微小要素における粒界溝初成の
原子シミュレーション*北 村 隆 行^{*1}, 大 谷 隆 一^{*1}
山 中 哲 哉^{*2}, 屋 代 如 月^{*3}Atomic Mechanics Simulation on Nucleation Process
of Grain Boundary GroovingTakayuki KITAMURA, Ryuichi OHTANI,
Tetsuya YAMANAKA and Kisaragi YASHIRO

The failure of microelements such as conductors in an LSI is caused mostly by the atomic-scale defects. In this study, the nucleation process of grain boundary grooving in an aluminum conductor is analyzed in terms of atomic mechanics. The motion of atoms near an intersection between grain boundary and surface near the melting temperature is simulated by molecular dynamics and the formation of grooving can be recognized for low Σ boundaries. The simulation, however, can not be applied to the grooving in a real component because the molecular dynamics can simulate the behavior of atoms in a very short period (about 10^{-9} second). A Monte Carlo method to simulate it in a longer period is proposed focusing on the jumps of atoms along the surface. The formation of grooving at lower temperature is successfully simulated by the method.

Key Words: Molecular Dynamics, Atomic Mechanics, Grain Boundary Groove, Nucleation, Microelement, Aluminum Conductor, Computational Mechanics, Monte Carlo Method, Numerical Analysis

1. 緒 言

寸法がミクロン以下の微小機器要素においては, 製作時および使用時に高温にさらされた場合, 表面や界面に沿った原子移動によって欠陥が形成されることがあり, これが要素全体の破損に直接結びつく。例えば, 電子パッケージ内のアルミ配線では, ストレス・マイグレーションと呼ばれる高温における原子の移動によって粒界に沿った溝(粒界溝)が形成される⁽¹⁾⁽²⁾。同様の機構による溝形成が, 一般の微小要素でも考えられる。粒界溝形成機構は, 図1に示すように, 表面と粒界の会合点近傍で表面拡散 J_s と粒界拡散 J_b によって矢印で示すような原子の流れが誘起されるためである⁽³⁾。

粒界溝の成長は粒界拡散に支配されており, クリープ・キャビティのそれと類似している。一方, その初成および初期成長は表面拡散に支配されており, 応力 σ によらずかなりの高速成長を示し, クリープキャビティの発生・初期成長機構とは大きく異なっている⁽³⁾。材

料内部の粒界に発生・成長するクリープ・キャビティは, ある大きさ以下ではエネルギー的に不安定であり, 粒界の析出物等を核にしてある大きさ以上に発生したもののみが成長する⁽⁴⁾。一方, 粒界溝は, 表面拡散によって無負荷においてもナノメートルオーダーの核生成が速やかに起こる。すなわち, 微小要素の破壊過程の特異性は発生・初期成長によっており, その機構の解明には原子レベルからの検討が必要となる。

本論文では, 粒界溝の初成過程について分子動力学

図1 粒界溝発生, 成長機構の模式図

* 原稿受付 平成6年4月18日。

^{*1} 正員, 京都大学工学部 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)。^{*2} (株)東芝 (〒230 横浜市鶴見区末広町2-4)。^{*3} 京都大学工学部。

シミュレーション⁽⁵⁾を行うとともに、原子のジャンプのみに着目した簡易シミュレーション法を提案し、その有効性について検討する。

2. 分子動力学法による 粒界溝初成シミュレーション

2.1 シミュレーション方法 原子間ポテンシャル E としては、モース形⁽⁶⁾の

$$E = D[\exp\{-2\alpha(r-r_0)\} - 2\exp\{-\alpha(r-r_0)\}] \quad \dots\dots\dots (1)$$

を採用し、その微分より各原子に働く力を算出した。ここで、 r は原子間距離である。本シミュレーションでは、アルミニウムを対象とし、式(1)中の定数は以下の値とした。

$$D = 4.993 \times 10^{-20} \text{ J} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\alpha = 1.804 \text{ \AA}^{-1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$r_0 = 3.175 \text{ \AA} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式(1)のポテンシャルによる材料特性の定量評価については議論の余地があるが、本論文では粒界溝形成過程における原子の移動の大概をシミュレーションする方法について検討することを目的としており、ひとつのモデルポテンシャルとして採用した。また、できる

限り長い時間にわたる原子移動をシミュレーションするために、二次元モデルとした。シミュレーションは速度スケリング法⁽⁵⁾を用いて 923 K (650°C) の温度一定条件で行い、1 ステップの時間間隔を 10^{-15} s とした。

粒界と表面の会合点部分の初期原子配置は以下のようにして作成した。(1) (111) 面に相当する二次元六方格子の原子配列を二面作成し、両者を重ね合わせた後に中央の原子を中心として片方の面を所定の角度 θ だけ回転 [図 2(a)]。(2) 粒界となる中央を境として上下で片方の面のみを消去して双結晶粒を作成した後、適当な大きさの粒界近傍部分を抽出 [図 2(b)]。(3) 左右端および上下端原子の運動を x 方向および y 方向に拘束して、分子動力学法により 923 K で 1 000 step 緩和計算。(4) 結晶粒界に垂直な直線より左方の原子を消去して表面を作成 [図 2(c)]。

シミュレーションには約 360 個の原子を用い、上下境界上の原子では y 方向の動きを、右の境界上の原子では x 方向の動きを拘束した。計算は、 $\Sigma=7$ ($\theta=21.8$)、 $\Sigma=13$ ($\theta=27.8$)、 $\Sigma=19$ ($\theta=13.2$) の粒界について行った。

2.2 シミュレーション結果および考察 図 3 に $\Sigma=7$ 粒界の会合点近傍の様相の変化を示す。図中の破線は粒界の位置を示している。シミュレーション開始時の 0 ps ですでに表面の乱れが認められるのは、それ以前の安定原子配置作成のための緩和時間中 (1 ps) に生じたものである。シミュレーション初期より表面や粒界の移動が見られ、200 ps 経過後の粒界近傍の原子配列はかなり乱れている [図 3(b)]。図では表面に凹部が認められるが、これは不安定であり、形状や位置が時間とともに変化する。約 300 ps 経過すると、粒界と表面会合点を底として凹部が形成される。さらにシミュレーションを続行しても、溝(凹部)は安定である [図 3(c)]。図 4 は本シミュレーションより得られた系全体のポテンシャル・エネルギーの変化を示している。シミュレーション初期よりエネルギーは減少を続け、表面と粒界の会合点に粒界溝が形成されるに至る(図 4 中の矢印)と、減少は極めて緩やかになって準安定状態を示すようになる。 $\Sigma=13$ についても同様の傾向が得られた。 $\Sigma=19$ の粒界では、表面作成後 1 ns の計算を行ったが、表面に凹凸は形成されたものの、粒界溝の形成は認められなかった。

分子動力学は原子レベルで破壊の進行をシミュレーションすることができるという大きな利点を有するが、計算時間が膨大なものとなる。上記の計算では、一応、粒界溝の形成が認められているが、融点近傍の高

図 2 表面と粒界の会合点近傍の原子配置の作成方法

図3 分子動力学シミュレーションによる粒界溝形成の様相($\Sigma=7$ 粒界)

図4 粒界溝形成に伴う系全体のポテンシャル・エネルギーの変化(矢印は粒界溝の初成時点を示す)

温における周囲を拘束した会合点極近傍のみの原子の挙動という非常に大きな制約下の計算であるため、現実的なシミュレーションとは言い難い。例えば、LSI配線のストレス・マイグレーションが問題となる473 K (200°C) 近傍では、原子運動ははるかに不活発であるため、溝初成には格段の時間が必要となる。また、別途行った計算よりシミュレーション領域を大きくすると粒界の移動状況や溝形成過程が変化する場合があり、厳密なシミュレーションのためにはさらに原子数を増やす必要があると考えられる。したがって、現実的な条件における分子動力学シミュレーションは、将来の計算機の発展を考慮しても極めて困難であると推測される。

3. モンテカルロ法による 粒界溝初成シミュレーション

分子動力学シミュレーションにおける計算量が膨大なのは、熱振動を含む各原子の詳細な動きを逐一追跡

図5 表面原子の左右への移動に対してポテンシャル・エネルギーにこう配がある場合の模式図

しているためである。本問題のような原子の高温拡散の場合には、原子のジャンプによる総体的な原子配置の変化が問題となるため、各原子の振動をシミュレーションする必要はない。換言すれば、現実的な条件におけるシミュレーションを可能にするためには、細部の厳密さを犠牲にしても原子群の動きの全体的な流れを把握できる大胆な方法が必要となる。そこで、ここでは簡単化シミュレーション法について検討する。

3・1 シミュレーション方法 図5に模式的に示すようにポテンシャル・エネルギーのこう配がある場合には、鞍部の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ほう(図では右方)へ移動しやすいため、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とになる。事実、図4に示したように、粒界溝初成過程においても系のポテンシャル・エネルギーの減少が認められる。そこで、簡単化シミュレーション法として、系のポテンシャル・エネルギーに着目した次のようなモンテカルロ法を提案する。

図6は、二次元六方格子で作成した粒界($\Sigma=7$)と表面の会合点近傍の原子配列である。なお、原子配置はアルミニウム(111)面の平衡位置を用いた。この初期配置より、図中の太線で囲んだ原子を対象に、以下

の手順に従って各原子をジャンプさせた。図6の左側面を表面とし、左端の各原子は左方へのジャンプが可能である。一方、右端および上下端の原子は不動である。すなわち、図6は左側面を表面とする半無限体を表現している。

ジャンプ手順

- (1) ある原子について任意の隣接格子へのジャンプを試行する。
- (2) 隣接格子点にすでに原子が存在すれば、(1)の試行をとりやめる。
- (3) 隣接格子点に原子がない場合、下記の条件[(A), (B), (C)]により(1)の試行による原子のジャンプを認める。
- (4) 隣接格子点に原子がない場合でも、(3)に該当しないときには(1)の試行をとりやめる。
- (5) 全原子について(1)～(4)の手順を繰り返す。
- (6) (1)～(5)の手順を1計算ステップとし、所定のステップ数まで繰り返す。

試行を受け入れる条件としては、次のものを採用した。

条件(A) 試行隣接格子点に原子がない場合はすべての試行を受け入れる。

条件(B) 移動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、試行を受け入れる。

条件(A)は原子のジャンプが系のポテンシャル・エネルギーに関係しないとする条件であるのに対して、条件(B)はポテンシャル・エネルギーの変化のみによって原子のジャンプが決定されることを意味する。また、

図6 モンテカルロ・シミュレーションに用いた粒界と表面の会合点近傍の初期原子配置(太線枠は試行を行った原子の初期位置を示す)

両者の中間として、次のような条件も検討した。

条件(C) 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にはその試行を受け入れる。さらに、試行によりポテンシャル・エネルギーが上昇する場合でも、熱活性化によるゆらぎとして次の確率 P に従ってその試行を受け入れる。

$$P = \exp(-\Delta E/kT) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 ΔE は試行による系のポテンシャル・エネルギーの変化、 k はボルツマン定数、 T は温度である。式(5)は、メトロポリス法⁽⁵⁾で用いられているものと同じであり、温度が非常に高い場合には条件(A)に近づき、低い場合には条件(B)に近づく条件となっている。ただし、メトロポリス法の条件としてではなく、条件(A)と条件(B)の中間条件として採用した。つまり、本方法はメトロポリス法ではない。なお、原子間ポテンシャルとしては2・1節の式(1)を用い、温度は473 K(200°C)として計算を行った。

試行は図6中の太線で囲んだ全原子について順次行い、ジャンプ先の隣接格子点は計算機より発生させた乱数を用いて決定した。また、条件(C)における試行の諾否も、乱数を用いて式(5)の確率となるように決定した。

3・2 シミュレーション結果および考察 図7に、条件(A)におけるシミュレーション結果を示す。原子は急速に蒸発して粒界溝の形成は認められない。この結果は、原子移動にはポテンシャル・エネルギーの変化を考慮に入れる必要があることを示唆している。

一方、図6の初期原子配置からでは、どの原子をいかなる位置へジャンプを試行しても、ポテンシャル・エネルギーが上昇する。したがって、条件(B)を採用す

図7 条件(A)によるモンテカルロ・シミュレーション結果

図 8 条件(C)によるモンテカルロ・シミュレーション結果

ると、どの原子も初期位置から移動することができないため、粒界溝は形成されない。以上の結果は、条件(A)では移動条件が緩すぎて原子が勝手な移動をするのに対して、条件(B)では原子の移動を拘束しすぎていることを示している。

図 8 は、条件(C)によるシミュレーション結果である。図より、粒界溝の初成とその後の初期成長が認められる。図 9 は粒界溝の深さの変化を計算ステップ数 t^* に対してプロットしたものである。溝は初期において急速に深くなり、次第に形成速度が遅くなる。表面拡散に基づく連続体マクロ解析では、粒界溝形成は

$$a = 0.780 \cdot 3 \cdot \tan(\pi/2 - \phi) (D_s \delta_s \Omega \gamma_s t / kT)^{1/4} \quad \dots\dots\dots (6)$$

のように時間 t の $1/4$ 乗に比例することが報告されている⁽⁷⁾。ここで、 ϕ は表面エネルギーと粒界エネルギーより決定される溝先端の開口角、 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、 γ_s は表面エネルギーである。図中の実線は、 8×10^7 steps において $a = 36 \text{ \AA}$ を通り、計算 step の $1/4$ 乗に比例する関係を示している。シミュレーション結果はほぼこの関係と対応している。本方法ではステップ数と時間の関係が明確ではないが、図 9 の実線と式(6)の対比より計算ステップ数を時間と読み換えることができる。また、図 8 中の実線は、図 9 中の実線に対応するマクロ解析⁽⁷⁾より得られた会合点近傍の形状の初期変化を示している。シミュレーションにより得られた会合点近傍の形状は実線と比較的よく一致している。なお、図 8(d)、(e)において、会合点から離れた遠方の表面形

図 9 条件(C)のモンテカルロ・シミュレーションより得られた粒界溝深さと計算ステップ数の関係

状に不一致が認められるが、これは、本シミュレーションでは上下端で原子が反射するように設定(反射壁)したためである。この境界条件は溝初成過程のシミュレーションには影響を及ぼしておらず、本解析では本質的なものではない。境界条件を適切なものに変更すれば、この部分でも妥当な形状が得られる。

本シミュレーションによって良好な結果が得られた背景は、大略、下記のように考えることができる。ある原子について、前回のジャンプから次のジャンプまでの平均間隔(ポテンシャルの谷間における原子の平均滞在時間) τ は、次式によって与えられる⁽⁸⁾。

$$\tau = \nu^{-1} \exp(\Delta H_j / kT) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 ν は原子の振動数、 ΔH_j はジャンプ原子が越えなければならない鞍部におけるポテンシャルの高さである。単位時間当たりのジャンプ頻度は $1/\tau$ である

から、図5に示すように左から右に一樣なポテンシャル・エネルギーのこう配がある場合を考えると、左方向へのジャンプの頻度は $\nu \exp \{(-\Delta H - \Delta E)/kT\}$ であり、右方向への頻度は $\nu \exp(-\Delta H/kT)$ となる。両者の比は $\exp(-\Delta E/kT)$ であり、条件(C)による本シミュレーションの1ステップがほぼ τ に相当することに対応している。

4. 結 言

モース形の原子間ポテンシャルを用いた分子動力学の適用例として、高温における純アルミニウム二次元双結晶の表面粒界溝初成のシミュレーションを試みた。その結果、温度条件や境界条件を工夫することで、分子動力学法によって溝形成過程がシミュレーションできることがわかった。しかし、シミュレーション時間やシミュレーション領域(原子数)についての制限が大きく、実条件のシミュレーションは不可能である。

これに対して、原子のジャンプに着目したモンテカルロ法に基づく簡易シミュレーションの方法を提示した。その結果、適当なジャンプ条件を設定すれば、粒界溝の初期生成のみならず成長過程が良好にシミュレーションできる。ただし、本方法では経時変化を厳密に

表示することはできないが、計算ステップ数とポテンシャルの山を越える原子のジャンプに要する平均時間の間に対応関係があると考えられる。

以上の検討結果より、寸法がミクロンメータ以下の微小機器要素の代表例である電子パッケージ内のアルミ配線について、その信頼性を左右する高温粒界溝形成の過程を明らかにする目的で、原子レベルのシミュレーションが有効かつ可能であると結論できる。

文 献

- (1) Klema, J., Pyle, R. and Domangue, E., *Proc. Int. Reliability Physics Symp.*, (1984), 1.
- (2) Curry, J., Fitzgibbon, G., Guan, Y., Muollo, R., Nelson, G. and Thomas, A., *ibid*, (1984), 6.
- (3) 北村・大谷・山中, 機論, 59-563, A(1993), 1625.
- (4) Evans, H. E., *Mechanisms of Creep Fracture*, (1984), 43, Elsevier Applied Science Publishers, England.
- (5) 田中・山本編, “計算物理学と計算化学”, (1988), 25, 海文堂.
- (6) Stoneham, A. M. and Taylor, R., *Handbook of Interatomic Potentials*, 2(1981), 13-14, Harwell Laboratory, UK.
- (7) Mullins, W. W., *J. Appl. Phys.*, 28(1957), 333.
- (8) Shewmon, P. G. (笛木・北沢訳), 固体内の拡散, (1976), 60, コロナ社.