

薄膜の密着強度評価

薄膜は電子デバイス、記録メディア、光学部品の機能性薄膜や、機械部品・工具の耐摩耗性保護膜など多くの分野で使用されている。

薄膜の機械的性質（内部応力、付着力、摩擦・摩耗、引張強度、硬さ、弾性、内部摩擦など）は薄膜の安定性や耐久性に影響するため、実際に使用される製品に近い構造での機械的特性評価の必要性が増している。とりわけ薄膜と基板、異種薄膜間の付着力は薄膜を実用化する際に耐久性そのものに関わる重要項目であり、定量的な評価の要望が高まっている。付着力は薄膜と基板との相互作用の強さを示す指標であり、工業的には密着性と呼ばれる。密着性の評価は薄膜を基板から剥がすのに必要な力、またはエネルギーを測定して行われる。

本稿では、密着強度の測定範囲が広い引張試験と、極薄膜・微小領域部の評価が可能なナノインデント（Nano Indenter™ XP/DCM、MTSシステムズ社の商標）を用いたスクラッチ試験（引掻き試験）と、破壊力学のモデルに基き薄膜の密着性をより定量的に評価できる改良エッジ・リフト・オフ試験（modified Edge Liftoff Test、以下mELT試験と呼ぶ）による密着性評価事例を紹介する。

C-1

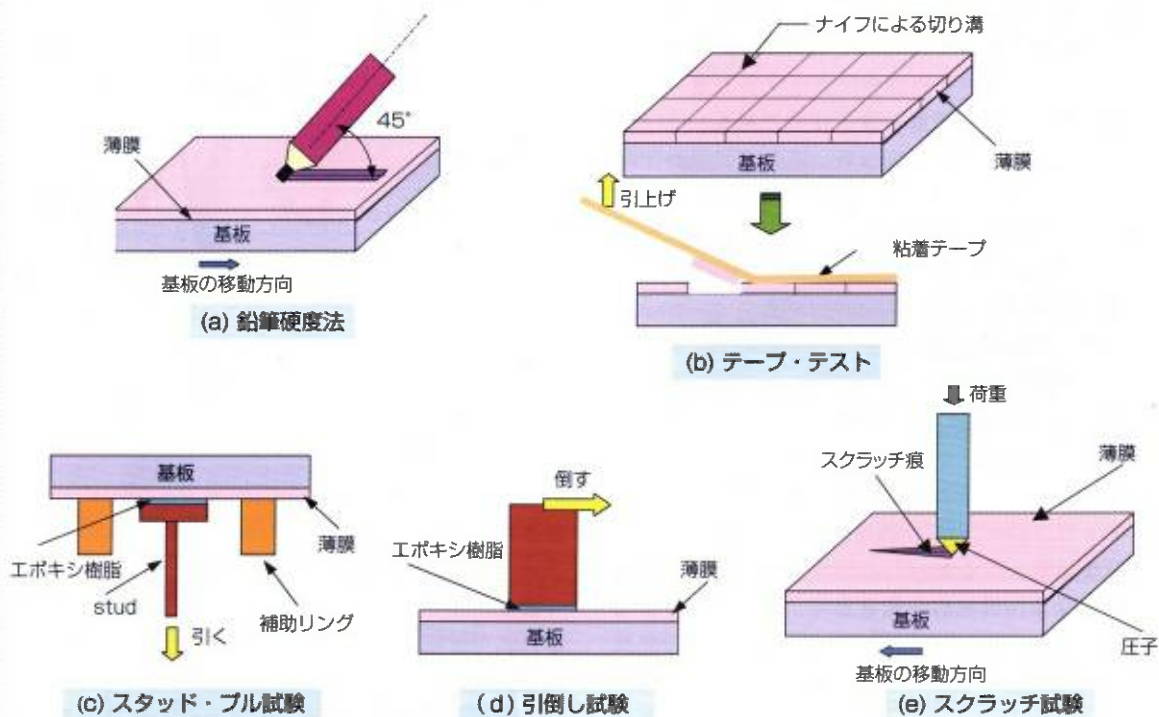
密着性の評価方法

密着性の代表的な評価方法を第1図に示す。

密着性を定量的に評価できる方法として、スタッド・プル試験（stud pull test、鋸状治具による引張試験）、引倒し試験（topple test）、スクラッチ試験（scratch test、引掻き試験）がある。

引張試験や引倒し試験は、治具を接着材で薄膜に貼り付け、垂直に引っ張ったり、横に押し倒す

などして薄膜を剥離させる測定法で、剥離したときに膜面に作用した応力値で密着強度を評価する。スクラッチ試験は、硬い鋭い針先を薄膜に押し付けて引っ掻く方法である。荷重を増しつつ引っ掻いて薄膜に損傷・剥離が起こるときの押込み荷重を測定し剥離荷重とする。



第1図 密着性の評価方法の模式図

C-2

引張試験による薄膜の密着性評価

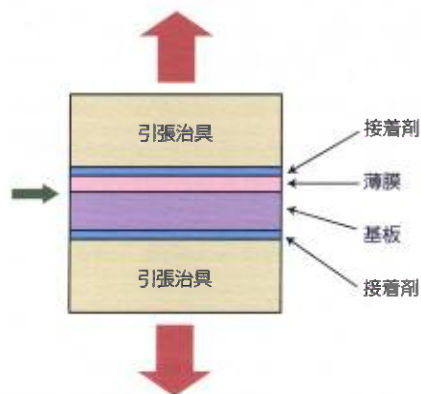
引張試験による密着性評価の模式図を第2図に示す。

試料の両面をそれぞれ接着剤で引張治具に固定し、引張試験機で治具を介して薄膜／基板界面に対して垂直に引っ張り、薄膜を基板から引き剥が

す。薄膜が剥離したときの荷重（荷重—変位曲線の荷重最大値）を剥離面積で除して薄膜の密着強度を求める。

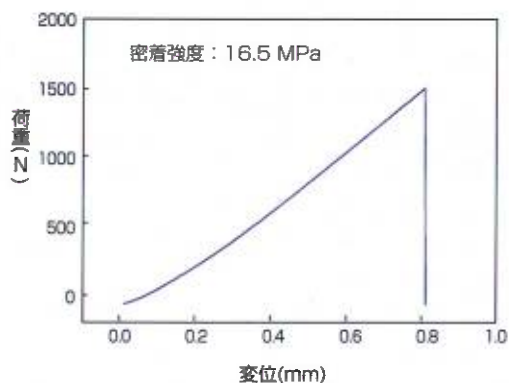
接着剤の強度以上には力を作用させることはできないが、ロードセルの荷重範囲（最大荷重5kN）

に対応した幅広い密着強度の測定が可能である。薄膜が部分的に剥離する場合は、必要に応じて画像処理ソフトを用い剥離面積を算出している。



第2図 引張試験による薄膜密着性評価の模式図

第3図に金属基板上に酸化物薄膜(膜厚 $1\mu\text{m}$)が成膜された試料を引張試験したときの引張荷重—変位曲線を示す。



第3図 酸化物薄膜/金属基板の引張荷重—変位曲線

ナノインデントを用いたスクラッチ試験による密着性評価

C-3

ナノインデントはダイヤモンドチップからなる微小な三角錐の圧子を用いて、超低荷重(最大荷重 500mN 、荷重分解能 50nN または最大荷重 20mN 、荷重分解能 1nN)、高精度(変位分解能 0.01nm)で押し込み試験ができる装置であり、金属、セラミックス、高分子材料など幅広い材料に対して適用可能である。極薄膜や極微小領域における硬さ、ヤング率の評価事例については本誌既刊号において紹介されている。¹⁾

本稿ではナノインデントの応用技術として、超低荷重でのスクラッチ試験による薄膜と基板との密着性評価の測定・解析例を示す。

本試験では以下の手順で剥離荷重を測定する、

- ①荷重を徐々に増加しながら圧子を押込むと同時に試料ステージを一定速度で移動させ、押し込み深さ、押し込み荷重、スクラッチ距離などのデータを収集する。
- ②押し込み深さ—スクラッチ距離プロファイルを解析する(試験中に薄膜の損傷が起これば、通常、押し込み深さに不連続な変位が現れる)。
- ③試験後、スクラッチ痕を顕微鏡(光学式またはSEM)観察して押し込み深さの不連続な変位が剥離、破壊、変形モードの変化などの現象に対応しているかを調べる。
- ④剥離箇所が決定できればその箇所での押し込み荷重値を剥離荷重とする。

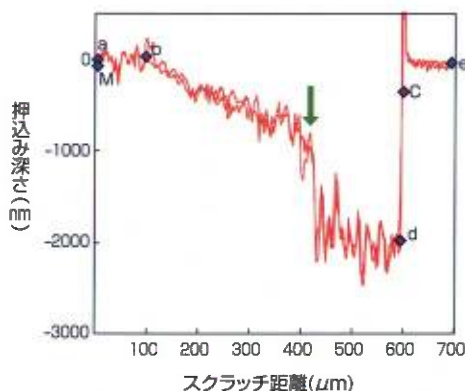
本装置でのスクラッチ試験の特徴は、極薄膜や微小領域の密着性評価が可能であることである。また、スクラッチ試験のときに圧子に加わる水平方向の力を測定し、摩擦係数の決定や表面処理(紫外線照射など)による表面改質層・劣化層の評価に利用されている。

第4図(a)にCu基板上のCu酸化膜(膜厚 $1\mu\text{m}$)の押し込み深さとスクラッチ距離プロファイルを示す。スクラッチ距離 $400\mu\text{m}$ を越えたところ(緑矢印で示した距離)で、押し込み深さが急激に深くなっ

ている。

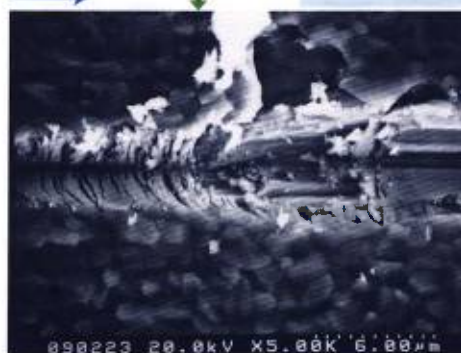
第4図(a)緑矢印で示した位置でのSEM像を第4図(b)に示す。スクラッチ痕には明瞭な剥離箇所が観察される。第4図の緑矢印での押し込み荷重 8.933mN で剥離が生じたことが確認できる。

なお測定データの再現性と信頼性を上げるため、通常、各試料につき10点のスクラッチ試験を行っている。剥離箇所の決定にはSEM観察に加えEDXもしくはAES分析による元素分析を併用している。



(a) 押し込み深さとスクラッチ距離プロファイル

スクラッチ方向 剥離位置 剥離距離: $438\mu\text{m}$
剥離荷重: 8.933mN



(b) スクラッチ痕のSEM像

第4図 Cu酸化膜/Cu基板のスクラッチ試験による密着性評価

1) 中上明光: ナノインデントによる薄膜評価技術、こべるにくす Vol. 11, APR. 2002, p1

mELT試験は、薄膜の上に塗布したエポキシ樹脂と基板の熱収縮率の違いで生じるせん断応力によって膜を引き剥がす試験である。

当社ではフロンティア・セミコンダクター社製の薄膜密着度テスター(FSM ラミナー・シリーズII)で試験している。試験材は、

- ①薄膜の上面に厚いエポキシ樹脂を塗布。
- ②エポキシ樹脂の硬化(170℃、1時間)。
- ③約1.2cm角に切断。
- ④試験材側面の研磨(側面の加工損傷除去の目的で側面と薄膜面が90°になるように研磨)により作製される。

密着性の低い試料では試験材の作製中に薄膜が剥離することもあり、試験材の作製は損傷を抑えるよう注意が必要である。

mELT試験の模式図を第5図に示す。

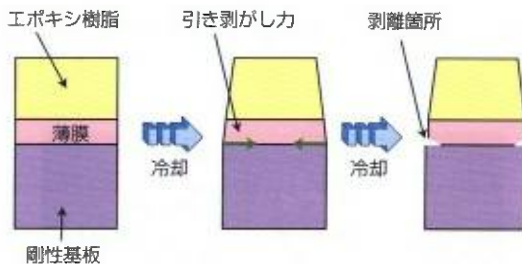
試験材は低温室で冷却され、一定温度ごとに試験材の表側の画像を保存する。

熱収縮の違いにより発生するせん断応力が最も弱い界面の密着強度を超えた時点でその界面の端面から剥離が始まる(エッジからのリフト・オフ)。エポキシ樹脂の残留応力と温度の関係はあらかじめわかっており、剥離が生じた温度でのエポキシ樹脂層の残留応力を σ_0 とすると、エポキシ層が薄膜よりはるかに厚い場合、薄膜に加えられる剥離強度(K_{app})は次式で表される。

$$K_{app} = \sigma_0 * (h/2)^{1/2}$$

ここで、 h はエポキシ層の厚さである。

この式²⁾の詳しい導出は省略するが、破壊に伴う解放エネルギーが界面の生成エネルギーに等しいという線形破壊力学のモデルにおいて、剥離時に放出されるエネルギーがエポキシ層に保存された弾性ひずみエネルギーに等しいと仮定して導かれている。ここで剥離強度 K_{app} の単位は、脆性材料の破断基準となる応力拡大係数と同じであり、通常 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ で表される。



第5図 mELT試験の模式図

mELT試験の特徴として、

①薄膜の破壊強度を定量的に測定するテスト法である。

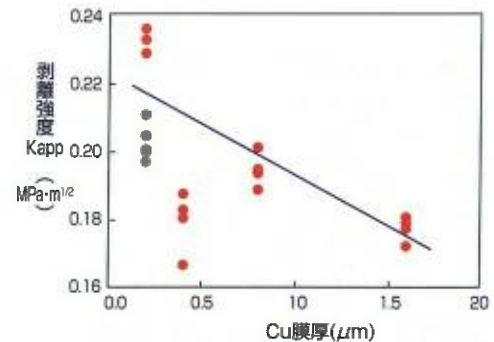
②多層薄膜の測定が可能である(ただし、密着性の最も弱い界面の評価)ことが挙げられる。

基板がシリコンである場合は、対象薄膜により異なるが測定可能な剥離強度の最大値は経験的に約 $0.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ である。

半導体デバイス用のLow-k薄膜、銅薄膜などの評価に利用されることが多い。シリコン以外の基板上の薄膜では剥離強度 K_{app} による相対評価が可能である。また試験後の剥離面は表面分析(XPS、AESなど)や断面SEM/TEMによる観察/分析により剥離界面の同定が可能である。

第6図にCu膜/TaN膜(膜厚50nm)/Si基板構造の試料において、Cu膜とTa₂N₅膜界面の剥離強度に対するCu膜厚の影響を調べた結果を示す。

膜厚が増えると剥離強度 K_{app} が減少する傾向にあることがわかる。これは膜厚が厚いCu薄膜ほどより大きな残留応力があるために、より少ない応力の付加で膜を引き剥がすことができるためと推測されている。



第6図 Cu/TaN界面の剥離強度 K_{app} とCu膜厚の関係

引張試験とナノインデントによるスクラッチ試験およびmELT試験の3つの手法による薄膜密着強度評価の一端を紹介した。

薄膜の密着性評価には膜材料の特性や界面密着強度の大小により適切な評価手法を選ぶ必要がある。紹介した手法の特徴を活かして多様な薄膜材料の密着性の評価ニーズに対応していきたい。

[エレクトロニクス事業部物理解析部 楠見 之博]

2) E.O.Shaffer et al.: Polymer Eng. and Sci., vol.36(1996), p.2375