Al 粒界近傍の原子拡散特性* (有効媒質理論に基づく分子動力学解析)

北川 浩^{*1}, 中谷 彰宏^{*1}, 尾方 成信^{*1}
斎藤 賢一^{*2}, 前川 幸弘^{*3}

Atomic Diffusion near Al-Grain Boundary (A Molecular Dynamics Analysis Based on Effective-Medium Theory)

Hiroshi KITAGAWA, Akihiro NAKATANI, Shigenobu OGATA,
Ken-ichi SAITOH and Yukihiro MAEGAWA

Atomic diffusion near an aluminum grain boundary is analyzed in order to investigate a basic mechanism of stress-induced migration (SM) in a thin wiring line in LSI. Molecular dynamics which is based on the effective-medium theory (EMT) is applied to a model containing a surface and $\Sigma = 5[001]$ symmetrical tilt grain boundary with bamboo-like structure. EMT is constructed using no empirical knowledge and is known to be effective for analysis of inhomogeneous atomic structure. Above the transition temperature from low- to high-temperature modes of SM, jump motion of atoms near the grain boundary occurs and the diffusion coefficients (DC) which are estimated from the mean square displacement of atoms increase remarkably. DC has the largest value in the region where the grain boundary intersects the surface. The magnitude of DC in the grain boundary region and its temperature dependence agree well with the results obtained by Plimpton et al., who have used several pair-wise interatomic potentials. It is proven that DC increases with an exponential function of the tensile strain.

Key Words: Computational Mechanics, Molecular Dynamics, Effective-Medium Theory, Aluminum Lines, Diffusion Coefficient, Stress-Induced Migration, Grain Boundary Grooving, Melting Temperature

1. 緒 言

構造の微細化に伴って、原子の移動に伴う形状寸法の変化が強度や機能に与える影響が問題となる。その例は高密度に集積された電子デバイスに見られ、配線幅がサブミクロンオーダーの域に達すると、ストレスマイグレーション(SM)、エレクトロマイグレーション(EM)と呼ばれる原子移動により機能の低下や破断を生じることがある。配線を構成している原子の輸送現象を引き起こす駆動力は、それぞれ、配線周囲のパッシベーション膜との熱膨張係数の違いにより誘起される引張応力と配線中の電子の流れである。ここでは、SMの基本的メカニズムに検討を加える。

SMの原子構造レベルの発生機構の研究については、これまでに次のような研究がなされてきている。北村らは、拡散方程式に基づいた粒界溝形成の数値解析を行ない粒界溝形成とその成長速度を解析し⁽¹⁾、原子モデルを用いた解析を行ない確率的手法の有効性を示してい

る⁽²⁾。また、岩崎らは経験的な2体間原子間ポテンシャルを採用して三次元の交差粒界を分子動力学法により解析し、粒界溝形成に対する粒界や表面などの領域別の拡散係数の影響を調べている⁽³⁾。また、著者らは非経験的に評価されるパラメータを用いて有効媒質理論により解析を行ない、局所的にエネルギーが高い $\Sigma = 5, 25$ 粒界近傍ではひずみが負荷されると表面の局所に集中する粒界溝が形成されることを示した⁽⁴⁾。一方、粒界拡散の原子レベル機構については多くの検討がなされてきている。Kwokらはfccおよびbccの対称傾角粒界の拡散機構を分子動力学法により解析し、空孔と格子間原子が重要な役割をすることを示している⁽⁵⁾⁽⁶⁾。また、Plimptonらは数種のアルミニウムの二体間ポテンシャルで同様な解析を行ない、融点と拡散係数の関係について論じている⁽⁷⁾。

本論文では、Al配線について、SMによって破断が発現し易い粒界と表面の会合部およびその近傍での原子の拡散特性を、前報と同じく、第一原理の範疇に含めることのできる有効媒質理論(Effective-Medium Theory: EMT)を用いて非経験的に評価する。

* 原稿受付 1996年2月9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)。

2. 解析方法

2.1 有効媒質理論とその評価 アルミニウムに対する EMT に基づいた原子間相互作用の評価には、Jacobsen らにより定式化された方法⁽⁸⁾を用いる。Jacobsen らの理論は、表面や空孔などの欠陥構造の検討に対して良い結果を与えることが示されている⁽⁹⁾。さらに、その有効性を見るために、融点近くまでの広い温度範囲での線膨張係数と後に解析結果の検討に際して必要となる融点を評価しておく。

図1は線膨張係数の温度依存性を示している。これまでに室温付近ではほぼ妥当な値を与えることが報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾が、高温域では実験値⁽¹²⁾⁽¹³⁾より幾分小さく評価され、温度に対する勾配も緩やかである。図2は、完全結晶を圧力一定の分子動力学法⁽¹⁴⁾で温度増加させたときの体積変化である。体積が急増する温度で構造が乱れるので、この温度を融点とすると約1320Kとなる。実験によるアルミニウムの融点(933K)と比較するとやや高いが、後にも見るように、融点の評価値は結晶中に含まれる欠陥構造に大きく依存することを考えると異常な値ではない。

Fig. 1 Coefficient of linear expansion

Fig. 2 Temperature vs. volume relation obtained by Parinello-Rahman method

2.2 バンブー粒界の分子動力学モデル サブミク

ロンオーダーのAl配線では、原子の移動(拡散)を抑制するために、竹の節のように配線を横断するバンブー粒界が用いられている⁽¹⁵⁾。ところがこのような粒界では、表面との会合部でノッチ型と呼ばれる溝状の欠陥が成長し、配線の破断に到ることが知られている。本研究では、このような特性を検討するためにバンブー粒界をモデル化した図3に示す原子構造を基本セルとして用いる。そして、相対する2つの結晶粒を[001]軸の周りに方位差36.87°回転して得られる $\Sigma = 5[001]$ 対称傾角粒界を中央に配置する。傾角軸方向への拡散の様子を明らかにするために、基本セルのz方向は最小単位である a_0 (格子定数)の4倍の大きさをとり、周期境界条件をあてはめる。x,y方向には、 $\Sigma = 5$ 粒界の対応格子(CSL:Coincident Site Lattice)をそれぞれ5個分と10個分とする。

Fig. 3 Bamboo grain boundary model

Table 1 Values for calculation

The number of atoms	2000
Simulation time	0.4 ns
Time step	2.0 fs
Temperature range	500K ~ 950K

計算をはじめるときにあたって、まずy方向の両端を固定しx方向には周期境界条件をとり、設定温度(500K~950K)での安定な粒界近傍の原子配置を得る。その後、x方向の一端に表面を生成して、MD計算を温度制御をせずに行なう。計算に用いた諸量を表1に示す。このバンブー粒界のモデルには、図3に示すように、粒界(G)・表面(S)・粒界と表面の会合部(C)・バルク(B)のそれぞれ異なる特徴を持つ4領域が含まれており、拡散特性の評価はそれぞれの領域に分けて行なうことにする。

3. 結果と考察

3.1 原子移動の機構 SMには高温モードと低温モードがあることが知られており、その分岐温度はお

Fig. 4 Trajectory of atoms(in xy plane)

よそ 300°C(573K) であるといわれている⁽¹⁶⁾。それは多結晶体でクリープ変形が活性化する融点の半分程度の温度と同程度であり、SM においても粒界の特性の検討が重要であることを示唆している。

図 4 は、温度範囲 500K~950K の場合での、1000 ステップごとの原子の位置データを各々直線で結んで得られる軌跡を xy 面内に投影したものである。黒い部分が原子移動の激しい領域に対応している。500K では、会合部と表面および粒界の一部で原子の大きな移動が認められるだけであるが、温度が上がるに従い粒界領域や表面領域において原子移動の激しい部分が拡大する。

図 5 は粒界面内の移動を zx 面に投影したもの(粒界近傍で生じる特徴的な原子移動を見るために、図では最初に粒界領域に存在して移動量の多い原子の軌跡のみを描いている)である。500K では一部分で連鎖的な原子移動が生じるだけであるが、575K 以上になると、隣接原子への移動経路の中でも全体で六角形を形成するような拡散経路を取る移動が顕著となる。これらのことから、粒界部分の原子の拡散は、液体の拡散のようなランダムな移動ではなくて、空孔と原子の交換機構⁽⁵⁾がその素過程であることがわかる。

Fig. 5 Trajectory of atoms initially in G-region(projected into zx-plane)

Fig. 6 Static structure factor

3.2 粒界、会合部、表面の構造変化 領域による結晶構造の失われ方の違いを調べるために、

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_a} \sum_j^{N_a} |\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)|^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

なる量を評価する。 $S(\mathbf{k})$ が 0 に近づくほど、逆格子ベクトル $\mathbf{k}$ で表わされる周期を持つ結晶構造が失われていると考えることができる。式(1)は原子配置のスナップショットから求めているが、静的構造因子に準ずる量としてそれと同様の評価が可能であると考えられる。ここで、 N_a はそれぞれの領域に含まれる原子数である。 $\mathbf{k}$ を $\frac{4\pi}{a_0}(0,0,1)$ とした場合の $S(\mathbf{k})$ の温度変化は図 6 のようになり、950K で、バルク部分を除く領域では結晶構造が失われていることがわかる。とくに会合部での秩序の低下が最も早く現われる。

3.3 原子のジャンプの定量的評価 拡散の素過程は、原子とその隣の空孔の間の位置交換であることを先に見た。この原子のジャンプは格子振動の周期と同じオーダーの数百 fs で完了する現象である。そこで 2000fs ごとに原子の位置を調べ、原子のジャンプ単位である第一隣接原子間距離 (fcc 構造では、 $(\sqrt{2}/2)a_0$) を移動した場合を 1 ジャンプとカウントすることによって原子移

Fig. 7 Cumulative counts of jump

動の頻度を調べる。

図7にその結果を示す。(a) 会合部分(C領域)では多量のジャンプが生じ、時間に対して線形にその累積数が上昇する。(b) バルク部分(B領域)ではジャンプは稀にしか生じない。図8には、同一の原子に対して生じるジャンプの時間間隔の分布を示している。温度が低くジャンプの総量が少ない場合は、ランダムな傾向を示すが、比較的高温では短間隔でジャンプする割合が大きく、一つの原子について発生するジャンプには相関があることが予想される。

この原子移動のカウント法では、2000fs以内に連続ジャンプして元の位置に戻る場合、それが何回繰り返されたとしてもその運動が相殺され、結果に現れてこないことになっている。

3.4 平均二乗変位と自己拡散係数 原子の自己拡散係数を評価するために、連続的な原子移動特性を表わす平均二乗変位 (Mean Square Displacement: MSD) を求める。

結晶固体の場合には、適当な平均をとらないと MSD は激しく振動するので、本論文では異なる初期状態に対するサンプルの平均⁽¹⁷⁾,

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{i=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \times [r_i(t+t_0+l\Delta\tau) - r_i(t_0+l\Delta\tau)]^2 \quad \cdots (2)$$

Fig. 8 Interval time between jumps of each atom

Fig. 9 Directional dependence of MSD

を用いることにする。ここで、 N_s は平均するステップ数、 $\Delta\tau$ はサンプルの間の時間間隔、 t_0 はサンプル開始時刻である。図9に、粒界領域のMSDの時間変化を示す。おおよそ時間に対して線形的な増加を示している。各座標方向にその傾きを見ると、 $z > x > y$ の順になっており、傾角軸(z軸)方向が特に大きい。これは転位芯に沿って著しい拡散を生じる(パイプ拡散)現象と符合する。

拡散係数は、アインシュタインの公式、

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle r^2(t) \rangle \quad \cdots (3)$$

から求められる。得られる拡散係数を温度の逆数に対

Fig. 10 Regional diffusion coefficient

Fig. 11 Anisotropy of diffusion coefficient (G-region)

Fig. 12 Anisotropy of diffusion coefficient (S-region)

してプロットすると、図10のようになり、(会合部) > (表面) ≧ (粒界) > (バルク) の順の大小関係を持つ。表面と粒界では、拡散係数の異方特性が異なり、図11,12のように、粒界では $x > y$ 、表面では、 $x < y$ となる。

Plimpton らが計算した、Al の二体間ポテンシャルを

Fig. 13 Comparison of diffusion coefficient calculated by EMT (●, ○) with by pair-wise potential (•, ◐) (7)

用いた粒界とバルクの拡散係数⁽⁷⁾と比較すると図13のようになる。Plimpton らは体積一定の下で評価した融点温度を用いて温度で無次元化しているの、EMT でも同様の計算をすると、圧力一定の場合よりもやや高い値 (1700K) を得る。バルクに対しては高い温度で拡散係数の値がやや上側にそれているが、粒界に対しては、本結果との比較的よい定量的一致を示している。

3.5 領域別の活性化エネルギーの評価 拡散係数 D と温度 T の間に、

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{k_B T} \right) \dots \dots \dots (4)$$

というアレニウス型の関係を仮定すると、原子自己拡散の活性化エネルギー Q を評価することができる。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、 D_0 は定数である。表2にその結果を示す。拡散係数との逆の大小関係、(会合部) < (表面) ≧ (粒界) < (バルク) を持ち、会合部が最も拡散し易い領域であることがわかる。

Table 2 Regional activation energy for diffusion

	C	S	G	B
Activation energy [eV]	0.341	0.579	0.578	1.008

3.6 ひずみを付加した下での拡散 ひずみの付加が粒界の拡散量に及ぼす影響を調べる。0.01 程度のひずみの変化に対して、図14に示すように粒界領域の拡散係数は引張状態では増加、圧縮状態では減少方向に、付加されたひずみに対して拡散係数がほぼ指数関数的に大きく変化する。

ひずみと拡散係数との関係を考察するために、ひずみ付加に伴う配位数の変化を調べる。配位数は第一隣接殻内に含まれる原子の数を表わし、完全な fcc 構造で

Fig. 14 Strain vs. diffusion coefficient

は、配位数=12となる。そして有効媒質理論では、個々の原子のエネルギーは近似的に相互作用する第一隣接原子の数によって決まるので、完全な結晶に対しては配位数とエネルギーとの間に簡単な関係が成立する⁽¹⁸⁾。MD計算の結果には運動エネルギーの効果があるために、そのような理論値から外れる原子が現われる。図15は、粒界領域に属する原子のエネルギーと配位数の関係である。図中、実線が理論値を示す。ここでは示していないが、表面や会合部では配位数が小さい原子が存在しているが、ひずみの付加による変化はあまりない。一方、粒界領域ではひずみ0での配位数の散らばりの範囲は±3程度で比較的小さいが、ひずみが増加すると、極端に配位数が小さく、高エネルギーの原子が現われる。これが拡散しやすい原子となり、粒界の拡散係数を増加させていると考えられる。

4. 結 言

Al粒界近傍の拡散の素過程を有効媒質理論に基づく分子動力学法により解析し、原子拡散の非経験的な評価を行なって以下のような結果を得た。

- ストレスマイグレーションの機構が低温モードから高温モードに移移する温度付近(300°C)以上になるととくに粒界での拡散が活発になる。
- 原子の平均二乗変位から求めた拡散係数の大きさは、(会合部)>(表面)>(粒界)>(バルク)の順であり、とくに会合部の原子の動きが大きい。また、粒界と表面では拡散係数に強い異方性がある。
- 経験的二体間ポテンシャルを用いて評価された拡散係数とEMTで非経験的に得られたものの温度依存性を比較すると、バルクではややそれる傾向があるものの、粒界では定量的にも良い一致を示している。

(a) Average strain 0

(b) Average strain 0.02

Fig. 15 Coordination vs. energy of individual atoms

- 引張りひずみ負荷状態では指数関数的に拡散係数が増加・減少する。

文 献

- (1) 北村・大谷・山中, 機論, **59**-563, A (1993), 1625.
- (2) 北村・大谷・山中・屋代, 機論, **60**-580, A (1994), 2843.
- (3) 岩崎・佐々木・千葉・阿部, 機論, **61**-586, A (1995), 1376.
- (4) 北川・中谷・尾方・斎藤・前川, 機論, **62**-595, A (1996), 853.
- (5) Kwok, T., Ho, P.S., and Yip, S., *Surf. Sci.*, **144**(1984), 44.
- (6) Kwok, T., Ho, P.S., and Yip, S., *Phys. Rev. B*, **29**-10(1984), 5354.
- (7) Plimpton, S.J. and Wolf, E.D., *Phys. Rev. B*, **41**-5(1990), 2712.
- (8) Jacobsen, K.W., Nørskov, J.K., and Puska, M.J., *Phys. Rev. B*, **35**-14(1987), 7423.
- (9) Nørskov, J.K., Jacobsen, K.W., Stoltze, P., and Hansen, L.B., *Surf. Sci.*, **283**(1993), 277.
- (10) Stoltze, P., Jacobsen, K.W., and Nørskov, J.K., *Phys. Rev. B*, **36**-9(1987), 5035.
- (11) Häkkinen, H. and Manninen, M., *Phys. Scr.*, **T33**(1990), 210.
- (12) 日本機械学会, 伝熱工学資料(改訂第4版), (1986), 314, 日本機械学会.
- (13) 国立天文台編, 理科年表(平成8年), (1995), 484, 丸善.
- (14) Parrinello, M. and Rahman, A., *J. Appl. Phys.*, **52**-12(1981), 7182.
- (15) 宮内, 半導体研究, **34**(1991), 41.
- (16) 岡林, 応用物理, **59**-11(1990), 1461.
- (17) 上田顯, コンピュータシミュレーション—マクロな系の中の原子運動—, (1990), 65, 朝倉書店.
- (18) Stoltze, P., *J. Chem. Phys.*, **92**-10(1990), 6306.