Al 粒界近傍のストレスマイグレーションの
分子動力学解析*北川 浩^{*1}, 中谷 彰 宏^{*1}, 尾 方 成 信^{*1}
斎 藤 賢 一^{*2}, 前 川 幸 弘^{*3}Molecular Dynamics Study of Stress-Induced Migration
near Al Grain BoundaryHiroshi KITAGAWA, Akihiro NAKATANI, Shigenobu OGATA,
Ken-ichi SAITOH and Yukihiro MAEGAWA

Stress induced migration near the grain boundary in Al thin interconnect is studied by means of an *ab initio* molecular dynamics simulation formulated on the basis of the effective-medium theory. The consistent grain boundary model is used, whose geometry is characterized by Σ value. It is shown that besides Σ value, existence of high energy sites near the grain boundary is an important factor which promotes nucleation and growth of voids. In the bulk state, grain boundary decohesion due to coalescence of voids is dominant in the high boundary energy case, and growth of a small number of voids leads to breakage of the Al wire with the grain boundary of low energy and high consistency. If there exists a free surface, marked decrease in thickness near the grain boundary occurs and a narrow groove develops in the high energy case.

Key Words: Computational Mechanics, Thermal Stress, Diffusion, Molecular Dynamics, Effective Medium Theory, Aluminum Conductor, Stress Induced Migration, Grain Boundary Energy, Grain Boundary Grooving

1. 緒 言

LSIの高集積化に伴って内部の配線幅が細くなり、広く用いられているアルミニウム配線中に発生するボイドやその成長の結果生じる破断が問題となってきている。こうした現象は、主としてストレスマイグレーション(SM)やエレクトロマイグレーション(EM)によって引き起こされると考えられている。SMは、アルミニウム配線周囲のパッシベーション膜との熱膨張係数の違いから生じる熱応力、残留応力によって駆動される原子輸送で、それによってボイドが発生し、粒界部において幅方向へ成長して配線破断を引き起こす⁽¹⁾。他方、EMは高密度の電流によって生じる原子の移動現象である。

本論文では、SMについての基礎的知見を得るために、粒界構造と相互干渉しつつ微小な領域で生じる、原子移動現象とボイド生成機構について分子動力学法による検討を行なう。解析に当たっては、結果に大きな影響を与えると考えられる原子間相互作用の評価に対して、第一原理的な検討が可能な Jacobsen らにより提案され

た有効媒質理論⁽²⁾を用いる。

粒界部における原子の拡散現象については、Kwok らによる α -Feの $\Sigma=5$ 対称傾角粒界の原子空孔のジャンプと拡散の検討⁽³⁾⁽⁴⁾、Plimpton らによるAlの $\Sigma=5$ 対称傾角粒界における拡散係数の温度依存性の検討⁽⁵⁾が、いずれも2体間ポテンシャルを用いた分子動力学法によりなされている。また、北村らにより、表面拡散と粒界拡散の現象論的粒界溝成長モデルによる解析⁽⁶⁾と、原子シミュレーションによる結果の比較⁽⁷⁾が行なわれている。

SMは、300°C付近を境に低温モードと高温モードとに分けられるが、比較的短時間に進行する高温モードは現象が複雑で、あまり理解が進んでいない⁽¹⁾。そこで本論文では、高温モード条件下でのボイド発生・成長と粒界溝形成について、粒界構造の整合性の関わりを中心に検討する。

2. 有効媒質理論による分子動力学法

分子動力学法は、物質系を原子の集合体としてモデル化し、系のすべての自由度を内在する力学法則に従って決定論的に追跡して、系の時間発展を評価するシミュレーション法である。系の基本特性は原子間相互作用の

* 原稿受付 1995年6月22日。

^{*1} 正員、大阪大学工学部 (〒565 吹田市山田丘2-1)。^{*2} 正員、大阪大学大学院。^{*3} 准員、松下電器産業(株) (〒571 門真市門真1006)。

評価の仕方で決定づけられるが、ここではそれに対して有効媒質理論 (Effective-Medium Theory, EMT) を用いる。EMT では、密度汎関数理論を基礎として一様電子ガスへの原子の埋め込みエネルギーから系の全結合エネルギーを計算しており、非経験的に (第一原理的に) 分子動力学法に基づく解析を行なうことができる。

本論文では、Jacobsen らによって定式化された理論⁽²⁾に基づき解析を進める。以下にその概要を説明し、Al に対して適用した場合に得られるバルク特性の評価値を示す。

系の全結合エネルギーは単純金属である Al の場合

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \{E_c(\bar{n}_i) + \Delta E_{\text{AS},i}^{\text{corr}}\} \quad (1)$$

のように簡略化できる。ここで、和は全ての原子についてとるものとする。

E_c は系の電子密度に依存する量で、次のような級数に展開できると考える。

$$E_c(\bar{n}_i) = E_0 + E_2 \left(\frac{\bar{n}_i}{n_0} - 1 \right)^2 + E_3 \left(\frac{\bar{n}_i}{n_0} - 1 \right)^3 \quad (2)$$

ここで、 n_0 は平衡状態での電子密度である。電氣的に中性の Wigner-Seitz セルと等価な体積を持つ原子核を中心とした球を、各原子の WS 球と定義する。隣接原子が作る電子場からの寄与により原子 i の WS 球内に生じる平均電子密度 $\bar{n}_i$ は

$$\bar{n}_i = n_0 \exp(\eta s_0) \left(\frac{\sigma_{1,i}}{12\gamma_1} \right)^{\frac{\eta}{2\gamma_2}} \quad (3)$$

$$\sigma_{1,i} = \sum_{j \neq i} \exp(-\eta_2 r_{ij}) \theta(r_{ij}) \quad (4)$$

と表わされる。ここで、 $\theta(r)$ は

$$\theta(r) = \frac{1}{1 + \exp\{a(r_c - r)\}} \quad (5)$$

で表わされるステップ状関数である。また、 η, η_2 は原子核まわりの電子の広がりを表わすパラメータであり、 γ_1 は遠距離の原子の組も含むように拡張する際に導入された正規化定数である。 β は

$$\beta = \left(\frac{16\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

と幾何学的関係から計算される定数である。さらに、2 つ以上の WS 球に同時に含まれる領域やどの球にも含まれない領域を生じるため、次の静電エネルギー項 $\Delta E_{\text{AS},i}^{\text{corr}}$ による原子球の補正を行なう。

$$\Delta E_{\text{AS},i}^{\text{corr}} = \alpha(\bar{n}_i - \bar{n}_i^{\text{fcc}}) \quad (7)$$

ここで、 α はポテンシャルのパラメータであり、 $\bar{n}_i^{\text{fcc}}$ は基準状態として同じ $\bar{n}_i$ の完全な fcc 結晶を用いることによって計算される。

$$\bar{n}_i^{\text{fcc}} = n_0 \exp(\eta s_0) \frac{\sigma_{2,i}}{12\gamma_2} \quad (8)$$

$$\sigma_{2,i} = \sum_{j \neq i} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta} r_{ij}\right) \theta(r_{ij}) \quad (9)$$

ここで、 γ_2 は γ_1 同様、遠距離の原子の組も含むように拡張したときに導入した正規化定数である。

本論文では、以上の式に含まれるパラメータに対して、Jacobsen ら⁽²⁾によって Al について評価された表 1 の値を用いることにする。

Table 1 Parameter for EMT interatomic potential

Parameter	Value	Unit
n_0	0.007	bohr ⁻³
s_0	3.000	bohr
η	2.000	bohr ⁻¹
η_2	1.270	bohr ⁻¹
α	1280	eV/bohr ⁻³
E_0	-3.28	eV
E_2	1.12	eV
E_3	-0.35	eV
γ_1	1.0416	
γ_2	1.0664	
r_c	10.13	bohr
r_{cn}	6.55	bohr
β	1.809	
a	-15.0	

$$1 \text{ bohr} = 0.52918 \times 10^{-10} \text{ m}, 1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$$

表 1 のパラメータを用いて評価した Al の弾性係数を、実験値と共に表 2 に示す。経験値をまったく用いていないにもかかわらず、有効媒質理論による予測値は実験値とよく対応している。なお、Jacobsen らより、フォノン分散曲線や表面の緩和構造等について、経験的知見と比較的よく一致する結果が得られることが示されている。

Table 2 Elastic constant

Quantity	Calculation	Experiment
C_{11}	$1.044 \times 10^{11} \text{ Pa}$	$1.12 \times 10^{11} \text{ Pa}^{(8)}$ $1.082 \times 10^{11} \text{ Pa}^{(9)}$
C_{12}	$0.801 \times 10^{11} \text{ Pa}$	$0.66 \times 10^{11} \text{ Pa}^{(8)}$ $0.613 \times 10^{11} \text{ Pa}^{(9)}$
C_{44}	$0.424 \times 10^{11} \text{ Pa}$	$0.28 \times 10^{11} \text{ Pa}^{(8)}$ $0.285 \times 10^{11} \text{ Pa}^{(9)}$
Bulk modulus	$0.883 \times 10^{11} \text{ Pa}$	$0.81 \times 10^{11} \text{ Pa}^{(8)}$
Lattice constant	$4.0496 \times 10^{-10} \text{ m}$	$4.05 \times 10^{-10} \text{ m}$

3. 計算モデルと計算方法

図 1 に示すような、中央部に幅を横断する $\Sigma = 3, 5, 9, 25$ の対称傾角粒界を含む原子系を解析の対象とする。表 3 に粒界構造と解析に用いた原子数を示す。

Fig. 1 MD model of bamboo structure

Al 配線における粒界は、配線を幅方向に横切るバンブー粒界であることが多いので、粒界に垂直な方向に引張応力を作用させた下での原子移動を解析する。

配線の内部と表面の特性を調べるために、(a) バルクモデルと (b) 表面モデルを設定する。バルクモデルでは、図1の Region-I の原子の移動速度を与え、引張り方向(y方向)以外は周期境界条件を課す。表面モデルでは、Region-I、II の原子に対して移動速度として拘束条件を与え、z方向には周期条件を、Region-II の反対側は自由表面となるようにする。

シミュレーションに先立って、安定な粒界構造を得るために、つぎの手順で十分な緩和計算を行なう。まず、2つの完全結晶を適当に回転させて、設定した平面上で与えた Σ 値を持つ対称傾角粒界を形成するように幾何学的に原子を配置し、Region-I が全体として剛体的に運動する条件下で、規定した温度(450K)での安定なy方向の寸法を求める。ついで得られた長さを固定して、系全体のポテンシャルエネルギーが一定になるまで温度一定で緩和計算を行なう。

その後、粒界に垂直な方向の両端 (Region-I) を一定速度で移動させ、一定ひずみ速度 (2.0×10^{10} 1/s と設定する) でひずみを増加させて、原子構造の変化を追跡する。

4. 解析結果と考察

4.1 粒界近傍のポテンシャルエネルギー分布 粒界近傍における局所的な原子の移動を引き起こすファクタは、平均的な原子の並び方の特性を表わす Σ 値と、局所的な原子の並び方の不整合により生じる局在化した高いポテンシャルエネルギーが考えられる。この2者の間には、必ずしも直接的な対応関係はない。

図2~5に荷重を加える前、緩和計算直後の各1原子あたりについて評価したポテンシャルエネルギーを示す。横座標 $y = 0$ が粒界の位置である。

Table 3 Selected grain boundary models

	unit	$\Sigma = 3$	$\Sigma = 5$	$\Sigma = 9$	$\Sigma = 25$
Number of atoms		1830	2000	1944	1596
Tilt axis		[110]	[100]	[110]	[100]
Misorientation	deg	70.5	36.9	38.9	16.3
G.B. plane		(111)	(310)	(221)	(710)

Fig. 2 Distribution of potential energy ($\Sigma = 3$) Fig. 3 Distribution of potential energy ($\Sigma = 5$) Fig. 4 Distribution of potential energy ($\Sigma = 9$)

Fig. 5 Distribution of potential energy($\Sigma = 25$)

$\Sigma = 5, 25$ 粒界の場合には粒界近傍にエネルギーレベルが極めて高い原子サイトが存在するが、 $\Sigma = 3, 9$ 粒界ではそのようなエネルギー集中はほとんど認められない。これは、 $\Sigma = 5, 25$ 粒界は局所的に結晶構造の不整合性が強いことを意味している。このようなエネルギーの集中状態は、後に見るように、荷重を加えた下での原子移動にきわめて大きな影響を及ぼす。

4.2 一定ひずみ速度負荷下の原子移動 $\Sigma = 3, 5$ 粒界のバルクモデルに見られる、平均ひずみ 8, 12% における原子配置を図 6 に示す。

最終的には粒界近傍に集中した原子はく離により破断するが、そこに到るまでの様相は両者で大きく異なっている。 $\Sigma = 3$ 粒界の場合には、粒界から離れたところにもボイド核を生じるが、粒界近傍に発生したものが円形に近い形に成長し、破断につながる。

他方、 $\Sigma = 5$ 粒界の場合には粒界に沿ってボイド核を生じ、それが合体して粒界破断に到る。このような差が現れるのは、 $\Sigma = 3$ 粒界は緩和後のポテンシャルエネルギー分布から見て完全結晶に近い状態で結合しているので、とくに粒界近傍で原子の移動を加速する要因はないのに対して、 $\Sigma = 5$ 粒界ではポテンシャルエネルギーが集中している粒界近傍の限られた部分の原子移動が活発となるためであると考えられる。

表面モデルにおける原子の移動の様子を図 7 に示す。図は、平均ひずみ 12% における原子配置の上に初期原子位置からの移動量を直線で書き込んだものである。

バルクモデルの場合と違って、自由表面が存在するために原子移動に対する拘束が小さく、 $\Sigma = 5$ 粒界の場合にわずかに粒界はく離を生じる以外に、顕著なボイド生成／成長は見られない。原子の移動はかなり不均一に生じており、粒界を中心としたくさび状の移動方向と大きさが異なる領域が見られる。そして、粒界近傍の表面に近い部分で粒界に沿う方向の原子移動が大きい。

Average strain 8%

Average strain 12%

(a) $\Sigma = 3$ Grain boundary

Average strain 8%

Average strain 12%

(b) $\Sigma = 5$ Grain boundary

Fig. 6 Snapshots of atomic configuration(bulk model)

表面モデルにおける自由表面上の原子位置の変化を示したものが図 8 である。

引張りを加えていくにつれて、粒界エネルギーレベルの高い $\Sigma = 5, 25$ の場合には表面に粒界方向の幅の狭い溝が形成されるのに対し、粒界エネルギー集中が低い $\Sigma = 3, 9$ の場合には比較的幅の広い範囲でなだらかな表面のへこみを生じる。これは、Al の単結晶において形成されるチャンファー状の欠陥⁽¹⁰⁾に近い形状を持つ。

4.3 全ポテンシャルエネルギーの変化 図 9~12 に伸び(時間)に伴う全ポテンシャルエネルギーの変化を示す。平均的に見たときの結晶方位の違いから生じるエネルギー変化の絶対値の差以外に、つぎのような特徴がみられる。

ひずみを加え始めてからひずみが 3% あたりまでは、表面モデルとバルクモデルの間で顕著な差は現れない。初期のひずみが小さい時期のポテンシャルエネルギーの増加は、 Σ 値の低い 2 ケースの場合には 2 次曲線状であるが、 Σ 値が高い場合では直線に近く増加速度は小さい。

Fig. 7 Migration of atoms induced in surface model(Average strain:0-12%)

前者はこの時期には変位と荷重が比例する(応力とひずみが比例する)弾性的応答をしていることを表わしており、原子配置に本質的な変化を生じないことを、一方後者は、早い段階から粒界の近傍で原子移動を生じて、外から加えられた仕事が拡散する(原子の運動エネルギーに変化する)ことを示唆している。

この段階を過ぎると、両モデルの間の応答の差は大きくなる。表面モデルでは、原子移動の自由度が大きく原子の運動エネルギーに転化される割合が大きくなることから、ポテンシャルエネルギーの増加は小さい。ただし、粒界エネルギーの高い $\Sigma = 5, 25$ の場合には、原子移動が活発である領域が粒界近傍に集中するために、全体のポテンシャルエネルギーの増加の程度は、変形が進行しても減少しない。

以上から、粒界での原子の移動特性を Σ 値のみで代表させることはできず、粒界の局所的な原子の不整合から生じるエネルギーの集中の度合いを考慮に入れることが重要であることがわかる。

Fig. 8 Time transition of grooving in free surface(Average strain:0-12%)

5. 結 言

有効媒質理論に基づいた分子動力学法により、Al 粒界のストレスマイグレーションについて検討を加え、粒界近傍での原子の移動特性は Σ 値に加えて粒界の局所的な原子の不整合から生じるエネルギーの集中の度合いを考慮に入れることが重要であることを明らかにした。得られた主な結果をまとめると

- (1) 粒界エネルギーがとくに高くない場合には、粒界から離れたところにもボイド核を生じるが、粒界近傍に発生したものが円形に近い形に成長する。一方、粒界近傍にエネルギーレベルの高い原子サイトが存在すると原子移動が活発となり、粒界に沿ってボイド核を生じてそれが合体して粒界破断に到る。

Fig. 9 Transition of total potential energy($\Sigma = 3$) Fig. 11 Transition of total potential energy($\Sigma = 9$) Fig. 10 Transition of total potential energy($\Sigma = 5$) Fig. 12 Transition of total potential energy($\Sigma = 25$)

- (2) 自由表面が存在する表面モデルの場合、原子移動に対する拘束が小さいために顕著なボイド生成／成長は見られないが、粒界近傍の表面に近い部分で粒界に沿う方向の原子移動が大きい。
- (3) 粒界エネルギーレベルの高い場合には表面に粒界方向の幅の狭い溝が形成されるのに対し、粒界エネルギー集中が低い場合には比較的幅の広い範囲でならかな表面のへこみを生じる。

文 献

- (1) 岡林秀和, LSI Al 配線のストレスマイグレーション, 応用物理, **59**-11(1990), 1461.
- (2) Jacobsen, K.W., Nørskov, J.K., Puska, M.J., Interatomic Interactions in the Effective-Medium Theory, *Phys. Rev., B*, **35**-14(1987), 7423.
- (3) Kwok, T., Ho, P.S., and Yip, S., Molecular-dynamics Studies of Grain-boundary Diffusion. I. Structural Properties and Mobility of Point Defects, *Phys. Rev., B*, **29**-10(1984), 5354.
- (4) Kwok, T., Ho, P.S., and Yip, S., Molecular-dynamic Studies of Grain-boundary Diffusion. II. Vacancy Migration, Diffusion Mechanism, and Kinetics, *Phys. Rev., B*, **29**-10(1984), 5363.
- (5) Plimpton, S.J. and Wolf, E.D., Effect of Interatomic Potential on Simulated Grain-Boundary and Bulk Diffusion: A Molecular-Dynamics Study, *Phys. Rev., B*, **41**-5(1990), 2712.
- (6) 北村隆行・大谷隆一・山中哲哉, 表面拡散と粒界拡散に基づく電子パッケージ内アルミ配線のストレス・マイグレーション破壊の数値シミュレーション, 機論, **59**-563, A (1993), 1625.
- (7) 北村隆行・大谷隆一・山中哲哉・屋代如月, 微小要素における粒界溝初成の原子シミュレーション, 機論, **60**-580, A (1994), 2843.
- (8) Foiles, S.M., Daw, M.S., Application of the Embedded Atom Method to Ni₃Al *J. Mater. Res.*, **2**-1(1987), 5.
- (9) Hoagland, R.G., Daw, M.S., Foiles, S.M., and Baskes, M.I., An Atomic Model of Crack Tip Deformation in Aluminum Using an Embedded Atom Potential, *J. Mater. Res.*, **5**-2(1990), 313.
- (10) 宮内正視, 配線破断メカニズムと配線材料, 半導体研究, **34**(1991), 41.