わせると次式が得られる。

$$(D_b \delta_b \Omega / k T) \partial^2 \sigma / \partial s^2 + \delta = 0 \quad (7)$$

ここで、 δ は粒界への原子の堆積速度である。

また、粒界と表面の会合点では表面は図11に示すような

$$2\gamma_s \cdot \cos \psi = \gamma_b \quad (8)$$

を満たす平衡角 ψ を形成する。⁽²⁸⁾ なお、 γ_b は粒界エネルギーである。

4・2 クリープキャビティの成長

キャビティの成長機構を模式的に図12に示す。キャビティからの原子の流出（すなわち、キャビティ体積の増大）は式(5)に律速される。キャビティ端の形状は式(8)で規定されるが、キャビティ内では式(2)に従ってキャビティ形状を調整する原子の移動が起こる。キャビティ端からの原子流出速度（粒界拡散）に比べて形状の調整速度（表面拡散）が充分速い場合には、キャビティの曲率はほぼ一定となる（擬平衡状キャビティ^{(30), (31)}）。逆に、前者が速い場合には、形状が調整される前にキャビティ

図11 表面と粒界の会合部における表面の平衡角 ψ

図12 クリープキャビティの成長機構を示す模式図。
粒界拡散 J_b によりキャビティから原子が流出し、
表面拡散 J_s によりキャビティ形状が変化する

端より原子が流出するため、粒界に沿ったき裂状キャビティが形成される。⁽³¹⁾

図13は、遠方において一様な垂直応力を負荷された粒界上に周期的にキャビティがある場合のシミュレーション結果の一例である。⁽³²⁾ この場合、粒界上の定常垂直応力分布は式(6)、(7)より解析的に求められるため、原子の流出速度が算出できる。図13は、キャビティ表面を離散化して、式(8)の境界条件の下で式(2)を差分法により解くことにより求めたキャビティ形状の変化である。^{(32), (33)} また、図14はキャビティの粒界上の半長 a とその変化速度の関係である。ただし、適当な無次元化を施して表示している。キャビティが小さい時には球形に近い擬平衡状であるが成長とともにき裂状に移行する。擬平衡状では成長とともに速度がやや低下傾向を示すが、き裂状に移行するにしたがって加速される。

クリープキャビティの成長については多くの影響因子があり、数多くの解析的な研究が行われている。⁽³⁴⁾ とりわけ、成長に複雑な影響を及ぼす粒内クリープ変形、発生時間・位置の不規則性、⁽³⁵⁾ 粒界ネットワーク⁽³⁶⁾等については、数値シミュレーションを用いた検討が大きな威力を発揮することが報告されている。

図13 クリープキャビティの成長に伴う形状変化⁽³²⁾。
ただし、 $F = D_b \delta_b / D_s \delta_s$ （粒界拡散と表面拡散の比） $\bar{a}$ は無次元化キャビティ半径、 $\bar{\sigma} = 4.5$ （無次元化応力）、 $\bar{W} = 10$ （無次元化キャビティ間隔半長）

図14 クリープキャビティの成長速度とキャビティ半径の関係³²⁾。図中の実線と破線は、おのおの擬平衡状とき裂状の場合の解析解³¹⁾を示す。ただし、 $\bar{\sigma}=4.5$ （無次元化応力）、 $W=10$ （無次元化粒界長さ）

(a) Bamboo 構造を有する配線のモデル化

(b) 表面と粒界の会合部近傍の原子の流れ

図15 電子パッケージ内アルミニウム配線のストレスマイグレーション破壊解析の説明図⁴⁰⁾

4・3 電子配線のストレス・マイグレーション破壊

電子パッケージ内のアルミニウム配線においては、電

子の流れによって配線原子が移動して欠陥が形成されるエレクトロ・マイグレーション^{37), 38)}破断と熱応力の寄与によって原子が移動して粒界に欠陥が形成されるストレス・マイグレーション^{17), 37)-39)}破断が、信頼性確保の観点から大きな問題となっている。ここでは、後者の破損過程のシミュレーションについて紹介する。

図15(a)は、電子パッケージ内の Bamboo 構造を有するアルミニウム配線を模式的に示したものであり、粒界は配線をほぼ垂直に横断している。解析は、粒界が周期的に配線を横断し、軸方向に引張り応力 σ が負荷された二次元配線を対象とした、図15(b)に示すような表面と粒界（破線）の会合点近傍においては、表面拡散による原子の流れ J_s が誘起され、粒界に沿って開口の大きい溝が発生する。これは、3章の粒界溝初成シミュレーション結果と対応している。この無応力下の粒界溝成長は、式(2)の表面拡散に関する拡散方程式を式(8)の境界条件のもとで解いて解析的に求められる。それによると、溝深さ a の時間に対する変化は、

$$a = 0.7803 \cdot \tan(\pi/2 - \phi) (D_s \delta_s \Omega \gamma_s t / kT)^{1/4} \quad (9)$$

となる。ここで、 t は高温にさらされた時間であり、 a は初期表面位置より測定した溝深さである。図16中の破線は式(9)より求められた溝成長速度 da/dt と溝深さの関係を示している。ただし、本解析では適当な無次元化を行って示している。溝は初期にはかなり高速で成長するが、成長とともに急速に減速される。したがって、かなり微小な要素といえども無応力下では強度的な問題となることはない。

一方、粒界に垂直な方向に引張り応力が作用する場合には、粒界拡散によって溝先端から原子が粒界方向に流出する（図15(b)の J_b ）のため、成長が加速される。

図16 配線内に成長する粒界溝の成長速度と溝深さの関係⁴⁰⁾。破線は無応力状態における解析解⁴¹⁾。ただし、 F は粒界拡散と表面拡散の比、 $\bar{\sigma}_0$ は無次元化応力、 $\bar{a}$ は無次元化溝深さ、 E は無次元化時間である

この場合には溝成長は解析的には解けないが、前項のクリープキャビティの数値解析に用いた方法を適用することができる。図16中の実線は、差分法による計算より得られた粒界溝の成長速度である。ごく初期を除くと成長速度は応力に強く依存している。初期の成長挙動は応力にかかわらず破線と一致する傾向があり、溝発生および初期成長は表面拡散に支配されている。粒界溝は、初期にはいったん減速を示すものの、中期より再加速される。末期に著しく加速されるのは、本計算では簡単のため負荷荷重一定として計算しているため、正味応力が増大したためである。実際の配線の熱応力は、成長とともに緩和されるため、末期の加速はさほど大きくないものと考えられる。また、シミュレーションより得られた溝形状変化より、表面拡散に比べて粒界拡散が活発である場合（高応力、高 F 値 ($F = D_b \delta_b / D_s \delta_s$)）には、粒界と表面の会合点近傍原子は粒界に吸収されるため、粒界溝は粒界に沿ったき裂状の形になる。一方、表面拡散が活発である場合には（低応力、低 F 値）、開口の大きな粒界溝が形成される。ストレス・マイグレーション破損配線の観察より、条件によってき裂状およびV形の溝が存在することが指摘されており、解析結果と対応している。^{17), 37)~39)} なお、実際の破損を厳密にシミュレーションする場合には、三次元解析とするのはもちろん、応力状態や表面や粒界の方位等、モデルの細部について考慮する必要がある。

以上のような連続体力学解析で重要となるのは、拡散定数、表面エネルギー、界面エネルギー等の材料定数の値である。特に、局所における値が局所破損を支配することになるが、多様な局所応力条件下においてさまざまな表面や粒界に対する値を実験的に正確に求めることは非常に困難である。2章に述べた分子動力学法やメトロポリス法による評価が大きな威力を発揮すると期待できる。

5 おわりに

本稿では高温問題を中心としたが、高温に限らず破壊問題に原子シミュレーションが適用されてきている。しかし、これらは、現時点では十分に成熟した分野とはいえず、今後に残されている問題が大半と言わざるを得ない。本文の中でも高温強度に関連していくつかの将来の方向性について言及したが、触れなかった点の中で最も大切なものは、異種原子間の特性に関するものである。すでに、合金や粒界偏析⁴²⁾についての研究報告があるが、破壊過程の解明という点では体系的な検討は皆無といえる。また、複合材料や微小機器（電子部材やマイクロマシン）要素の強度や信頼性について考える時、異種材料間の界面破壊を原子オーダーより解明することが今後に残されたさらに大きな課題である。このためには、異種原子間の適切なポテンシャルの開発が重要となろう。

また、本稿では第一原理手法についても触れなかったが、表面や界面の構造が解析されている。第一原理手法には膨大な計算を要するが、破壊には一般に多くの原子が関与することから、直接破壊をシミュレーションする

手段としては適当ではないと思われる。しかし、効率的な第一原理手法の開発や、原子間ポテンシャル⁴⁵⁾を第一原理手法の計算結果を用いて定式化して合理的かつ効率的なシミュレーション方法⁴⁶⁾を探ることによって破壊研究の基盤強化に寄与すると考えられる。構成式等における材料定数を実験的・経験的に求める従来の力学とは異なり、非経験的にシミュレーションを行える点は大きな魅力であり、現象の素過程の解明やシミュレーションの妥当性の検証のため長期的な視点に立った検討が必要となろう。

本稿をまとめるにあたり、京都大学工学部 大谷隆一教授には懇切なご助言およびご援助をいただいた。心より謝意を表します。

参考文献

- 1) A. S. Tetelman and A. J. McEvily, Jr. 著, 宮本 博訳, “構造材料の強度と破壊”, p. 36 (1970) 培風館
- 2) 森田清三, “走査型プローブ顕微鏡のすべて” (1992) 工業調査会
- 3) 堂山昌男, 山本良一, “計算物理学と計算化学” 3章, 田中 実, 山本良一編, p. 43 (1988) 海文堂
- 4) 田中 実, 文献3)の1章, p. 1 (1988).
- 5) 岡田 勲, 三上益弘, “分子シミュレーション入門” 3章, 岡田 勲, 大沢映二編, p. 37 (1989) 海文堂
- 6) 上田 顕, “コンピュータシミュレーション”, p. 10; p. 75 (1990) 朝倉書店
- 7) 岡崎 進, 文献5)の4章, p. 63 (1989).
- 8) R. J. Harrison, G. A. Bruggeman and G. H. Bishop, Grain Boundary Structures and Properties, Ed. by G. A. Chadwick and D. A. Smith, Academic Press, p. 45 (1976).
- 9) D. Wolf and K. L. Merkle, Materials Interfaces, Cap. 3, Ed. by D. Wolf and S. Yip, Chapman & Hall, p. 87 (1992).
- 10) G. Hasson and C. Goux, Scr. Met., **5**, 889 (1971).
- 11) 大谷隆一, 北村隆行, 尾代如月, 未発表データ
- 12) L. E. Murr, G. I. Wong and R. J. Horylev, Acta Met., **21**, 595 (1973).
- 13) L. E. Murr, Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley Publishing Company, p. 130 (1975).
- 14) S. M. Foils, M. I. Baskes and M. S. Daw, Physical Review B, **33**, 7983 (1986).
- 15) M. Hasunuma, H. Kaneko, A. Sawabe, T. Kawanoue, Y. Kohanawa, Y. Komatsu and M. Miyauchi, International Electron Device Meeting, Technical Digest, IEEE, p. 677 (1989).
- 16) 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, 日本機械学会講演論文集, No. 944-1, p. 245 (1994). 北村隆行, 大谷隆一, 屋代如月, 日本材料学会第43期学術講演会前刷 (1994).
- 17) 岡林秀和, 応用物理, **59**, 1461 (1990).
- 18) T. Kwok, P. S. Ho and S. Yip, Physical Review B, **29**, 5354 (1984).
- 19) T. Kwok, P. S. Ho and S. Yip, Physical Review B, **29**, 5363 (1984).
- 20) 北川 浩, 渋谷陽二, 中谷彰宏, 斉藤賢一, 日本機械学会講演論文集, No. 944-1, p. 242 (1994).
- 21) G. H. Bishop, R. J. Harrison, T. Kwok and S. Yip, J. Appl. Phys., **53**, 5609 (1982).

- 22) 岩崎富生, 佐々木直哉, 千葉矩正, 阿部康夫, 日本機械学会講演論文集, No. 930-71, p. 189 (1993).
- 23) S. R. Phillpot, S. Yip, P. R. Okamoto and D. Wolf, 文献(9)の Chap. 7, p. 228 (1990).
- 24) Monte Carlo Method in Statistical Physics, Ed. by K. Binder, Springer-Verlag (1986).
- 25) 北村隆行, 大谷隆一, 山中哲哉, 屋代如月, 日本機械学会論文集 A 編, 掲載予定.
- 26) H. E. Evans, Mechanisms of Creep Fracture, Elsevier Applied Science Publishers, p. 43 (1984).
- 27) 北村隆行, 日本機械学会誌, Vol. 97, p. 646 (1994).
- 28) P. G. Shewmon 著, 笛木和雄, 北沢宏一共訳, “固体内の拡散”, p. 183 (1976) コロナ社
- 29) C. Herring, J. Appl. Phys., **21**, 437 (1950).
- 30) D. Hull and D. E. Rimmer, Phil. Mag., **4**, 673 (1954).
- 31) T. J. Chuang, K. I. Kagawa, J. R. Rice and L. B. Sills, Acta Met., **27**, 265 (1979).
- 32) 山中哲哉, 北村隆行, 大谷隆一, 見平吉範, 日本材料学会第41期学術講演会前刷, p. 43 (1992).
- 33) L. Martinez and W. D. Nix, Met. Trans. A, **12A**, 23 (1981).
- 34) A. Needleman and J. R. Rice, Acta Met., **28**, 1315 (1980).
- 35) S. J. Fariborz, D. G. Harlow and T. J. Delph, Acta Met., **34**, 1433 (1986).
- 36) 北村隆行, 大谷隆一, 山中哲哉, 服部芳明, 日本機械学会論文集, A-**60**, 935 (1994).
- 37) 安食恒雄監修, “半導体デバイスの信頼性技術”, p. 192 (1988) 日科技連
- 38) 日野出憲治, 軽金属, **41**, 614 (1991).
- 39) 日野出憲治, 日本金属学会会報, **28**, 41 (1989).
- 40) T. Kitamura, R. Ohtani and T. Yamanaka, JSME International Journal, Ser. A, **36**, 146 (1993).
- 41) W. W. Mullins, J. Appl. Phys., **28**, 333 (1957).
- 42) S. M. Foiles and M. S. Daw, J. Mater. Res., **2**, 5 (1987).
- 43) Y. Ishida, M. Mori and M. Hashimoto, Surface Science, **144**, 253 (1984).
- 44) 塚田 捷, “表面物理入門”, p. 11 (1989) 東京大学出版会
- 45) R. Car and M. Parrinello, Physical Review Letters, **55**, 2471 (1985).
- 46) 北川 浩, 渋谷陽二, 尾方成信, 日本機械学会講演論文集, No. 944-1, p. 237 (1994).