粒界グルーピングの分子動力学による解析*

岩 崎 富 生^{*1}, 佐々木 直 哉^{*1}
千 葉 矩 正^{*1}, 阿 部 康 夫^{*1}

Molecular Dynamics Study of Groove Formation at Grain Boundary

Tomio IWASAKI, Naoya SASAKI,
Norimasa CHIBA and Yasuo ABE

Groove formation at grain boundaries in crystalline aluminum is simulated by computer molecular dynamics. A bicrystal model with a $[001](310)\Sigma=5$ tilt grain boundary and a polycrystal model are used for simulations. The simulations show that a groove forms at the intersection of the grain boundary and surface even without tensile stress. The simulation results also show that the grain boundary groove is more likely to form when the temperature or tensile stress increases, or when grain boundary annihilation occurs. We found that the likelihood of the groove formation mainly depends on the ratio of the grain boundary diffusion at the intersection to surface diffusion. When this ratio increases, the groove is more likely to form. This tendency is confirmed by investigating the effect of temperature distribution on the groove formation.

Key Words: Molecular Dynamics Simulation, Groove Formation, Grain Boundary Groove, Grain Boundary Diffusion, Surface Diffusion

1. 緒 言

LSIのアルミニウム配線には, エレクトロマイグレーションやサーマルストレスマイグレーションによってボイドや断線が生じるという問題がある. こうした現象は, LSIの製造歩留りの悪化や信頼性の低下を引き起こし, 特に配線幅が微細化された場合には問題はより深刻化する. ここでは特にサーマルストレスマイグレーションによるボイド・断線のメカニズム解明を目的として, 分子動力学シミュレーションを用いた粒界グルーピング(粒界と表面の会合部における溝形成)の解析を行う.

サーマルストレスマイグレーションは, 低温モードと高温モードに分かれ, 高温モードにはさらにいくつものモードがある⁽¹⁾という複雑な現象であるため, 実験的研究に加えて計算機シミュレーションによる解析を行うことは重要である. 特に, シミュレーションは理想的な計算条件で現象を調べることができるので, メカニズムの把握に役立つといえる. 北村らは, 拡散方程式に基づいた粒界グルーピング

のシミュレーションを行い⁽²⁾, 拡散と溝の形状および成長速度の関係を解析している. また, 二次元モデルを用いた分子動力学シミュレーションも行い⁽³⁾, 融点近くの温度において溝が形成されることを確認している. さらに北村らは, より大きな二次元モデルを用いてモンテカルロシミュレーションを行い⁽⁴⁾, 拡散方程式より得られる解⁽²⁾とよく一致した形状の溝を得ている.

こうした背景から, 本研究では三次元モデルを用いて粒界グルーピングの分子動力学シミュレーションを行い, 溝形成の温度・応力依存性および拡散との関係を明らかにする.

2. 計算方法および計算モデル

2.1 計算方法 アルミニウム結晶における粒界グルーピング現象をMorse型ポテンシャル⁽⁵⁾を用い, Newtonの運動方程式を数値的に解いて解析する. 格子定数は, 300 Kでの格子定数0.405 nmと線膨張率 $2.3 \times 10^{-5}/K$ を考慮して与える. また, 温度依存性を調べるためには温度をコントロールする必要があるが, そのための手法として, ここでは, よく使用されている速度スケール法⁽⁶⁾を用いる.

* 原稿受付 平成6年9月19日.

^{*1} 正員, (株)日立製作所機械研究所 (〒300 土浦市神立町502).

図1 双結晶モデルおよび座標系

図3 双結晶モデルにおける各領域

図2 多結晶モデルおよび座標系

図4 多結晶モデルにおける各領域

2.2 計算セルおよび座標系 本研究では、双結晶モデル(図1)および粒界三重線を持つ多結晶モデル(図2)を計算セルとして扱う。原子数は図1, 図2のモデルに対してそれぞれ928個, 908個である。図1, 図2中のカイト構造をもつ粒界は対応粒界 $\Sigma=5$ であり、図2中の粒界Boundary 1, Boundary 2は対応粒界ではない。(x,y)面は(001)面,z方向は[001]方向となるような座標系となっており、x, z方向の境界条件としては周期的境界条件を用いる。x方向の周期的境界条件のため、対応粒界 $\Sigma=5$ はx方向に周期的に存在する。計算セルの上面は自由表面とし、Border 1の下側にある原子についてはその位置を固定する。また、各々の計算セルはz方向に4個の原子面を含んでいる。

ここでは、拡散係数を表面、粒界、表面と粒界の会合部、バルクといった領域ごとに分けて計算し、粒界グルーピングとの関係を調べる。これらの領域の分割を図3, 図4に示す。図3, 図4がそれぞれ図1, 図2に対応し、表面(S), 粒界(G), 表面と粒界の会合部(C), バルク(B)を図中のように定める。ここで、 L_x , L_y はx, y方向の計算モデルの大きさであり、 a を格子定数としてそれぞれ $4\sqrt{10}a$, $3\sqrt{10}a$ である。

2.3 応力の計算 応力依存性を調べるため、本研究ではx方向の応力を次のように計算する。まず、原子iのx座標を x_i とする。 x_i よりも大きなx座標を持つすべての原子から原子iがx方向に受ける力を計算し、 F_{ix} とする。この計算をすべての原子について行い、平均したものをx方向の応力 F_x と定義する。すなわち、 N を原子数として $F_x = \sum_i F_{ix} / N$ である。したがって、この応力の次元は1原子あたりの力であり、単位はN/atomである。この定義では、すべての原子について平均しているため、応力は場所に依存せず、平均化されたものとなっている。

ここでは、初期状態における格子定数(以下では単に格子定数と呼ぶ)を調節することによりx方向の応力 F_x をコントロールする。300Kでの格子定数0.405 nmと線膨張率 $2.3 \times 10^{-5} / K$ を用いると、与えられた温度での応力がゼロの状態における格子定数が得られる。この値よりも小さい格子定数を与えた場合には圧縮応力となり、大きい格子定数を与えた場合には引張応力になると期待される。下面の原子は格子定数に基づいた位置に固定されるが、上面は自由表面であるため、y方向には膨張・収縮が容易に起こる。

表1 双結晶モデルにおける計算条件

	Temperature (K)	Lattice Constant (nm)
Case 1	500	0.407
Case 2	580	0.408
Case 3	650	0.4085
Case 4	580	0.404
Case 5	500	0.411

図5 Case 1における計算結果

図6 Case 2における計算結果

3. 粒界グルーピングの解析

3.1 双結晶モデルの解析 ここでの計算条件は、設定温度と格子定数で決定される。双結晶モデル(図1)を用い、表1のCase 1~Case 5の計算条件についてシミュレーションを行う。300 Kでの格子定数0.405 nmと線膨張率 $2.3 \times 10^{-5} / \text{K}$ を考慮し、Case 1~Case 3の応力はほぼゼロ、Case 4は圧縮応力、Case 5は引張応力となるように設定している。Case 1, Case 2のシミュレーション結果をそれぞれ図5, 図6に示す。設定温度500 KのCase 1においては顕著

図7 Case 1における応力の時間変化

図8 Case 2における応力の時間変化

図9 Case 2における温度の時間変化

な粒界グルーピングはみられないが(図5), 設定温度580 KのCase 2では溝形成がみられる(図6)。これらの場合における x 方向の応力 F_x は、図7, 図8にみられるようにほぼゼロに保たれている。結果は省略するが、 y, z 方向の応力も同様にゼロに保たれている。

代表としてCase 2の温度変化を図9に示す。速度スケリング法を用いて温度をコントロールしているので、設定温度に保たれている。結果は省略するが、他の場合についても同様に設定温度に保たれている。

Case 2よりも温度の高いCase 3においてはより顕著な溝が形成されており(図10), 温度が高いほど粒界グルーピングが起こりやすいことを示している。

Case 4はCase 2と比べて格子定数を小さくしたため、圧縮応力状態となっている(図11)。この場合、溝の形成はCase 2と比べて抑えられている(図12)。

図10 Case 3における計算結果

図14 Case 5における計算結果

図11 Case 4における応力の時間変化

図12 Case 4における計算結果

図13 Case 5における応力の時間変化

表2 双結晶モデルの各領域での拡散係数

	D_S ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_G ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_C ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_B ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)
Case 1	11.0	0.101	13.2	0.0012
Case 2	32.4	1.22	46.2	0.014
Case 3	53.1	5.29	91.9	0.085
Case 4	40.2	0.235	46.6	0.020
Case 5	7.93	0.308	11.4	0.022

これに対して、格子定数を大きくしたCase 5の場合には引張応力状態となっており(図13), Case 1と同じ設定温度(500 K)であるが, Case 1よりも顕著な溝が形成されている(図14). 以上のことから, 引張応力が大きいほど粒界グルーピングが起こりやすいといえる.

以上のような温度・応力依存性, すなわち, 温度が高いほど, また, 引張応力が大きいほど粒界グルーピングが起こりやすくなるという傾向と拡散係数との関係を明らかにするため, 2.2節で定義した領域(図3)ごとに拡散係数を計算する. 拡散係数は, 通常行われているように, アインシュタインの関係式を用いて, 平均2乗変位を時間で割った量から計算される. 図3における表面(S), 粒界(G), 表面と粒界の会合部(C), バルク(B)の拡散係数をそれぞれ D_S , D_G , D_C , D_B とすると, 表2のようになる. どのケースについても, D_G , D_B の値に比べて D_C , D_S の値が1ケタから4ケタ大きく, 現象を支配するものと考えられる. 特に, これらの比 D_C/D_S に着目すると, Case 1, 2, 3, 4, 5についてそれぞれ, 1.20, 1.43, 1.73, 1.16, 1.44という値をとり, 温度が高いほど, また, 引張応力が大きいほど D_C/D_S の値が大きく, 溝が形成されやすいといえる. すなわち, 表面と粒界の会合部の拡散が, 表

表3 多結晶モデルにおける計算条件

	Temperature (K)	Lattice Constant (nm)
Case 6	500	0.407
Case 7	500	0.403

図15 Case 6における応力の時間変化

図16 Case 7における応力の時間変化

図17 Case 6における計算結果

面の拡散と比べて大きいほど粒界グルーピングが起こりやすいと考えられる。

第4章では、温度分布を制御することにより各領域の拡散係数をコントロールし、粒界グルーピングの起こりやすさと D_C/D_S との関係を確認する。

3.2 多結晶モデルの解析 この節では、図2の多結晶モデルを用いたシミュレーションについて述べる。この場合の計算条件を表3に示す。3.1節の場合と同様に300 Kでの格子定数0.405 nmと線膨張率

図18 Case 7における計算結果

表4 多結晶モデルの各領域での拡散係数

	D_S ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_G ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_C ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_B ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)
Case 6	14.1	1.62	90.9	0.019
Case 7	17.5	3.64	37.1	0.030

$2.3 \times 10^{-5} / \text{K}$ を考慮し、Case 6の応力はほぼゼロ、Case 7は圧縮応力となるように設定している。このことは、応力の計算結果(図15, 16)により確認できる。Case 6, 7における粒界グルーピングの様子をそれぞれ図17, 18に示す。ともにCase 1と同じく、低温(500 K)である上に引張応力ははたらいっていないが、顕著な溝形成がみられる。また、原子の並び換えによって図2中のBoundary 2が消滅し、双結晶が形成されている。各領域の拡散係数 D_S , D_G , D_C , D_B の値を表4に示す。 D_C/D_S の値は、Case 6, Case 7に対してそれぞれ6.45, 2.12であり、顕著な溝形成がみられなかったCase 1, Case 4と比べて大きな値となっている。

したがって、この節で得られた、粒界グルーピングの起こりやすさと D_C/D_S との関係は3.1節の傾向と一致する。

Case 6, 7においてCase 1よりも大きな D_C/D_S 値が得られたのは、Boundary 2の粒界消滅の際にBoundary 1付近の原子拡散が強くなり、会合部(C)の拡散が表面(S)の拡散に比べて活発になったためであると考えられる。

4. 考 察

第3章では、表面と粒界の会合部の拡散が、表面の拡散と比べて大きいほど粒界グルーピングが起こりやすいという結果を得たが、ここでは、この関係を

表5 各ケースにおける計算条件

	T_S (K)	T_G (K)	T_C (K)	T_B (K)	Lattice Constant (nm)
Case 8	300	300	600	300	0.406
Case 9	600	300	600	300	0.406
Case 10	300	600	600	300	0.406

表6 領域ごとに温度コントロールした場合の拡散係数

	D_S ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_G ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_C ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_B ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)
Case 8	1.09	0.0072	7.96	0.00085
Case 9	24.7	0.243	29.1	0.014
Case 10	1.13	1.16	15.2	0.031

図19 Case 8における応力の時間変化

より明確にしたい。このために、図3の各領域の拡散係数をコントロールして解析することを考える。温度を高くすると拡散係数が大きくなるので、各領域の拡散係数をコントロールするためには、領域ごとに温度をコントロールすればよい。ここでは、双結晶モデル(図1)の各領域S, G, C, B(図3)ごとに設定温度を与え、溝形成の温度分布依存性を調べる。各領域の温度は、領域ごとに速度スケールリングを行うことによりコントロールする。この場合の計算条件は、各領域S, G, C, Bの設定温度 T_S , T_G , T_C , T_B および格子定数で定まる。ここでは、表5に示すCase 8, Case 9, Case 10についてシミュレーションを行う。いずれのケースについても、応力がゼロとなるように格子定数(0.406 nm)を設定した。代表としてCase 8の応力変化を図19に示すが、Case 9, 10についても応力はほぼゼロに保たれる。各領域での拡散係数を表6に示す。 D_C/D_S の値は、Case 8, Case 9, Case 10に対してそれぞれ7.30, 1.18, 13.5である。Case 8, 9, 10の粒界グルーピングの様子(それぞれ、図20, 21, 22)をみると、溝形成の起こりやすさは D_C/D_S の大小に対応している。

Step 210,000

図20 Case 8における計算結果

Step 210,000

図21 Case 9における計算結果

Step 105,000

図22 Case 10における計算結果

全体の温度が高くなくても、Case 8のように、粒界と表面の会合部(C)が高温であれば溝形成は起こる(図20)ことがわかった。これは、 D_C/D_S が7.30という大きな値をもつためであるといえる。Case 9のように、表面部分(S)の温度が高く、 D_S が大きくなると、 D_C/D_S の値が小さくなるため、溝形成は抑えられる(図

21). また, Case 10のように, 会合部(C)と粒界部分(G)の温度が高い場合には, 粒界部分(G)の拡散が会合部(C)の拡散を活発にするため, D_C/D_S の値は13.5と一層大きくなり, 溝形成は顕著になる(図22).

北村らは拡散方程式に基づいた粒界溝成長シミュレーションを行い⁽²⁾, 粒界拡散が表面拡散よりも活発な場合, すなわちCase 10のような場合には溝の成長速度は速く, き裂状の溝が形成され, 逆の場合, すなわちCase 9のような場合には溝の成長速度は遅く, 開口の大きなV字形の溝が形成されるという結果を得ている. 本研究は, 北村らの研究結果と直接比較できないが, 溝のできやすさという点では一致している.

この節では, 溝形成の温度分布依存性を調べることで, 粒界グルーピングの起こりやすさと D_C/D_S の関係を明らかにした.

なお, 本研究の計算セルには, x 方向に周期的に粒界が存在し, その粒界間距離は小さいため, 粒界間相互作用は無視できない. また, 表面(S), 粒界部分(G), 会合部(C), バルク(B)の定義領域の大きさによって拡散係数も影響を受けると考えられる. しかし, 注目したいのはその絶対値よりも相対的な値や定性的な振舞いであるため, 本研究はその初歩的な結論を得たといえるであろう.

5. 結 論

アルミニウムの双結晶モデルおよび多結晶モデルを用いて, 粒界グルーピングの分子動力学シミュレーションを行い, 以下の結果を得た.

- (1) 温度が高いほど, また, 引張応力が大きいほど, 溝形成が起こりやすい.
- (2) 初期状態において粒界三重線が存在し, 粒界消滅によって双結晶が形成される場合に溝形成が起こりやすい.
- (3) 表面と粒界の会合部における拡散係数(D_C)と表面における拡散係数(D_S)との比 D_C/D_S が粒界グルーピングの起こりやすさを支配し, この比が大きいほど溝が形成されやすい. (1)の温度・応力依存性もこの比によって説明できる.
- (4) 粒界拡散が活発であるほど, 表面と粒界の会合部の拡散が活発になり, 溝形成が起こりやすい.

文 献

- (1) 岡林, 応用物理, **59**-11, (1990), 1461.
- (2) 北村・ほか2名, 機論, **59**-563, A(1993), 1625.

- (3) 北村・ほか2名, 日本機械学会第70期全国大会講演論文集, No. 920-78, B (1992), 552.
- (4) 北村・ほか1名, 日本機械学会 材料強度評価のための分子動力学法に関する調査研究分科会資料, MDS-8-2, (1993).
- (5) Stohrham, A. M. and Taylor, R., *Handbook of Interatomic Potentials*, Vol. 2 Metals, (1981).
- (6) Heermann, D. W., *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, (1990), 31, Springer-Verlag.
- (7) Seilinger, R. L. B., Lyden-Bell, R. M. and Gelbart, W. M., J. Chem. Phys. **98**-12, (1993), 9808.
- (8) Blonski, S., Brostow, W. and Kubát, J., Phys. Rev., **B49**-10, (1994), 6494.