小特集Ⅱ. 表面技術におけるコンピュータシミュレーション

有限要素法による表面密着性解析

神谷豊晴*, 重松浩一*, 近藤市治**, 金原 稔***

Adhesion Analysis for Si Substrate/Ti Thin Films Interface

Toyoharu KAMIYA*, Koichi SHIGEMATSU*,
Ichiharu KONDO** and Akira KINBARA*****Key Words**: Adhesion, Computer Simulation, Interface, Stress, Energy Release Rate

金属薄膜と基板の界面における応力分布を有限要素法によって求め、さらに破壊力学に基づきエネルギー解放率を算出し付着エネルギー導出の可能性について検討する。

1. はじめに

薄膜の密着性評価には従来より様々な手法が提案されている^{1)~4)}。しかし、これらの評価法には種々の要因による測定値のばらつきが含まれ、定量的評価が困難な状況である。これに対し我々は薄膜の内部応力を利用して膜の付着力を測定する方法を提案し、さらにこの系における応力状態を有限要素法を用いた数値解析によって求めることにより付着力を定量化することを提案してきた⁵⁾。この方法の要点は、測定対象である基板上の薄膜の上に、内部応力の大きな薄膜を重ね蒸着することである。この場合、試料そのものの作製に特別な条件は必要でない。また、内部応力発生用の重ね蒸着薄膜にはスパッタリングによって作製されたNi薄膜を用いることがよいと分かった。これは、スパッタリング条件さえ厳密に制御しておけばNi薄膜の内部応力は膜厚にほとんど依存せず一定値を持つからである。我々が測定したNi薄膜の内部応力と膜厚の関係を図1に示す。横軸はNi薄膜の膜厚、縦軸は内部応力にNi薄膜の厚さを掛けた値で、基板の変形に対応する量である。したがって、勾配が内部応力になる。我々の測定において、多少のばらつきはあるが他の多くの内部応力の測定に比べれば、ばら

図1 Ni薄膜の内部応力と膜厚の関係

つきの程度はかなり小さく、ほぼ直線とみなすことができ、その結果最小自乗法で計算された実直線の勾配がNi薄膜の内部応力値とみなすことができる。内部応力が一定であるから当然Ni薄膜全体が外部に対して及ぼす影響は膜厚が厚いほど大きくなる。そこで、Ni薄膜の厚さがある一定を越えると試料の薄膜と基板の間に及ぼされる力がはく離に十分なほど大きくなり、基板からはく離が観察されることになる。しかしこの場合もNi膜厚の厚さという定量的評価尺度は得られるものの、応力や付着エネルギーといったものを求めることは困難である。そこで、有限要素法応力解析によってこれらの物理量を求めることとした。

2. 有限要素法による応力解析

2.1 解析モデル

我々が対象とする試料は厚さが100~1000 μm の基板の上に厚さが0.1~0.3 μm のTi薄膜を積層し、さらにその上にスパッタによりNi薄膜を重ね蒸着したもので

* (株)デンソー 技術電算部 (〒448 愛知県刈谷市昭和町1-1)
Engineering Computing Dept., DENSO CO. (1-1,
Showa-cho, Kariya-shi, Aichi 448)

** (株)デンソー 生産技術開発2部 (〒448 愛知県刈谷市昭和町1-1)

Production Engineering R&D, DENSO CO. (1-1,
Showa-cho, Kariya-shi, Aichi 448)

*** 金沢工業大学 高度材料科学研究開発センター (〒924 石川県松任市八東穂3-1 石川ソフトリサーチパーク内)
AMS R&D Center, Kanazawa Inst. of Technology (3-1,
Yatukaho, Matsutou-shi, Ishikawa 924)

ある。Ni 薄膜の内部応力は一様、一定で大きさは図 1 から得られた値で約530MPaであり、この応力を持つまで引き延ばされた薄膜が無変形状態の試料の上に張り付けられた状態を初期状態とした場合に試料の変形によって生じた応力分布を有限要素法によって求める。しかし、基板と薄膜の厚さが約二桁違うため基板全体をそのまま解析することは非常に困難である。有限要素法解析においては隣り合う要素サイズがあまりに異なると数値解析の精度が落ちることが知られている。そこで薄膜の部分も連続体として要素分割した場合には、基板の部分も相当小さい要素サイズ（～50nm）で分割する必要が生じ、全体として膨大な要素数になってしまうため計算コストから見た場合得策ではない。そのため、Si 基板/Ti 薄膜界面のエッジ近傍のみを切り出して解析を行う必要がある。

計算に用いる構造として、Ti 薄膜と Ni 薄膜の厚さをともに250nmとする。要素分割については、Si 基板/Ti 薄膜界面エッジ部には応力が集中することが予想されるので、細かく要素分割をする。また界面のエッジの点は応力の特異点になるので1/4節点法⁹⁾を用いて応力の特異場を精度良く表現できるように要素分割を行う(図2)。ここで、1/4節点法とは8節点2次四角形要素において、要素の1辺を縮退させて三角形要素にし、さらに縮退させた点に近い2つの中間節点を辺の長さの1/4だけ縮退させた点によせることにより要素そのものに特異性を持たせ、特異場を精度よく求める手法である。また、拘束条件としてモデルの右辺は対称面として水平方向の変位を拘束し、剛体変形を防ぐため右辺の最下点において垂直方向の変位を拘束する。物性値と薄膜の内部応力は表1の値を用いた。

2. 2 解析サイズの検討

このとき問題になるのは、“どれくらいの範囲で切り出すと要素数が少なくかつ精度が十分か？”ということである。そこで、解析領域のサイズが結果に及ぼす影響

を調べるために様々なサイズにおいて解析を行った。要素内の積分点で求めた応力値を外挿することによって求めた節点における応力値を比較した結果、切り出す領域の大きさを変えても得られた応力値の差はほとんどなかった。したがって、この解析では応力が界面エッジ部近傍に集中するため切り出しモデルで解析を行っても基板全体をモデル化した場合とほぼ同等の応力が得られることがわかった。

2. 3 要素サイズの検討

前述したようにエッジ部における Si 基板/Ti 薄膜界面は応力の特異点となり値が発散する。したがって、その近傍で得られる応力の計算値が要素サイズによって大きく異なると予想される。そこで特異点を含む要素のサイズを変えて解析を行いその違いを調べた。切り出しモデルとして基板のサイズを10μm×10μmとしたモデルで解析を行った。要素分割の様子は図2とほぼ等しい。ここで1/4節点法によって縮退させた要素の特異点を含む辺の長さ(図2(b)において界面のエッジ点を含む要素の辺の長さ)をA：16nm、B：8nm、C：4nmのように変化させて計算した。その結果を図3に示す。図3から分かるようにエッジの近傍の応力の計算値が要素サイズにより大きく変化しており、特にエッジに最も近い点における応力値は大きく異なっている。試料内部に入ると応力値が等しくなるのはすべてのケースにおいてその部分から要素の大きさが等しくなるためであると考えられる。以上より、応力値はエッジ部近傍の要素サイズによって異なる値となることがわかった。したがって、エッジでの応力値によってはく離現象の相対的な比較を

表 1 計算に用いた物性値

	Si	Ti	Ni
ヤング率 (GPa)	130	140	205
ポアソン比	0.28	0.30	0.30
内部応力 (MPa)	0	-60	540

図 2 要素分割の様子

図3 応力の要素サイズ依存性

図4 エッジ部応力の Ni 膜厚依存性

行う場合にはエッジ近傍の要素の大きさを同じにして比較する必要がある。

3. 界面応力の Ni 膜厚依存性

以上の注意点をふまえて、Ni 膜厚と界面での応力値との関係を調べた。モデル中の基板サイズは10 μm×10 μm、要素のサイズは16nmとし、Ti 薄膜の厚さは250nmとした。物性値は表1の値を用いた。Ni 膜厚を変化させた場合の Si 基板/Ti 薄膜界面のエッジ近傍の界面に垂直な応力の値を図4に示す。この計算結果から250～750nmの Ni 薄膜を蒸着した場合、Ti 薄膜/Si 基板界面のエッジでの界面に垂直な応力の値は200～250MPaであることがわかる。Ni 薄膜の厚さを増加させると、Ti 薄膜は試料のエッジ部からはく離し始める。そこではく離が生じたときの応力値を試料薄膜の付着力であると見なすことにした。

4. 実験との比較

以上の解析結果を利用して付着力を求めた。単結晶

図5 Ni 内部応力と Ti 薄膜はく離面積率

Si 基板上に Ti 薄膜を蒸着した試料をいくつか作り、重ね蒸着する Ni 薄膜の厚さを変え、できた試料のはがれを測定する。実際にははがれは部分的に生じる場合があるのではがれた面積の割合を調べた。その結果を図5に示す。この結果から、完全なはく離は約150N/mの力で発生している。これは Ni 膜厚に換算すると約300nmであるので、応力解析の結果よりエッジにおいて Si と Ti の界面に垂直に加わる応力値は約215MPa であると見積もられる。この値は従来から引っ張り試験法などで得られてきた Ti 薄膜/Si 基板系の値と比べると1桁ほど大きい。これは、引っ張り試験法で測定される付着力はリベットの接触面などのある領域内での平均的な値であり、必ずしも試料の縁における付着力を得ているわけではないことが考えられる。

5. 破壊力学の適用

既に述べたように Si 基板/Ti 薄膜界面のエッジ部近傍に大きな応力が現れるが、用いる要素の大きさによってその応力の計算値が異なるため値を完全には決定できない。このような特異場を扱う類似の問題として構造物における亀裂進展問題がある。この場合も亀裂先端は応力の特異点となっており亀裂先端における応力値は発散する。このような問題に対して、破壊力学を適用し亀裂進展に要するエネルギーを計算する手法が提案されている。そこで我々も破壊力学の概念を導入してはく離エネルギーを導出することを試みた。単位幅の亀裂が進展するときに解放されるエネルギーをエネルギー解放率 G とすると、その値は次式で表わされる⁷⁾。

$$G = - \left[\frac{\partial U}{\partial a} \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 U は系の単位幅あたりの弾性エネルギー、 a は亀裂長さである。そこで我々もこの値を用いて薄膜の密着性評価を行うことを考える。すなわち、Si 基板/Ti 薄膜界面をあらかじめわずかだけのはく離させておき、はく離が進展するのに要するエネルギーを算出する

表2 要素サイズと応力エネルギー解放率の関係

要素サイズ (nm)	σ_y (GPa)	G (mJ/m ²)
8	3.6	92.9
16	2.6	92.1
32	1.9	92.1

ことで応力特異場の性質を定量的に評価することができると考えた。

これを数値解析で行う場合は2つのステップを踏むことになる。まず、あらかじめ基板と試料薄膜の間にある長さの亀裂が入った試料についてNi薄膜を重ね蒸着した場合の応力を有限要素法応力解析で求める。次に、仮想亀裂進展法に基づき、亀裂が仮想的に進展させた場合の弾性エネルギーの変化量を算出し、この値を亀裂を仮想的に進展させた長さで割ればエネルギー解放率を求めることができる。

一般にエネルギー解放率は特異場周辺の要素サイズに大きくはよらないといわれている。そこで、このことを確認するために、要素サイズを変えて計算を行った。解析領域のサイズは10μm×10μmである。ただし、Si基板/Ti薄膜界面にはあらかじめ長さ125nmの亀裂がいてある。Ti薄膜とNi薄膜の厚さは250nmとした。このときの物性値および薄膜の内部応力は表1の値を用いた。計算によって求めたエッジでの界面に垂直な方向の応力値とエネルギー解放率の値を表2に示す。これから分かるように、応力の値は要素サイズによって大きく変化するがエネルギー解放率はほとんど変化しない。よって、エネルギー解放率を用いるとメッシュの大きさを気にしないで解析することが可能であるといえる。次にあらかじめ入れておく亀裂の長さ(初期亀裂長さ)を変化させた場合のエネルギー解放率の値を図6に示す。解析領域のサイズ、Ti薄膜とNi薄膜の厚さは表2を求めたときと同様である。また、亀裂先端の要素サイズは16nmである。

この結果は、亀裂が進展するに従ってエネルギー解放率が大きくなることを示している。しかし、初期亀裂長さが250nm以上になるとその値はほとんど増加しない。そこで、このときのエネルギー解放率の値を用いてはく離の評価指標とする。エネルギー解放率は亀裂が単位長さ進展するさいに解放されるエネルギーであり、これは界面を消失させ新たな表面を生成するのに使われると考えられる⁹⁾。よって、TiとSiの表面自由エネルギーをそれぞれ γ_{Ti} 、 γ_{Si} 、TiとSiの界面自由エネルギーを γ_{TiSi} とすると、

$$G \geq \gamma_{Ti} + \gamma_{Si} - \gamma_{TiSi} \cdots \cdots (2)$$

となるとき亀裂が進展することになる。Ni薄膜の膜厚が250nm以下のときは、実験結果からはく離は発生しないことが分かっている。そこで、初期亀裂長さ a を

図6 初期亀裂長さエネルギー解放率

図7 Ni膜厚エネルギー解放率

パラメータとしNiの膜厚に対するエネルギー解放率を計算した。その結果を図7に示す。これよりはく離が生じるNi膜厚付近でのエネルギー解放率 G は初期亀裂長さが250nmの場合100～115mJ/m²となることがわかる。

さて、結晶の表面自由エネルギーの概略値は次式により求められるとされている⁹⁾。

$$\gamma = \frac{pU_c}{zN\Delta S} \cdots \cdots (3)$$

ここで、 p は表面の原子1個の最隣接原子数、 z は結晶内原子の配位数、 N は単位体積あたりの原子数、 U_c は単位体積あたりの凝集エネルギー、 ΔS は表面積である。この式をTiとSiに適用すると、結晶でのSiとTiの表面自由エネルギーの和 $\gamma_{Ti} + \gamma_{Si}$ は約7J/m²になることがわかる。したがって、界面自由エネルギー γ_{TiSi} もそれとほぼ同程度の値になることがわかる。実験と解析で得られた～0.1J/m²という値は実際的なはく離のための活性化エネルギーの意味を持つと思われる。

6. おわりに

以上、有限要素法応力解析により薄膜と基板界面に加

わる応力を求める手法について解説した。また、破壊力学に基づきエネルギー解放率を求める手法についても解説した。エネルギー解放率は薄膜をはく離させるための活性化エネルギーという意味があり、付着エネルギーの一つの表現になりうる量である。現在の解析モデルでは試料の形が理想的なものになっているのに対し、現実の試料ではウェハからチップへ切り出すときにダメージを受けることもあり、エッジも今回のモデルのように直線的ではないかもしれず、境界条件は複雑である。さらに、界面には境界層が存在する場合もあり、これらをどうモデルに取り込んでいくのかは今後の課題である。

最近、分子軌道法や分子動力学などを用いて界面のミクロな事象を取り扱う研究もなされている。これらと同様の手法を取り入れて、界面でのミクロな作用をモデル

化していくことも興味ある課題の一つである。

(1997-6-3 受理)

文 献

- 1) 金原 粲; 潤滑, 32, 638 (1987)
- 2) 金原 粲; 表面技術, 2, 485 (1990)
- 3) 金原 粲; 日本接着学会誌, 29, 22 (1993)
- 4) 金原 粲; 真空, 37, 379 (1994)
- 5) I. Kondo, O. Takenaka, T. Kamiya, K. Hayakawa, A. Kinbara; *J. Vac. Sci. Technol.*, A12 (1), 169 (1994)
- 6) R. S. Barsoum; *Int. J. Num. Meth. Engng.*, A12, 25 (1976)
- 7) D. M. Parks; *Int. J. Fract.*, 10, 487 (1974)
- 8) A. A. Griffith; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A222, 163 (1921)
- 9) 王 東冬, 沖 猛雄; 表面技術, 41, 823 (1990)