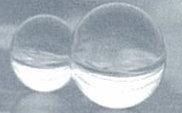


ナノインデントーによる薄膜評価技術

薄膜は半導体デバイス、情報蓄積メディア、微小電子機械システム (MEMS) など多くの分野に使用されている。薄膜の材料特性はバルクのそれとしばしば異なることが見出されており、これらデバイスやシステムの設計、製造のために薄膜での材料特性評価は重要である。デバイスの微小化・極薄化が進む中、とりわけ薄膜材料の機械的特性の評価の必要性が増している。

ここでは、MTSシステムズ社のナノインデントー (Nano Indenter™ XP/DCM、MTSシステムズ社の商標) を用いた薄膜の機械的特性評価技術を紹介する。本装置を用いることにより、極低荷重の押し込み試験を高精度で行うことが可能となり、しかも硬さ、ヤング率といった材料特性を一度の押し込み試験により、連続的に深さ方向の関数として求めることができる。本装置の適用により、金属、セラミックス、高分子材料などの極薄膜や極微小領域における硬さ、ヤング率が得られる。

A

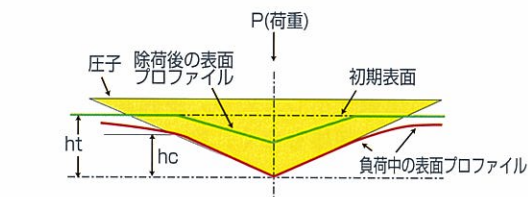


ナノインデントーション試験

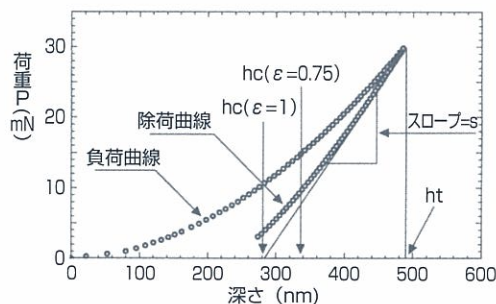
A-1

薄膜や材料の表面の硬さは、ダイヤモンドチップから成る三角錐 (バーコピッチ型) の圧子を薄膜や材料の表面に押し込み、その時の圧子にかかる荷重Pと圧子の下の射影面積Aから求まる。

第1図にバーコピッチ圧子と試料の接触の様子を示す¹⁾。また、第2図に弾性/塑性変形物質の典型的な荷重-変位曲線を熱溶融石英を例に示す¹⁾。



第1図 バーコピッチ圧子と試料の接触図



第2図 弾性/塑性変形物質の典型的な荷重-変位曲線 (試料: 熱溶融石英)

接触深さhcは第1図に示すように、接触点の周辺表面の弾性へこみにより、全体の押し込み深さhtより浅くなるのが普通である。つまり、

$$hc = ht - \epsilon P/S \quad \text{..... (1)}$$

ここで、 ϵ は圧子形状に関する定数で、バーコピッチでは0.75、Sは圧子と試料間の接触剛性 (第2図の除荷曲線のスロープ) である。

次に、圧子と試料間の接触射影面積Aは押し込み深さhcと圧子の形状を考慮し、次式で与えられる。

$$A = 24.56hc^2 + f(hc) \quad \text{..... (2)}$$

ここで、 $f(hc)$ は圧子の曲率により求められる補正項である。式(1)および(2)を用いて、硬さHは次式で算出される。

$$H = P/A \quad \text{..... (3)}$$

次に、ヤング率は以下のようにして求めることができる。まず第2図の荷重-変位曲線から決定される接触剛性Sは、圧子と試料の剛性モジュラスErと次式により決定される。

$$S = 2/\sqrt{\pi} \times Er\sqrt{A} \quad \text{..... (4)}$$

そして、試料のモジュラス (ヤング率) Esは次式で算出される。

$$Er = [(1-\nu_s^2)/Es + (1-\nu_i^2)/Ei]^{-1} \quad \text{..... (5)}$$

ここで、Eiは圧子のモジュラス、 ν_i は圧子のポアソン比、 ν_s は試料のポアソン比である。

1) J. Hey O: Mechanical Testing by Indentation, Course Notes, (1997), Nano Instruments, Inc.

特徴

A-2

本法による薄膜および微小領域の硬さ・ヤング率測定評価のもっとも特筆すべき特徴は、

- ① 超低荷重の押し込み試験による硬度、ヤング率の高精度定量測定
- ② 連続剛性測定法 (CSM) による硬さvs押し込み深さ曲線、ヤング率vs押し込み深さ曲線の取り込み
- ③ 幅広い材料に対応 (金属材料、セラミックス、高分子材料など) できることである。

本法では高荷重用として最大荷重500mN(50.8gf)、荷重分解能50nN(5.1μgf)に加え、超低荷重用として最大荷重20mN(2.0gf)、荷重分解能1nN(0.1μgf)のヘッドアセンブリを備えて、変位分解能0.01nmの高精度測定が可能である。

連続剛性測定法では、荷重DC信号に微小AC信号を加え、インデントーション時に力を微小振動させ、荷重振幅、変位応答振幅/位相を時間に対し測定し、各深さでの剛性 (スチフネス) を連続的に計測する。このことにより、従来では単一インデントーションの除荷曲線の1点でしか得られなかった硬さとヤング率が、一度の押し込み試験によって連続的に、しかも深さの関数として決定できる。各種金属合金や酸化膜、窒化膜、カーボン材料、高分子材料などの幅広い材料の単層/多層薄膜、熱処理/イオン注入などの表面改質、線材、電気配線などの微小領域の硬さ、ヤング率の測定が可能である。

以下に薄膜の機械的特性：硬さとヤング率の評価として、最近注目されているlow-k材料、Cu配線材料およびDLC材料について、ナノインデントによる測定・解析例を紹介する。

low-k材料

最先端のロジックLSIデバイスでは、多層配線を通る信号の遅延（RC遅延）を低減する必要がある。

そのため、Alに代わる高電導金属材料としてのCuの導入（銅配線、ダマシ配線構造）による配線抵抗Rの減少と、SiO₂に代わる低比誘電率層間絶縁膜（low-k）の導入による配線間容量Cの低減を図り、デバイス性能を向上させる技術開発が行われている。

第3図(a)はこのlow-k膜として作製した多孔質シリカの硬さと押し込み深さの関係を示している。測定には、シリコンウエハー基板上にシリコン酸化膜(SiO₂)をゾル-ゲル法により500nm堆積した試料を用いた。

測定データの再現性と信頼性を上げるため、各試料につき15点の測定を行っている。

第3図(a)から見られるように、この多孔質シリカの硬さは、表面から20nmあたりまで少し硬い膜

で構成され、その後ほぼ一定の硬さ（0.01GPa）となり、300nmあたりから急激に硬さが上昇する。

一般に基板上に堆積された薄膜の硬さは、堆積薄膜の機械的特性にもよるが、膜厚の1/5から1/2の押し込み深さで基板の影響を受け、見かけ上の硬さが変化することが知られている。300nm当たりの硬さの急激な増加は、下地のSiウエハー基板のほうが硬い（11GPa）のでその影響がでてきている。

第4図(a)に、Si酸化膜であるが、プラズマCVD法で作製した膜（500nm）を比較として示している。この膜は緻密であり、熱溶融石英（バルク）の硬さである9GPaの半分に近い値を示している。

第3図(b)に、多孔質シリカのヤング率と押し込み深さの関係を示している。多孔質シリカのヤング率も表面近傍で高い値を示すが、その後ほぼ一定のヤング率（0.15GPa）をとり、その後は硬さと同様基板の影響を受け、急激に増加する。

いっぽう、プラズマCVD法によるSi酸化膜のヤング率は、第4図(b)に見られるように、熱溶融石英の半分に近い45GPaの値に到達している。

第3図(c)に、多孔質シリカ表面のダイヤモンド圧子による圧痕を示している。多孔質シリカ表面にはクラックや剥離もなく、均一に圧子が押し込まれ、下地のSiウエハーまで圧子が到達していることが分かる。

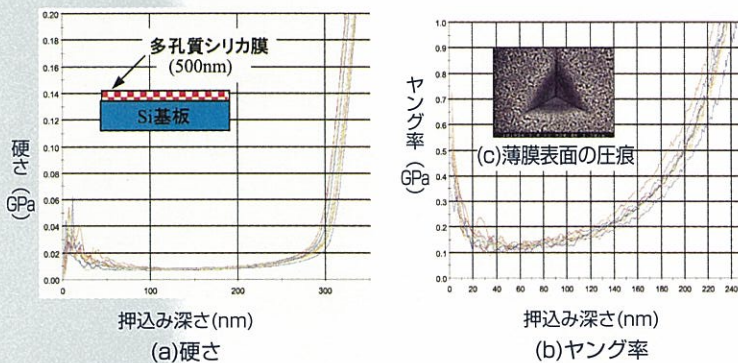
銅配線膜材料

上述のように、配線抵抗Rを低減させるため、配線材料をAlからCuに変更する開発が行われている。Cu配線には、メタルバリア層、めっきシード層（Cu薄膜）の形成後、めっきCuが用いられる。第5図(a)に、めっきシード層の成膜方法として一般的に用いられているスパッタ法によるCu薄膜の硬さと押し込み深さの関係を示している。

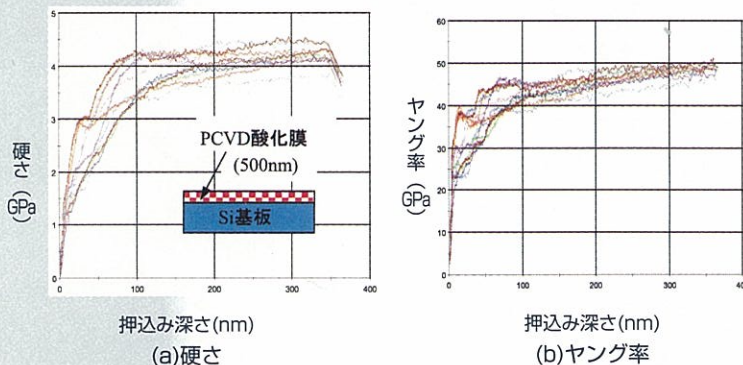
この測定においては、メタルバリア層／基板（Siウエハー）の影響を少なくするためCu膜厚を2μmと厚くした。このスパッタCu薄膜の表面付近は酸化されて酸化銅が形成され、そのために硬くなっていると思われるが、膜自体の硬さは1.7GPa程度である。

いっぽう、Cuの埋め込み層で主流となっている電解めっき法によるCu薄膜（アニールなし）の硬さと、押し込み深さの関係を第6図(a)に示す。この測定には、Siウエハー上にメタルバリア層、シード層Cuを薄く形成し、めっきCuを400nm堆積した。表面付近は同様に酸化され、酸化銅の硬さを示しているが、さらに押し込んでいくと、Cu薄膜の硬さが現われる。

このめっきCu薄膜はスパッタCu薄膜とほぼ同様な硬さを有しており、100nm以上の押し込み深さではメタルバリア層と基板の影響が現われて、



第3図 多孔質シリカ膜の硬さとヤング率



第4図 プラズマCVD-SiO₂膜の硬さとヤング率

硬さが増加し始めている。

第5図(b)および第6図(b)に、各々スパッタCu薄膜およびめっきCu薄膜のヤング率と押し込み深さの関係を示している。スパッタCu薄膜のヤング率は押し込み深さ400nm以上でおよそ160GPaを示しており、めっき膜も、メタルバリア層／基板の影響を受け始める100nmあたりではおよそ160GPaである。

DLC薄膜

耐磨耗性、自己潤滑性などの機械的特性に優れ、また幅広い導電性、可視光／赤外光透過性、低誘電率、酸素バリア性などを合わせ持つ機能性材料としてダイヤモンドライクカーボン(DLC)が注目されている。

DLCはダイヤモンドに似た性質を持つ非晶質炭素材料で、成膜方法により要求される機械的特性、機能性に適合した薄膜を作製することが可能となってきた。比較的高い硬さを持ち、耐磨耗性、自己潤滑性などの機械的特性に優れた膜は、一般的にはスパッタリング法により作製される。

第7図に、スパッタ法により成膜したDLC膜の硬さと押し込み深さの関係の一例を示す。ガラス基板に堆積したDLC膜(200nm)は9.5GPaの硬さを示し、その後ガラス基板の硬さ8GPaを示している。

いっぽう、導電性、光透過性、誘電性などで高い機能性を持つDLC膜は、一般的にプラズマCVD法によって成膜される。この製法によるDLC膜は、成膜時の条件で、膜中の水素量、および膜構造により、柔らかい膜から硬い膜まで取りうる。

第8図(a)は膜中に多量の水素を含むプラズマCVD膜の硬さと押し込み深さの関係の一例を示す。このDLC膜はおよそ0.45GPaとスパッタ膜の約20分の1の硬さを示している。

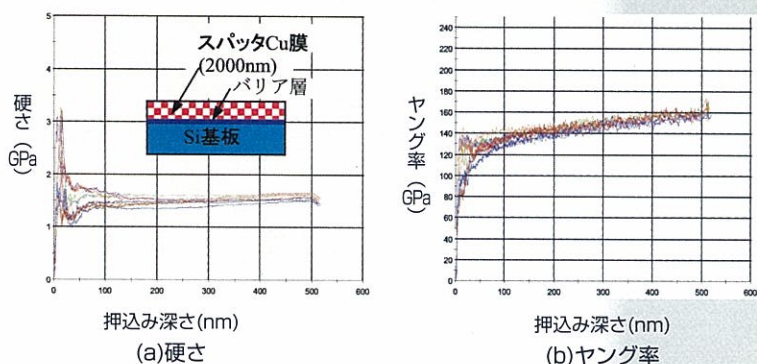
第7図(b)と第8図(b)に、各々スパッタ膜とプラズマCVD膜のヤング率と押し込み深さの関係を示す。ヤング率においても両者に大きな差が見られる。

ここで紹介した測定・解析例はナノインデントーション法による薄膜の硬さ、ヤング率の評価・解析技術の一部であり、当社ではこのほかにも材料や形状、研究開発目的に合わせた種々の解析をおこなっている。

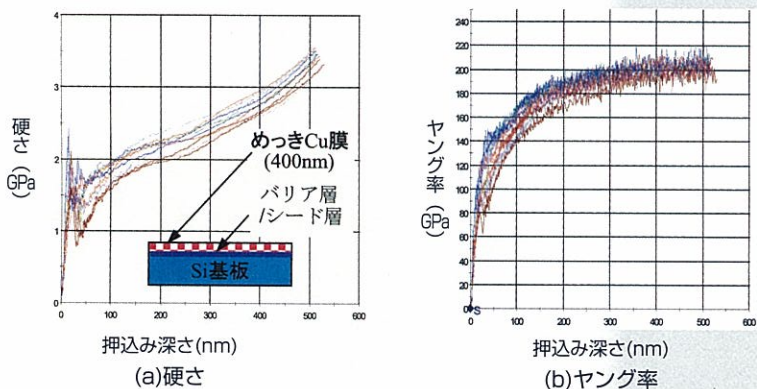
なお、ナノインデントアの応用技術として、超低荷重でのスクラッチ試験による摩擦係数の測定、薄膜の基板との密着性(剥離性)評価技術もすでに開発されている。

ナノインデントーションによる機械的試験法は単層／多層薄膜のみならず極細線やMEMSなどの極微小領域での材料の評価方法としてますます有力な手法となるものと思われる。

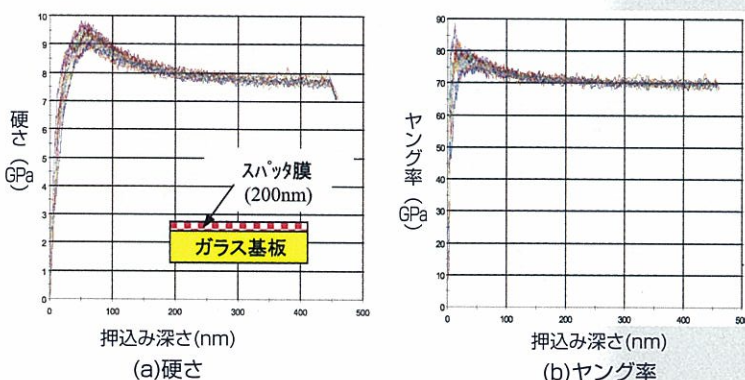
[エレクトロニクス事業部 技術部 中上明光]



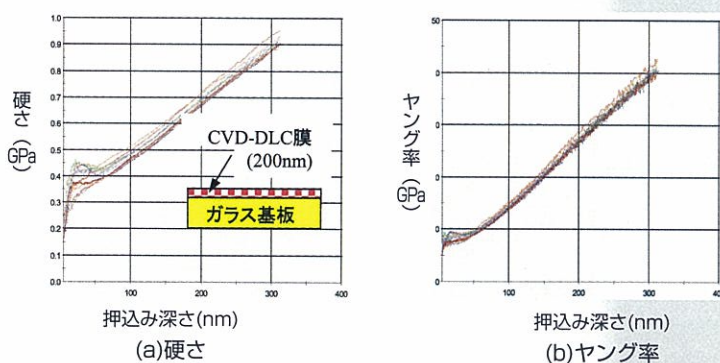
第5図 スパッタ法による純銅薄膜の硬さとヤング率



第6図 めっき法による純銅薄膜の硬さとヤング率



第7図 スパッタ法によるDLC薄膜の硬さとヤング率



第8図 CVD法によるDLC薄膜の硬さとヤング率