

(解説)

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

Evaluation of the Mechanical Properties of Thin Films using Nanoindentation



中上明光*(理博)
Dr. Akimitsu Nakae



川上信之**
Nobuyuki Kawakami

Various kinds of thin films are used in many applications, especially microelectronic devices and information storage media. The material properties of thin films are often different from those of bulk materials. In particular, the hardness and Young's modulus values for thin films are very important in the design and fabrication of microelectronic devices and information storage media. Recently, these properties have been effectively measured using nanoindentation, which is much more accurate than conventional methods. Our new nanoindentation system can continuously measure these properties during indentation. In this paper, applications to low-k dielectric SiO₂ materials are introduced.

まえがき = 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、薄膜材料の機械的特性評価の必要性がとりわけ増している。

最近、この薄膜や微小領域の硬さとヤング率の測定を、ナノインデンテーション (押し込み) 法によって、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ってきた。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。本手法の適用により、金属・セラミックス・高分子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。本報では、ナノインデンテーション法による硬さとヤング率の測定方法と、その適用例について紹介する。

1. ナノインデンテーション法

薄膜や材料の表面硬さは、先端形状がダイヤモンドチップから成る正三角錐 (パーコピッチ型) の圧子を薄膜や材料の表面に押し込み、そのときの圧子にかかる荷重 P と圧子の下の射影面積 A から求められる。図1にパーコピッチ型圧子と試料の接触の様子を示す¹⁾²⁾。また、図2に弾性/塑性変形物質の典型的な荷重-変位曲線を示す¹⁾²⁾。接触深さ h_c は、図1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 h より浅くなるのが普通である。つまり、

$$h_c = h - h_s \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 h_s は接触点の周辺表面での表面変位を表す。 h_s は圧子の押し込み後の荷重曲線の勾配 (図2の除荷曲線勾

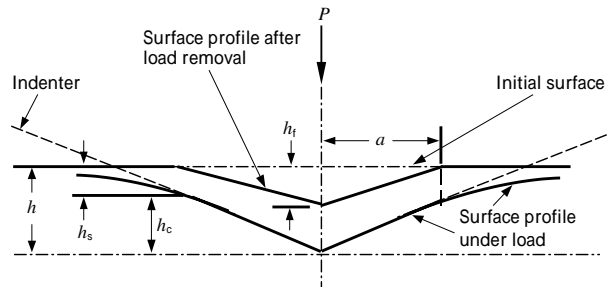


図1 解析に使用される諸元を示す押し込みの概念図¹⁾²⁾
Fig. 1 A schematic representation of a section through an indentation showing various quantities used in the analysis¹⁾²⁾

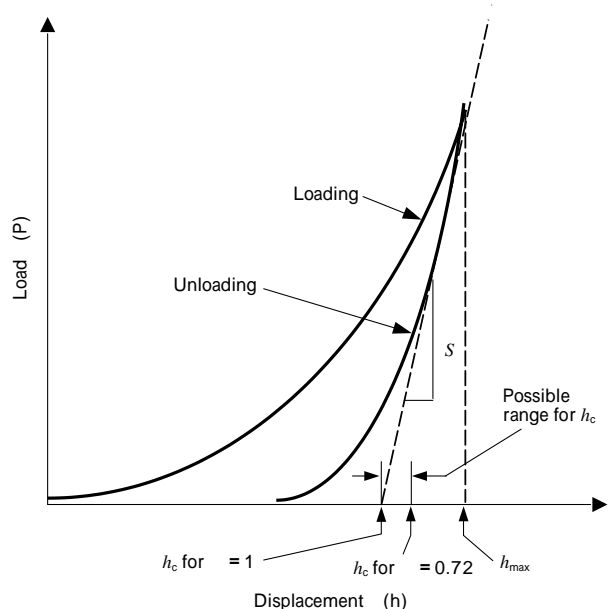


図2 接触深さを含め解析に使用される諸元を示す荷重対圧子の変位の概念図¹⁾²⁾
Fig. 2 A schematic representation of load versus indenter displacement showing quantities used in the analysis as well as a graphical interpretation of the contact depth¹⁾²⁾

* 鋼コベルコ科研 ** 技術開発本部・電子技術研究所

配 \$S\$) である接触剛性 (スチフネス) と、圧子形状から、

$$h_s = \times P/S \dots\dots\dots (2)$$
 と表される¹⁾²⁾。

ここで、 h_s は圧子形状に関する定数で、パーコピッチ圧子では 0.75 である。

次に、圧子と試料間の接触射影面積 A は圧子の幾何学的な形状と接触深さ h_c により求められ、次式で与えられる。

$$A = 24.56h_c^2 + f_0(h_c) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $f_0(h_c)$ は圧子の曲率により求められる補正項である。式 (1) ~ (3) を用いて、硬さ H は次式で算出される。

$$H = P/A \dots\dots\dots (4)$$

次に、ヤング率は以下のようにして求めることができる。まず図 2 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 E_r と次式により決定される。

$$S = 2/ \times E_r A \dots\dots\dots (5)$$

そして、試料のモジュラス (ヤング率) E_s は次式で算出される。

$$E_r = [(1 - \nu_s^2)/E_s + (1 - \nu_i^2)/E_i]^{-1} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 E_i 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。

2. ナノインデンテーション法の特徴

ナノインデンテーション法による硬さ、ヤング率測定装置の代表的なものとして、ナノインデーター (MTS システムズ社の商標) がよく知られている。本報では例として、ナノインデーターを用いた微小硬さ、ヤング率の測定方法と測定例について説明する。

ナノインデンテーション法による薄膜及び微小領域の硬さ、ヤング率測定の最も特筆すべき特徴は、超低荷重の押し込み試験により硬さ、ヤング率の高精度の定量測定が可能、またナノインデーターの特徴である連続剛性測定法で硬さに対する表面からの押し込み深さ曲線、ヤング率に対する表面からの押し込み深さ曲線の取込みが可能、さらには幅広い材料に対応 (金属材料、セラミックス、ポリマなど) できることである。

本法では、超低荷重用として、最大荷重 20mN (2.0gf)、荷重分解能 1nN (0.1 μgf) 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、インデンテ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、各深さでの接触剛性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テ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。

本法により、各種金属合金や酸化膜、窒化膜、カーボン系材料・有機高分子材料などの幅広い材料の単層や多層薄膜、熱処理や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。

3. low-k 材料への適用

以下に薄膜の機械的特性としての硬さとヤング率の評価として、最近注目されている low-k 材料について、ナノインデーターによる測定・解析例を紹介する。

3.1 low-k 材料への適用の目的

最先端のロジック LSI (Large Scale Integrated circuit) デバイスでは、回路配線の層間絶縁膜として新しい低誘電率材料の導入が求められている。配線が微細になるにつれ配線抵抗、配線間容量が著しく増加し、信号遅延 (配線遅延) に与える影響が顕在化してきたためである。特に配線間容量の低減に向けて、層間絶縁膜として従来のシリコン酸化膜 (SiO₂) に代わり低誘電率絶縁膜 (low-k 膜) の導入が始まりつつある。

このような low-k 材料の導入に当たっては、単に誘電率の値だけでなく、その機械的特性をあらかじめ把握しておくことが重要である。デバイスの作製においては層間絶縁膜形成後に化学機械的研磨 (CMP) と呼ばれるプロセスが施され、当然 low-k 材料自体このプロセスに耐えう必要があるからである。近年 CMP プロセスへの耐性と low-k 材料の機械的強度との相関が明らかになりつつあり³⁾、low-k 材料の基礎特性として機械的強度評価が重要となってきている。そこでナノインデンテーション試験がこの機械的強度評価の強力なツールとして導入されつつある。

3.2 各種材料の作製法

本節では low-k 材料評価に向けたナノインデンテーション試験として、各種密度を有した SiO₂ 系材料の機械的特性評価を紹介する。表 1 に評価を行った各種材料を示す。これらはいずれも SiO₂ をベースとした材料であるが、その作製法によりそれぞれ膜密度が異なっている。

サーマル SiO₂ は Si ウェーハを熱酸化し、膜厚 500nm のものを作製した。スピノングラス (SOG) は側鎖にメチル基を付与させた SiO₂ 構造を有するものであり、これをスピノコートした後、最高温度 350 までの熱処理を施した。メソポーラスシリカは SiO₂ プリカーサ溶液中に界面活性剤のミセル構造を形成させ、これを鋳型としてナノスケールの規則構造を形成した。これをスピノコートした後、界面活性剤成分を除去することでメソポーラス構造を有した薄膜を得た。シリカエアロゲルはゾル・ゲル法により薄膜の湿潤ゲルを形成した後、超臨界乾燥することで非常に高い空孔率を有した薄膜を形成

表 1 各種材料における機械的強度と膜密度、比誘電率の比較
 Table 1 Comparison of mechanical properties, film density and dielectric constant for various SiO₂ materials

Material	Mechanical properties		Film density (g/cm ³)	Dielectric constant
	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)		
Thermal SiO ₂	8.5	70	2.25	4.0
SOG	0.3	2.5	1.75	3.7
Mesoporous silica	1.0	10	1.47	—
Silica aerogel	0.01	0.12	0.11	1.1

した。

3.3 ナノインデンテーション法による硬さ、ヤング率の測定

ナノインデンテーション試験は各試料につき 15 点の測定を行い、データ再現性と信頼性を確認している。それぞれの膜密度はラザフォード後方散乱 (RBS) により面密度を、断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により膜厚をそれぞれ測定し、面密度を膜厚で除した値とした。比誘電率は低抵抗 Si 基板上に形成した薄膜を用いて、上

部に Al の電極を蒸着させた MIS (金属 / 絶縁体 / 半導体) 構造により測定した。

表 1 に硬さ、ヤング率、膜密度、比誘電率の測定結果を示す。それぞれの材料について、表面からの深さ方向の硬さ、ヤング率の変化を図 3 から図 6 に示す。各図において、左図が硬さ、右図がヤング率の測定結果である。また、図 6 の挿入図にはダイヤモンド圧子の除荷後の圧痕形状を代表して示す。膜密度が低下するにしたがい、機械的強度も低下していく傾向を示していることが分か

図 3 熱酸化 SiO₂ 膜の硬さとヤング率対表面からの深さ

Fig. 3 Hardness and Young's modulus of the thermal SiO₂ film as a function of displacement

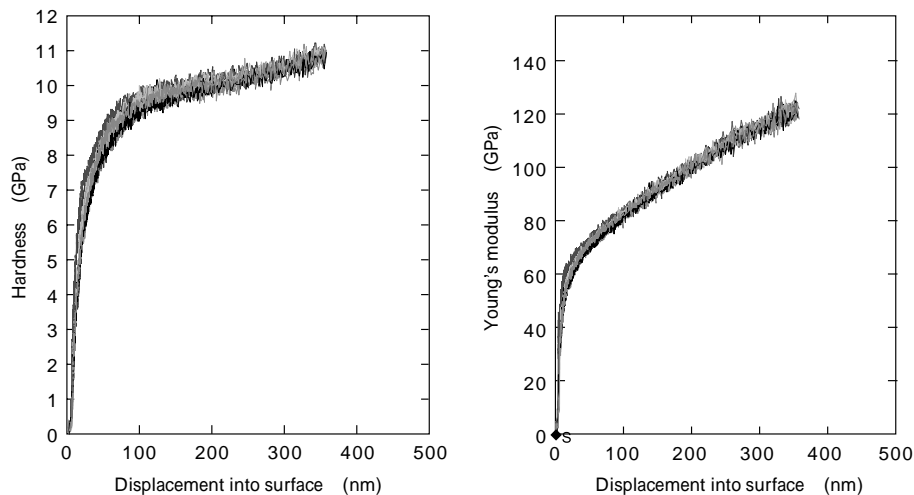


図 4 SOG-SiO₂ 膜の硬さとヤング率対表面からの深さ

Fig. 4 Hardness and Young's modulus vs. displacement into surface for the SOG-SiO₂ film

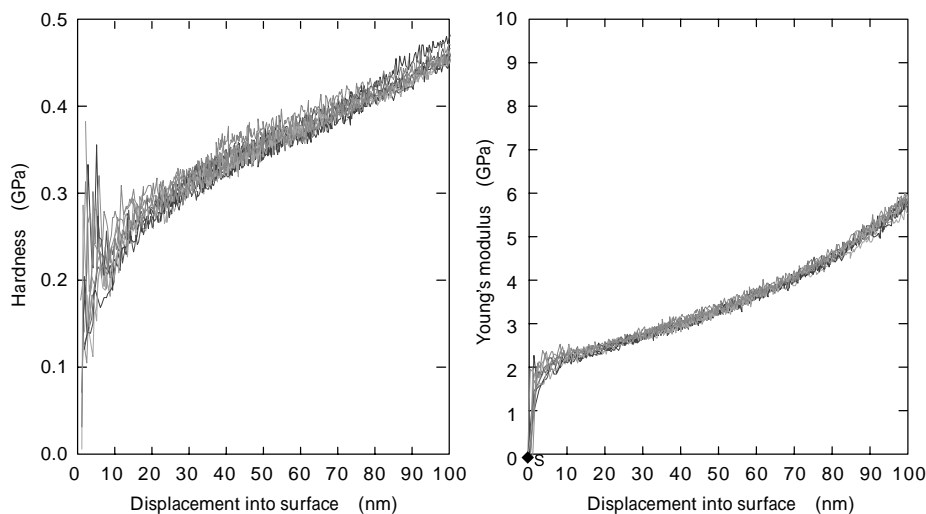
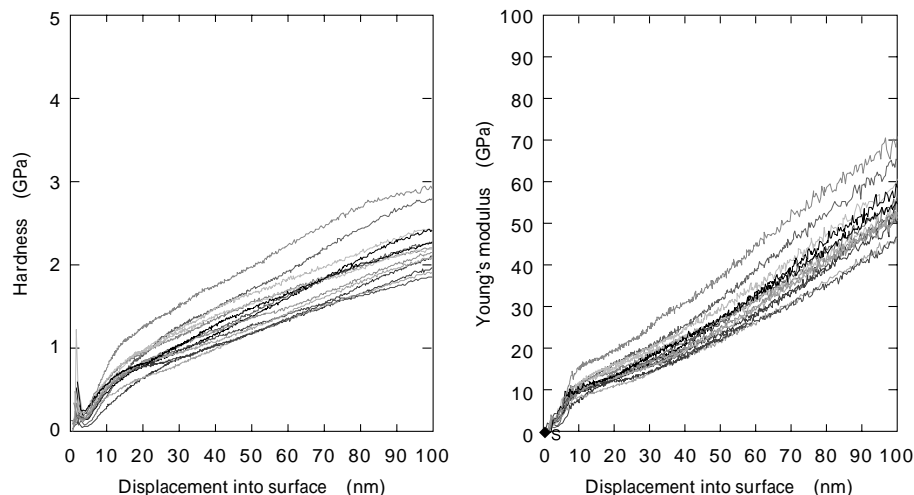


図 5 メソポーラスシリカ膜の硬さとヤング率対表面からの深さ

Fig. 5 Hardness and Young's modulus vs. displacement into surface for the mesoporous silica film



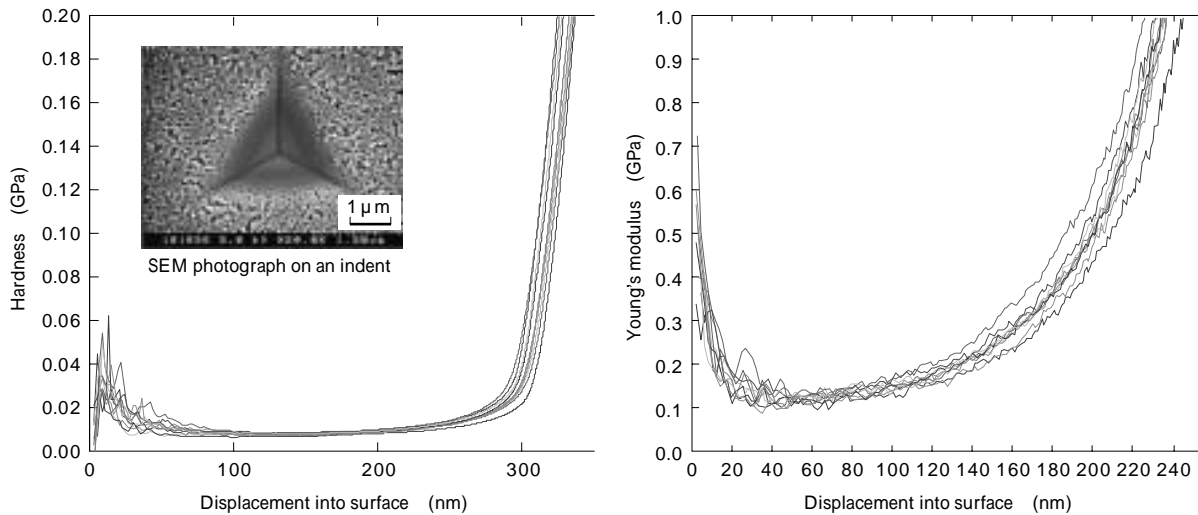


図6 シリカエアロゲル膜の硬さとヤング率対表面からの深さ
 Fig. 6 Hardness and Young's modulus vs. displacement into surface for the silica aerogel film

る。特に比誘電率が1.1という極めて低い誘電率，すなわち極めて機械的強度の低いものにおいてもその値が定量的に把握できており，本評価方法が low-k 材料のように機械的強度の低いものに対しても有効なツールであることが理解できる。一方メソポーラスシリカと SOG との比較では，SOG の密度が高いにもかかわらずメソポーラスシリカの機械的強度が高い値を示している。メソポーラスシリカは多孔質となっているものの，ナノスケールの規則構造すなわち八ニカム構造を有している。この八ニカム構造により，低密度にもかかわらず機械的特性が高く得られたものと考えられる。以上のことからナノインデンテーション試験は，密度との相関だけでなく薄膜の構造をも反映した機械的特性の評価に有効なツールであるといえる。

むすび = ここで紹介した測定・解析例はナノインデンテーション法による薄膜の硬さ，ヤング率の評価・解析

技術の一部である。ナノインデンテーションの応用技術として，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）評価技術も開発されている。ナノインデンテ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益々有力な手法となるものと思われる。

参考文献

- 1) J. Hey : Mechanical Testing by Indentation, Course Notes (1997) Nano Instruments, Inc.
- 2) W. C. Oliver et al. : J. Mater. Res., Vol.7, No.6 (1992), p.1564.
- 3) J. T. Wetzel et al. : International Electron Device Meeting Technical Digest (2001) p.73.