異種材料界面および界面反応層の靱性の評価

小 関 敏 彦^a, 井 上 純 哉^a^a 東京大学 大学院工学系研究科 (〒 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Toughness Evaluation of Dissimilar Material Interface and Reaction Layer Formed at the Interface

Toshihiko KOSEKI^a and Junya INOUE^a^a School of Engineering, The University of Tokyo (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656)**Keywords** : Dissimilar Material Interface, Intermetallic Compound, Thin Film, Toughness, Four-Point Bending Test

1. はじめに

複数の材料によるデバイスの製造や材料の表面機能の改善などにおいて様々な組み合わせの異種材料の接合や積層が行われるが、それらの性能や信頼性は異種材料間の密着性や界面強度に大きく影響される。界面での特性劣化や界面での離・破壊などによってデバイスの機能が大きく損なわれる事例は、マイクロエレクトロニクスをはじめ様々な分野で報告されてきた。それゆえ界面特性の評価法が数多く検討されてきており、Volinsky ら¹⁾によればそれらは200以上に及ぶが、その中で、本稿ではマイクロエレクトロニクス分野をはじめ広く用いられている4点曲げを用いた界面靱性の評価法を概説する。一方、界面に異相材料間に脆性的な反応層が生成し一定の厚さを持つ場合は、界面靱性は反応層自身の靱性によって支配されている。それゆえ薄膜状の脆性反応層の靱性評価の手法についても、最近の研究を引用して概説する。

2. 4点曲げ試験による界面靱性評価

基板上に積層した異種材料の薄膜と基板との間の界面靱性を評価するために、4点曲げ試験では、積層した異種材料の上にさらに弾性的な基板をエポキシなどで接着して重ねたサンドイッチ試験片を用いる。試験片の模式図を図1(a)に示す。オリジナルの基板の中央に厚み方向にき裂を導入して荷重を加えて曲げることによって、図1(b)¹⁾に示すように、き裂は基板を貫通して積層膜との境界に至り、界面の靱性が低い場合は界面に沿って進展する。この時、歪エネルギーの解放率 G は定常状態に達しており、この時の曲げ荷重 P を用いて

$$G = \frac{21(1-\nu^2)P^2L^2}{16Eb^2h^3} \dots\dots\dots (1)$$

と表される²⁾。ここで E , ν は基板のヤング率, ポアソン比であり, L , b , h は試験の寸法で, それぞれ力点-支点間の距離, 試験片幅, 基板厚さである。ここで求められる G は4点曲げによって生じる混合モード下における界面に沿ったき裂の進展の抵抗力であるので, モード I の真の界面靱性 Γ は

次の式によって求めることができる³⁾。

$$\Gamma = \frac{G}{1 + \tan^2\{(1-\lambda)\Psi\}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで λ は定数であり, Ψ は位相角である。位相角 Ψ は破壊のモードの混合度を表すもので, き裂先端でのせん断応力 τ と垂直応力 σ の比, または開口モードとせん断モードの応力拡大係数 K_I , K_{II} の比から, $\Psi = \tan^{-1}(\tau/\sigma) = \tan^{-1}(K_{II}/K_I)$ によって与えられる。サンドイッチ試験片を用いた4点曲げ試験の位相角は, 図2²⁾に示すように試験片を構成する2枚の基板の厚さの比および剛性の比から決まり, 厚さおよび材質が同じ基板を用いた場合の位相角は約 43° である。また λ は0.25と報告されている⁴⁾。

この評価法においては, (1)式から明らかなように, G および Γ を求めるためには, き裂が定常的に進展する荷重が重要であり, き裂長さは位相角が変化しない範囲であれば結果に影響しない。一方, 試験条件に関しては, 温度の影響は小

図1 4点曲げによる界面靱性の評価 (a) 試験片, (b) 試験模式図¹⁾

さいが、湿度の影響は大きく、湿度が高い条件では界面強度が低くなることが報告されている⁵⁾。

さらに、基板に積層する薄膜が金属など延性材料である場合は、き裂の進展時にその塑性変形の寄与があり、それを考慮する必要がある。Tvergaard ら⁶⁾は、有限要素法を用いた数値計算により、はく離仕事 Γ は界面の純粋なはく離仕事 Γ_0 と薄膜金属の塑性変形仕事の和として表され、膜厚の減少に伴い $\Gamma = \Gamma_0$ に漸近することを示し、膜厚依存性は以下の近似式で表されると報告している。

$$\Gamma = \Gamma_0 + 3\pi C_{\perp} \frac{\sigma_{ys}^2 h}{E} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで E , h , σ_{ys} , $C_{\perp}$ は、それぞれ薄膜金属のヤング率、膜厚、降伏応力、降伏応力と加工硬化指数に依存する定数である。

同様に、Lane⁷⁾は Cu/TaN/SiO₂ 積層構造の TaN/SiO₂ 界面のはく離によるエネルギー開放率 G を有限要素法によって検討している。その結果を図 3⁷⁾に示す。Cu の膜厚を厚くしていくと、数 100 nm から G が大きくなっていく。これは、TaN/SiO₂ 界面はく離時に Cu が塑性変形が起こり、純粋には

図 2 4 点曲げ試験の位相角 (ψ) に及ぼす 2 枚基板の厚さ比 (η)、剛性比 (E_1/E_2) の影響²⁾

図 3 Cu/TaN/SiO₂ 積層構造の TaN/SiO₂ 界面の破壊のエネルギーに及ぼす Cu の膜厚の影響⁷⁾

図 4 Cu 薄膜 / TaN 界面の界面靱性(はく離仕事)評価のための 4 点曲げ試験片⁸⁾

図 5 Cu 薄膜 / TaN 界面のはく離仕事に及ぼす Cu 薄膜の膜厚の影響⁸⁾

く離に必要な G だけでなく塑性変形に必要なエネルギーも含まれているからであり、真の値を求めるには膜厚を塑性変形の影響が出ない程度まで薄くする必要がある。

池本ら⁸⁾は Cu/TaN の界面について、4 点曲げ試験で界面靱性を実験的に評価し Cu の膜厚の影響を調べている。用いた試験片の模式図を図 4⁸⁾に示すが、Si 基板上に TaN, Cu の順に蒸着し、その上に Si 基板をエポキシで接着して積層している。4 点曲げ試験によって、Cu/TaN 界面にき裂を導入し、その進展時の荷重によって界面靱性(はく離仕事)を評価した。き裂が所定の界面に沿って進展していることは、Cu 側および TaN 側の両側の破面の元素分析から確認した。図 5⁸⁾にはく離仕事に及ぼす Cu 薄膜の膜厚の影響を示すが、膜厚の減少とともにはく離仕事は減少し、膜厚 100 nm 以下ではほぼ一定値に収束した。金属の結晶粒の大きさを膜厚程度と考えると 100 nm 以下では金属膜の弾性限の上昇とともにく離仕事への塑性変形の寄与が十分小さく、真のはく離仕事に近づくと考えられた。この傾向は上記の Lane らの有限要素法による評価結果と一貫している。また Cu と TaN の界面の場合の真のはく離仕事はおおよそ 1.6 J/m² と見積もられる。

3. 界面脆性反応層の靱性評価

異種材料間の接合ではしばしば材料間に反応層を形成して接合性を確保する。被接合材料の間で反応や第 3 元素などを界面に挿入してそれと被接合材料との反応を利用する場合があるが、いずれの場合も界面の反応層である化合物の多くは脆性であり、その層厚が薄い場合は被接合材料間の界面強度の確保に有効であるが、厚さが増すと反応層自身が脆性破壊のパスとして働き、界面の強度を著しく低下させる^{9),10)}。この遷移は反応層化合物の靱性に依存するため、その靱性の評価は強固な界面を実現する上で重要である。

図6 基板上に堆積した脆性薄膜に引張変形を加え発生するき裂(模式図)¹¹⁾

図7 鋼(SUS304)基板上に蒸着したFe-Al金属間化合物薄膜に引張変形を加え発生するき裂
(a)断面, (b)表面¹¹⁾

曲田ら¹¹⁾はこのような薄膜状の脆性金属間化合物の靱性を評価するため、破壊力学に基づく新たな評価手法を提案している。基板上に脆性薄膜を堆積し、一定方向の引張変形を加え脆性薄膜内の最大主応力が限界値 σ_c に達すると、図6¹¹⁾に模式的に示すように、主応力に垂直に脆性薄膜を横切るき裂が発生する。引張ひずみの増大に伴いき裂密度は増加し最終的にき裂間隔は一定値 λ_c に漸近する¹²⁾。基板が延性的な場合は、化合物との界面近傍の基板が降伏するため、Shear Lag Limitモデルを適用し、次式のような λ_c と膜厚 h の関係を求めることができる¹³⁾。

$$\lambda_c = 2 \left(\frac{9E \Gamma h^2}{\sigma_Y^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 E は脆性薄膜の弾性定数、 σ_Y は基板の耐力である。基板と薄膜の弾性定数の違いが $\alpha = \frac{E_1 - E_2}{E_1 + E_2} < 0.5$ の場合は基板の耐力 σ_Y の代わりに界面における平均的な降伏応力 σ_{Yeff} を用いる¹⁴⁾。

図7¹¹⁾は鋼基板上に堆積したFe-Al金属間化合物薄膜に引張変形を加え発生するき裂の様子であり、図8¹¹⁾はFeAlあるいは Fe_2Al_5 薄膜に発生して飽和したき裂の間隔と薄膜の厚さを対数プロットしたものである。式(4)から、き裂間隔 λ_c は金属間化合物の膜厚 h の2/3乗に比例するが、実測においても、き裂間隔と膜厚の対数プロットには直線関係が成り立ち、傾きはほぼ2/3である。この直線の切片から、FeAlおよび Fe_2Al_5 の破壊靱性値およびそれに及ぼす結晶粒径の影響を評価した。ここでFeAl、 Fe_2Al_5 のヤング率としてはそれぞれ260 GPa、220 GPaを用い、基板の有効降伏応力 σ_{Yeff} には硬さ

図8 Fe-Al金属間化合物(IMC)薄膜に発生して飽和したき裂の間隔と膜厚の関係

試験の結果から推定した応力を用いた。その結果、界面に反応層として形成する薄膜状Fe-Al金属間化合物の破壊靱性値は、FeAlが $1.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、微細組織を持つ Fe_2Al_5 が $0.51 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、粗大組織を持つ Fe_2Al_5 が $0.26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となり、反応層の相の制御や組織の微細化が重要であることがわかる。

4. おわりに

異種材料間の界面の評価法として4点曲げによる界面靱性の評価、界面に形成する薄い膜状の脆性反応層の靱性評価としてShear Lag Limitモデルを適用した評価法を概説した。マイクロエレクトロニクスをはじめとする異種材料の積層構造の増加、薄膜を用いた表面機能の改善の増加とともに、異種材料間の界面の信頼性は益々重要であり、ここで紹介した評価法は、実用的にも界面の基礎理解にも有効と思われる。本稿が読者諸氏の参考になれば幸いである。

(Received September 26, 2012)

文 献

- 1) A. A. Volinsky, N. R. Moody, W. W. Gerberich; *Acta Materialia*, **50**, 441 (2002).
- 2) G. Charalambides, J. Lund, A. G. Evans, R. M. McMeeking; *J. Appl. Mech.*, **111**, 77 (1989).
- 3) J. Hutchinson, Z. Suo; *Adv. Appl. Mech.*, **29**, 63 (1992).
- 4) A. G. Evans, M. Rühle, B. J. Dalgleish, P. G. Charalambides; *Mater. Sci. Eng.*, **A126**, 53 (1990).
- 5) M. W. Lane, J. M. Snodgrass, R. H. Dauskardt; *Microelectron. Reliab.*, **41**, 1615 (2001).
- 6) V. Tvergaard, J. W. Hutchinson; *J. Mech. Phys. Solids*, **44**, 789 (1996).
- 7) M. Lane; *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 29 (2003).
- 8) 池本修一朗, 南部将一, 井上純哉, 小関敏彦; 2009年秋期日本金属学会講演概要, p.46 (2009).
- 9) 及川初彦, 齊藤 亨, 永瀬隆夫, 切山忠夫; *鉄と鋼*, **83**, 641 (1997).
- 10) T. Araki, M. Koba, S. Nambu, J. Inoue, T. Koseki; *Mater. Trans.*, **52**, 568 (2011).
- 11) 曲田喜彦, 木庭正貴, 荒木俊雄, 南部将一, 井上純哉, 小関敏彦; 日本金属学会誌, **76**, 272 (2012).
- 12) M. D. Thouless, E. Olsson, A. Gupta; *Acta Metal. Mater.*, **40**, 1287 (1992).
- 13) M. S. Hu, A. G. Evans; *Acta Metall.*, **37**, 917 (1989).
- 14) J. L. Beuth, N. W. Klingbeil; *J. Mech. Phys. Solids*, **44**, 1411 (1996).