密着強度の評価における表面形成と塑性変形のエネルギー — 界面の分離に要するエネルギーの解析的評価の試み —

神 谷 庄 司^{a,b}

^a名古屋工業大学 大学院工学研究科(〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町)

^b(独)科学技術振興機構 CREST(〒102-0075 東京都千代田区三番町5)

Effect of Surface Formation and Plastic Deformation Energy on Evaluation of Interface Adhesion Strength — Trials for Analytical Evaluation of Interface Separation Energy —

Shoji KAMIYA^{a,b}

^a Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology(Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555)

^b Japan Science and Technology Agency, CREST(5, Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075)

Keywords : Adhesion Strength, Interface, Thin Film, Crack Extension, Plastic Deformation

1. はじめに

異材界面における密着性の評価の重要性は古くから認識されており、これまでに様々な手法が考案され、用いられてきた。機械工学的観点から見れば、接合あるいは接着と呼ばれる方法により組立てられた構造における異種材料界面の強度評価が、材料そのものの強度の評価と同様に重要であることは言うまでもない。強度とはすなわち破壊に対する抵抗力であり、構造物の機械的信頼性を定量化する重要な指標である。しかしながら、接合界面における破壊には界面そのものに加えて双方の材料の特性が関与するため単一の材料におけるそれに比して極めて複雑であり¹⁾、特に界面そのものの強度とそれを評価しようとした場合の見かけの破壊抵抗との差異について、古くから学問的議論が続いてきた^{2),3)}。一方、薄膜堆積技術の発展に伴い、基板とごく薄い膜との界面を破壊するための具体的な手法についても、様々な技術的検討が続けられている⁴⁾。しかし現在に至るまでなお、物理的に簡明かつ技術的に普遍と言うべき薄膜の密着強度評価法の存在は知られていない。これに加えて最近では、マイクロエレクトロニクスデバイスに対するニーズの増大によりサブミクロンスケールの構造物が多岐にわたって応用され、従来の機械工学の体系を超えた微小領域の機械的特性や強度と破壊の問題がクローズアップされるなど⁵⁾、問題がさらに複雑化している。本稿では逼迫する評価の要請になお混迷するこのような薄膜関連の密着強度評価に着目し、従来からの問題点とその解決に向けた新しい考えと試みのいくつかについて、主に筆者の研究グループの評価を例にとって紹介する。

2. 密着強度の評価手法とその問題点

まず、これまでによく知られている薄膜材料の密着強度評

価手法について、ごく簡単に解説する。当然のことではあるが、薄く堆積した材料と基板との界面の強度を評価するためには、厚さ方向にのみ極端に小さな寸法を持つ部分に力をかけてこれを破壊する必要がある、これを実現するための方法が古くから多数提案されている^{4),6)}。なお、先にも述べたとおり層状に堆積した異種材料の系における破壊は極めて複雑であり、中には必ずしも界面で破壊が生じない場合もあるが、これらの詳細については他に譲る^{1),7)}。破壊のために力をかける方法という観点から整理すれば、大きく分けて図1に示す三つの形態が存在する。

一つ目は力をかけるための突起物を薄膜表面に接着し、突起物ごと薄膜を基板から分離して界面を破壊する手法(図1a)である。最も単純にはこの破壊に必要な力や応力をもって密着強度と考えるが、突起物の寸法や荷重方向、さらに荷重点の位置などが複雑に影響するため、力学的に問題が多い。二つ目は薄膜の表面にダイヤモンドなどの硬い物を突き立て、垂直方向に押込むあるいは押込みながらさらに水平方向に移動させることにより、破壊を起こす手法(図1b)である。試料の加工が必要ないなど実験準備が簡単なことから、インデントーションあるいはスクラッチ法として多用されており、基本的には破壊を生じる際の押込み方向の力を臨界荷重として評価に用いる。評価を簡便にするため、特にスクラッチ法では破壊時の音波を検出してその急増点を臨界荷重として出力する装置が多い。三つ目は、薄膜そのものあるいは補強のために付加した膜ともどもに力をかけて界面を連続的に引裂くようにはがし、界面におけるき裂の進展抵抗を評価しようとする手法である。図1cに点線で示したように膜が薄く、これを面内方向に引張ることによりはがす場合がピール試験⁸⁾として知られる手法であり、簡単に割れることのない延性に富む薄膜材料の付着強度試験として広く普及している。また

補強のために厚い層を付与し、図 1c に実線の矢印で示したように曲げモーメントを付加してはがす場合として、集積回路の多層配線材料に対する界面強度試験によく用いられる四点曲げ試験⁹⁾もこの形態に分類される。

さて、ここで機械工学、特に破壊力学的な観点から、上記の手法によって生じる破壊と評価される量を考えてみよう。まず一つ目の手法に関して気づくことは、突起物の接着が十分強く目的通り薄膜と基板との界面が破壊したとしても、その過程においては突起物接着部周縁において薄膜そのものをも破壊しており、複数の異なる破壊形態が不安定に同時進行する際の荷重あるいはそれを接着部面積で除した応力を評価しているという点である。このことは密着強度の評価における重要な問題を意味しており、複数の異なる種類の破壊を同時に発生させた場合に評価される量はそれらの総合的な影響の結果であって、その結果を個別の要素の強度に分解して論じることが厳密にはできない。二つ目の手法に関してもこの点は同様である。すなわち、スクラッチ法によって生じる破壊も薄膜そのものと界面、場合によっては基板にも及ぶ多岐なものであり、臨界荷重の物理的意味を考えることは非常に難しい。したがって、例えば臨界荷重が高い試料と低い試料があった場合でも、どちらの界面の密着強度が大きいとは単純に判断できないことになる。

三つ目の手法はその点で界面の破壊のみを評価していると見られるが、ここにはさらに意味深い問題点が存在する。ピール試験においては、試料を引きはがすのに必要な単位幅あたりの力 P (N/m) をもって密着力、すなわちピール強度とする評価が一般的である。はく離点に対して常に同じ位置で膜を手繰るような定常はく離の状態においては、幅 b の膜を長さ l にわたって引きはがす際に P がする仕事 Γ (J) は、次式で計算される。

$$\Gamma = Pb(1 - \cos\phi)l \dots\dots\dots (1)$$

ここで ϕ は図 1c に示すピール角である。一方この過程で破壊される界面の面積は bl に他ならないため、式(1)の両辺をこれで除して界面単位面積当たりの破壊に必要なエネルギー (J/m^2) を考えれば、特に $\phi = 90^\circ$ の場合では P (N/m = Nm/m²) がそのままこれを意味することがわかる。このエネルギーは界面の分子結合を分断して表面を形成されるために使われるが、エネルギーの消費は周辺材料の塑性変形によっても発生する。このため、引きはがす膜の厚さによって塑性変形を受ける体積が大きく異なり、同じであるはずの界面に対する

ピール強度が膜厚に強く依存する⁸⁾ことは、よく知られた事実である。

破壊はすなわちき裂の進展による材料の分断である。上記の手法においても広い面積が一度に同時にはがれることはなく、したがって応力によって定義される密着強度の評価は物理的により曖昧となりやすい。これに対し、破壊力学ではしばしばき裂による表面の形成に必要な力学的エネルギーを材料の強度、すなわちき裂の進展に対する抵抗値であるじん性¹⁰⁾、として評価する。密着強度をこの観点から最も単純に考えれば、それは界面において異なる材料が結合しているポテンシャルエネルギーの深さと解釈される量であり、化学的にも明快な概念として理想化することができる。一方で、上記手法の問題点として挙げたように、現実の評価においては界面以外のき裂進展や塑性変形に消費されるエネルギーが混在し、様々な混乱を招くことにつながっている。スクラッチ試験における臨界荷重の大小が必ずしも密着強度の大小と同義でないことは上述したとおりであるが、評価の現場において評価値と実際の製品の挙動とが必ずしも一致しないという経験は、この他にも数多いと思われる。したがって、このような事態の打開に向けては、界面の分離以外に消費されるエネルギーをいかにして評価から排除するか、ということが重要な鍵となると考えられる。その可能性の一つは界面のき裂だけを進展させる実験手法の工夫であり、もう一つは解析的手法による複数の影響因子の分解である。次章以降ではこの方針の実現へ向けた試みの例を紹介し、具体的方法論とその効果を解説する。

3. 複数パラメータの解析的独立評価と密着強度

前章で述べた理念に基づく密着強度評価の具体例の一つとして、本章では超硬合金製切削工具上の硬質耐摩耗コーティングにおける検討例^{11),12)}を概説する。基板上の膜が大きな外力を受けて破壊、脱落する過程を考えた場合、図 2 に示すように多様な機械的性質が複雑に関与していることがわかる。基板となる材料の機械的性質は従来の方法で十分に調査することができるが、多様な方法で堆積された膜の機械的性質の多くは未知であり、何らかの手段でこれら进行评估する必要がある。一方、工具開発の現場で切削試験を行って観察されるコーティング工具の摩耗状況の例を図 3 に示した。図 3a は化学気相合成法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) により作られたダイヤモンドコーティングであり、エッジの摩耗がほとんど認められないにもかかわらず、負荷の大きい先端部分で大きく欠け落ちて基板が露出している。一方図 3b は物理気

図 1 薄膜の密着強度を評価するための外力の負荷形態
a: スタッド引張りおよび押倒し
b: 圧子押し込みおよびスクラッチ
c: ピールおよび曲げはく離試験

図 2 基板と薄膜とからなる系に生じる様々な破壊形態

図3 耐摩耗コーティング工具の損傷状況

- a: CVDによるダイヤモンドコーティング
b: PVDによるTiAlNコーティング

相合成法(Physical Vapor Deposition, PVD)により作られたTiAlNコーティングである。こちらはエッジ部で徐々に摩耗して撮影時点では既に基板の露出が見られるものの、この間にコーティングのはく離脱落といった状況は観察されていない。これらの結果から、ダイヤモンドコーティングは硬度が高く摩耗しにくい強度が低く脆性を示し、特に密着強度が低いのははく離しやすい一方、PVDコーティングは脆性的破壊を示さないことから強度に問題はないが耐摩耗性に劣る、というイメージが存在した。

これらCVDダイヤモンドおよびTiAlNを含む各種PVDコーティングについて、種々の機械的性質を分解的に評価した結果を表1に示した。計測方法の詳細は文献^{(11)~(13)}に譲るが、その様子の大略を図4に示した。膜の弾性係数と残留応力は、図4aのように基板端部から膜を突出させた底状の構造を作ること、横荷重をかけた際の曲げ変位と座屈の状況などから定量評価している。また界面の密着強度については、ダイヤモンドコーティングでは底状の突出部を下から鋭利なダイヤモンド針により押上げる方法(図4b)で、PVDコーティングについては基板上に残置されたブロック状の膜の側面を同様に

水平方向に押しはがす方法(図4c)で、界面のみにき裂を安定に進展させて評価した。また界面の情報とは独立に、底状に突出した膜そのものを破壊することで、膜の強度を評価している。これらの手法で強度を評価した場合は、実験により得られた破壊荷重はいずれも製作した試験片の寸法に依存するものとなるため、有限要素法によるき裂進展のシミュレーションと対比させることで、単位面積あたりのき裂面形成に要したエネルギー(じん性値, J/m^2)を算出して評価値としている。この計算に必要な膜の弾性係数と残留ひずみに関しては、上記の底部の曲げ試験および座屈形状の計測より得られた評価値を使用した。なおこれらの結果と対比すべく、表1には同じ試料に対するスクラッチ試験により得られた臨界荷重と、圧子押込み試験により得られた弾性係数⁽¹⁴⁾をも同時に示している。

こうして得られた結果は大変興味深く、表1からは界面の密着強度のみならずその評価や実際の破壊挙動に影響を及ぼす様々な要因が見て取れる。まず第一の目的であった密着強度であるが、ダイヤモンドコーティングではTiAlNと比較して若干小さい値が得られている。しかし、き裂進展におけるエネルギー解放率のモード比(せん断変形による解放エネルギーの引張変形による解放エネルギーに対する比)は、後者の実験では前者の数倍から10倍ほど大きいと見積もられる。したがって、一般にせん断モードに近いほどき裂面の凹凸の干渉などによりき裂進展に多くのエネルギーを要することを考慮すると、実際の結合エネルギーの差はそれほど顕著ではないと考えられる。一方、被膜のじん性値については全てほぼ同じモード比での評価結果を示しており、ダイヤモンドコーティングがTiAlNに比べて数倍から一桁も突出して大きいじん性を有することがわかる。この状況は先の工具摩耗の観察から推測した際のイメージとは異なり、ダイヤモンド

表1 新規手法により独立に評価された耐摩耗コーティングの機械的性質

材料		厚さ		新規提案手法				スクラッチ	押込み
被膜	基板	膜	中間層	界面のじん性	被膜のじん性	被膜の縦弾性係数	被膜の残留応力	臨界荷重	被膜の弾性係数
		μm	nm	J/m^2	J/m^2	GPa	%	N	GPa
Diamond	WC-Co	1-10	—	10-25 ^a	120	600-1000	0.09-0.28		
TiAlN	WC-Co	3.5	—	43	20	363	0.07	85	410
TiAlN	WC-Co	8.0	—	43	10	283	0.05	33	304
TiN	WC-Co	4.0	—	25	21	283	0.73	70	354
TiN	WC-Co	7.0	—	47	16	217	0.43	24	280
CrN	WC-Co	4.0	—	137	27	193	0.29	93	282
CrN	HSS	4.0	—	170	28	135	1.02	47	271
CrN	AISI 304	5.0	—	112	33	180	0.83	3	256
CrN	AISI 304	4.0	25	55	44	163	1.10	4	277
CrN	AISI 304	4.5	50	43	32	234	0.66	5	282

図4 薄膜の様々な機械的特性を独立に評価する実験の試み

ドコーティングの場合は被膜のじん性に比べて界面のじん性が相対的に小さい故、ひとたび膜が破壊すると大面積のはく離を生じる結果になると考えられる。一方 TiAlN 他 PVD コーティングでは押し並べて被膜のじん性が界面のじん性より小さく、加えて膜に大きな圧縮残留応力が生じているために、膜の破壊は界面の破壊につながらず緩徐な摩耗が観察される結果になっていると考えられる。

さらにスクラッチ試験の結果と密着強度との関係にも興味深い結果が見られる。例えば、同じ TiAlN コーティングにおいても膜厚が厚くなると臨界荷重が低くなっているが、界面のじん性値はほぼ同じ値に評価されている。膜が厚いほど圧縮の残留応力により不安定に破壊すると考えられることと、同じく被膜のじん性値が低下しているという点から、この臨界荷重の差が界面のき裂進展に対する抵抗という意味での密着強度と対応していないことは容易に想像される。また、CrN コーティングにおいては界面じん性とは無関係に基板材料によって臨界荷重が大きく変化しており、最下段に示した3つの試験片では逆に中間層の挿入により界面じん性が低下しても臨界荷重に変化がないことがわかる。これらの評価結果には、多数の影響因子の効果を一つのパラメータに集約して密着強度を評価する従来の簡便な手法の限界¹⁵⁾がよく表れており、コーティングの破壊挙動の本質を理解してエンジニアリングに反映するためのデータを取得することを目的とした場合には、複数の要因を分解する解析的評価を行う必要があることを強く示唆している。なお、上記では紹介しなかったパラメータの評価例として、基板上に堆積した膜の曲げ強度を曲げ試験により直接評価した例¹⁶⁾や、押込み試験の結果からシミュレーションによる逆解析を援用して降伏強度を推定した例¹⁷⁾などが挙げられる。

4. 延性薄膜材料の密着強度と塑性変形

前章で密着強度として界面のじん性値を算出した際のき裂進展のシミュレーションでは、材料を全て線形弾性体として取り扱っている。硬質耐摩耗材料においてはその多くが脆性材料であるため、この仮定は近似的に成立すると考えられる。しかしながら、特に近年の電子デバイスの発展に伴って開発される薄膜構造物に関しては、配線としての金属や絶縁体としての樹脂などが多用されており、上記の近似はもはや成り

図5 ポリイミドフィルム上の銅薄膜について得られたピール強度

立たないと考えねばならない。先にも述べたように、このことはき裂先端で界面の分離の他に周辺の材料の塑性変形にエネルギーが消費されていることを意味しており、延性材料については一般に後者が前者に比較して桁違いに大きいのが常である。

図5は、ポリイミド膜を支持体としたフレキシブルプリント基板用銅薄膜を対象とした、同一界面を有するが膜厚の異なる試料に対する90°ピール試験の結果¹⁸⁾を示しており、よく知られているように強い膜厚依存性が見られる。この問題がはがされる膜の塑性変形に由来することは古くから認識されており、Kinlochら¹⁹⁾は膜を剛体基板に貼付けられた弾塑性材料からなる梁としてモデル化し、はく離の前後における変形過程での塑性仕事を材料力学により見積り、結果を補正することを提案した。ピール強度は単位幅の試料を引きはがすのに必要な力として定義されるが、先にも述べたようにこれはそのまま単位面積をはく離させるのに外力がした仕事を意味するため、そこではピール強度から単純に塑性仕事を差引くことにより、塑性変形に散逸したエネルギーを含まない界面の分離のみに使われたエネルギーの量を見積ることができる主張されている。続いてMoiduら²⁰⁾は基板を弾性体として扱い、補正の精度を上げることを試みた。これらの結果をあわせて図5に示す。膜厚依存性はピール強度そのものの場合に比べてはるかに弱くなるものの、なお膜厚に対して正の相関がはっきりと残っており、上記の材料力学的モデルでは考慮しきれなかったエネルギーの散逸がまだ他に存在することを示唆している。これがき裂先端における破壊力学的応力場に付随する塑性変形に由来するものであることは容易に想像される。

ピール試験のプロセスは変形量が極めて大きく、破壊力学的観点から全体を数値シミュレーションすることは難しい。ここでは、前章で密着強度評価に用いた図4cの手法と同様の実験を行った結果について、界面き裂の先端における塑性変形の影響を破壊力学的に検討した例^{18),21)}を紹介する。なお、ポリイミドの方が塑性硬化係数が大きく実験が容易であるため、ここではポリイミドをブロック状に加工して側面に荷重をかけている。さて、この系においても前章の例同様、界面のき裂が安定進展をした後に最大荷重を経て不安定進展に移

図6 界面上の節点の分離過程

a: 分離前の節点力

b: 分離後に節点力の減少に伴って生じる開口変
(図は完全に節点力ゼロとしたき裂進展後のもの)

行することが確認されているが、最大荷重時のき裂先端からさらにき裂が進展する際に塑性変形と表面形成とに消費されるエネルギーを分離するため、次のような試みを行った。すなわち図6に示すように、き裂先端の節点を界面両側の材料表面の節点二つに仮想的に分離して界面き裂の進展をシミュレートする際、分離以前に作用していた節点力 F を徐々に小さくして、対応して発生するき裂開口変位 δ に対して自由表面となるまでになされた仕事を次式で計算した。

$$G = \frac{1}{\Delta A} \int F_n \cdot d\delta_n \dots \dots \dots (2)$$

ここで ΔA はその節点の解放に対応するき裂進展面積である。式(2)の積分は上記の定義から系が界面のみに対してした仕事を意味し、材料内部のひずみに対する仕事を含まない。したがって、左辺 G は単位面積当たりの界面を分離するために必要なエネルギーと解釈される。弾性体中のき裂進展の場合、同様の計算は単位き裂進展面積当たりの解放エネルギーを求める手法の一つとしてよく知られているが、弾塑性体の界面き裂の場合に拡張した際には、塑性変形に散逸するエネルギーとは独立に界面の結合ポテンシャルエネルギーの深さを評価すると考えることができる。

厚さ $38\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに厚さ $20\mu\text{m}$ のめっき銅薄膜を堆積した試料Aの実験結果に対する評価の結果を図7に示す。横軸は一度に解放したき裂長さ、縦軸はその際の各節点での仕事の合計を総進展き裂面積で除した式(2)の値である。計算は荷重一定と荷重点変位一定の二つの境界条件で行い、結果の比較を試みた。

また、式(2)の検証のため、き裂進展(界面上の節点の分離)前後の系全体のエネルギー収支のバランスを考慮した次の式を計算した結果も同時に検討し、合わせて図7に示した。

$$\Delta U_e + \Delta U_p + \Delta U_s = F_L \cdot \Delta \delta_{LP} \dots \dots \dots (3)$$

式(3)の右辺は外荷重 F_L の荷重点変位 δ_{LP} の増分に対する仕事を示し、き裂進展に際して外部から注入されたエネルギーに相当する。一方左辺は注入されたエネルギーの消費先を項目別に表しており、初めの二項はそれぞれ弾性エネルギーと塑性散逸エネルギーの増分である。き裂進展がない場合はこの二つ以外にエネルギーの消費先はないが、新たなき裂面の形成のためには表面の分離にさらなるエネルギーを必要とす

図7 界面の分離に消費されるエネルギーの評価値とき裂進展量との関係

る。このため左辺第三項として先の二つ以外に消費されるエネルギー、すなわち界面の分離に消費されると期待される量を加え、この三つのエネルギーが外部から注入されたエネルギーと等しくなると考えねばならない。有限要素法ではこの左辺第三項以外については容易に計算が可能であり、これらを式(3)に代入することにより左辺第三項をも評価することができる。図7にはこれに対応するき裂進展面積 ΔA で除した結果、すなわち単位面積あたりの界面き裂形成に投入されたと期待されるエネルギー量 $\Delta U_s / \Delta A$ を、あわせて表示した。なお、荷重点変位一定の境界条件では式(3)右辺の外荷重による仕事はゼロとなり、系に蓄えられた弾性エネルギー(第一項)が減少して塑性散逸エネルギーと界面形成のエネルギー(第二、第三項)に消費されることになる。図7から、同一の境界条件においてはこの量は式(2)の計算値とほぼ一致しており、どちらも期待通り界面の分離に使われるエネルギーを評価していると考えてよい。また、いずれの計算値もき裂進展量に対してほぼ直線的に並んでいるが、一つあるいは二つの節点のみを解放した場合はこの関係から外れて小さい値を取っている。き裂先端近傍の応力・ひずみの分布はき裂先端に向かって発散する特異性^{1),10)}を有しており、有限要素法による計算においては少数の要素のみによるき裂先端の強変形領域の近似精度は十分でないと考えられる。このためここではこの二つの結果を除いた残りのデータをき裂進展量ゼロの場合に外挿し、界面結合エネルギーの評価値とした。この評価値は荷重一定と荷重点変位一定の二つの異なる条件でもほぼ一致しており、弾性体中のき裂同様、微小面積の進展においては両者は等価¹⁰⁾と考えられる。

同様の評価を、銅の厚さが同じく $20\mu\text{m}$ でポリイミドフィルムの厚さが $25\mu\text{m}$ と異なる試料Bについても行った。この二つについて得られた上記の方法による界面結合エネルギーの評価値を、ピール強度とその補正值とともに、表2に示した²¹⁾。なお、ピール強度は銅の厚さが $8\mu\text{m}$ の試料について行われた結果であるが、これらのいずれの試料についても界面の処理はすべて共通であり、同じ密着状態にあると考えられる。しかし表2を見れば、ピール強度および二つの材料力学モデルに基づくその補正值は、試験片Bの値に対して試験片Aの値がそれぞれ70～167%も大きくなっていることがわかる。一方、破壊力学的観点から界面の結合エネルギーを評価した場合には、同じ比較で16%小さく評価されているに過ぎず、データのばらつきを考えればその値はほとんどポリイミドの膜厚に依存しないと考えられる。膜厚の違いによるき裂先端における条件の差をさらに検討すべく、き裂面に垂直および水平方向の節点力の仕事を別々に算出して変形のモード比を評価した結果、一度に解放する節点の数によって異なるが、試料Aでは0.50～0.77、試料Bでは2.8～3.4

表2 膜厚のみ異なる試料における界面の密着強度の評価結果

評価方法	試料A (J/m²)	試料B (J/m²)
ピール試験*	580	340
Kinloch ¹⁹⁾	106.4	44.4
Moidu ²⁰⁾	200.5	74.9
界面エネルギー	25	30

* ピール試験では銅薄膜の厚さが $8\mu\text{m}$ の試料を評価

と見積もられた。この違いはすなわち、水平方向に荷重をかけた場合に薄い試料 A のポリイミドのブロックの方が面外に曲がりやすく、結果的に開口モードの割合が増えるためと考えられる。延性材料に対する破壊力学的試験の場合、一般的にはモード比が大きい場合、すなわちせん断変形の割合が大きい場合にはき裂先端の塑性域が大きくなりやすく、見かけのじん性値が大きくなることが知られている。しかし、このようにして得られた塑性変形への散逸エネルギーを含まない界面の結合エネルギーはモード比に依存しないように見えており、界面で結合する分子を分離するために必要な仕事、力がかかる方向に依存せずに一定となることを示唆している。

5. LSI 多層配線の密着強度の局所評価

近年の大規模集積回路 (LSI) の高密度化と多機能化に伴い、半導体表面に作られた素子間に電力を供給し信号を読み出すための配線構造の多層化が進んでいる。しかし、配線材料である銅と絶縁体との界面ははく離しやすく、試作開発過程におけるデバイスの破壊などが大きな問題になっている^{22), 23)}。銅薄膜と絶縁層との間の密着強度は主に四点曲げと呼ばれる手法⁹⁾を用いて評価されてきたが、その測定値を考慮してなお製作過程の応力により配線構造中に破壊が発生する問題は克服されていない。同じウェハから同じ工程で多数製作される、本来同一であるはずのデバイスの不具合発生確率が大きくなる場合には、設計を変更して製作しなおすことになり、開発コストを押し上げる重大な脅威となる。配線は、絶縁層に掘った溝に銅をめっき充填するダマシン工程と呼ばれる技術で作られており、その幅は現在 10 nm のオーダーにまで微細化されている。このような極端に小さい構造の密着強度は、巨視的な試験手法で評価されたいわゆるベタ膜の密着強度とは異なることも考えられ、局所的な強度変化が予期しない破壊に結び付く可能性が否定できない。最近では電子顕微鏡中での機械試験の実現によりナノサイズの金属材料の塑性変形特性などの研究²⁴⁾が活発化しているが、これの一步先を行く試みとして、LSI 配線の密着強度の局所評価の検討^{25), 26)}も始まっている。

前章で触れた試料の厚さと見かけの強度との関係は四点曲げにより評価される銅薄膜についても以前から知られており²⁷⁾、評価値の応用にあたっては注意が必要となる。同様の問題は、図 4c の実験手法^{12), 18), 21)}をダマシン配線に応用した計測例^{25), 26)}についても観察されている²⁸⁾。図 8a は試験片寸法を光学顕微

鏡下の実験で得られた 10 μm 角と 5 μm 角の試験片の密着強度、さらに図 9 に示す走査型電子顕微鏡中の実験により実現²⁶⁾された 1 μm 角の試験片の密着強度 (界面じん性) を、プロットしたものである。弾性変形を仮定したシミュレーションにより評価された見かけの強度であるじん性値は強い試験片寸法依存性を示しているが、前章と同様に式 (2) を計算することにより塑性変形に散逸したエネルギーを排除して得られた界面の結合エネルギーの値は試験片寸法にほぼ依存しない一定値が得られていることがわかる。図 8b には、図 8a 中に示したエラーバーに対応する評価値の標準偏差を、それぞれの平均値で除した値を示したが、試験片が小型になるにつれて相対的なばらつきが大きくなっていく傾向が認められる。図には塑性散逸エネルギーのみを算出した場合の値の標準偏差も同時に示したが、その傾向からばらつきの増大が主として塑性変形特性のばらつきに起因するものであることが見て取れる。

電子線後方散乱回折による観察では図 6 に示す結果を得た配線の平均結晶粒径はほぼ 400 nm ほどと見られている。したがって、10 μm 角の試験片による実験では方位の異なる様々な結晶粒の平均的な挙動が期待されるのに対して、1 μm 角まで小型化した場合には試験片下部の結晶構造の違いが結果により大きく表れるものと推察される。配線材料として多用される銅は、機械的性質の結晶異方性が強いことがよく知られているが、サブミクロンの配線寸法においてはめっきにより成長した銅の結晶粒と配線の幅が同じオーダーにあり、銅配線の密着強度が結晶構造に依存して局所的に大きく変化するであろうことは想像に難くない。そこで結晶粒と同程度の大きさを狙って 300 nm 角の試験片を作製し、電子顕微鏡中で実験を行った結果を、図 10 に示した。縦軸の見かけのじん性値は塑性変形の影響を含むため平均値が 1 μm

図 9 電子顕微鏡中で実現された 1 μm の試験片による局所密着強度評価 (a: 試験前, b: 試験後)

図 8 界面じん性の評価における試験片寸法の効果

a: 評価値と試験片寸法の関係, b: 平均値で正規化した評価値の標準偏差

図10 粒界性格による密着強度の変化

の場合よりさらに小さくなっているが、個々の値は0.5～2.0 J/m²と4倍を超える範囲にわたってばらついていることがわかる。横軸は電子線後方散乱回折による結晶粒解析により得られた破面の構造の区分を示すが、大傾角粒界上での強度が有意に低い結果が得られている。これは、密着強度の局所的変動が結晶方位のみならず、粒界における結晶性の乱れなどによっても引き起こされる可能性を意味しており、図8から予測される局所的な塑性変形挙動のばらつきが、粒界の変形特性を含めた広範な要因により発現していることを示唆するものと考えられる。したがって、今後は結晶方位の影響と粒界性格による影響との分離評価などのために、さらなる試験片の小型化が必要となることが予想される。今日のLSI配線の構造が既に結晶粒と同程度以下の大きさまで微細化されていることを踏まえれば、試験片のダウンサイジングによって見え始めたこれらの新しい知見は、マイクロデバイスの信頼性の設計に際して今世紀の機械工学が開拓すべき一つの領域の存在を示すものと思われる。

6. まとめ

密着強度の評価には、界面のみならず、それを取り囲む材料のさまざまな性質が影響している。特に基板表面上に堆積された薄膜に対して慣用的に用いられてきた密着性の評価手法においては、界面以外の破壊や材料の塑性変形を同時に発生させる場合が多く、それらの影響に対する定量的な考察が十分ではないという問題が存在し、密着強度として評価された量が必ずしも界面の性質を反映するとは限らないという矛盾がしばしば生じていた。本稿では機械工学の観点からこの問題に対する新たな考察を提起し、界面そのものの強度を力学的に評価する試みのいくつかを紹介したが、その要点はすなわち、界面以外の破面を作らず、かつ破壊挙動に及ぼす界面以外の要因の寄与を解析的方法論により排除する、ということに他ならない。ここで挙げた具体的な実験手法はまだ試行的要素が強いものであり、必ずしもこれらが最も適切なものとはまだ判断できない。しかし、他の破面形成や非可逆変形を誘起することなく界面の分離のみを実現する単純な形態の実験を実現することが困難な薄膜材料においては、変形の数値解析などを援用して複数の要因を分解的に把握するという理念が重要であることは疑い得ない。さらに、今後ますます微細化・高度化するマイクロデバイスの構造信頼性の確保

には、サブミクロンの構造寸法に対応した薄膜界面の局所強度評価にこの概念の裏付けをもって対応することのできる、機械工学のダウンサイジングによるイノベーションが必要と考えられる。ここでの限られた紙面での事例紹介が、今後の新しい動きに少しでも寄与すれば幸いである。

(Received October 25, 2012)

文 献

- 1) 結城良治(編著)；界面の力学(培風館, 1993)。
- 2) K. L. Mittal ; *ASTM STP*, **640**, 5 (1978)。
- 3) A.A. Volinsky, N.R. Moody, W.W. Gerberich ; *Acta Mater.*, **50**, 441 (2002)。
- 4) 中佐啓治郎, 服部敏雄(編集)；界面強度評価ハンドブック(社団法人日本材料学会, 2011)。
- 5) 神谷庄司, 坂 真澄, 阿部博之；材料, **47**, 100 (1998)。
- 6) 金原 榮；薄膜(裳華房, 1987)。
- 7) J.W. Hutchinson, Z. Suo ; *Advances Appl. Mech.*, **29**, 63 (1992)。
- 8) K.S. Kim, N. Aravas ; *Int. J. Solids and Structures*, **24**, 417 (1988)。
- 9) P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans, R.M. McMeeking ; *J. Appl. Mech.*, **56**, 77 (1989)。
- 10) 岡村博之；線形破壊力学入門(培風館, 1976)。
- 11) S. Kamiya, H. Nagasawa, K. Yamanobe, M. Saka ; *Thin Solid Films*, **473**, 123 (2005)。
- 12) S. Kamiya, H. Nagasawa, K. Yamanobe, H. Hanyu, M. Saka ; *Thin Solid Films*, **469-470**, 248 (2004)。
- 13) S. Kamiya, H. Kimura, M. Saka ; *Thin Solid Films*, **389**, 180 (2001)。
- 14) W.C. Oliver, G.M. Pharr ; *J. Mater. Res.*, **19**, 3 (2004)。
- 15) G. Aldrich-Smith, N. Jennett, J. Housden ; VAMAS TWA 22 Report No. 46 (2004)。
- 16) S. Kamiya, H. Hanyu, S. Amaki, H. Yanase ; *Surface and Coatings Technology*, **202**, 1154 (2007)。
- 17) S. Kamiya, S. Amaki, H. Hanyu, K. Yamanobe, M. Saka ; *Surface and Coatings Technology*, **200**, 876 (2005)。
- 18) S. Kamiya, H. Furuta, M. Omiya, H. Shinmomura ; *Engng. Frac. Mech.*, **75**, 5007 (2008)。
- 19) A.G. Kinloch, C.C. Lau, J.G. Williams ; *Int. J. Fracture*, **110**, 266 (1994)。
- 20) A.K. Moidu, A.N. Sinclair, J.K. Spelt ; *J. Testing and Evaluation*, **23**, 241 (1995)。
- 21) S. Kamiya, H. Furuta, M. Omiya ; *Surface and Coatings Technology*, **202**, 1084 (2007)。
- 22) C. Odegard, T.C. Chiu, C. Hartfield, V. Sundaraman ; 2005 Electronic Components and Technology Conference, 1163 (2005)。
- 23) W.D. van Driel ; *Microelectronics Reliability*, **47**, 1969 (2007)。
- 24) M. Uchic, D.M. Dimiduk, J.N. Florando, W.D. Nix ; *Science*, **305**, 986 (2004)。
- 25) S. Kamiya, H. Shimomura, M. Omiya, T. Suzuki ; *J. Mater. Res.*, **25**, 1917 (2010)。
- 26) S. Kamiya, N. Shishido, S. Watanabe, H. Sato, K. Koiwa, M. Omiya, M. Nishida, T. Suzuki, T. Nakamura, T. Nokuo, T. Nagasawa ; *Surface and Coatings Technology*, published online (<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.100>)。
- 27) M. Lane, R. Dauskardt, A. Vainchtein, H. Gao ; *J. Mater. Res.*, **15**, 2758 (2000)。
- 28) 陳 傳形, 穴戸信之, 小岩康三, 神谷庄司, 大宮正毅, 佐藤 尚, 西田政弘, 鈴木貴志, 中村友二, 鈴木俊明, 野久尾毅；日本機械学会2012年度年次大会講演論文集, **12-1**, J032021 (2012)。