静水圧下のアルミニウム粒界拡散の 分子動力学シミュレーション*

北村 隆行^{*1}, 梅野 宜崇^{*2}, 大谷 隆一^{*1}

Molecular Dynamics Study on Grain Boundary Diffusion in Aluminum under Hydrostatic Stress

Takayuki KITAMURA, Yoshitaka UMEMO and Ryuichi OHTANI

Self-diffusion of atoms along a grain boundary often brings about fracture in an aluminum conductor an LSI (Large Scale Integrated circuit), which is called "stress migration". As the conductor is subjected to tensile hydrostatic stress at high temperature due to thermal mismatch, it is important to understand the effect of hydrostatic loading on the diffusion. However, this effect has not been examined yet since experiments under tensile hydrostatic stress are extremely difficult. In this study, the effect is investigated on the basis of a molecular dynamics simulation using the Nose-Hoover method and the Parrinello-Rahman one. The simulation enabled us to observe the motion of atoms under constant stress and temperature. The results obtained are summarized as follows. (1) The simulated coefficient of lattice diffusion under stress-free condition agrees very well with the experimental ones. This indicates the validity of the present simulation. (2) The motion of atoms is accelerated by tensile hydrostatic stress in the region of about 5 atomic layers near the grain boundary. (3) Tensile hydrostatic stress accelerates the diffusion along the grain boundary, while compressive stress suppresses it. (4) The coefficient is proportional to $\exp[-(\Delta E)/\{k(T/T_m)\}]$ regardless of the magnitude of hydrostatic stress where T and T_m are the temperature and the melting temperature of the grain boundary under the corresponding hydrostatic stress, respectively.

Key Words: Diffusion, Molecular Dynamics, Numerical Simulation, Diffusion Coefficient, Grain Boundary, Hydrostatic Stress, Aluminum

1. 緒 言

結晶粒界は原子が高速で拡散する経路のひとつであり⁽¹⁾, 高温下で応力が作用した場合には, この粒界拡散によってクリープキャビティが生成・成長して破壊に至る場合があることが指摘されている⁽²⁾. とくに, 微小な材料では1個のキャビティが部材全体の破壊を引き起こす可能性がある. 例えば, LSIのアルミニウム配線は断面寸法がほぼ1 μ mであり, それを横断する粒界が存在すると, 粒界拡散によって粒界溝が形成されて断線に至ることが数値シミュレーションで明らかにされており⁽³⁾, これがストレスマイグレーションの一要因と考えられる. また, LSIの微小部材は基盤材や被覆材との熱膨張差によって大きな三軸引張応力が負荷される⁽⁴⁾. アルミニウム配線でも三軸引張応力が作用していることがX線応力

測定により確認されており, ストレスマイグレーション破断寿命はこの応力と強い相関関係を有することが報告されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾. 一方, 通常の試験片に三軸引張応力を負荷することはきわめて困難であり, 三軸引張応力下での高温拡散の特性を実験によって明らかにすることは不可能に近い.

他方, 近年の計算機の飛躍的な能力向上を背景に, 分子動力学法によって原子の運動をシミュレーションし, 原子レベルから拡散の機構や特性を解明する取り組みが開始されている^{(6)~(9)}. 分子動力学シミュレーションでは温度や圧力を比較的容易に制御することが可能であり^{(10)~(12)}, 実験的には実現困難な条件下の物性を調べることができる. そこで, 本研究では分子動力学法によって静水圧条件下の粒界拡散の特性を明らかにすることを目的とした.

2. シミュレーション方法

アルミニウムを対象とし, 原子間ポテンシャル ϕ は

$$\phi = \epsilon \{ \exp \{ -2\alpha (r - r_0) \} - 2 \exp \{ -\alpha (r - r_0) \} \} \dots\dots\dots (1)$$

* 原稿受付 1996年2月19日.

^{*1} 正員, 京都大学大学院工学研究科 (〒606-01 京都市左京区吉田本町).

^{*2} 京都大学大学院.

Table 1 Simulation conditions

Diffusion			Grain boundary melting	
Model	Hydrostatic stress σ_h	Temperature T	Model	Hydrostatic stress σ_h
Single crystal	0MPa	900K	Grain boundary	-600MPa
Grain boundary	-600MPa	850K	Grain boundary	-400MPa
Grain boundary	-300MPa	850K	Grain boundary	-200MPa
Grain boundary	0MPa	800K	Grain boundary	0MPa
Grain boundary	0MPa	850K	Grain boundary	200MPa
Grain boundary	0MPa	870K	Grain boundary	400MPa
Grain boundary	300MPa	850K		

$$\alpha = 23.5\text{nm}^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

$$\epsilon = 1.92 \times 10^{-20}\text{J} \dots\dots\dots (3)$$

$$r_0 = 0.286\text{nm} \dots\dots\dots (4)$$

で表されるモースポテンシャルを用いた。ここで、 r は原子間の距離であり、定数 α, ϵ, r_0 は、それぞれ圧縮係数、原子空孔形成エネルギー、格子定数を式(1)によって計算した場合に実際の値と一致するように決定されたものである⁽¹³⁾。

単結晶および $\Sigma 5$ 傾斜粒界 (Tilt boundary) を有するモデルを対象に原子拡散のシミュレーションを行った。単結晶では、 $7a \times 7a \times 7a$ (a は格子定数) の基本セル (図 1(a)) を用意し、3 方向に周期境界条件を課した。一方、結晶粒界を有するモデルでは、 $6.32a \times 10a \times 5.69a$ の基本セル (図 1(b)) とし、同様に周期境界条件を課した。図 1(b) の基本セルの中央には 1 枚の $\Sigma 5$ 傾斜粒界が含まれており、このセルに周期境界条件を課すとセルの上面あるいは下面も方向の異なる $\Sigma 5$ 傾斜粒界となる。

シミュレーション中の温度と静水圧は、拡張系の方法 (能勢の方法⁽¹⁰⁾ および Parrinello-Rahman 法⁽¹²⁾) によって制御した。同法により導かれる原子の運動方程式を予測子・修正子法⁽¹⁴⁾によって解き、原子の軌跡を求めた。また、初期条件としては、原子は面心立方の格子位置に配置し、各原子に乱数を用いて設定温度に相当するマックスウエル分布に従う初期速度をランダムな方向へ与えた。

さらに、粒界における原子の易動度を示す別の指標として粒界の部分熔融温度についてもシミュレーションにより検討を行った。同シミュレーションでは、静水圧一定制御下において温度を 2K ずつ上昇させ、粒界原子の変位が急増する温度より部分熔融温度を決定した。表 1 に拡散および部分熔融シミュレーションの条件を整理して示す。

(a) Single crystal

(b) Grain boundary (Bicrystal with a $\Sigma 5$ tilt boundary)

Fig.1 Unit cell of simulation model

Fig.2 Mean square displacement in single crystal at temperature of 900K and under hydrostatic stress of 0MPa

Fig.3 Temperature dependence of lattice diffusion coefficient

3. シミュレーション結果および考察

3.1 単結晶中の体拡散 図2は、単結晶モデル(850K)におけるシミュレーションより得られた自乗変位 d

$$d = d_x + d_y + d_z \dots \dots \dots (5)$$

$$d_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{i0})^2 \dots \dots \dots (6)$$

$$d_y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{i0})^2 \dots \dots \dots (7)$$

$$d_z = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - z_{i0})^2 \dots \dots \dots (8)$$

の時間 t に対する変化を示す。ここで、 (x_{i0}, y_{i0}, z_{i0}) と (x_i, y_i, z_i) は原子 i の初期座標と時間 t における座標であり、 (d_x, d_y, d_z) は原子の初期配置を基準とした x, y, z 方向の変位の自乗平均である。図2において、シミュレーション開始直後に比較的大きな変位が現れているのは、初期原子配置や初期圧力等のわずかな不整合を調整するため原子が移動していることによるものであり、本質的なものではない。この初期部分を除くと、 d は時間 t に対してほぼ線形に増加している。体拡散係数 D_l は

$$D_l = \frac{d}{6t} \dots \dots \dots (9)$$

で与えられるので⁽¹⁾⁽⁸⁾、 $d-t$ 線図の勾配から評価することができる。図2のシミュレーション結果より評価した体拡散係数を図3に■印で示す。図中の○印は、粗粒(平均粒径5mm)の多結晶純アルミニウムの試験片(直径20mm, 長さ100mmの円筒形)を用いた実験より求めら

れた拡散係数であり、体拡散が支配的な条件での測定値であるとされている⁽¹⁵⁾。シミュレーション結果から評価される拡散係数は実験結果ときわめてよく一致しており、文献(8)におけるモースポテンシャルの検討を考え合わせると、本研究で用いた原子間ポテンシャルが本研究で対象としている温度範囲におけるアルミニウムの拡散挙動を良好に再現し得ることを示している。

3.2 粒界拡散に及ぼす静水圧の影響 単結晶の特性を再現できる二体原子間ポテンシャルを用いれば、粒界の特性を比較的良好にシミュレーションできることが報告されている⁽¹⁶⁾。そこで、式(1)のモースポテンシャルに基づいて粒界拡散係数を求めることとする。

図4は、静水圧0MPaにおけるシミュレーションより得られた粒界面をはさむ5層の原子面上にある原子の軌跡を粒界面に投影した場合の自乗変位($d_x + d_y$)である。粒界拡散は粒界面上に沿った原子の移動であるので、その拡散係数 D_b は自乗変位 d_x と d_y を用いて

$$D_b = \frac{d_x + d_y}{4t} \dots \dots \dots (10)$$

より評価できる⁽¹⁾⁽⁸⁾。図5は、図4の勾配より評価した粒界拡散係数と温度の関係である。アルミニウムの粒界拡散係数についての実験観察報告例はほとんどない。実験により求められた拡散係数と温度の関係式が参考文献(17)に(Ashbyらの私信より)引用されているものの、実験方法や実験値は示されていない。粒界拡散係数を実験によって正確に求めることは困難であり、この関係式の信頼性に問題が残るため、ここでは計算値との比較は行わない。

図6は、粒界面に平行な原子面ごとに自乗変位を求め、

Fig.4 Change in mean square displacement along grain boundary under hydrostatic stress of 0MPa

Fig.6 Grain boundary diffusion coefficient on each atom layer near grain boundary

Fig.5 Relationship between grain boundary diffusion coefficient and temperature

Fig.7 Change in mean square displacement along grain boundary at temperature of 850K

式(10)を用いて評価した原子面ごとの拡散係数の分布である(温度850K, 静水圧0MPa)。ただし、図には粒界面近傍の結果のみを示している。粒界面では原子が活発に移動しており、粒内へ向かうとともに原子の移動量は小さくなるのがわかる。また、原子の移動が大きな領域は粒界面をはさむ5から7層程度(0.4nm程度)であり、これが粒界による原子移動の促進効果が現れる粒界拡散領域 δ_b である。従来、実験的には粒界拡散領域 δ_b を特定できないため、 $D_b\delta_b$ を分離せずに議論が進められてきた。分子動力学シミュレーションの長所のひとつは、このように大域的な特性から局所的な情報を抽出できるこ

とである。

850Kの下で静水圧の値を変えて行ったシミュレーションより得られた平均自乗変位($d_x + d_y$)の変化を図7に、式(10)より評価した粒界拡散係数の静水圧依存性を図8に示す。圧縮静水圧は粒界拡散を抑制するのに対して、引張静水圧は粒界拡散を促進する効果を有する。すなわち、LSI配線等がパッケージ内で遭遇するような引張静水圧下では原子の移動が促進されて、早期破壊につながる危険性があることがわかる。本解析の対象である純アルミニウム(自己拡散)ではないが、アルミニウム合金中の圧縮静水圧下における銀の拡散についての実験観察より拡

Fig.8 Relationship between grain boundary diffusion coefficient and hydrostatic stress

散の抑制が報告されている⁽¹⁸⁾.

3.3 粒界の部分熔融と拡散係数 図9は、静水圧0MPa下で温度を900Kから902Kに上昇させた場合の粒界近傍原子の平均自乗変位 ($d_x + d_y$) の変化を実線で示す。また、図中に温度を900Kに保持し続けた場合の結果を破線で示す。900Kを保持した場合には自乗変位の変化は緩やかであるのに対して、温度を902Kに上昇させると自乗変位が急速に増加し、原子が活発に移動し始めることがわかる。なお、図には示していないが、900K以下では自乗変位の変化は緩やかであることを確認している。粒界や表面はバルク材料の融点よりも低い温度で溶融する材料があることが知られており、部分溶融と呼ばれている⁽¹⁹⁾。本研究では、図9のように粒界近傍原子の自乗変位が急速に大きくなって粒界の原子配置が乱れる温度を粒界の部分溶融温度とした。

図10は、シミュレーションより求めた粒界の部分溶融温度の静水圧依存性を示している。圧縮静水圧下では粒界の溶融温度は高くなり、引張静水圧下では溶融温度が低くなることがわかる。これは、圧縮静水圧下では原子の易動度が低くなり、引張静水圧下では易動度が高くなることを示唆しており、粒界拡散に及ぼす静水圧の影響(図8)についてのシミュレーション結果と対応している。

図11は、粒界拡散係数 D_b と温度 T をその静水圧における溶融温度 T_m で除した無次元化温度の逆数 $(T/T_m)^{-1}$ を片対数グラフにプロットしたものである。図中の▲印は、静水圧0MPaとして温度を変えて行ったシミュレーションの結果を示す。一方、■印は温度850Kにおいて静水圧を変えて行ったシミュレーションの結果である。両者はよく一致しており、粒界拡散係数 D_b [m²/s] は静水圧によらず

Fig.9 Change in mean square displacement after temperature rises from 900K to 902K

Fig.10 Relationship between melting temperature of grain boundary and hydrostatic stress

Fig.11 Relationship between diffusion coefficient and reciprocal of homologous temperature

$$D_b = 1.07 \times 10^{-4} \exp \left(-\frac{3.15 \times 10^{-22}}{k(T/T_m)} \right) \dots (11)$$

の関係があることがわかる。ここで、 k はボルツマン定数 (1.38×10^{-23} J/K) である。なお、図中の×印は3.1節で求めた静水圧 0 MPa、温度 850 K における体拡散係数 D_l を溶融温度 933 K としてプロットしたものである。体拡散は式 (11) よりかなり小さい値を示しており、この温度領域においては、きわめて粗粒の場合を除いて多結晶体中の拡散は粒界拡散が支配的となることを示している。

4. 結 言

アルミニウムの粒界拡散に及ぼす静水圧の影響を明らかにするため、モースポテンシャルを用いて圧力および温度一定下の分子動力学シミュレーションを行った。得られた結果は以下のように整理できる。

- (1) 単結晶 (温度 850 K、静水圧 0 MPa) のシミュレーションより得られた体拡散係数は実験観察値とよく一致した。これは、原子間ポテンシャルの妥当性を示している。
- (2) 温度 850 K における $\Sigma 5$ 傾斜粒界を有するモデルのシミュレーションより、粒界拡散は圧縮静水圧下では抑制されるのに対して、引張静水圧下では促進されることが判明した。
- (3) 粒界の部分溶融温度は圧縮静水圧下では上昇し、引張静水圧下では降下する。これは粒界原子の易動度起因するものであり、(2) の結果と対応している。

(4) 温度を溶融温度で無次元化すると、粒界拡散係数 D_b と無次元化温度 T/T_m の関係は、温度・静水圧によらず式 (11) で表される。

文 献

- (1) P.G. Shewmon (笛木, 北澤訳), 固体内の拡散, (1976), 60, コロナ社.
- (2) Hull, D. and Rimmer, D.E., *Phil. Mag.*, **4** (1959), 673.
- (3) 北村, 大谷, 山中, 機論, **59-563**, A(1993), 1625.
- (4) 手崎, 金子, 蓮沼, *Nikkei Microdevices*, (1990), 93.
- (5) Okabayashi, H., *Mat. Sci. Engng.*, **R11**(1993), 191.
- (6) Kwok, T., Ho, P.S. and Yip, S., *Physical Review B*, **29** (1984), 5354.
- (7) Kwok, T., Ho, P.S. and Yip, S., *Physical Review B*, **29** (1984), 5363.
- (8) Plimpton, S.J. and Wolf, E.D., *Physical Review B*, **41** (1990), 2712.
- (9) 斎藤, 北川, 中谷, 尾方, 前川, 機論, **95-4**, (1995), 481.
- (10) Nose, S., *Molecular Physics*, **52**(1984), 255.
- (11) Anderson, H.C., *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 2384.
- (12) Parrinello, M. and Rahman, A., *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 7182.
- (13) Cotterill, R.J.M. and Doyama, M., *Lattice Defect and Their Interactions*, (1967), 1, Gordon and Breach.
- (14) 平田, 須田, 竹本, パソコンによる数値計算, (1982), 88, 朝倉書店.
- (15) Lundy, T.S. and Murdock, J.F., *J. Appl. Phys.*, **33**(1962), 1671.
- (16) Wolf, D., *Material Interfaces*, (1992), 1, Chapman & Hall.
- (17) Needleman, A. and Rice, J.R., *Acta Met.*, **28**(1980), 1315.
- (18) 南塾, 山根, 下村, 島田, 小泉, 小川, 軽金属, **34**(1984), 174.
- (19) Gleiter, H. and Chalmers, B., *High Angle Grain Boundaries*, (1972), 113, Pergamon Press.