

生産技術の高度化を支える分析・信頼性評価技術

Instrumental Analysis and Reliability Evaluation Technologies Supporting Sophistication of Manufacturing Engineering

大宮 可容子 OMIYA Kayoko 齋藤 玲子 SAITO Reiko 新田 渉 NITTA Wataru

分析・信頼性評価技術は、製品の設計・開発段階から量産化・品質管理まで、一連のフェーズの中で広範囲に活用される重要な技術である。現場の様々な課題に対しては、発生モデルを推定しつつ適切な分析評価技術を選択することが必要である。また、高感度化・高精度化などの性能改善や、情報量の拡大などが求められる。

東芝グループは、開発や生産・製造現場での分析・信頼性評価技術の高度化と活用領域の拡大に取り組んでおり、ここではそれぞれの事例を取り上げる。性能改善の例としては、電子デバイスの評価で課題となる二酸化ケイ素 (SiO_2) 膜とシリコン (Si) 基板の界面における不純物分析で、従来の2次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) に比べて中性粒子質量分析法 (SNMS: Sputtered Neutral Mass Spectrometry) の優位性を検証した。また、情報量の拡大については、ほかの技術との併用を検討し、機械強度評価と樹脂流動解析を組み合わせた疲労寿命解析技術を開発した。

In the field of manufacturing engineering, instrumental analysis and reliability evaluation technologies are playing a critical role in a broad range of product development processes from the design phase through to mass production and quality control. When dealing with the various issues that arise in development and manufacturing, it is desirable to select a suitable analysis and evaluation technology while estimating a generative model based on the mechanism of the phenomena concerned. It is also necessary to improve sensitivity, precision, and other related characteristics, and to increase the amount of information available in order to enhance the accuracy of estimation.

The Toshiba Group has been engaged in activities to enhance the sophistication of instrumental analysis and reliability evaluation technologies, as well as activities to expand the applicable ranges of these technologies. As an example of improvement of performance, we have conducted experiments that have confirmed the advantage of sputtered neutral mass spectrometry (SNMS) over conventional secondary ion mass spectrometry (SIMS) when measuring the distribution of impurity concentrations at the silicon oxide-silicon ($\text{SiO}_2\text{-Si}$) interface for evaluation of the reliability of semiconductor devices. As an example of enlargement of the quantity of information available using different technologies, we have developed a fatigue life analysis technology combining mechanical strength evaluation with resin flow analysis.

1. まえがき

分析・信頼性評価技術は、研究開発段階から、製品・生産技術開発、信頼性評価、量産、品質管理までの幅広いフェーズで重要な役割を担う。生産技術開発においては、設計・開発フェーズでは、プロセス・装置開発での材料検討、信頼性評価フェーズでは、化学状態変化や反応の追跡による妥当性の担保と、機械強度信頼性評価による材料・構造設計適正化、量産化フェーズでは、材料や設備選定時の評価と、低コスト化・高スループット化検証、異状分析や歩留まり対策など、その活用は多岐にわたる。また、品質管

理フェーズでは、以前は研究室だけで使用されていた分析装置が今や検査工程に置かれていたり、インラインモニター用の機種が販売されていたりなど、隔世の感がある。

開発や製造現場で起きる様々な問題に対し、複数の適切な分析評価技術を選択しつつ発生モデルを推定するアプローチが必要である。また、様々な分析評価技術で、感度や、分解能、情報量などの更なる向上と高精度化が望まれる。情報量は、ほかの技術との組み合わせでも拡大できる。例えば、材料表面の元素や化学状態を調べるX線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) では、通常の測定では判別しにくい複数の官能基に対し、XPSで検出し

やすい元素を特定の官能基だけに表面反応で結合させ、区別して検出する手法が古くから研究されてきた。一方、機械信頼性評価の分野では、例えば、試験機で取得した強度データとシミュレーション結果の組み合わせにより、詳細な疲労寿命予測が可能になってきている。

ここでは、これらの観点から、電子部品の異状原因分析、SiO₂/Si界面の中性粒子質量分析法、及び部品疲労寿命予測技術について述べる。

2. 電子部品の異状原因分析

電子部品の封止プロセスの妥当性を検討するために、2種類のエポキシ系材料を用いて恒温恒湿評価を実施したところ、一部のサンプルで封止剤が部分的にフレームから剥離する事象が発生した。そこで、原因が封止剤か、そのほかの要因かを分析した。

まず、エポキシ系材料の剥離面をXPSで分析した結果、幾つかの測定試料でフレーム材質由来の金属が検出された。そこで、金属溶出の原因として酸の発生を考え、エポキシ系封止剤に含まれる硬化剤の酸無水物に着目し、化学結合を分析するフーリエ変換赤外分光法（FT-IR：Fourier Transform Infrared Spectroscopy）で測定を行った。

図1は、標準条件で硬化させた封止剤のFT-IRスペクトルである。封止剤Aでは酸無水物に特徴的な1,840 cm⁻¹及び1,776 cm⁻¹付近のピークが消失しており、硬化反応が十分に進行したと推察できる。しかし、異状が観察された封止剤Bには二つのピークが僅かに残っており、未反応の酸無水物を含有した状態と言える。これらの結果から、封止剤Bでは、吸湿により無水物からカルボン酸が生成し、その結果としてフレームの金属が酸で一部溶解して剥離を生じたと推察

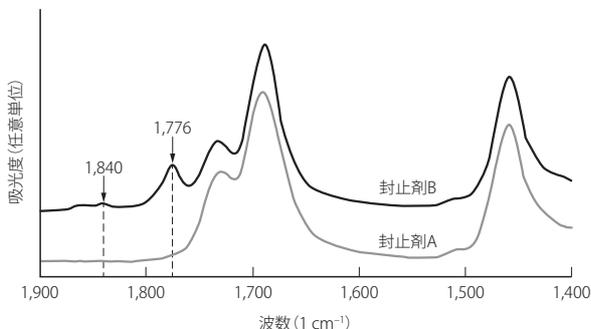


図1. 硬化後の封止剤のFT-IRスペクトル

封止剤Bでは硬化後も酸無水物が残留しており、ここから酸が生成されて剥離の原因になったことが分かった。

Infrared spectra of molding compounds after curing

される。これらにより、通常の硬化条件を用いる限り、封止剤Aは適切、若しくは封止剤Bは品質劣化のリスクを持っており、硬化条件の見直しが必要であることを明らかにした。

3. SiO₂/Si界面の中性粒子質量分析法

2次イオン質量分析法（SIMS）は、固体中の微量元素の分布や濃度測定に使用され、特に電子デバイスの分野では、微量不純物（ドーパント）や汚染を管理するために多用される。しかし、異種の積層構造では、正確な深さ方向分布測定が困難という課題がある。

SIMSでは、超高真空中で試料表面にイオンビームを走査し、表面原子をスパッターすることで放出される粒子中の2次イオンを分析するが、このイオンの発生率は周囲の元素の影響を受けて変動する（マトリックス効果）。一方、放出されるイオン粒子ではなく、その大部分を占める中性粒子をレーザーなどで後からイオン化して分析する中性粒子質量分析法（SNMS）は、放出後にイオン化する点でSIMSと比べマトリックス効果が小さいと考えられている^{(1), (2)}。東芝は、SNMSの実用化に向けた技術開発を、東芝メモリ（株）と進めてきた。そこで、SiO₂とSi中にそれぞれイオン注入したB（ホウ素）について、SNMSによるマトリックス効果の低減と、異なる物質中に分布する不純物分析の可能性を調べた。

まず、SIMSとSNMSでのイオン化率を調べた。SIMSにおける各元素の2次イオン強度は、式(1)で表される⁽³⁾。

$$I_A = \eta_A \cdot \gamma_A \cdot S \cdot C_A \cdot IP \quad (1)$$

I_A : 元素Aの2次イオン強度

η_A : イオンAの質量分析計内での透過率

γ_A : 元素Aの2次イオン化率

S : 母体（マトリックス）のスパッタリング収率

C_A : 元素Aの濃度

IP : スパッタリングイオンの電流量

ここで、実効イオン収率を $\tau_A = \eta_A \cdot \gamma_A$ とする。測定中のスパッターで生じたクレーター体積からスパッタリング量を求め、スパッターイオンによるSiO₂、SiのSを算出し、検出されたイオンの信号強度から、B、Si、及びSiO₂中のO（酸素）について、それぞれの τ_A を求めた。

まず、各測定法、各試料における τ_A を算出し、Si中のBのSIMSによる τ_A を基準として比較した結果を図2に示す。SIMSでは、Si、BともにSiO₂中とSi中で τ_A が大きく異なるのに対し、SNMSではSiO₂中のBがSi中の約2倍であり、SiはSiO₂中とSi中とでほぼ同等であった。このことから、SNMS

はSIMSと比較して材料による τ_A の変化が小さい、すなわちマトリックス効果の影響を受けにくいことが分かる。

次に、元素間の τ_A の差異に着目すると、 SiO_2 及びSi中のBに対するSiの τ_A は、それぞれSIMSで約7倍、約15倍、SNMSでは約3倍、約6倍とSNMSの方が小さく、また SiO_2 中のBに対するOの τ_A も、同様にSNMSで差が小さかった。これらの結果から、SNMSでは分析対象の材料や対象元素の違いによる τ_A の変動が、SIMSと比較して大幅に低減されることが分かった。

続いて、積層構造の試料におけるマトリックス効果の影響を評価するために、B濃度のピークが SiO_2 膜/Si基板の界面付近に存在するようにイオン注入した試料を作成し、SIMSとSNMSで深さ方向のBの濃度分布を測定した。その結果を図3に示す。SIMSでは、 SiO_2 /Si界面での急激な感度変化

によりBの深さ方向の濃度分布を把握することが困難であるのに対して、SNMSでは、 SiO_2 膜からSi基板中での感度変化が小さく、Bの濃度分布の把握が可能である。

このようにSNMSは、 SiO_2 /Si界面での感度変化を低減できることから、これまで分析が困難であった、デバイスの実構造における不純物の2次元、3次元分布の評価への適用も期待できる。ただし、 SiO_2 /Si界面からSi基板側で、Bの強度がやや上昇しているようにも見える。これが僅かな感度変化によるものか、試料中の実際の分布かは、今回の結果からは判断できない。界面における元素分布分析の精度を確認するには、今後更に詳細な評価が必要である。

4. 繊維強化樹脂成形部品の疲労寿命予測

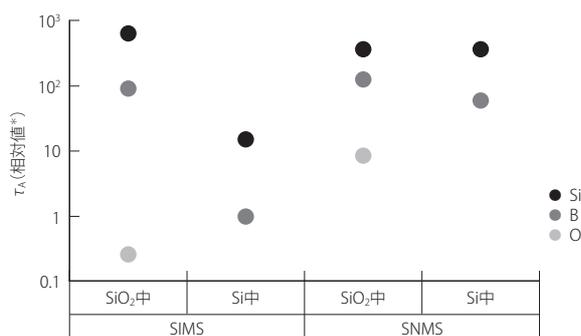
繊維強化樹脂は樹脂材料の中にガラスフィラーなどの繊維を添加して強度を向上させた材料であり、金属に比べて軽量で強度が高いため様々な装置の部品に使用されている。一般に繊維強化樹脂部品は、樹脂を溶融して金型内に充填する射出成形法で製造されるため、部品内での繊維の方向(配向角)は、充填時の樹脂流れの影響で均一にならない。この結果、材料の強度は場所により異なる。繊維強化樹脂部品の長期信頼性を予測するには、樹脂内の繊維の配向角を考慮した強度評価と、部品に加わる荷重状態を考慮した疲労寿命の予測が必要となる。

そこで当社は、繊維の配向角を考慮した機械的強度の評価技術と、樹脂流動解析により繊維配向を予測する技術とを組み合わせた疲労寿命解析技術を開発した。

4.1 繊維強化樹脂の強度評価

ポリアセタール樹脂にガラス繊維を30%配合し射出成形した部品と、X線CT(コンピューター断層撮影)で観察した内部にある繊維の配向の様子を図4に示す。X線CTの画像から繊維は樹脂の流動方向に配向していることが分かる。

この成形部品から、繊維の配向に対して平行方向(配向角 0°)と垂直方向(同 90°)の試験片を切り出し、疲労強度試験を実施した。疲労強度試験結果を図5に示す。全ての応力振幅で、ガラスフィラーの配向角 0° よりも 90° の方が少ない回数で破断する結果となり、静的強度と同様に配向角が大きくなることで疲労強度は低く(破断までの繰り返し回数で1/100程度)なることが分かった。破断までの繰り返し回数 1×10^7 回に外挿すると、配向角 0° は応力振幅が約42.8 MPaであったのに対し、配向角 90° は応力振幅が約32.8 MPaと、約24%低下している。



*SIMSによるSi中のBの τ_A を1としたときの割合

図2. τ_A の比較

SNMSはSIMSと比較して、 SiO_2 中とSi中での τ_A の差が少なく、マトリックス効果の影響を受けにくいことが分かった。

Comparison of relative yields obtained by SIMS and SNMS

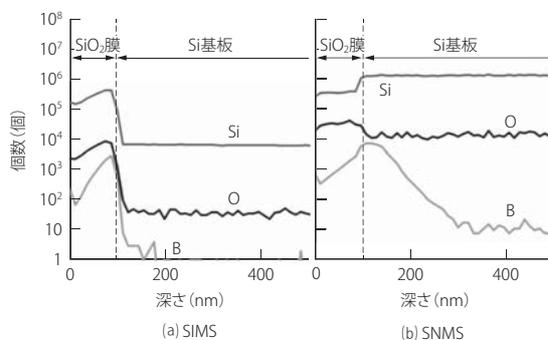


図3. 深さ方向のB濃度分布の測定結果の比較

SNMSは、 SiO_2 膜/Si基板界面でのマトリックス効果による感度変化も低減できることが分かった。

Comparison of depth profiles obtained by SIMS and SNMS

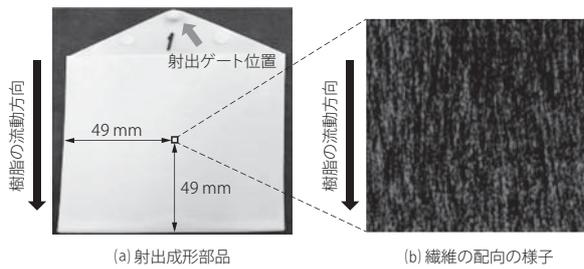


図4. 射出成形部品と繊維配向

繊維強化樹脂の射出成形部品をX線CTで観察し、樹脂の流動方向と繊維配向が一致することを確認した。

Injection-molded part and X-ray computed tomography (CT) image of its fiber orientation

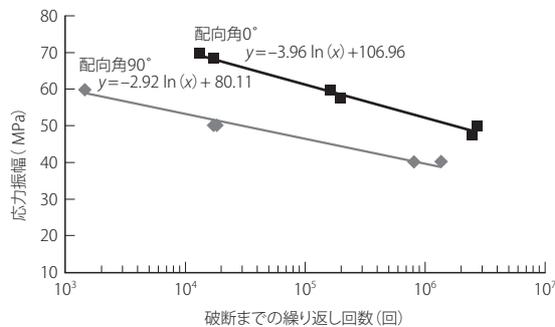


図5. 疲労強度試験結果

同一の繊維強化樹脂材料から切り出した試験片で疲労試験を行った結果、配向角 90°の疲労強度は、配向角 0°と比較して 24%程度低下することが分かった。

Relationship between number of cycles and stress amplitude

4.2 構造部品の応力解析と繊維配向解析

部品の疲労寿命を予測するためには、使用環境下における応力状態を把握する必要がある。図6(a)は、装置内で長尺部品を固定するために使用される部品の解析モデルで、装置の稼働時には円筒の突き出した部分に繰り返しz軸方向の荷重が加わり、図6(b)に示すような応力分布となる。

部品の樹脂流動解析による繊維配向解析結果を図7に示す。応力解析で求めた最大応力発生位置の、主応力の方向に対する繊維配向角は0°で配向度は70%となっている。ここで、配向度とは各配向角の繊維が存在する確率である。繊維強化樹脂の射出成形を行う場合、樹脂流動の主方向に対して配向角は正規分布となることが知られている。樹脂流動解析で示した円筒の付け根部分の配向度70%とは主方向(配向角0°)の向きに70%、その他の向きに30%の繊維が配向していることを示している。図7に示すように、射出

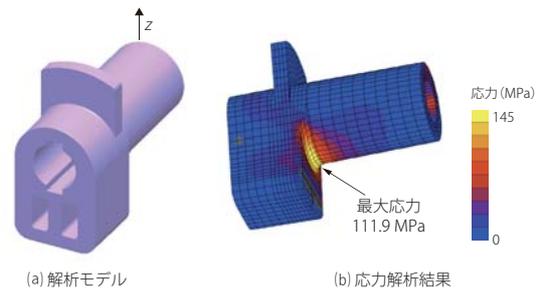


図6. 解析モデルと応力解析結果

有限要素法を用いた応力解析で、円筒の付け根部分に最大応力が生じる結果が得られた。

Analysis model and contour plot of maximum principal stress

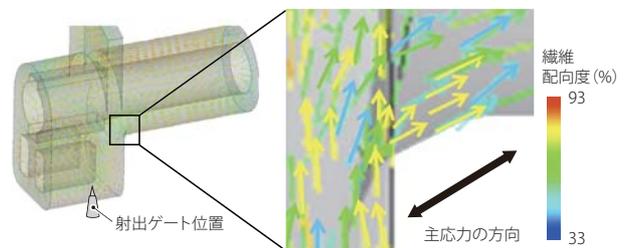


図7. 繊維配向解析結果

樹脂の流動解析から、最大応力発生位置の繊維配向角は、主応力の方向と同じ配向角0°で配向度は70%となることが分かった。

Vector plot of fiber orientation

ゲート位置(樹脂の流入口)を応力集中部分の下方に置いたことで、最大応力発生部分の繊維配向角を適切に制御できている。

4.3 疲労寿命解析

応力集中部の配向角が0°、配向度は70%なので、4.1節で取得した配向角0°の試験片でのS-N(応力-破断までの繰り返し回数)曲線を、繊維配向度を考慮して補正した。疲労強度は静的強度と比例関係にあることから、配向角ごとの引っ張り強度(カタログ値)と配向度70%における配向角ごとの存在確率を積算して疲労強度の低下率を算出した(図8)。配向度70%では配向角0°(配向度100%に相当)に対して約15%低下する結果が得られた。

補正後のS-N曲線を用いて疲労寿命解析を実施した。疲労寿命解析とはS-N曲線と有限要素法による応力計算結果に基づき、部品に発生した応力頻度から累積疲労損傷則を用いて、疲労寿命を予測する手法である。疲労寿命解析結果を図9に示す。この部品では、 5.1×10^5 回の繰り返し荷

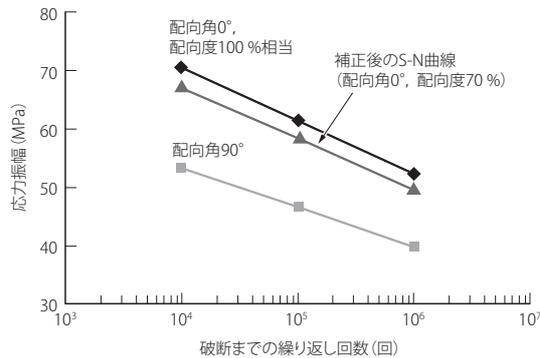


図8. 補正前後のS-N曲線の比較

配向度については、樹脂流動の主方向に対して繊維の配向角が正規分布となることを考慮して、S-N曲線を補正した。

Comparison of SN (stress vs. number of cycles to failure) curves with and without compensation

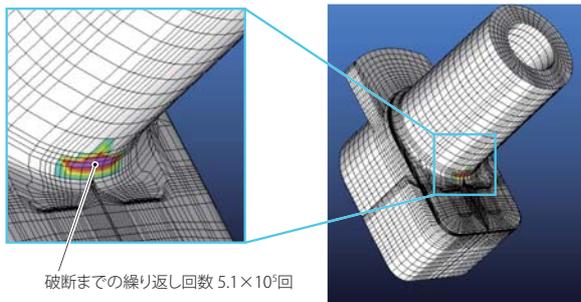


図9. 疲労寿命解析結果

補正したS-N曲線を用いて疲労寿命予測を行い、最大応力の発生部分は、 5.1×10^5 回の繰り返し荷重に対する疲労寿命であることが分かった。

Result of fatigue analysis

重に対する疲労寿命があることが分かった。この解析手法により、疲労寿命までの繰り返し回数と装置稼働時に荷重が掛かる頻度から、部品の耐用年数の算出や信頼性を向上するための部品形状の適正化が可能となる。

今後、ライフサイクルの長い社会インフラ製品に対し、ガラス繊維強化樹脂部品の適用が増加すると予想されることから、信頼性向上にこの技術を活用していく。

5. あとがき

分析・信頼性評価技術を生産技術に適用した3件の事例について述べた。分析評価の活用領域を拡大するためには、開発や生産の現場での認知度を更にも高めることも重要である。

今後も、分析・信頼性評価技術の高度化とともに、新たな用途について、当社や東芝グループ会社内で検討し、情報を共有しながら早期製品化を目指し、品質向上に貢献していく。

文献

- (1) Benninghoven, A. et al. Secondary Ion Mass Spectrometry : Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends. New York, John Wiley and Sons, 1987, 1227p.
- (2) Benninghoven, A. Development in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies. Surface Science. 1975, 53, 1, p.596-625.
- (3) Nishinomiya, S. et al. Oxygen accumulation effect for depth profiling of thin-multilayered sample using low-energy oxygen ion beam. Surface and Interface Analysis. 2013, 45, 1, p.107-110.



大宮 可容子 OMIYA Kayoko, Ph.D.
 研究開発本部 生産技術センター
 博士(地球環境科学)
 高分子学会・日本化学会会員
 Corporate Manufacturing Engineering Center



齋藤 玲子 SAITO Reiko, D.Eng.
 研究開発本部 生産技術センター
 薄膜プロセス技術研究部
 博士(工学) 日本表面科学会会員
 Process Technology Research Dept.



新田 渉 NITTA Wataru
 研究開発本部 生産技術センター
 構造設計技術研究部
 Mechanical Structure Design Technology Research Dept.