

近年、半導体デバイスをはじめとするさまざまな製品の小型化が進み、その構造制御がナノメートルからマイクロメートルスケールで行われている。微細な構造を有する製品の特性を評価するためには、局所的な物性評価が必要である。局所領域の物性評価技術として、ナノインデンテーションや走査型プローブ顕微鏡 (SPM; Scanning Probe Microscope) 等の微小プローブを用いた測定技術が注目されている。また、これら製品を構成する部材界面の物性評価も重要である。このような評価ニーズに応えるべく、当社では局所領域、界面におけるさまざまな物性評価に力を入れて取り組んでいる。

本稿では、これら物性評価の事例として、ナノインデンテーション法による動的粘弾性評価やSPMを用いた極微小部脆性評価の最新事例を紹介するとともに、界面物性評価技術である密着性評価についての取り組みをあわせて紹介する。



技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部
森野 勝也 (もりの かつや)
技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部
長野 恭子 (ながの やすこ)
技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部
能津 葉子 (のつ ようこ)

D-1 ナノインデンテーション法による動的粘弾性の温度依存性評価

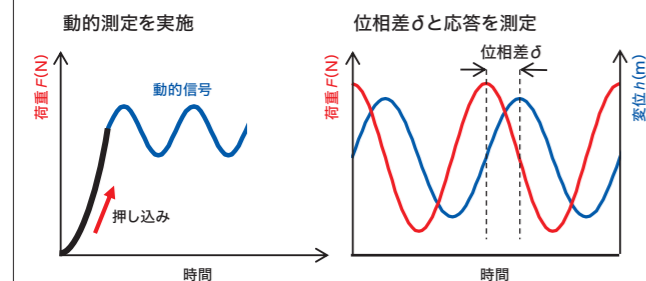
高分子材料は軽量性や耐衝撃性、加工のし易さなどの特徴からさまざまな分野で使用されているが、耐久性の観点で熱や光などによる劣化が潜在的な問題とされている。樹脂の寿命予測はガラス転移温度により評価されるが、ここに粘弾性測定が利用されている。一般的な粘弾性測定はmmオーダー以上のサイズで評価されているが、工業的に使用されている高分子材料は μm オーダーのフィルム状のものや繊維強化プラスチックなどがあり、これらの粘弾性評価には局所的な測定が必要となる。本節では、極低荷重をかけつつ微小変位を計測することで局所的な物性を評価可能なナノインデンテーション法をもちいた粘弾性測定の最新事例について紹介する。

粘弾性測定は、試料に一定の荷重やひずみを与えて測定する静的測定法と、試料に強制振動を与えて測定する動的測定法がある¹⁾。この内動的測定法は、特定周波数における粘弾性特性の

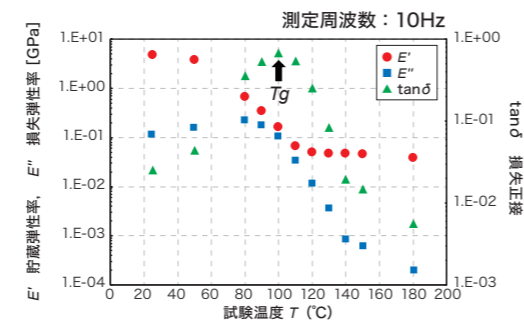
評価に有効である。動的粘弾性測定の原理を第1図に示す。変位と動的荷重の関係(位相差 δ)を計測することで、各種粘弾性特性を算出することが可能である²⁾。ナノインデンテーション法では、圧子押し込み時に試料へ動的信号を加え、変位の応答を測定することで動的な粘弾性測定を行う。

この手法を用いてエポキシ樹脂最表層(深さ2~3 μm 程度)の動的粘弾性測定を行った結果を紹介する。ここでは高温測定機構³⁾をもちいて、各種粘弾性特性の温度依存性を調査した。第2図に測定周波数10Hzにおける粘弾性測定結果を示す。ここで損失正接 $\tan\delta$ に着目すると、100 $^{\circ}\text{C}$ 近傍位置に最大値を示している。一般的に損失正接 $\tan\delta$ はガラス転移点で最大値を取るとされていることから、今回評価したエポキシ樹脂最表層のガラス転移温度(T_g)は100 $^{\circ}\text{C}$ 程度であることがわかる。

第1図 動的粘弾性測定の原理



第2図 エポキシ樹脂最表層の粘弾性測定結果



D-2 SPMを用いた耐プラズマ性溶射皮膜の脆性評価例

SPMはナノメートルオーダーに先鋭化されたプローブで試料表面に触れ、その触圧を制御しながら走査することによりnm~ μm の表面形態を可視化する顕微鏡法である。真空、大気中、液中といった観察環境を問わず測定が可能であることを特徴とする。また、プローブを用いて触針することにより、極微小箇所の電気特性や機械特性などの物性評価が可能である⁴⁾。本節では、耐プラズマ性溶射皮膜を脆性評価した最新事例について紹介する。

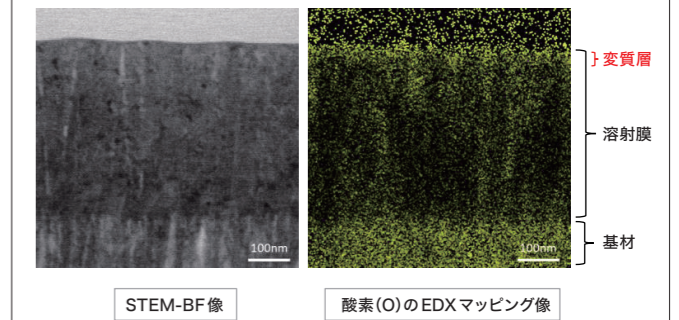
半導体製造では、ドライエッチングに用いられる真空装置内壁への溶射皮膜の適用が拡大しつつある。装置内はプラズマに曝露されるため、脆弱な皮膜では劣化により内壁から脱離し、パーティクルとなる場合がある。これがウエハ上に落下すると不良の原因となり半導体デバイスの歩留まりに影響をおよぼす。このため、耐プラズマ性が高く、かつパーティクルの発生頻度が少ない溶射膜の開発が必要とされている^{5) 6)}。第3図に耐プラズマ性溶射皮膜の断面観察像を示す。溶射皮膜の最表層に O_2 プラズマの影響と考えられる数十nm程度の変質層が確認される。この溶射皮膜の適用性を判断するにあたり、変質層がパーティクルとなる可能性について、変質層の脆性から評価することができると考えた。

膜の脆性評価では、多くの場合ナノインデンテーションのスクラッチ試験がもちいられるが、溶射膜の変質層は非常に薄く、かつ表面の凹凸が大きいことから評価が困難となる。そこで、剛性の高いプローブを用いてSPMで試料表面の微小領域(1 μm 角)をスクラッチし、そのスクラッチ量を計測することで、より微小な範囲かつごく浅い領域の脆さを数値化することを試みた。第4図にスク

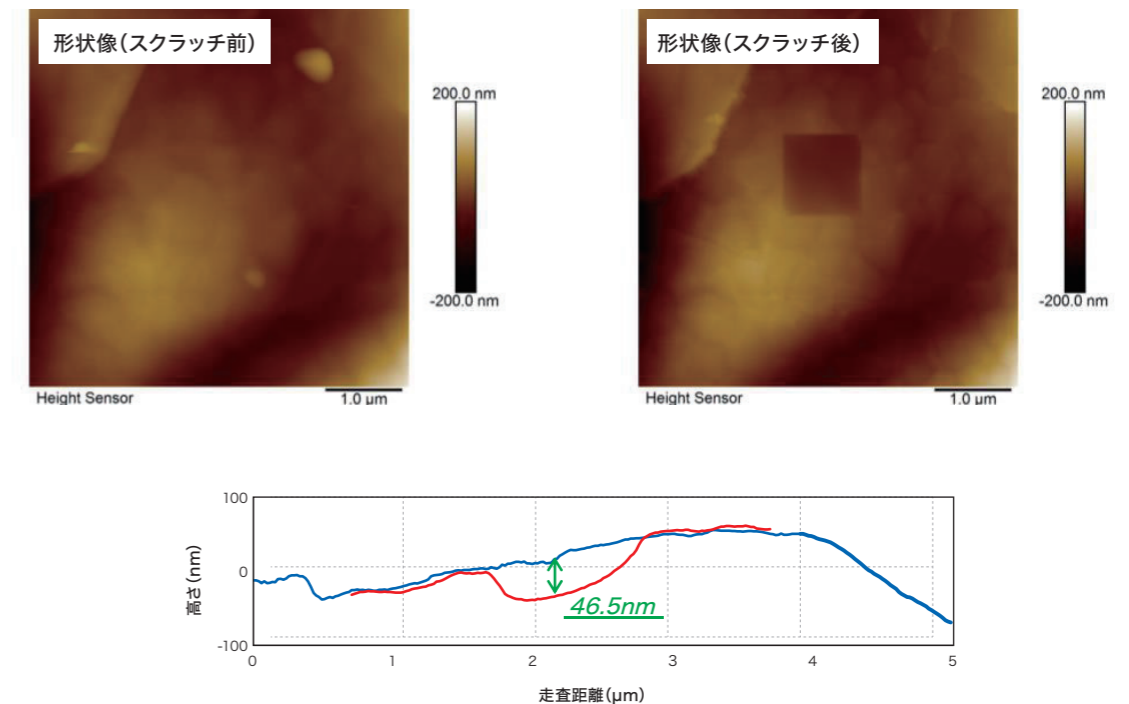
ラッチ前後の溶射皮膜の形状像を示す。スクラッチ前後のラインプロファイルと比較することでスクラッチ量を定量化できることが分かる(第4図グラフ)。このスクラッチ量を指標とすることで、種々のサンプル間で脆性を定量的に比較することが可能な技術を確立した。

SPMは最も基本的なモードであるAFMや、そこに機能を付与、発展させたConductive-AFM、SSRM、KPFM、MFMなどをはじめ、多くの派生した評価方法が存在しているが⁴⁾、本事例もSPMを用いたナノプロービング評価の新たな評価方法を実現したものと言える。

第3図 耐プラズマ性溶射皮膜の断面観察像



第4図 耐プラズマ性溶射皮膜のSPM観察結果



D-3 各種薄膜材料の密着性評価

半導体デバイスなど、種々の薄膜材料から構成される製品では、異種の薄膜材料間や基材と薄膜との密着性は、安定性、耐久性など実用上非常に重要な物性である。当社では、密着性評価の手法としてSAICAS(Surface And Interfacial Cutting Analysis System；ダイブラ・ウィンテス株式会社の登録商標)試験とナノスクラッチ試験、StudPull試験の3手法を有しており、対象とする製品や材料に応じて、それぞれの特徴を活かした密着性評価を行っている。第5図に各種密着性評価手法の概略図を示し、第6図に各密着性評価手法の適用範囲を示す。各手法の概要とその適正を紹介する。

SAICAS試験

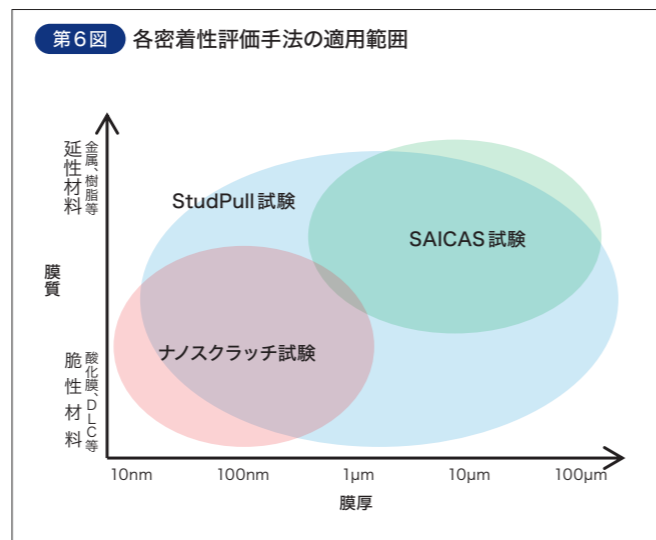
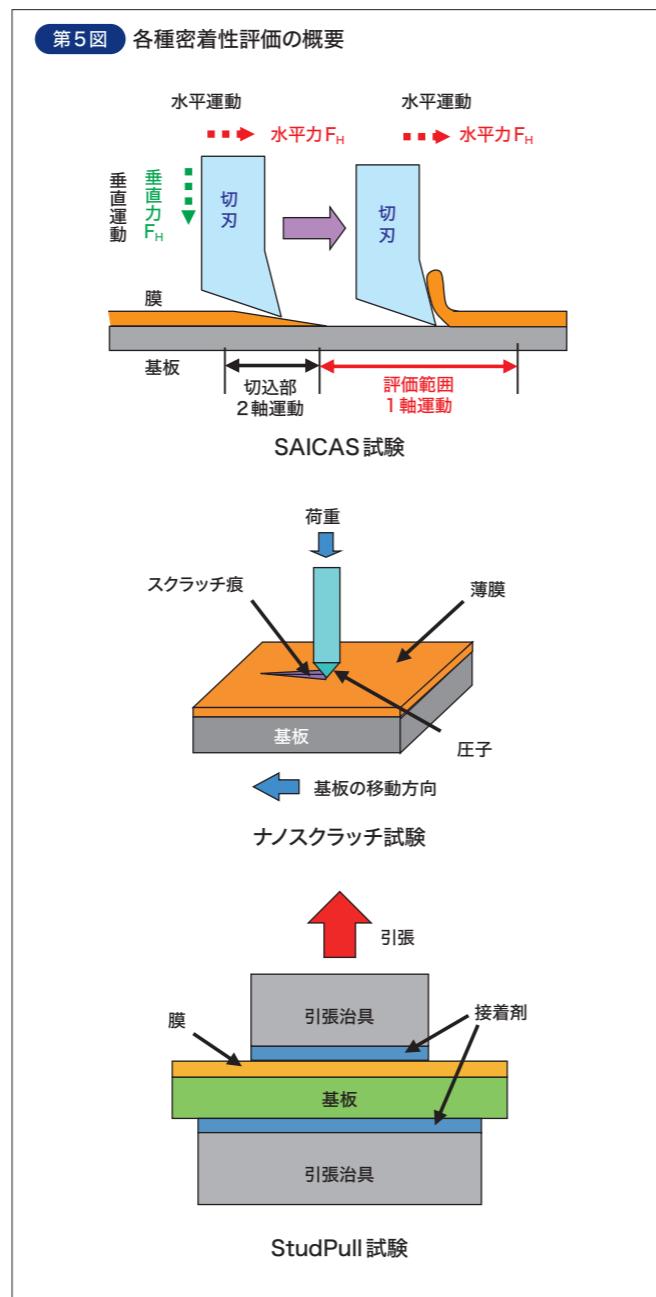
SAICAS試験は、鋭利な切刃を用いて、膜表面より切込み、評価界面に到達後に膜を剥離させながら水平方向に移動させた際の水平力により密着性を比較評価する手法である⁷⁾。膜を押し変形させながら剥離させるため、金属膜や樹脂膜のような展延性に富む薄膜材料の評価に適している。適正膜厚は数百nm～数十μmとなる。薄い膜では評価する水平力が得られないため、評価に適さない。極端に膜厚が厚くなると、膜を剥離させる力より膜を変形させる力の方が支配的となり、密着性を十分に比較評価することができない。第7図(a)にSAICAS試験によりITO上金属多層膜の密着性を評価した事例を示す⁸⁾。

ナノスクラッチ試験

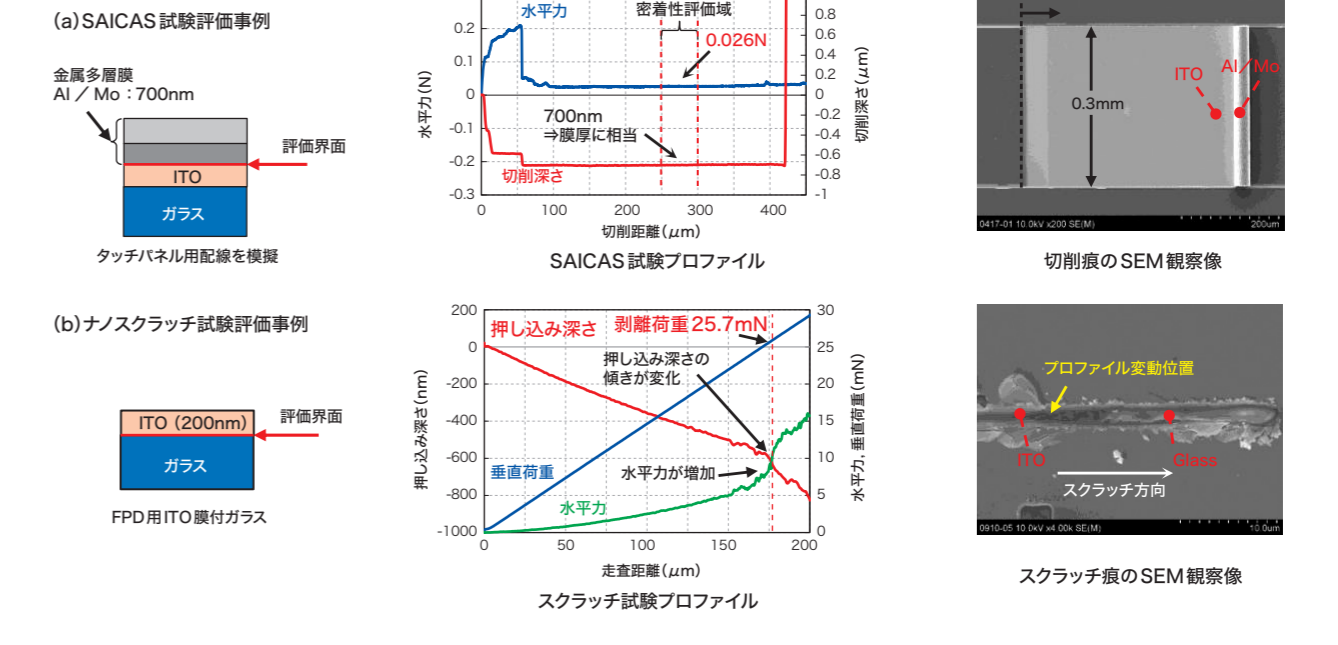
ナノスクラッチ試験は、先端の鋭い圧子をもちいて、試料表面より荷重を増加させながら引っ掻き、薄膜が剥離した際の荷重により密着性を比較評価する手法である。局所的な破壊を伴いながら剥離させるため、DLCや酸化膜のような脆性的な薄膜材料に適している。荷重および深さ計測精度が高く、厚さ数十nm～数百nmの薄膜の評価が可能である。膜厚が厚い場合、剥離させるのに十分な荷重を負荷できず、剥離させることができないため評価に適さない。第7図(b)にナノスクラッチ試験によりガラス基材上ITO膜の密着性を評価した事例を示す⁸⁾。

StudPull試験

StudPull試験は、試料の両面に接着剤で引張治具を固定し、引張試験機で治具を介して評価界面に対して垂直に引っ張り、膜を基材から引き剥がす手法である。膜が剥離した時の最大荷重、最大応力(最大荷重を治具面積で除した値)により密着性を評価する。ほかの手法と比べて単純な試験であることから、膜の材質や膜厚による制限が少ないため、SAICAS試験やナノスクラッチ試験では、評価が困難である薄い延性材料や厚い脆性材料に適用することができる。幅広い領域に適用できる一方で、接着剤を用いて試料と引張治具を固定するため、接着剤の強度以上には力を作用させることができないことや、接着剤との密着性や評価対象への接着剤の浸透などへ注意が必要である。



第7図 SAICAS試験およびナノスクラッチ試験の評価事例



前記のように、密着性評価は、手法ごとに評価できる領域が限られている。また、膜厚、膜質のほかにも評価条件を考慮して評価手法を選定する必要がある。第8図に評価条件に対する適用評価手法の一例を示す。当社ではお客様からの依頼内容に応じて、最適評価手法を提案している。

第8図 評価条件に対する適用評価手法一例

| 評価条件 | SAICAS試験 | ナノスクラッチ試験 | StudPull試験 |
|-----------------|----------|-----------|------------|
| 膜質・膜厚が異なる試料間の比較 | × | × | ○ |
| 微小領域(配線パターン等) | ○ | ◎ | × |
| 特定界面の評価 | ○ | ○ | × |
| 高・低温測定 | ○ | × | × |
| 評価界面の凹凸が大きい場合 | × | × | ○ |

本稿では、ナノインデンテーションおよびSPMを用いた最新評価事例並びに当社における密着性評価への取り組みについて紹介した。製品の小型化が進むにつれて、局所領域物性、界面物性評価は、ますます重要となってくる。今後もニーズに合わせて試験技術の高度化に取り組んでいく考えである。

参考文献 *1) 五十嵐善信:日本ゴム協会誌, 74巻(2001)6号, p.212- J217
 *2) 大川登志郎 ほか: 表面技術, Vol.71(2020), No.3, p.249-254
 *3) こべるにくす51号(2020), p.40
 *4) 常石英雅: こべるにくす, Vol.28(2020), No.50, p13-16
 *5) 日野高志: 表面技術, Vol.69(2018), No.11, p490-493
 *6) 黒田聖治: J.Vac.Soc.Jpn, Vol.52(2009), No.12, p631-636
 *7) 西山逸雄 ほか: 日本印刷学会誌, 42巻(2005年)5号, p. 285-289
 *8) 加藤隆明: こべるにくす, Vol.24(2015), No.50, p. 10-12