

近年、エレクトロニクス分野では半導体デバイス、情報蓄積メディア、MEMSの微小化にともない、その構造も複雑化かつ微細化が進んでいる。それを構成する薄膜材料は数nm～数百nmオーダーとなっているが、構造設計、不良解析、信頼性評価、品質管理のためには製膜状態あるいは微細構造状態(実装状態)での機械特性評価が必要とされている*1)。

機械特性の評価方法には引張試験や硬さ試験等の様々な方法があるが、たとえば、古くから用いられているビッカース硬さ試験では試験荷重が高く、ミクロンオーダーの膜でも精度の高い評価は困難である。その中で、20年程前から極低荷重と微小変位の同時計測が可能なナノインデンテーション法が注目され、その計測精度の高さにより現在では様々な薄膜、微小領域の評価に採用されている*2)*3)。また、硬さ、ヤング率他にも薄膜や微小領域のクリープ特性評価、破壊靱性評価にも応用されており、汎用性も高い*4)*5)。

当社でも、ナノインデンテーション法による評価のニーズに対応すべく15年程前より技術を導入し、これまで様々な評価に取り組んできた。本稿では、ナノインデンテーション法による硬さ、ヤング率測定の原理、特徴について説明し、最近の評価例として配線膜、微小領域(二次電池電極の活物質)の機械特性評価事例を紹介する。その他、薄膜の密着性評価手法であるサイカス試験、ナノスクラッチ試験についても原理を説明し、評価事例について紹介する。



技術本部
エレクトロニクス事業部
物理解析センター
表面・物性解析室
加藤 隆明

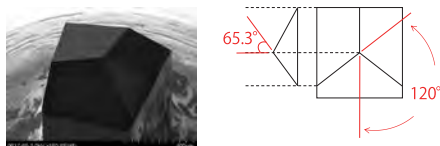
D-1 ナノインデンテーション法による硬さ、ヤング率評価

1-1 ナノインデンテーション法による硬さ、ヤング率測定原理

(1) 基本原理

ナノインデンテーション法による材料の硬さは、第1図に示すような三角錐(通常はBerkovich型)のダイヤモンド製圧子を試料の表面から押し込み、その際に負荷される荷重 P を圧子と試料の接触投影面積 A_p で除することにより求められる*6)。

第1図 Berkovich型圧子外観と形状



第2図に材料の弾塑性変形の典型的な荷重-変位曲線を示す。

接触深さ h_c は第2図に示すように、除荷曲線の傾き S (スチフネス:

圧子と試料の剛性パラメータ)の近似直線と横軸の交点に相当する変形量で定義する。

圧子と試料の接触投影面積 A_p は、接触深さ h_c を用いて幾何学的に式(1)で与えられる。

$$A_p = 24.56h_c^2 + f(h_c) \quad (1)$$

ここで、 $f(h_c)$ は先端の尖った理想的な圧子($A_p = 24.56h_c^2$)と実際に用いられる圧子(先端の丸みを持つ圧子)の接触投影面積の差を補正する項である。

このように、押し込みによる接触深さ h_c を計測する

ことにより接触投影面積 A_p を求めることができるため、ビッカース硬さ試験のように実際に圧痕径を計測する必要がないことから、微小な押し込み深さ(微小な圧痕)でも硬さ、ヤング率を測定できる。

圧子と試料の合成モジュラス(複合的なヤング率) E_r は、第2図の除荷曲線から決定される S と式(2)のような関係が成立する。

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (2)$$

また、試料のヤング率 E_s は、式(2)で求めた E_r と圧子のヤング率 E_i 、圧子のポアソン比 ν_i 、試料のポアソン比 ν_s を用いて式(3)で算出される。

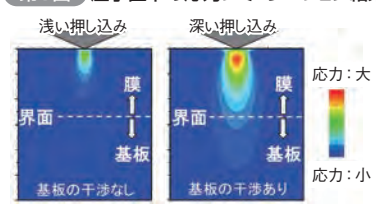
$$E_s = \frac{E_r E_i (1 - \nu_s^2)}{E_i - E_r (1 - \nu_i^2)} \quad (3)$$

ダイヤモンド製圧子の E_i およびポアソン比 ν_i は既知の値であるため、試料のポアソン比 ν_s を入力することで、試料のヤング率 E_s を求めることができる。なお、試料のポアソン比については不明であることが多いため、当社では通常一般的な工業材料のポアソン比(0.15~0.35)の平均値0.25を入力してヤング率を計算している。仮に0.15~0.35を入力してヤング率を計算してもその差異は、測定誤差の範囲内(±5%内)である。

(2) 連続剛性測定法(CSM)の原理と特徴

第3図に薄膜(膜のヤング率74GPa、基板のヤング率165GPaと仮定)に押し込み荷重(深さ)を変えた試験を模擬した圧子直下の応力シミュレーション結果を示す。薄膜材料や金属組織、粉体といった微小領域に押し込みを行うと、押し込みが深くなるにつれて圧子直下の応力場が主として深さ方向に拡がり、硬

第3図 圧子直下の応力シミュレーション結果



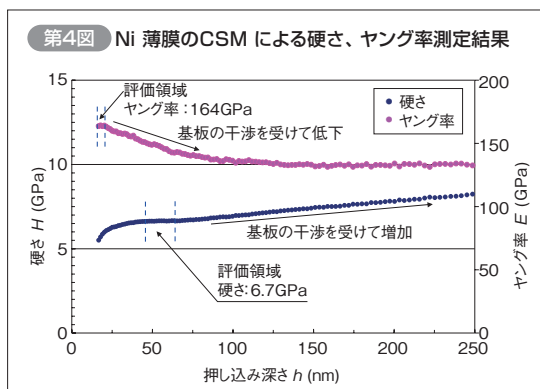
参考文献

- *1) 中上昭光,川上信之:ナノインデンテーション法による薄膜の機械的特性評価, R & D神戸製鋼技報,52(Sep. 2002)No.2
- *2) 江尻芳則ほか:半導体パッケージ基板用無電解Ni/Pd/Auめっき技術(第1報),エレクトロニクス実装学会誌, Vol.15(2012)No.1, pp.82-95
- *3) 松本圭司ほか:今後のパッケージングにおける構造解析・熱解析,エレクトロニクス実装学会誌, Vol.15(2012) No.2, pp.142-147
- *4) 宮本輝,小川武史,大澤直:圧子圧入法による鉛フリーはんだの力学特性の予測,材料, Vol51(Apr.2002) No.4,pp.445-450
- *5) Sam Zhang, Deen Sun, Yongqing Fu, Hejun Du : Toughness measurement of thin films : a critical review, Surface & Coatings Technology, 198(2005), pp.74-84
- *6) W.C. Oliver and G.M. Pharr :An improved for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res, Vol.7(1992)No.6, pp.1564-1583

さ、ヤング率は基板や周囲の干渉を受けて評価される。前項で述べた基本原理に基づく負荷除荷法では、ある押し込み深さでの硬さ、ヤング率を測定するため、基板や周囲の干渉有無を判断することは困難である。

したがって、薄膜材料や金属組織、粉体自体の特性の解析にはどの程度の押し込み深さから干渉を受けるのかを精確に把握することが重要であるが、この対策として、当社では連続剛性測定法(Continuous Stiffness Measurement)を採用している。CSMは当社が所有する測定装置の特徴であり、押し込み深さと硬さ、ヤング率の連続的な関係を測定できる手法である。圧子を微小振動させながら、試料表面に押し込みを行い、圧子の励起振動振幅、試料の変位振動振幅、両者の振動の位相差を計測する。これらのパラメータをもとに前項で述べた除荷曲線の傾きに相当するスチフネスSが押し込み深さ方向に連続的に求まる*6)*7)。押し込み深さ方向に連続的にSが求まると、基本原理に基づいて押し込み深さと接触面積A_hの関係を求めることができ、結果として押し込み深さと硬さ、ヤング率の関係を求めることができる。

第4図にSi基板上的Ni薄膜(厚さ300nm)のCSMによる押し込み深さと硬さ、ヤング率測定事例を示す。ここで、Ni薄膜を含む金属配線膜の機械特性は、たとえばそれらで構成される半導体パッケージの信頼性評価のための基礎物性として利用される。



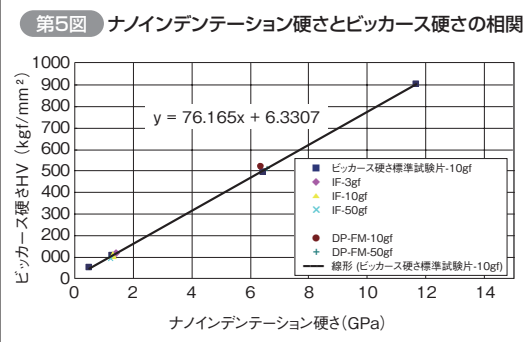
押し込み深さと硬さプロファイルは押し込み深さ65nmから基板の干渉を受けて増加しており、ヤング率プロファイルは押し込み深さ20nmから低下しているのがわかる。これにより基板の干渉が極力小さい押し込み深さ範囲を定義し、硬さ、ヤング率を解析できる。これは、当社所有の装置が極低荷重、極微小変位で計測可能であることに加え、CSMを採用することにより実現できる評価であり、薄膜、微小領域の精度の高い硬さ、ヤング率解析には有効な手法である。

これまでの評価実績を含め、この手法による評価可能な厚さ下限および領域下限を検証した結果、薄膜は数百nmの厚さ、微小領域は1μmφ程度であれば評価可能である。

1-2 ナノインデンテーション硬さとビッカース硬さの相関

これまで述べてきたようにナノインデンテーション法の評価スケールは微小であるが、マクロ、ミクロスケールのビッカース硬さ試験とは評価スケールのほかに、評価の原理と定義が異なる。マクロスケール~ナノスケールの一貫した硬さ評価の基礎的な知見を得るため、両手法により評価される硬さの相関を実験的に調査した。

第5図に各種材料のナノインデンテーション硬さとビッカース硬さの関係を示す。試料はビッカース硬さ標準試験片(HV40、HV100、HV500、HV900)、IF鋼(図中凡例:IF)、マルテンサイト鋼(図中凡例DP-FM)を用いた。IF鋼、マルテンサイト鋼については試験荷重を変えて(IF鋼:3gf、10gf、50gf DP-FM:10gf、50gf)硬さを評価した。その結果、すべての試料について線形的な相関が得られ、その一次近似式の第1項の係数は76.2となった。たとえば、ナノインデンテーション硬さ1GPaのビッカース硬さ概算値はHV80程度となる。1:1の関係にはならないものの、一定の相関は得られているため、両手法を組み合わせることで評価スケールを拡張できる。



第5図に各種材料のナノインデンテーション硬さとビッカース硬さの関係を示す。試料はビッカース硬さ標準試験片(HV40、HV100、HV500、HV900)、IF鋼(図中凡例:IF)、マルテンサイト鋼(図中凡例DP-FM)を用いた。IF鋼、マルテンサイト鋼については試験荷重を変えて(IF鋼:3gf、10gf、50gf DP-FM:10gf、50gf)硬さを評価した。その結果、すべての試料について線形的な相関が得られ、その一次近似式の第1項の係数は76.2となった。たとえば、ナノインデンテーション硬さ1GPaのビッカース硬さ概算値はHV80程度となる。1:1の関係にはならないものの、一定の相関は得られているため、両手法を組み合わせることで評価スケールを拡張できる。

参考文献

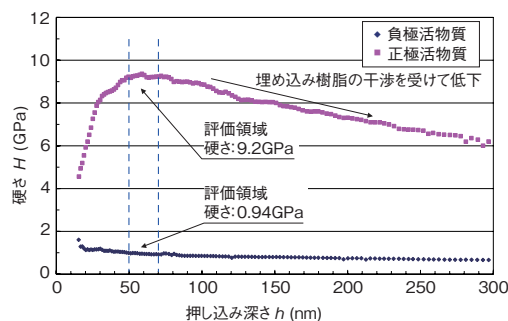
*7) 加藤隆明, 大谷茂生, 村上俊夫, 大村孝仁: ナノインデンテーション法による微小領域及び薄膜の機械特性評価技術, 金属, Vol.78 (2008) No.9, pp.885-892

1-3 二次電池正極負極の活物質単体のCSM応用事例

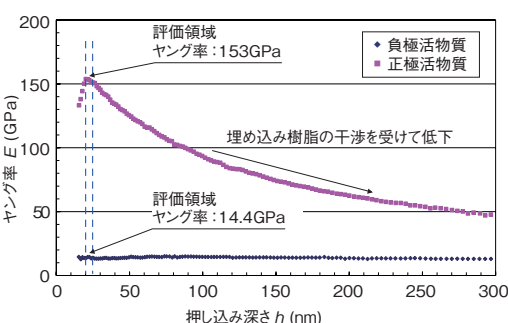
二次電池電極に用いられる活物質の劣化予測や、電極塗膜自体の強度計算のためには活物質の機械特性が必要であるが、活物質のような数μm~数十μmの粉体の評価はナノインデンテーション法が得意とするところである。第6図、第7図は正極、負極の活物質を樹脂埋め、断面を加工して、断面から連続剛性測定を行った結果である。正極活物質は硬さ、ヤング率ともに埋め込み樹脂の干渉を受けて押し込みが深くなるにつれて低下しているが、負極の活物質はほぼ変化が見られない。両者とも埋め込み樹脂(硬さ:0.2GPa程度、ヤング率3GPa程度)より硬く、高いヤング率を有しているが、第8図に示すように負極の活物質は数十μmと正極活物質に比べて大きいことと比較的樹脂の特性に近いため、本測定の深さ範囲では周囲の干渉を受けなかったと考えられる。

正極活物質の測定で得られたプロファイルから、極大領域(硬さ:50nm-70nm ヤング率:20nm-25nm)が活物質自体の硬さ、ヤング率を反映していると解釈できる。正極活物質の硬さ、ヤング率は負極活物質の10倍程度であり、たとえば、カーボンブラックやバインダとの存在比率にもよるが、電極塗膜の圧縮強度も相応の差異が得られるものと考えられる。

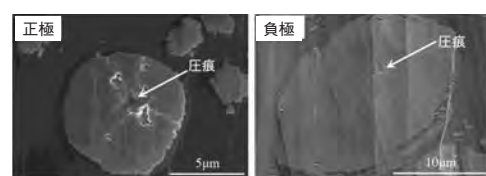
第6図 正極負極活物質の押し込み深さと硬さの関係



第7図 正極負極活物質の押し込み深さとヤング率の関係



第8図 各活物質の圧痕SEM観察写真



D-2 サイカス試験、ナノスクラッチ試験による密着性評価

2-1 サイカス試験、ナノスクラッチ試験の原理

第9図に、サイカス試験およびナノスクラッチ試験の概要を示す。

サイカス試験は、ダイヤモンド製の切刃を用いて膜表面から切込み、膜/基板界面到達後に膜を剥離させながら水平方向に移動させ、その際に計測した水平力により密着性を比較評価する手法である^{*8)}。膜を変形させながら剥離させるので、金属膜や樹脂膜のような展延性に富む薄膜材料(厚さ数百nm~数十 μm)の評価に適している。

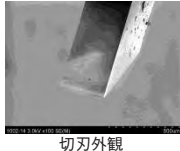
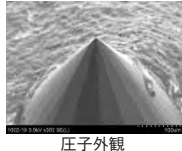
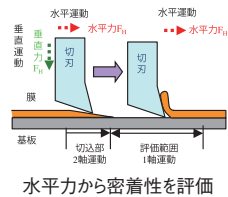
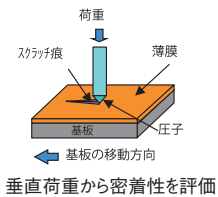
一方、ナノスクラッチ試験は、先端の鋭い圧子を用いて、試料表面から荷重を負荷しながら引っ掻き、膜が剥離した際の荷重で密着性を比較評価する手法である。ナノスクラッチ試験は膜の局所的な破壊をとめないながら剥離させるので、DLC膜やセラミックス系膜のような脆性的な薄膜材料の評価に適している。当社におけるナノスクラッチ試験は、前章で述べた装置のオプション機能であるため、厚さ数十nm~数百nmの薄膜や数十 μm 角程度の微小領域における試験が可能である。

2-2 サイカス試験、ナノスクラッチ試験の密着性評価事例

ディスプレイは、基板をガラス材として主にITO膜のような機能性薄膜と金属配線膜で構成されているが、その信頼性評価や品質管理ための一手段として膜の密着性評価が用いられる。

フラットパネルディスプレイを模擬して、ガラス基板上ITO膜(厚さ200nm)の上に厚さ700nmの金属多層膜を製膜した試料を準備した。第10図にサイカス試験および解析結果を示す。プロファイル図の横軸は切刃移動距離を示しているが、切り込みの過程では

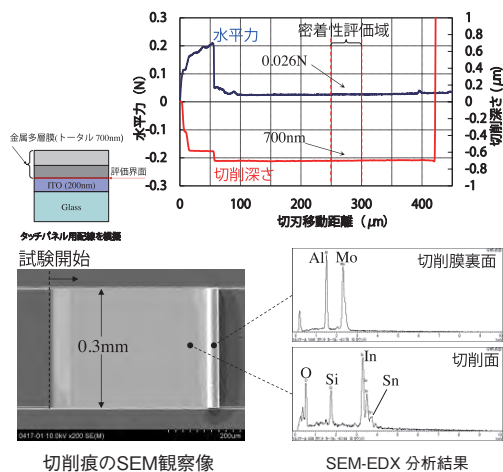
第9図 サイカス試験、ナノスクラッチ試験の概要

展延性に富む薄膜材料	脆性的な破壊を起こす薄膜材料
サイカス試験	ナノスクラッチ試験
	
切刃外観	圧子外観
	
水平力から密着性を評価	垂直荷重から密着性を評価

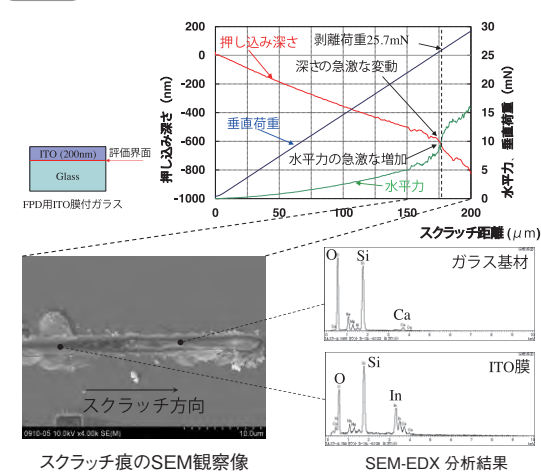
水平力は増加していき、切刃移動距離50 μm 程度で急激に低下している。水平力の急激な低下は膜の剥離開始を示唆するものであり、その後は一定の水平力が得られている。試験箇所の切削深さプロファイルおよびSEM/EDX分析の結果、ITO膜と金属多層膜の界面での均一な剥離が確認でき、剥離時の水平力を0.026Nと評価した。

第11図にガラス基板上ITO膜のナノスクラッチ試験結果および解析結果を示す。荷重の増加とともに押し込みは深くなり、スクラッチ距離175 μm 程度で押し込み深さプロファイルの傾きが大きくなっている(プロファイル図中破線位置)。それと同期して圧子に負荷される水平力が増加が見られた。押し込み深さの変動は膜の破碎、水平力の変動は膜の破碎と摩擦係数の変化を反映していると考えられ、これらの変動は膜の剥離を示唆していると解釈できる。プロファイルの変動位置におけるSEM/EDX分析の結果、ITO膜とガラス基板の界面での剥離が確認でき、剥離時の垂直荷重を25.7mNと評価した。

第10図 配線膜のサイカス試験、解析結果



第11図 ITO膜のナノスクラッチ試験、解析結果



垂直荷重を25.7mNと評価した。

なお、各手法で得られる剥離時の水平力や垂直荷重は、密着力を直接反映したものではないため、当社では試料間の比較評価としているが、評価の目的を考慮して、各手法の特徴を活かした評価を提案させていただいている。

本稿では、薄膜、微小領域の機械特性評価技術について紹介した。ナノインデントーション法では、ほかのマイクロ、マクロスケールの試験では見極めることができないナノスケールの特性を評価できる。そのため、当社では評価する材質、材料組織、構造等から最適な測定、解析条件を検討し、サイズ効果の見極

めを含めより確かなデータの解釈を提供させていただいている。密着性評価については一般的に定性的な比較評価に留まっているため、より定量的な評価を実現すべく、試験技術、解析技術の高度化に取り組んでいく所存である。